

# **Destaque** número **100**

---

MENSAGEM DO PRESIDENTE DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA	24
MENSAGEM DO SECRETÁRIO GERAL DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA	25
DIVISÃO CATÁLISE E MATERIAIS POROSOS Novos desafios para o século XXI <i>Mariette M. Pereira</i>	27
DIVISÃO QUÍMICA ANALÍTICA Uma ciência virada para o futuro na resolução de problemas químicos <i>Christopher M.A. Brett</i>	31
DIVISÃO QUÍMICA ORGÂNICA Química Orgânica, <i>quo vadis?</i> <i>Ana M. Lobo</i>	34
DIVISÃO QUÍMICA-FÍSICA Espectroscopia de excitação vibracional foto-reactiva <i>Rui Fausto e Ermelinda M.S. Maçõas</i>	37
DIVISÃO QUÍMICA INORGÂNICA Complexos do tipo [M(salen)] <i>Cristina Freire</i>	41
DIVISÃO QUÍMICA DE ALIMENTOS Química e Alimentos <i>Silvina M.F. Palma</i>	45
DIVISÃO ENSINO E DIVULGAÇÃO DA QUÍMICA A Química do amor <i>Paulo Ribeiro-Claro</i>	47
GRUPO CROMATOGRAFIA Mikhail S. Tswett <i>José M.F. Nogueira</i>	51
GRUPO FOTOQUÍMICA Moléculas com história foto(química) <i>J. Sérgio S. de Melo</i>	57
GRUPO HISTÓRIA DA QUÍMICA Trabalhar a História da Química em Portugal <i>Bernardo J. Herold</i>	62
GRUPO RADICAIS LIVRES Radicais oxidantes: da Química à Biologia <i>Abel J.S.C. Vieira</i>	66
GRUPO GLÚCIDOS Polissacarídeos como biomateriais <i>M.Helena Gil, Paula Ferreira</i>	72
CORPOS GERENTES SPQ	75
ENTREVISTA COM ANA MARIA FÉLIX LOBO	80
ENTREVISTA COM MÁRIO NUNO BERBERAN E SANTOS	82

---

# Mensagem do Presidente da Sociedade Portuguesa de Química

JOSÉ GASPAR MARTINHO

O Boletim Química é o meio de comunicação preferencial da Sociedade Portuguesa de Química com os seus sócios, que tem servido de veículo de informação, divulgação e esclarecimento na comunidade dos Químicos e Engenheiros Químicos. A imagem da SPQ e da Química em Portugal seria mais deficiente sem o Química, cujo centésimo número se comemora, após 29 anos de publicação regular. Desde o lançamento do 1.º número em 1977, que as sucessivas direcções da SPQ têm pugnado para proporcionar aos sócios uma publicação de elevada qualidade, com o objectivo de servir os interesses diversificados dos sócios professores, investigadores, engenheiros ou simples cidadãos interessados pela Química.

A publicação regular do Química só foi possível devido às contribuições escritas dos sócios, que ao longo destes 100 números tomaram várias formas e formatos de acordo com a política editorial, que tem sabido integrar sugestões e críticas.

O percurso de afirmação e êxito do Química, tornou-se possível devido ao empenho dos vários Directores e Directores Adjuntos, das Comissões Editorial e Científica, aos quais quero deixar uma palavra de sincero agradecimento.

Por fim, resta-me agradecer a todos aqueles que de algum modo contribuíram para o Química e, desejar que com o apoio de todos, continuemos a ter um Boletim de qualidade que sirva os interesses da Química e dos Químicos.

Lisboa, 17 de Janeiro de 2006

Presidente da SPQ



# Os químicos não são Químicos

e Alfama não é só um bairro de Lisboa.

Moral da história: A Química não se pode banir.

FERNANDO PINA \*



Gostaria de comemorar o centésimo número do nosso boletim, do qual tive o grato prazer de ser o penúltimo Director, num tom mais ligeiro. Mas os tempos estão difíceis e nem sempre se consegue uma distanciação dos problemas que a todos nos afetam. De acordo com um documento elaborado pelo Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas (CRUP, <http://www.crup.pt/>, [melo.borges@crup.pt](mailto:melo.borges@crup.pt)) sobre a Reformulação do Acesso ao Ensino Superior, a disciplina de Biologia e Geologia deverá, em detrimento da Química, ser a disciplina de acesso às licenciaturas em Bioquímica, Biotecnologia, Medicina, Ciências Farmacêuticas, e Análises Clínicas. No caso do acesso às licenciaturas em Engenharia Química é apontada apenas a necessidade da disciplina de Matemática. Caso se implementem as regras explicitadas neste documento é por demais evidente o afastamento dos alunos do secundário da Química, mesmo daqueles que possam vir a querer ingressar em cursos onde esta ciência é nuclear.

A SPQ não pode deixar de discordar desta medida, e espera que uma análise mais cuidada possa detectar este erro de modo a permitir que a Química volte aos curricula. A SPQ não defende a Química de um ponto de vista sindical, ou corporativo (esse papel está reservado a outras organizações). Trata-se essencialmente de uma preocupação de índole científica e de tentar evitar um erro que pode vir a ter graves consequências no futuro da Química e no desejado choque tecnológico. Sem uma forte presença das Ciências básicas como a Química, a

Física e a Matemática, que inovação se espera da nossa sociedade?

Porque razão a Química está tão vulnerável ao ponto de poder ser quase banida do ensino secundário? Porque têm má imagem? Porque é difícil? Porque é mal ensinada? Porque sendo uma ciência experimental é ministrada de um modo teórico? Porque a Química vai morrer e não serve para nada? Porque as sociedades não precisam de Química para nada? Seria útil uma reflexão sobre os (alguns) motivos desta fragilidade.

A Química é uma das Ciências que mais tem contribuído para o bem estar da humanidade e no entanto a imagem que o cidadão comum tem da Química dificilmente poderia ser pior. A própria linguagem usada para definir as coisas ligadas à Química não facilita o esclarecimento. Em língua Inglesa existem as palavras “Chemists” para definir os Químicos (sujeitos), “chemicals” para produtos químicos e “Chemistry” para Química. Em Português usa-se a palavra Químico indistintamente para o sujeito e para os produtos, e uma Química pode ser uma pessoa ou a própria ciência. Nos meios de comunicação social usa-se a palavra químicos para os produtos e para os profissionais, e raramente com um sentido positivo. Este produto não contém químicos, é um “slogan” publicitário com alguma aceitação...que coisa conterá de facto esse tal produto isento de químicos, é uma questão que poucos se perguntarão. Existem produtos químicos, que são venenosos, outros que o são a partir de uma certa dose. Em contrapartida um produto químico vene-

\* Secretário Geral da SPQ

Laboratório Associado *Requimte* – Química Verde, FCT-UNL

noso, pode ser indispensável à vida se consumido em pequenas quantidades. Por outro lado, desde o ar que respiramos, a tudo aquilo que comemos são produtos químicos. A matéria é Química. Então porque razão a Química tem tão má imagem nos media? Porque os produtos químicos podem ser usados de um modo perigoso para a humanidade? Pode matar-se com veneno ou com uma faca, mas no primeiro caso o culpado é invariavelmente a Química, porque não é habitual dar a culpa à faca.

Diz-se que entre o político A e B corre uma Química favorável. Será que essa imagem ajudará a Química?

Uma coisa vos posso afirmar...posso beber um vinho sem Químicos, mas nunca o farei sem químicos, porque não sei que matéria me dariam de beber?

Em resumo, se conseguíssemos ao menos separar as palavras produtos químicos de Químicos, já seria um ponto a favor da Química.

Mas não há só más notícias. O mundo não pára e corre uma revolução surda na Química que se faz em Portugal, que auguramos possa vir a ajudar o nosso tão desejado e necessário desenvolvimento tecnológico. Existem cada vez mais empresas constituídas por associações de Químicos e outras profissões, que estão a aplicar investigação na área da Química feita em Portugal. Dar-vos-ia um exemplo paradigmático...ALFAMA, (<http://www.alfamausa.com/>). Uma empresa constituída pelos doutores Nuno Arantes-Oliveira, Verner Hass e o nosso consócio Carlos Romão. A ALFAMA estuda um anti-inflamatório, cujos resultados até ao momento são surpreendentes. Se o produto químico que está a ser desenvolvido pela ALFAMA for injectado em doses convenientes, os seus efeitos benéficos são surpreendentes, podendo em particular evitar muitas das sequelas de um enfarte do miocárdio. E sabem qual é o tal produto químico que se tudo correr bem poderá vir a salvar tantas vidas?...o venenoso CO...sim esse mesmo, o monóxido de carbono. E vá de explicar como tal químico, um dos maiores inimigos públicos, que seria

banido pelos media e pelos burocratas se para tanto poder tivessem, pode vir a salvar ou a melhorar tantas vidas...

Se os nossos jovens estudarem cada vez menos as matérias consideradas difíceis, a Matemática, a Física e a Química entre outras, dificilmente serão os protagonistas do celebrado choque tecnológico. As sociedades modernas não podem funcionar sem esses instrumentos. A acreditar na teoria de Darwin só os que se adaptam sobrevivem. E do nosso ponto de vista como Nação pode ser uma tragédia, mas para a humanidade que interessa haver mais ou menos Portugueses a não pescarem nada das Ciências ditas duras. Outros virão para nos substituir nessas coisas mais difíceis. Não vamos ser a Finlândia ou a Irlanda, mas podemos vir a ser a Portugalândia, o País dos analfabetos científicos...o País de 10 milhões de habitantes com 150 candidatos aos cursos de Matemática...até é chique. Porque um “verdadeiro intelectual?”, desses com crónica nos jornais, orgulha-se de não saber nada de Matemática, e acha a Química uma ciência de trogloditas...um “verdadeiro intelectual” têm repugnância pela matéria, tal como o Patrício Romano tinha do trabalho. Este é o Portugal de antigamente agora e sempre, o Portugal dos letrados (e dos analfabetos funcionais). O paradoxo é que se um cientista (dos ditos duros) disser que se está a “marimbar” para o Shakespeare, será muito justamente olhado com desprezo por todos, pelos letrados e pelos seus companheiros de armas. Para certas pessoas aquilo que não conhecem, não existe ou não presta. E se essas pessoas tem influência nos media, e se essas pessoas são alguns dos nossos governantes (política aparte), não vai ser fácil. Construir uma empresa com base em tecnologia e inovação não é o mesmo que implementar uma empresa de construção civil ou fazer especulação imobiliária. O Sr. Oliveira da Figueira do Tintim, nosso compatriota, é também (para alguns ainda) o paradigma do negociante.

Haja esperança... e como se dizia nos tempos da revolução...a luta continua...

## Catálise em síntese:

### Novos desafios para o século XXI

MARIETTE M. PEREIRA \*

Neste princípio de século, por razões económicas e ambientais, o químico sintético deve centrar os seus estudos na optimização e desenvolvimento de novos métodos de síntese, mais eficientes e menos poluentes. Neste contexto, a utilização de metais de transição como catalisadores de diferentes tipos de reacções químicas, mereceu nas últimas décadas um acrescido interesse por parte de académicos e industriais. Uma síntese ideal deve transformar os reagentes no produto final com rendimento e selectividade de 100%, recorrendo a processos seguros e ecologicamente aceitáveis [B.M. Trost, *Angew Chem. Int. Ed.*, 34 (1995) 259]. Na literatura recente existem inúmeros exemplos de síntese total de moléculas, com estruturas complexas, obtidas num número reduzido de passos, com elevada selectividade e baixa quantidade de resíduos, recorrendo à utilização de catalisadores metálicos [J. Tsuji, *Transition Metal Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000].

Este conceito de economia atómica introduzido por Trost [B.M. Trost, *Science*, 254 (1991) 1471] considera que no *design* de qualquer reacção química a maioria dos átomos dos reagentes deve ser incorporado nos produtos desejados. Efectuando uma análise destes princípios em termos de **factor E** ( $E = \text{massa de produtos secundários} / \text{massa do produto desejado}$ , em kg) verifica-se que este factor aumenta consideravelmente com a especificação da indústria

As vantagens de utilização de processos catalíticos em síntese química são diversas: i) tornam viáveis reacções termodinamicamente favoráveis mas onde o equilíbrio químico não se estabelece em tempo economicamente aceitável; ii) envolvem menor dispêndio de energia (menores pressões e temperaturas); iii) permitem maior selectividade nos produtos obtidos; iv) produzem menor quantidade de resíduos v) traduzem-se numa maior economia atómica.

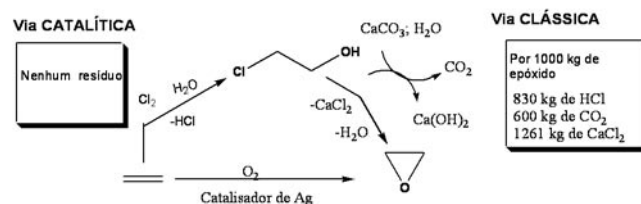
Tabela 1 Factor E em diferentes tipos de indústria\*

Tipo de Indústria	Produção (ton/ano)	Factor E
Refinarias de Petróleo	Dezenas de milhões	0,1
Química Pesada	Centenas de milhares	1 a 5
Química Fina	Milhares	5 a 50
Química Farmacêutica	Centenas	25 a 100

\* [Bolm C., Beckmann, O.A., *Angew Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 907]

química envolvida, Tabela 1. O recurso à utilização de catalisadores tem contribuído para a melhoria da economia atómica em síntese química. De entre inúmeros exemplos pode salientar-se o caso paradigmático da reacção de epoxidação de olefinas, Esquema 1. Pela via

clássica, para além do epóxido há libertação de mais do dobro de subprodutos, com os inerentes problemas ambientais, enquanto que por via *catalítica* todos os átomos dos reagentes são incorporados nos produtos sem que se forme nenhum subproduto.



\* A autora é Presidente da Divisão de Catálise e Materiais Porosos da SPQ e Prof. Associada de Química Orgânica – Departamento de Química, Universidade de Coimbra

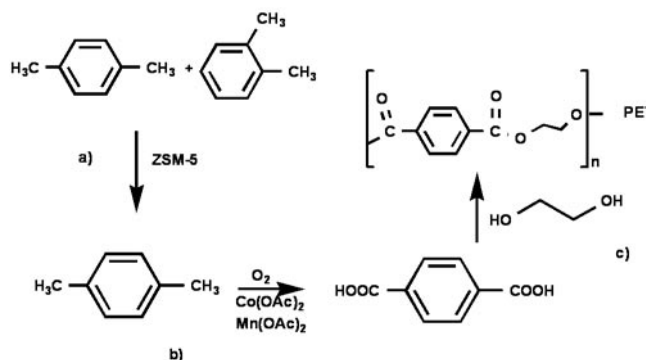
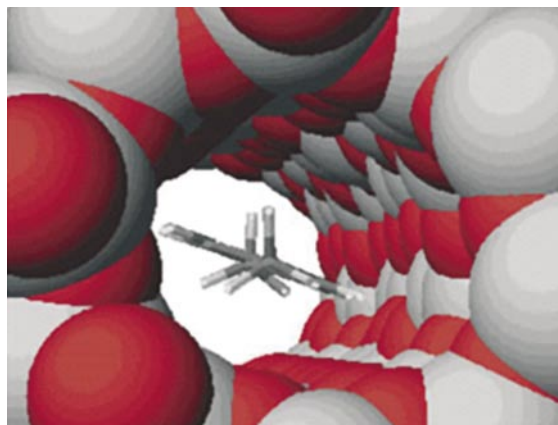
Esquema 1 Comparação dos resíduos libertados em reacções de epoxidação por via catalítica e por via clássica



Os processos catalíticos podem agrupar-se em enzimáticos, heterogêneos e homogêneos, consoante o tipo e fase do catalisador. Com o desenvolvimento actual da biotecnologia e da imobilização de catalisadores homogêneos em suportes sólidos, poderemos antever que no futuro estas diferentes aproximações estarão progressivamente menos diferenciadas.

Actualmente, os processos de síntese química industrial de grande tonelagem recorrem com maior frequência a reacções que envolvem processos de catálise heterogênea, essencialmente devido ao menor custo e mais fácil reutilização dos catalisadores. Múltiplos exemplos podem ser citados na aplicação de catalisadores heterogêneos em processos industriais, dos quais se salientam os catalisadores utilizados em processos de craqueamento de olefinas, nas refinarias, na produção industrial de amoníaco, preparação de ácido sulfúrico... etc. Nas últimas décadas tem ocorrido um desenvolvimento crescente de novos materiais sólidos, tais como zeólitos, que podem actuar não só como catalisadores ácidos mas também como catalisadores sensíveis à forma e tamanho molecular. [J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997] Por exemplo, o zeólito tipo ZSM-5, é utilizado na indústria petroquímica como catalisador ácido na reacção de isomerização do *o*-xileno em *p*-xileno, sendo em simultâneo muito selectivo relativamente à forma e tamanho molecular, Figura 1.

**Figura 1** Estrutura do Zeólito ZSM-5 com selectividade para o *p*-xileno.



**Esquema 2** a) Isomerização e isolamento de *p*-xileno catalisada pelo zeólito ZSM-5; b) Oxidação de *p*-xileno a ácido terftálico catalisada por sais de cobalto e de manganésio (Processo Amoco); c) reacção de polimerização.

A relevância desta síntese do *p*-xileno resulta do facto de ser utilizado na produção do ácido terftálico pelo *Processo Amoco*, Esquema 2. Anualmente são produzidas 3,5 milhões de toneladas de ácido terftálico por esta via catalítica, por se tratar de um dos monómeros envolvidos na síntese do polietileno terftalato (PET), material plástico muito utilizado em embalagens alimentares.

Nas últimas décadas do século XX observou-se um interesse crescente na aplicação de catalisadores homogêneos em processos de síntese, essencialmente devido à maior selectividade conseguida nos produtos finais. O catalisador de Wilkinson  $\text{RhCl}(\text{Ph}_3)_3$  sintetizado e aplicado a diversos processos de catálise homogênea é um verdadeiro marco histórico neste domínio, dando origem a uma nova área de interesse centrada na síntese de ligandos de fósforo [J.F. Young, J.A. Osborn, G.

Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1965) 131]. Desde então, o desenvolvimento de métodos de síntese de novos ligandos, capazes de modular a actividade e selectividade destes catalisadores biomiméticos tem aumentado significativamente. Saliente-se a síntese de ligandos quirais, aplicados em catálise assimétrica, com importantes repercussões no âmbito da síntese de compostos biologicamente activos. Dos múltiplos estudos nesta área constituem trabalhos de referência os desenvolvidos por Noyori, Knowless e Sharpless [R. Noyori, *Angew. Chem.*, 41 (2002) 2008; W. S. Knowles, *Angew. Chem.*, 41 (2002) 1998 e K.B. Sharpless, *Angew. Chem.*, 41 (2002) 2024] galardoados com o prémio Nobel da Química em 2001. Estes autores desenvolveram um trabalho notável no âmbito da síntese de novos catalisadores quirais homogêneos e suas aplicações em processos catalíticos de reacções de hidrogenação, hidroformilação e epoxidação. Estas descobertas estiveram na origem de inúmeros processos de síntese patenteados e com aplicação em produção industrial, de que é exemplo o fármaco designado por Levodopa, empregue no tratamento da doença de Parkinson e que foi patentado pela Empresa Monsanto. Este processo envolve a redução enantioselectiva do ácido amidoacrilico com excessos enantioméricos superiores a 98%, recorrendo ao catalisador quiral Rh-DIPAMP, desenvolvido por Knowless, Esquema 3.

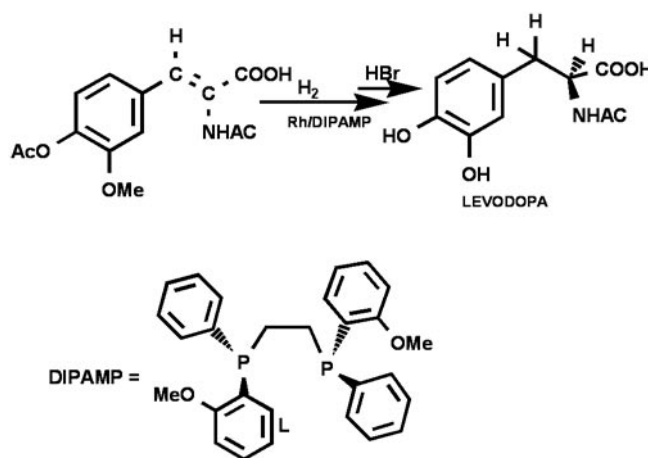
Ainda no domínio do desenvolvimento de novos catalisadores merecem especial referência os trabalhos de Chaubin, Grubbs e Schrock, galardoados com o Prémio Nobel da Química em 2005 [http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/]. Os autores contribuíram de forma determinante para o desenvolvimento da reacção de metátese de olefinas, utilizando catalisadores de molibdénio e ruténio, Esquema 4. Esta reacção tem tido inúmeras aplicações, nomeadamente, na síntese de produtos farmacológicos e novos materiais poliméricos.

Retrospectivamente, podemos considerar que o desenvolvimento da Química e de Indústrias a ela associadas, até à primeira metade do século XX, tinham como principal objectivo promover a síntese de elevadas quantidades de materiais, a baixo custo, negligenciando a qualidade e quantidade de resíduos libertados para o ambiente durante os processos de fabrico. No entanto, em meados do século XX o Homem apercebeu-se que é imprescindível envidar todos os esforços no sentido de um Desenvolvimento Sustentável. O desafio dos Químicos neste século XXI reside em privilegiar a Qualidade e não a Quantidade, isto é, as pesquisas devem centrar-se essencialmente na procura de soluções para melhorar a selectividade nos produtos e minimizar a contaminação ambiental.

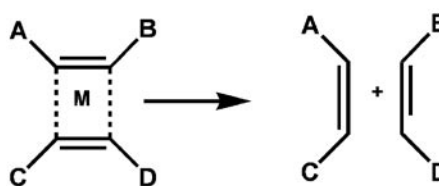
No futuro a catálise deve recorrer cada vez mais a processos estatísticos de *design* e modelação da interrelacção catalisador-substrato, com recurso a bibliotecas de catalisadores. Para além disso, o desenvolvimento de bio-catalisadores e de catalisadores artificiais biomiméticos serão necessariamente áreas de referência. O recurso a técnicas de análise *in situ* também contribuirá de forma relevante para um melhor entendimento dos mecanismos das reacções e estrutura dos catalisadores.

A Sociedade Portuguesa de Química atenta ao interesse crescente sobre o desenvolvimento de novos catalisadores e processos catalíticos, criou em 1991, a

A relevância da catálise assimétrica no desenvolvimento de novos fármacos é bem evidenciada pelo facto de, em 1994, 50% dos fármacos mais vendidos serem quirais e dentre estes, metade serem comercializados como mistura racémica. Devido essencialmente às sucessivas descobertas de efeitos nocivos do enantiómero não activo, a indústria farmacêutica sentiu a necessidade de investir nesta área. Daí que em 1998, 97% dos novos fármacos aprovados pela OMS serem já comercializados como enantiómeros puros.



**Esquema 3** Síntese de Levodopa (fármaco para tratamento da doença de Parkinson) via hidrogenação por catálise assimétrica.



**Esquema 4** Apresentação esquemática da reacção de metátese de olefinas catalisada por complexos metálicos de molibdénio e ruténio.

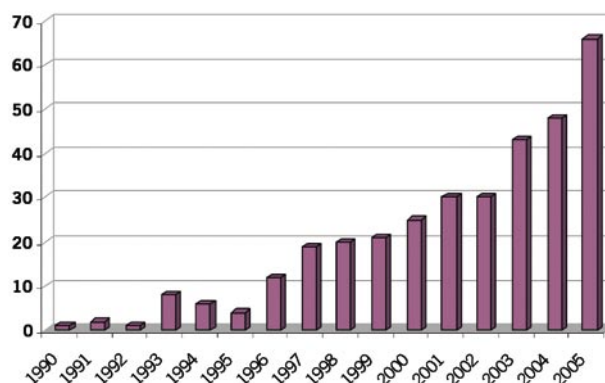
Os princípios de qualidade, selectividade, economia atómica e energética são razões suficientes para que nas Sociedades Tecnologicamente avançadas, Governos e Indústria apostem no desenvolvimento da investigação em Catálise Química, área transversal à Química Física, (cinética, espectroscopia...), Química Inorgânica (metais), Química Orgânica (ligandos), Química de Materiais (Suportes) e Bioquímica (enzimas).

Divisão de Catálise, que posteriormente em 2001, viu alargado o seu âmbito de acção ao englobar os materiais porosos, passando desde então a designar-se por *Divisão de Catálise e Materiais Porosos*.

Uma breve pesquisa na base de Dados WEB of Science, efectuada com os termos *Catalysis and Portugal*, permitiu evidenciar o crescente interesse por parte dos investigadores das diversas Universidades Portuguesas no domínio da Catálise, desde 1990, Figura 2.

Como homenagem a todos os que em Portugal têm dado o seu contributo para esta área disponibiliza-se na página Web da *Divisão de Catálise e Materiais Porosos*, [www.dcmp.uevora.pt] a listagem das referências encontradas, já que por limites de espaço não é exequível incluí-la neste artigo. Esta página faculta

**Figura 2** Número de publicações/ano por investigadores Portugueses entre 1990 e 2005. Web of Science "Catalysis and Portugal"



também algumas das actividades desenvolvidas pelos sócios desta divisão, nomeadamente, reuniões temáticas, cursos, publicações...etc

Nesta edição centenária do Boletim da SPQ, a Divisão de Catálise e Materiais Porosos, expressa também o profundo reconhecimento à Prof. Doutora Ana Lobo, Universidade Nova de Lisboa, pela fundação deste boletim.



## Uma ciência virada para o futuro na resolução de problemas químicos

CHRISTOPHER M. A. BRETT\*

A química analítica está intimamente ligada com toda a química pois diz respeito à descrição de sistemas químicos e de materiais, à identificação e à quantificação dos seus componentes em estado estacionário e no decorrer das reacções que os seus componentes podem sofrer. Sendo assim, uma definição exacta é difícil e irá variar consoante a percepção das necessidades de identificar e quantificar as substâncias químicas. Uma definição abrangente poderia ser: “A química analítica é uma disciplina científica que desenvolve e aplica métodos, instrumentos e estratégias para obter informação da composição e natureza da matéria em espaço e tempo, com a necessária validação e determinação de incertezas associadas e rastreabilidade”. Esta frase mostra que a química analítica é, também, uma ciência metrológica. A definição mostra igualmente que há duas vertentes extremamente importantes, nomeadamente o desenvolvimento de novas metodologias e técnicas e o controlo do rigor dos resultados obtidos, hoje em dia referido como controlo de qualidade químico.

As análises utilizadas para atingir os objectivos da determinação da composição química podem ser físicas, químicas, bioquímicas ou biológicas – não são apenas medidas químicas que são usadas para analisar materiais e sistemas químicos. Assim, a definição convencional de química analítica como sendo equivalente à análise química está completamente ultrapassada.

\* Presidente da Divisão de Química Analítica da SPQ. Presidente da Divisão de Química Física e Biofísica da IUPAC. Presidente-Eleito da Sociedade Internacional de Electroquímica. Professor Associado com Agregação do Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

A química analítica é uma disciplina científica que desenvolve e aplica métodos, instrumentos e estratégias para obter informação da composição e natureza da matéria em espaço e tempo, com a necessária validação e determinação de incertezas associadas e rastreabilidade. Aplicações noutras áreas da química, bioquímica e biotecnologia, na saúde, química farmacêutica, química ambiental e de materiais continuam a ser os desafios para o futuro.

Para ser um bom químico analítico, um químico precisa de dominar bem os conceitos e teoria da química física, da química inorgânica e orgânica além de aspectos da física, matemática e biologia. O que diferencia a química analítica dos outros ramos de química são os objectivos da investigação e da realização das experiências químicas. O químico analítico não é apenas um analista que realiza medidas mas uma pessoa cuja função é resolver problemas químicos de identificação e quantificação. Esses problemas químicos podem surgir na indústria, na saúde, no ambiente etc.

Com o objectivo de resolver novos problemas, é necessário desenvolver metodologias e técnicas experimentais adequadas e, mais uma vez, ter os conhecimentos suficientes para desenhar os instrumentos e protocolos experimentais, de modo a conduzir a resultados exactos e de confiança.

Nos séculos XVII e XVIII, a química analítica foi usada essencialmente para fins qualitativos e seguidamente desenvolveu análises quantitativas, especialmente com Lavoisier, que usou a balança de massa para destruir a teoria do flogismo. As experiências analíticas no século XIX

foram cruciais para a descoberta da periodicidade dos elementos e o seu arranjo na Tabela Periódica. A análise instrumental iniciou-se principalmente no século XX – electroquímica, espectroscópica e, mais recentemente, cromatográfica. Ao mesmo tempo, foi a evolução da instrumentação analítica que permitiu alguns dos grandes progressos em química orgânica, com a elucidação da estrutura de novas moléculas.

Actualmente, a investigação em química analítica tem a ver principalmente com o desenvolvimento e aplicação de novos métodos analíticos físicos e físico-químicos e nova instrumentação. Os métodos clássicos de análise gravimétrica e análise volumétrica são cada vez menos utilizados, pois possuem menor sensibilidade, limite de detecção mais elevado e são mais sujeitos a erros de reprodutibilidade sendo, por isso, difícil responderem a muitas das solicitações que são pedidas ao químico analítico.

O processo analítico seguido, para resolver um dado problema, tem uma ligação íntima com o controlo de qualidade. Este controlo envolve, entre outras, as seguintes etapas: definição correcta do problema, possuir amostras representa-

### Algumas tendências e desafios actuais em Química Analítica

Microsistemas	Controlo e aquisição de dados Miniaturização Electrónica molecular
Informação	Medidas múltiplas, localizadas e simultâneas; microrredes Novas técnicas de análise de dados complexos (ex. reconhecimento de padrões, calibração multivariável, análise no domínio de frequência)
Novos materiais para sensores e detectores	Polímeros, compósitos, ligas, biomateriais, materiais nanoestruturados, impressão molecular
Sensores	Calibração Análise <i>in situ</i> e em 3 dimensões Medidas em tempo real

tivas, definição da exactidão necessária e incerteza admitida, posterior tratamento dos dados duma maneira clara e segundo as convenções aceites e, finalmente, a comunicação dos resultados obtidos.

Daquilo que já foi dito, fica claro que a química analítica tem um papel não apenas na química, nas ciências e na indústria como também na sociedade em geral. A determinação da composição química de materiais e substâncias é regularmente mencionada nos meios da comunicação social como, por exemplo, na determinação do genoma humana, a composição dos anéis à volta do planeta Saturno, ou a identificação de infractores por cientistas forensicos. O público raramente reconhece estes dados como dados químicos e muito menos resultando de um trabalho de química analítica. Há, portanto, uma necessidade da divulgação e do ensino da química analítica com o objectivo das aplicações actuais.

Um laboratório de química analítica moderno poderá ter instrumentação que inclui a espectrometria de absorção e emissão atómica acoplada a plasma induzido, espectrofotometria de ultravioleta, visível e infravermelho, fluorescên-

cia de raios-X, ressonância magnética nuclear, electroquímica potenciométrica e voltamétrica, espectrometria de massa acoplada a plasma induzido, cromatografia gasosa e líquida e electroforese capilar. Não é fácil os laboratórios terem todo este equipamento!

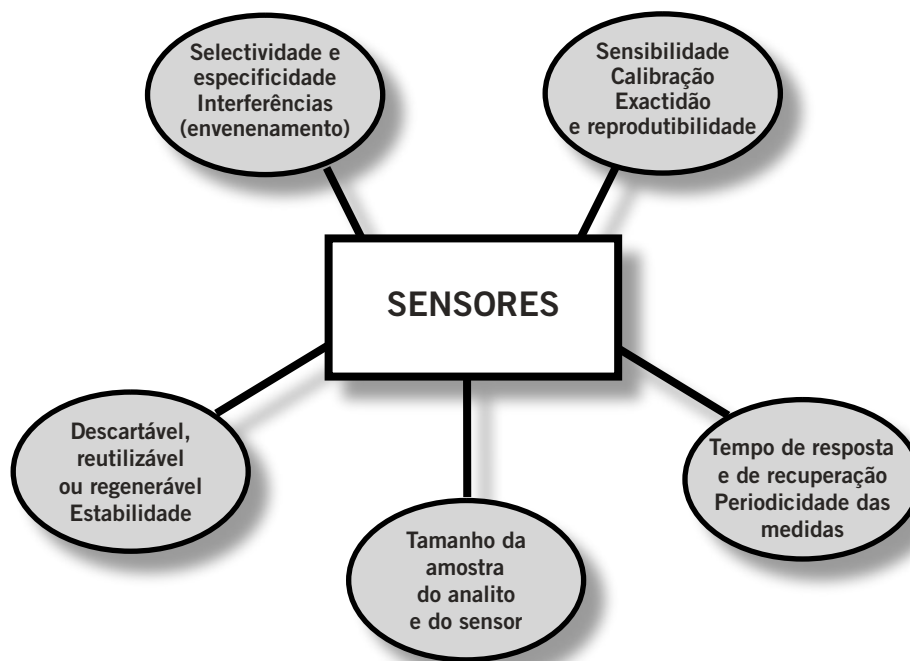
As necessidades reais e da legislação, são cada vez mais exigentes, para o uso em situações difíceis, como no decorrer de processos industriais, por monitorização contínua ou periódica, ou no campo, como na monitorização ou diagnóstico da poluição. Por isso, é preciso desenvolver novos métodos e novas técnicas. Geralmente isso significa reduzir as quantidades de analito através da miniaturização, (sem perder a exactidão dos resultados obtidos), ter instrumentos portáteis, poder analisar matrizes complexas e aumentar a rapidez do processo analítico. Algumas das tendências e desafios actuais estão sumariados na Tabela.

A análise em fluxo foi reconhecida desde há muitas décadas como uma metodologia eficaz para melhorar o tempo de resposta em experiências analíticas além de que a convecção conduz a um aumento de sensibilidade no detector, uma diminuição do limite de detecção,

aumento de reprodutibilidade e permite o uso de vários tipos de detector. Por isso foi desenvolvida a técnica de análise por injeção em fluxo, em que apenas uma pequena quantidade de analito é necessária, da ordem de microlitros, é injectada num sistema em fluxo contínuo, sendo adicionados os reagentes necessários etc. A desvantagem do fluxo contínuo do fluido transportador pode ser reduzida por injeção sequencial de amostras e reagentes que são “armazenados” no sistema de tubos antes de serem misturados. No entanto, nalgumas situações, especialmente para a realização de ensaios fora do laboratório, uma miniaturização destes sistemas é muito importante.

O conceito de sistemas de análise total miniaturizados (“miniaturised total analysis systems ( $\mu$ TAS)”) foi introduzido nos anos 1990. Nestes sistemas, todo o processo analítico desde o pré-tratamento da amostra, à separação e à detecção são incorporados dentro dum dispositivo microfluídico que deu origem à expressão “Lab on a chip”. O desenvolvimento de sistemas microfluídicos tem tido um crescimento explosivo durante a última década, sendo fabricados em silica, vidro, e polímeros. Como as dimensões dos canais são da ordem de micrometros (em vez de mm), o consumo de analito e reagentes é também pequeno.

Um outro grande desafio é a separação de misturas complexas e a sua análise. As técnicas de separação cromatográfica têm sido utilizadas durante as últimas décadas em cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência, e melhorado com a introdução de colunas capilares e eluição em gradiente, às quais deve ser acrescida a electroforese capilar, uma técnica que apenas precisa de nanolitros de amostra. O acoplamento da cromatografia gasosa e líquida com outras técnicas eficazes de separação como a espectrometria de massa tem sido explorado. O uso de espectrometria de massa com ionização em aerosol permite limites de detecção ainda mais baixos – uma aplicação em rápida expansão em proteómica.



*Aspectos importantes a serem considerados na escolha de um sensor*

Novos sensores químicos estão continuamente a ser desenvolvidos. Um sensor químico pode ser definido como um dispositivo pequeno que, como resultado dum processo de interação química, transforma informação química ou bioquímica num sinal que permite a análise qualitativa ou quantitativa dum analito. Contém três elementos: um elemento sensorial (também designado elemento de reconhecimento), um transdutor e um processador. A função do transdutor é de transformar o sinal obtido pelo elemento sensorial num sinal eléctrico: exemplos são transdutores electroquímicos potenciométricos e voltamétricos, ópticos, piezoeléctricos e térmicos.

Os progressos na electrónica e na instrumentação nas últimas décadas permitem que sinais eléctricos extremamente pequenos possam ser medidos. Com a tecnologia sem-fios, os sensores possam ser separados no espaço dum receptor que converte os sinais obtidos em informação analítica. Alguns dos critérios importantes que devem ser considerados na escolha dum sensor estão sumariados na Figura anexa.

Nas últimas décadas têm sido desenvolvidos sensores químicos modificados

por um elemento biológico de reconhecimento, enzima, anticorpo, DNA, etc. O biossensor electroquímico portátil para a glucose usado pelos diabéticos, que consiste em fitas descartáveis contendo o elemento sensorial e o transdutor (um eléctrodo), que são inseridas num pequeno instrumento que serve como processador de sinal, é o de maior impacto social e que mostra todas as facetas importantes dum biossensor químico. O elemento sensorial é a enzima glucose oxidase que oxida a glucose no sangue para gluconolactona, sendo consumido oxigénio e produzido peróxido de hidrogénio que reage no transdutor, conduzindo a uma leitura de concentração no mostrador. Este sensor mostra como foi resolvido um dos outros desafios do químico analítico que é o problema de calibração: há uma calibração inicial cujo resultado é armazenado e é suposto que todas as gotas de sangue tenham o mesmo volume e que toda a glucose na gota reage com o elemento sensorial. Também mostra a necessidade de tornar a operação dos sensores fácil e simples para serem utilizados por não-especialistas e pelo público em geral.

O impacto da química analítica e a sua abrangência fica bem demonstrado

pelas áreas de aplicação. Além da química em si e do controlo de qualidade químico, incluem a bioquímica e a biotecnologia, a saúde, a química farmacêutica e ambiental, as ciências forenses, e a ciência de materiais e de superfícies. Existem muitos desafios e, felizmente para o investigador, muitos problemas ainda por resolver, sendo uma área em constante dinâmica e mudança mas que nos ajuda a compreender melhor a composição do mundo que nos rodeia.

#### Bibliografia

- C.M.A. Brett, *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 1969-1977.
- R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, M. Valcárcel, H.M. Widmer eds., "Analytical Chemistry. A Modern Approach to Analytical Science", 2.ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- I. Mueller-Harvey, "Chemical analysis in the laboratory", Royal Society of Chemistry, London, 2002.
- M. Valcárcel, "Principles of analytical chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 2000.

# Química Orgânica, *quo vadis?*

ANA M. LOBO\*

## A Divisão de Química Orgânica em 10 anos

### Presidentes eleitos:

Prof. Hernâni Maia – Universidade do Minho, 1995-1997; 1997-1999.

Prof. António Rocha Gonçalves – Universidade de Coimbra, 1999-2001.

Prof. Artur Silva – Universidade de Aveiro, 2001-2003.

Prof.<sup>a</sup> Ana Campos – Universidade do Minho, 2003-2005.

Prof.<sup>a</sup> Ana Lobo – Universidade Nova de Lisboa, 2005-presente.

### Encontros Nacionais de Química Orgânica (ENQOs):

1.º ENQO – Universidade do Minho, Braga, 1995.

2.º ENQO – Universidade Nova de Lisboa, Oeiras, 1997.

3.º ENQO – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 1999.

4.º ENQO – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2001.

5.º ENQO – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.

6.º ENQO – Universidade do Minho, Braga, 2005.

A química, e em particular a química orgânica, sofreu uma enorme evolução na segunda metade do século XX. Se nos reportarmos às últimas 2 ou 3 décadas vamos encontrar para esta última área o afloramento de frentes de interdisciplinaridade com ciências e tecnologias emergentes, tais como a informática, os materiais, a microelectrónica e a nanotecnologia, a par de uma ro-

busta interacção com as áreas clássicas da matemática, da física, e das ciências da terra e da vida. Podemos sem exagero dizer que de tal maneira esta área adquiriu importância que sem ela não mais seria possível a existência da civilização actual tal como a conhecemos. Pois não estamos todos hoje dependentes das fibras orgânicas para nos vestirmos, ou dos compostos orgânicos para combatermos as infecções que nos atingem, venham elas de bactérias ou de vírus, ou dos cristais orgânicos líquidos para lermos os mostradores dos nossos relógios? Não preservamos os nossos alimentos com compostos orgânicos e não mantemos as nossas colheitas agrícolas fora do alcance de pestes e pragas de insectos recorrendo a fungicidas e insecticidas orgânicos? Sem os plásticos

onde estariam os nossos carros, as nossas casas e os nossos computadores?

Um tal impacto civilizacional teve obviamente que ter a sua tradução no plano produtivo (ver Tabela). Com efeito, a taxa de consumo industrial de benzeno é frequentemente ainda hoje tomada como um dos principais índices de desenvolvimento de uma nação, e assistimos pela primeira vez à concessão e transacção de licenças de emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera a atestar o impacto global da queima de compostos orgânicos como fuel.

Em Portugal, o desenvolvimento da química orgânica acompanhou de perto o desenvolvimento das outras áreas da química, e também a vida da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ). Esta última, que atravessou em meados da década de 70 do séc. XX um período de grande letargia, emergiu por volta de 1978 com uma direcção renovada, metas de desenvolvimento claras e uma estratégia para o conseguir. Esse acordar veio a coincidir com fenómenos de ordem distinta: a liberalização do número de bolsas de estudo que permitiram a alunos portugueses realizar os seus doutoramentos no estrangeiro, o choque revolucionário de Abril de 74 e a emergência das universidades novas.

O isolamento das equipas de química orgânica até essa altura era tal que era possível que uma mesma temática de investigação constituísse o objecto de estudo de 8 equipas diferentes, que se desconheciam do ponto de vista científico!

Mas a dinamização da vida científica nacional pela SPQ veio mudar radicalmente tal estado de coisas. Um Boletim

\* É presidente da Divisão de Química Orgânica da SPQ, presidente e co-fundadora da Associação Portuguesa de Mulheres Cientistas. Autora de quatro patentes e de mais de uma centena de artigos científicos recebeu em 2004 o prémio Estímulo à Excelência – Fundação para a Ciência e a Tecnologia – Ministério da Ciência e do Ensino Superior. É Professora Catedrática do Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e foi Presidente do Conselho Científico desta mesma faculdade entre 1996 e 1999.

informativo para os sócios e os Encontros Nacionais por ela dinamizados, que se seguiram, permitiram aos químicos portugueses de várias gerações conhecerem-se, trocarem ideias e experiências. Os jovens doutores, entretanto regressados, trouxeram as suas redes de contactos no estrangeiro e em breve o número dos que seguiram para doutoramento fora do país quadruplicou.

Entretanto, na frente interna, as equipas procuravam organizar-se e iniciaram-se as primeiras parcerias com vista à modernização do ensino secundário. As fontes de financiamento não abundavam, mas os financiamentos estatais da JNICT – Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica – e do INIC – Instituto Nacional de Investigação Científica – mantinham nas universidades os investigadores a poderem realizar alguma investigação. No horizonte o Programa da NATO ‘Ciência para a estabilidade’ permitiu nessa altura ensaiar as primeiras parcerias entre Portugal e outros países da organização para a dinamização dos primeiros cursos de pós-graduação e mestrado.

Só por volta de 1988 é que, constatando-se que já havia químicos com capacidade de liderança científica para orientarem doutorandos, se concederam as primeiras bolsas de doutoramento que permitiram a alunos portugueses *realizarem o seu trabalho em Portugal*. Tal foi uma medida essencial para a sedimentação de grupos e equipas de investigação, responsável pela endogeneização da investigação feita e do progresso do país.

A chegada à Comunidade Económica Europeia começava também a fazer-se sentir na vida científica nacional. Ao optimismo inicial seguiu-se uma avaliação mais realista do atraso português e em particular do estado incipiente da nossa ciência.

Entretanto os Encontros anuais da SPQ congregavam já números elevadíssimos de participantes, que incluíam muitos professores do ensino secundário, e a tornaram na maior sociedade científica nacional.

A decisão estruturante seguinte foi a da criação dentro da SPQ de Divisões e Grupos, onde membros com afinidades científicas pudessem apresentar e discutir os seus trabalhos em encontros sectoriais mais restritos. A Divisão de Química Orgânica surgiu assim em 1995 com o seu 1.º Encontro Nacional de Química Orgânica, que se realizou em Braga (ver Caixa de Introdução e Figura). Mandatos de 2 anos para as diversas direcções eleitas permitiram que a presidência destas se deslocasse pelo país com relativa rapidez. A tradição que se manteve até hoje contribuiu para a criação de uma comunidade dinâmica, bem internacionalizada, e atraiu praticantes de elevado nível de todos os pontos do país.

Mas a decisão da tutela da investigação de disponibilizar aos laboratórios públicos meios de pesquisa bibliográfica ONLINE foi do ponto de vista da eficiência

do trabalho a medida de maior alcance alguma vez tomada, e que teve também como resultado a diminuição dos custos da interioridade para os investigadores das zonas mais afastadas dos grandes centros do litoral!

Chegados a este ponto, a pergunta ‘para onde vamos’ pode colocar-se. *Muito embora a intervenção da química orgânica em muitas áreas da actividade económica permaneça fortíssima*, não parece verosímil que se dê no país uma explosão da actividade na indústria química, antes pelo contrário. Com efeito a deslocalização de empresas portuguesas, ou das suas subsidiárias para outras regiões do globo com mão de obra mais barata, facilidades locais de instalação e condicionantes ambientais menos gravosas que as europeias, é um facto decorrente do fenómeno da globalização.

**Tabela – Áreas de intervenção da química orgânica aplicada de cariz interdisciplinar com possibilidade de associação ou incidência no sector produtivo**

Áreas	Actividades associadas*
Aromas e Fragrâncias	Química Fina
Cortiça	Materiais, Construção Civil
Cosméticos	Química Fina
Destoxificação de Efluentes Industriais	Ambiente
Informação em Química	Informática, Bases de Dados, Propriedade industrial, ‘Data-mining’
Madeira	Mobiliário, Construção Civil
Materiais Resinosos	Construção Civil, Microelectrónica, Química Fina
Papel	Embalagem, Actividade Editorial
Pesticidas e Herbicidas	Química Fina, Agroquímica
Petróleo e Gás Natural	Indústria Química, Energia, Transportes
Pigmentos	Química Fina, Têxtil, Alimentar
Polímeros	Materiais, Electrónica, Indústria Aeroespacial
Produtos Farmacêuticos	Química Fina, Química Farmacêutica
Produtos Naturais	Química Fina, Cosmética
Reciclagem de Efluentes Industriais	Ambiente
Reciclagem de Lixos Industriais e Domésticos	Ambiente
Toxicologia	Ambiente, Saúde, Segurança, Prevenção

\* Consideradas neste contexto como áreas de actividade económica.

Isto não quer dizer que não possam constituir-se no país novas empresas que empreguem químicos orgânicos, ocupem nichos de mercado e tenham sucesso económico. Algumas iniciativas dão agora os primeiros passos. Parcerias entre empresas já estabelecidas e do tipo *start-up* são possivelmente um dos caminhos a trilhar, dado que a experiência acumulada de quem conhece bem o terreno será concerta bem vinda a quem começa. A sua inclusão em parques tecnológicos, sobretudo aqueles que se articulam directamente com laboratórios de investigação académicos, poderá também suprir muitas das carências iniciais sentidas.

No plano dos serviços a situação muda radicalmente de figura. Nesta área estão abertas inúmeras oportunidades que vão desde as 'sínteses químicas por contrato', à propriedade industrial, passando pela informática química, os novos materiais, a tecnologia alimentar, a defesa do ambiente e a energia.

Ao terminar o ano de 2005 podemos constatar que os temas prioritários na agenda da União Europeia colocaram a química em geral, e a química orgânica em particular, em grande enfoque com a tentativa de redução de emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, a substituição do petróleo, em vias de esgotamento, por energias alternativas, tal como a energia

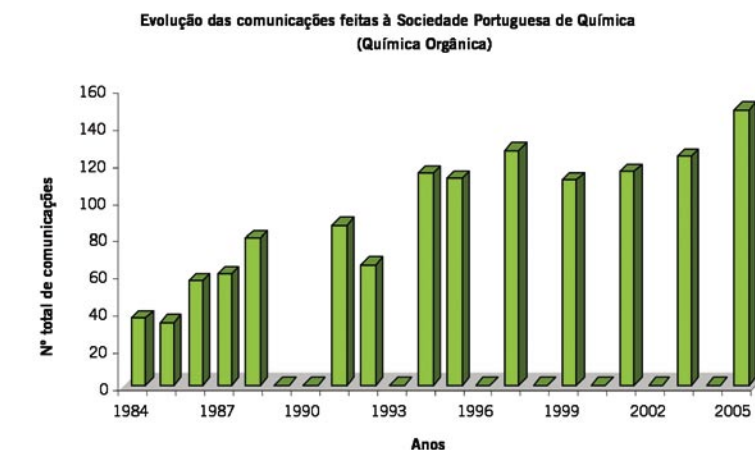


Figura – Comunicações científicas da área da química orgânica apresentadas nos Encontros Nacionais da SPQ (1984-1994) e nos ENQOs (1995-2005).

solar, e o lançamento da regulamentação REACH (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*) desenhada para regular a produção e a disseminação de produtos químicos industriais.

A par disto abriram-se novas carreiras aos químicos orgânicos como por exemplo na área da ciência dos alimentos com a emergente 'gastronomia molecular' que já permite a confecção de gelados em 21 segundos ou a produção de morangos brancos para quem sofra de alergias – um *know-how* que pode ser útil num país com uma indústria de turismo forte como Portugal.



## Espectroscopia de excitação vibracional foto-reactiva:

Fundamentos e aplicação como sonda do acoplamento vibracional soluto-solvente em fase sólida

RUI FAUSTO E ERMELINDA M.S. MAÇÔAS\*

**E**m espectroscopia de infravermelho tradicional os espectros representam a absorvância (ou a transmitância) de uma amostra em função da energia da radiação ou de uma grandeza proporcional a esta; alternativamente, a reflectância da amostra em função da energia. Em qualquer dos casos, o que se observa resulta fundamentalmente da ocorrência de processos de absorção de energia que conduzem à alteração do estado vibracional do sistema molecular em análise. Para espécies moleculares isoladas em matrizes criogénicas de gases nobres, o acoplamento entre os modos vibracionais internos e externos (resultante da interacção com o solvente) é, em termos práticos, extremamente difícil de observar utilizando estas técnicas. Nestas condições de amostragem, os espectros de infravermelho apresentam uma resolução muito elevada, sendo constituídos por bandas com larguras a meia altura da ordem de algumas décimas de  $\text{cm}^{-1}$  e com as características esperadas para bandas correspondentes a transições vibracionais puras (ausência de estrutura rotacional e de bandas satélites devidas à interacção com os fonões da rede). Isto é assim para a generalidade dos sistemas, que são incapazes de difundir ou rodar devido às baixas temperaturas de trabalho

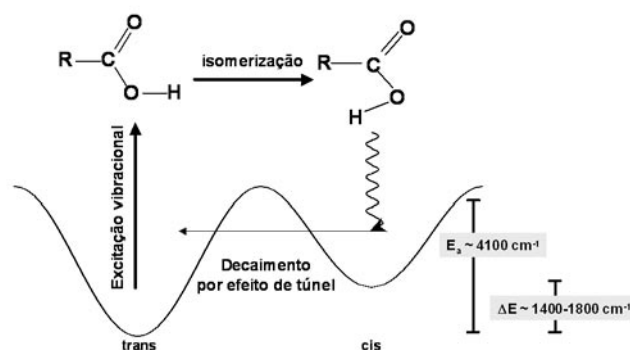
\* RF é o actual presidente da Divisão de Química-Física da SPQ, tendo recebido em 2005 o prémio Estímulo à Excelência – Fundação para a Ciência e a Tecnologia – Ministério da Ciência e do Ensino Superior. É docente do Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e presidente do Instituto de Investigação Interdisciplinar da mesma Universidade.

EM recebeu o Prémio Gulbenkian de Estímulo à Investigação 2004 e encontra-se actualmente no Centro de Nano-Ciências, Universidade de Jyväskylä, Finlândia.

Este artigo decreve os fundamentos e a aplicação ao estudo do acoplamento vibracional soluto-solvente em fase sólida da Espectroscopia de Excitação Vibracional Foto-Reactiva, apresentada numa publicação conjunta recente do nosso laboratório [Laboratório de Espectroscopia Molecular a Baixa Temperatura (Grupo de Fotoquímica e Espectroscopia Molecular) do Centro de Química de Coimbra, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra] e do Laboratório de Espectroscopia de Estado Sólido e Fotoquímica, do Departamento de Química da Universidade de Helsínquia, que deu à estampa no volume 119 (2003), páginas 11765-11772, do *Journal of Chemical Physics*, sob o título: “*Reactive Vibrational Excitation Spectroscopy of Formic Acid in Solid Argon: Quantum Yield for Infrared Induced Trans→Cis Isomerization and Solid State Effects on the Vibrational Spectrum*”. Os créditos devem ser pois ser dados a quem de direito, e os nossos agradecimentos aos nossos colegas finlandeses, co-autores do trabalho, Markku Räsänen, Leonid Khriachtchev, Mika Pettersson e Jonas Juselius são aqui salientados. Para os estudos experimentais que estiveram na base desta publicação foram usados equipamentos existentes no laboratório finlandês. Equipamento análogo está actualmente em fase de aquisição para o nosso laboratório em Coimbra, no âmbito do Programa de Reequipamento Científico Nacional. Informação adicional sobre as actividades e projectos em curso no nosso grupo de investigação e no grupo liderado pelo professor Markku Räsänen podem ser encontradas nos seguintes endereços web: <http://www.qui.uc.pt/~rfausto/homepage/news.html> e [http://www.helsinki.fi/kemia/matrix/index\\_eng.htm](http://www.helsinki.fi/kemia/matrix/index_eng.htm), respectivamente.

(alguns Kelvin) e apreciável rigidez da matriz. As excepções a esta regra ocorrem apenas no caso de moléculas de muito pequena dimensão (das quais a mais notável será, porventura, o monómero de água), que podem ainda par-

cialmente efectuar movimentos de rotação na cavidade matricial em que estão inseridas. Estas espécies dão assim origem aos característicos multipletos que reflectem a possibilidade de ocorrência de transições rotacionais concomitan-



**Esquema 1** Perfil de energia potencial para isomerização  $\text{trans} \leftrightarrow \text{cis}$  no ácido fórmico. Por excitação vibracional, o conformero mais estável (*trans*) pode ser convertido no conformero *cis*, que decai por efeito túnel para a forma mais estável [ $k_t(T)$ , a 8 K numa matriz de Ar:  $2.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ].

temente às vibracionais. Para todos os efeitos, mesmo nestes casos os sinais espectroscópicos observados refletem características intrínsecas do soluto e não expressam acoplamentos entre estados do soluto e do solvente. As pequenas diferenças observadas nos valores das frequências dos máximos das bandas dos espectros obtidos em matrizes criogénicas inertes relativamente aos obtidos em fase gasosa (alguns  $\text{cm}^{-1}$ ) expressam apenas a influência do potencial devido à matriz sobre as coordenadas internas do soluto. É esta também a origem dos eventuais desdobramentos de bandas muitas vezes observáveis nos espectros obtidos nestas condições, que resultam afinal da possibilidade de, na matriz, as moléculas do soluto se poderem encontrar em diferentes locais

de inclusão. A técnica espectroscópica que aqui se descreve é, pelo contrário, extremamente sensível aos acoplamentos soluto-solvente em fase sólida e às características do meio. Designámo-la **Espectroscopia de Excitação Vibracional Foto-Reactiva** (ou, em Inglês, “*Reactive Vibrational Excitation Spectroscopy*” – RVES) [E.M.S. Maçôas, L. Khriachtchev, M. Petersson, J. Juselius, R. Fausto e M. Räsänen, *J.Chem.Phys.*, 119 (2003) 11765], em referência ao trabalho pioneiro de Frei e Pimentel [H. Frei e G.C. Pimentel, *J.Chem.Phys.*, 79 (1983) 3307].

Um espectro de excitação vibracional foto-reactiva, ou espectro RVE (do acrónimo da designação em Inglês), consiste num gráfico onde se traça a dependência da velocidade de uma reacção indu-

zida por excitação vibracional em função da energia de excitação ( $h\nu$ ). Para uma reacção unimolecular, como por exemplo a isomerização conformacional do ácido fórmico (Esquema 1),

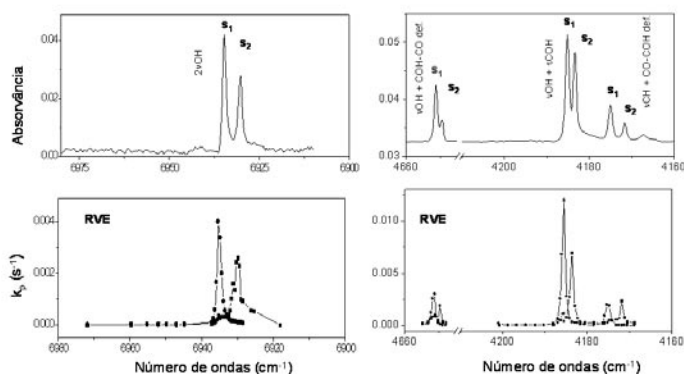
a constante cinética de excitação [ $k_p(\nu)$ ] é proporcional ao rendimento quântico [ $\phi_i(\nu)$ ] e à secção eficaz do modo vibracional  $i$  do reagente  $R$  (neste caso o conformero *trans* do ácido fórmico) que é excitado [ $\sigma_{i,p}(\nu)$ ]:

$$k_p(\nu) = \phi_i(\nu) \cdot \sigma_{i,p}(\nu) \cdot I(\nu) \quad (1)$$

Em (1),  $I(\nu)$  corresponde à intensidade de fótons do feixe excitador. As secções eficazes podem ser obtidas a partir das absorvâncias medidas sob excitação a uma dada energia, da concentração da amostra e da espessura da matriz.

Essencial para a obtenção de espectros RVE é a disponibilidade de fontes de radiação de banda estreita sintonizáveis na região do infravermelho. Actualmente, a utilização de osciladores paramétricos ópticos de elevada resolução (ca.  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) permite dispor de radiação com as características necessárias para esta finalidade. Nas experiências aqui referidas a título ilustrativo, a energia por pulso da radiação utilizada foi ca.  $0.5 \text{ mJ}$  na região  $2900\text{--}7000 \text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 1, apresentam-se os espectros de absorção e RVE do ácido fórmico, nas regiões  $6980\text{--}6900 \text{ cm}^{-1}$  e  $4660\text{--}4160 \text{ cm}^{-1}$ .

Conforme evidenciado no Esquema 1, o ácido fórmico possui dois conformeros, sendo a forma *trans* mais estável e a única com população significativa em fase gasosa à temperatura ambiente. Uma vez isolado na matriz de argon, o conformero *trans* pode ser convertido no conformero *cis* por excitação vibracional. Este último decai rapidamente para a forma mais estável, por efeito de túnel. As assinaturas vibracionais dos dois conformeros são suficientemente distintas para permitirem a sua identificação espectroscópica inequívoca e, admitindo o estabelecimento de um estado de equilíbrio sob condições de



**Figura 1** Espectros de absorção do ácido fórmico (conformero *trans*) e espectro RVE para o processo de foto-isomerização  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ , induzido por excitação vibracional (matriz de argon; 8 K). ●, site 1 ( $s_1$ ); ■, site 2 ( $s_2$ ).

excitação,  $k_p(\nu)$  pode ser determinada facilmente a partir da razão das populações dos dois conforméromos:

$$k_p(\nu) = k_t(T) [cis]_{eq} / [trans]_{eq} \quad (2)$$

Em (2),  $k_t(T)$  é a constante da reacção  $cis \rightarrow trans$  por efeito de túnel que, em árgon a 8 K, é igual a  $2.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A razão das populações dos dois conforméromos pode ser obtida a partir da variação da intensidade integrada das bandas do reagente ( $\Delta A_T$ ), relativamente à intensidade integrada no espectro da amostra não irradiada ( $A_T^0$ ), até se atingir o equilíbrio:

$$[cis]_{eq} / [trans]_{eq} = \Delta A_T / (A_T^0 - \Delta A_T) \quad (3)$$

Os dois conforméromos do monómero do ácido fórmico podem ocupar, cada um, dois locais de inclusão na matriz distintos ( $s_1$  e  $s_2$ ). A Figura 1 evidencia o facto de a isomerização foto-induzida ser selectiva relativamente ao local de inclusão. A irradiação realizada no envelope de uma banda referente ao conforméromo *trans* no local de inclusão 1 produz unicamente o conforméromo *cis* no seu local de inclusão 1, enquanto que a irradiação realizada no envelope de uma banda associada ao local de inclusão 2 da forma *trans* leva à obtenção da forma *cis* apenas no seu local de inclusão 2. Esta característica é muito importante, pois permite programar experiências destinadas a investigar os efeitos do local de inclusão sobre as reacções estudadas.

Outro aspecto importante que importa ressaltar da Figura 1 é a semelhança geral entre os espectros de absorção e RVE. Este facto demonstra que, desde que a energia de excitação seja superior à barreira de isomerização, o processo de isomerização ressonante  $trans \rightarrow cis$  no ácido fórmico não é significativamente sensível ao modo excitado (por outras palavras, que o rendimento quântico não varia apreciavelmente com o modo excitado). No caso da excitação ser realizada a energias inferiores à barreira de isomerização poder-se-ia esperar que o processo fosse ineficiente.

No entanto, embora com rendimentos quânticos inferiores, a isomerização ainda ocorre significativamente, para energias até ca. de 10-20% inferiores às da barreira de isomerização. A explicação que propusémos para este facto pressupõe um mecanismo de conversão por efeito túnel assistido pelos fonões da rede. Os detalhes podem ser encontrados no nosso artigo original [E.M.S. Maçôas, L. Khriachtchev, M. Petersson, J. Juselius, R. Fausto e M. Räsänen, *J.Chem.Phys.*, 119 (2003) 11765].

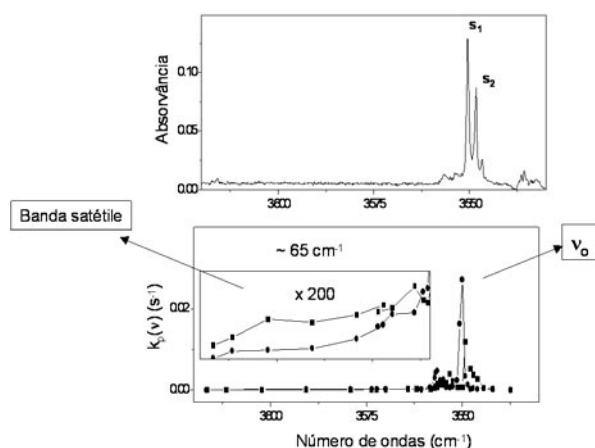
Relativamente aos espectros de absorção no infravermelho os espectros RVE possuem as mesmas vantagens que os espectros de luminescência quando comparados com os de absorção electrónica, isto é, a ausência de ruído. Contudo, na prática a incerteza na determinação das intensidades integradas das bandas utilizadas para a determinação da razão entre as populações do produto e do reagente (Equação (3)) introduz algum ruído que pode, no entanto, ser minimizado mediante a escolha de bandas adequadas para a monitorização das populações (bandas muito intensas e isoladas são as indicadas para este fim).

Outra característica fundamental dos espectros RVE, já referida anteriormente, e que em grande parte resulta também do reduzido ruído espectral, é a circunstância de eles apresentarem uma muito maior sensibilidade às manifestações de acoplamento vibracional entre os modos internos do soluto e as vibrações do solvente (matriz). Contrariamente ao que acontece no caso do acoplamento entre as vibrações do soluto e da matriz sólida, a observação de manifestações espectroscópicas do acoplamento entre transições electrónicas do soluto e modos vibracionais do solvente sólido é simples, dado o consideravelmente maior grau de acoplamento que lhes está associado (a constante de acoplamento, medida como a razão entre as bandas satélites resultantes da interacção soluto/solvente e a banda principal resultante da transição intramolecular é, neste caso, muito superior à unidade). Por exemplo, podem ser facilmente ob-

servadas bandas satélites devidas ao acoplamento das transições electrónicas com os fonões da rede nos espectros de absorção electrónicos de alta resolução da molécula de cloro isolada em matriz de árgon [V.E. Bondybey e C. Fletcher, *J.Phys.Chem.*, 64 (1976) 3615] ou de átomos dos halogénios em matrizes de xénon [M. Pettersson e J. Nieminen, *Chem.Phys.Lett.*, 283 (1998) 1].

Dada a temperatura de trabalho numa experiência em matrizes criogénicas, espera-se que apenas as combinações aditivas entre os modos internos do soluto e os modos do solvente tenham uma probabilidade de ocorrência aceitável. Em concordância com estas expectativas, os espectros RVE evidenciam a presença de bandas satélites largas nas abas de maior frequência das bandas correspondentes às transições vibracionais puras que podem ser atribuídas a este tipo de fenómeno. A Figura 2 evidencia este facto para o caso do modo vibracional de distensão da ligação O-H.

Estima-se que a densidade de estados vibracionais (mono-fonão) do árgon sólido puro possua uma largura de 60-70  $\text{cm}^{-1}$  [H. J. Jodl, em *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*, editado por L. Andrews e M. Moskovits, Elsevier Science, Amesterdão, 1989]. Este valor está em excelente concordância com o observado experimentalmente para o ácido fórmico isolado em árgon, onde a banda satélite atribuída à interacção do soluto com os modos vibracionais do solvente (fonões) se estende por ca. 65  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2). Uma consequência importante destes resultados é que um processo de excitação vibracional e subsequente reacção fotoquímica (neste caso a reacção de isomerização  $trans \rightarrow cis$ ) pode ocorrer para valores de energia aparentemente não ressonantes, em consequência de se estar efectivamente a excitar o sistema a uma frequência característica das bandas satélites resultantes do acoplamento <modo interno/fonão>, não detectáveis nos espectros tradicionais de absorção. Para frequências de excitação abaixo da frequência correspondente à vibração intramolecular pura, no entanto, o pro-



**Figura 2** Espectros de absorção do ácido fórmico (conformero *trans*) e espectro RVE para o processo de foto-isomerização *trans*→*cis*, induzido por excitação vibracional [matriz de argon; 8 K; ●, site 1 ( $s_1$ ); ■, site 2 ( $s_2$ )] na região de elongação do grupo hidroxilo ( $\nu_{OH}$ ). A escala vertical da região espectral onde surgem as bandas satélites devidas ao acoplamento  $\langle \nu_{OH}/\text{fonões} \rangle$ , na aba para maiores frequências da banda correspondente à vibração pura ( $\nu_0$ ), foi expandida 200 vezes, estendendo-se ao longo de cerca de  $65 \text{ cm}^{-1}$ .

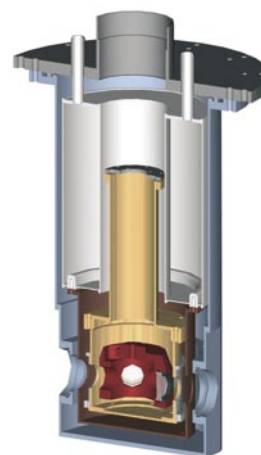
cesso de isomerização não ocorre, devido à baixa probabilidade do processo de anti-Stokes ter lugar às temperaturas de trabalho típicas em espectroscopia com isolamento em matrizes criogénicas, conforme foi já salientado anteriormente.

Os nossos estudos permitiram também a determinação quantitativa da constante de acoplamento  $\langle \text{modo interno}/\text{fonão} \rangle$ , medida como a razão entre as bandas satélites resultantes da interação e a banda principal nos espectros RVE. Os valores obtidos situam-se sistematicamente em torno de 0.08. Este valor é consideravelmente mais baixo que os característicos do acoplamento envolvendo transições electrónicas (tal como referido anteriormente, em geral significativamente superiores à unidade), o que justifica a não observação experimental das bandas satélites resultantes do acoplamento vibracional soluto/matriz nos espectros de absorção no infravermelho.

Em resumo, a espectroscopia RVE apresenta-se como uma interessante metodologia para o estudo de processos de transferência de energia e interação soluto/solvente no estado sólido. Para moléculas isoladas em matrizes, o facto de ser triplamente selectiva [à espécie química (por exemplo, conformero), à vibração excitada e ao local de inclusão ocupado na matriz] confere-lhe ainda vantagens adicionais que poderão ser exploradas com diferentes objectivos.

Nota:

Este artigo é dedicado à memória do professor George C. Pimentel (1922-1989), pela ocasião da comemoração dos 50 anos de publicação do seu artigo que deu nome à técnica de isolamento em matrizes criogénicas inertes, publicado em co-autoria com Eric Whittle e David Dows: "Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species", *J.Chem Phys.*, 22 (1954) 1943.



Esquema do criostato para experiências de espectroscopia de excitação vibracional foto-reactiva de espécies isoladas em matrizes criogénicas inertes. Este criostato foi desenvolvido em Coimbra por I.D. Reva e R. Fausto. O criostato possui uma geometria octaédrica, que permite a utilização de oito janelas, usadas para obtenção dos espectros e irradiação simultânea da amostra a vários comprimentos de onda

## Complexos do tipo [M(salen)]

como unidades estruturais básicas para a construção de novos materiais moleculares

CRISTINA FREIRE\*

A área das Nanociências/Nanomateriais está bem estabelecida a nível mundial e foi, talvez, aquela que mais rapidamente se afirmou não só no ambiente académico, mas também em termos industriais/tecnológicos. É uma área transversal, que engloba as vertentes mais fundamentais da Ciência, como a Química, a Física e a Biologia, e também as áreas mais aplicadas como Engenharia e Medicina, tendo os resultados práticos começado a ter já um grande impacto em novas aplicações tecnológicas.

A Química é uma das vertentes que tem contribuído de forma determinante para o desenvolvimento desta área, utilizando a organização supramolecular de átomos ou moléculas como método para a preparação de novos materiais moleculares, numa abordagem *bottom-up*, em oposição, por exemplo, à abordagem *top-down* (miniaturização) mais usada noutras áreas, como é o caso da Física. Já Richard Feynman em 1959, em Caltech, na sua famosa palestra perante a Sociedade de Física Americana intitulada 'There is plenty of room at the bottom' (considerada hoje um marco histórico no advento da Nanotecnologia Molecular), onde especulou sobre a eventual possibilidade de fabricação de máquinas de base molecular, reconhecia o potencial papel da Química nesta área ao terminar a sua palestra, dizendo [1]: 'Ultimately, we can do chemical synthesis....the chemist does a mysterious thing when he wants to make a molecule. He sees that it has got that ring, so

Os materiais moleculares (nanoestruturados) englobam uma grande diversidade de materiais e a contribuição da Química para esta área do saber é de extrema importância. Fazendo uso da abordagem *bottom-up*, a Química dispõe de um elevado número de unidades básicas estruturais que permitem a preparação de novos materiais moleculares. Nesta comunicação, vão apresentar-se algumas metodologias e exemplos de materiais moleculares que usam como unidades estruturais básicas (*building blocks*) complexos de metais de transição, mais especificamente os complexos tradicionais do tipo [M(salen)], mostrando como uma área específica da Química, a Química Inorgânica de Coordenação pode contribuir a preparação de novos Materiais Moleculares.

*he mixes this and that and he takes it, and he fiddles around. And at the end of a difficult process, he usually does succeed in synthesizing what he wants.'*

Os materiais moleculares (nanoestruturados) são materiais que têm dimensões na escala do nanómetro, situando-se na escala mesoscópica entre os átomos/moléculas isolados e os sólidos tradicionais (*bulk materials*). Estes materiais exibem propriedades físicas e químicas únicas, distintas das dos sólidos tradicionais, que dependem significativamente do tamanho e arranjo supramolecular e são sensíveis a fenómenos de superfície. Tipicamente são preparados a temperaturas próximas da ambiente (*chimie douce*), usando soluções e as metodologias da síntese clássica, normalmente usadas na preparação de compostos orgânicos, organometálicos e compostos de coordenação.

Os materiais moleculares (nanoestruturados) englobam uma grande diversi-

dade de materiais e a contribuição da Química para esta área do saber é de extrema importância, como foi referido. Fazendo uso da abordagem *bottom-up*, a Química dispõe de um elevado número de unidades básicas estruturais que permitem a preparação de novos materiais moleculares. Nesta comunicação, vai-se dar ênfase aos materiais moleculares que usam como unidades estruturais básicas (*building blocks*) os complexos de metais de transição, mostrando como uma área específica da Química, a Química Inorgânica de Coordenação pode contribuir para a preparação de Materiais Moleculares..

Os compostos de coordenação, por si só, apresentam propriedades moleculares importantes que são ditadas não só pelas propriedades físico-químicas dos metais de transição e interações com os respectivos ligandos, como também pela estereoquímica das respectivas entidades individuais; permitem, ainda, a introdução de funcionalidades variadas

\* Presidente da Divisão de Química Inorgânica da SPQ e Professora Associada do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

que podem induzir a sua auto-organização em supraestruturas muito diversificadas. Assim, constituem valiosas unidades básicas para a fabricação de materiais moleculares, onde se esperam que algumas das propriedades dos compostos moleculares possam ser potenciadas nos materiais moleculares (nanoestruturados) resultantes. A Química Inorgânica de Coordenação, tem por isso, actualmente um lugar de destaque na preparação de materiais moleculares, mostrando-se a evolução do conhecimento básico e fundamental em Química de Coordenação, para uma componente mais pragmática, objectiva e abrangente, evidenciando o papel da Química Inorgânica na interface com outras áreas do saber..

Os exemplos de preparação de materiais moleculares que se irão apresentar são o resultado de trabalho de investigação desenvolvido no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, por muitos investigadores englobando, desde alunos finalistas da Licenciatura em Química, a estudantes de pós-graduação (Mestrado e Doutoramento) e investigadores de pós-Doutoramento, bem como a colaboração com investigadores de outras Universidades Nacionais e Estrangeiras; a todos desde já agradeço a sua colaboração.

A concepção e síntese de novos complexos de metais de transição e, consequentemente de novos ligandos, é a base de toda a actividade de investigação descrita; todo o trabalho tem sido maioritariamente desenvolvido com base num tipo de ligandos polidentados que se designam genericamente por *Bases de Schiff*, denominação proveniente da reacção base da sua preparação, a *condensação de Schiff*.

A síntese deste tipo de ligandos permite a preparação de compostos orgânicos com uma grande variedade de átomos potencialmente coordenantes, não só no número, como também no tipo. Estes ligandos são facilmente funcionalizados com grupos com características electrónicas/estruturais muito diferentes,

que permitem uma reactividade muito variada, podendo introduzir-se funcionalidades quirais, permitindo deste modo, a introdução de quiralidade nos ligandos. Para além da sua grande versatilidade em termos de síntese, estes ligandos polidentados formam compostos de coordenação muito estáveis com a quase totalidade dos metais das várias séries de transição, conseguindo estabilizar uma grande variedade de estados de oxidação para cada catião metálico, proporcionando ao respectivo complexo uma grande especificidade química. As características referidas permitem assim preparar uma grande variedade de complexos de metais de transição que podem ter aplicações em áreas muito variadas, por escolha judiciosa da combinação *ligando-catão metálico*.

As bases de Schiff que têm sido preparadas em maior extensão são as designadas genericamente por ligandos *salen*, que são ligandos tetradentados (não macrocíclicos) derivados do salicilaldeído, dianiónicos e com esfera de coordenação do tipo  $N_2O_2$ . Por outro lado, os catiões metálicos a que se tem dado maior atenção são os catiões níquel(II), cobre(II), vanádio(IV) e manganês(III) da 1.ª série de transição e paládio(II) e platina(II) das 2.ª e 3.ª séries de transição.

Embora esteja sempre presente uma componente fundamental de concepção e síntese de novos complexos de metais de transição com ligandos do tipo *salen* e avaliação das suas propriedades moleculares, o objectivo final é a sua utilização como blocos inorgânicos básicos para a preparação de materiais moleculares (metodologia *bottom-up*) que possam exibir propriedades físico-químicas melhoradas relativamente aos componentes moleculares, quer novas propriedades decorrentes de sinergias associadas à formação dos novos materiais. Neste contexto, têm-se preparado materiais moleculares com base nos complexos do tipo  $[M(salen)]$  para aplicação em três áreas distintas: catálise heterogénea, reconhecimento químico e, mais recentemente, como dispositivos ópticos. Na preparação dos materiais

moleculares têm-se utilizado genericamente duas metodologias diferentes: (i) a imobilização dos complexos de metais de transição em sólidos heterogéneos e (ii) fabricação de filmes poliméricos em interfaces sólidas. A primeira metodologia tem sido usada para preparar novos catalisadores heterogéneos com base nos complexos de metais de transição, e a segunda para preparar interfaces modificadas com filmes que possam exibir propriedades de reconhecimento químico em fase heterogénea e propriedades ópticas não lineares, para posterior utilização como sensores químicos e dispositivos ópticos, respectivamente.

*Imobilização de complexos de metais de transição em sólidos: aplicação em catálise heterogénea.* Grande parte das reacções catalíticas industriais em fase líquida usa catalisadores heterogéneos (sólidos ou metais) por serem facilmente removidos do meio reaccional e, logo reutilizados. No entanto, estes catalisadores apresentam, relativamente aos homogéneos, algumas desvantagens importantes, pois possuem menor selectividade química, exigem normalmente altas temperaturas e/ou altas pressões e, por outro lado, só muito raramente apresentam enantioselectividade. No sentido de se ultrapassarem as limitações associadas a ambos os tipos de catalisadores, homogéneos e heterogéneos, e na tentativa de aproveitar as melhores propriedades de cada um deles, começaram a preparar-se materiais por imobilização dos complexos metálicos em sólidos porosos (materiais com elevadas áreas superficiais), combinando-se deste modo as elevadas especificidades químicas e enantioselectividade dos complexos metálicos, com a facilidade de remoção do meio reaccional (reutilização) e selectividade de forma, característica dos catalisadores heterogéneos porosos; esta metodologia designa-se genericamente por *heterogeneização de catalisadores homogéneos*.

São várias as metodologias que se podem usar na imobilização dos complexos metálicos em sólidos porosos. Um aspecto comum a todas elas é a necessidade de se avaliarem previamente



as dimensões relativas da porosidade do material e dos compostos moleculares que se pretendem imobilizar, bem como a química superficial desses sólidos. Atendendo ao tipo de interacção que pode existir entre o suporte e o complexo metálico, podem distinguir-se genericamente três metodologias de imobilização de complexos: (i) a *encapsulação* quando apenas existem interacções do tipo físico fracas (oclusão física devido a restrições de tamanho e/ou interacções de fraca intensidade, do tipo de van der Waals) entre o complexo e o sólido, (ii) *imobilização por interacções electrostáticas* (permuta iónica do complexo com carga e os iões permutáveis dos sólidos) e (iii) a *ancoragem* quando ocorrem ligações covalentes entre o complexo e o material: ancoragem directa do complexo ao material, através de coordenação do centro metálico ou através do ligando, e ancoragem via moléculas espaçadoras (*spacers*).

Tem-se procedido à imobilização dos vários catalisadores homogéneos do tipo  $[M(salen)]$ , (quirais e não quirais), em que  $M = Mn, Ni, VO$  e  $Cu$  em diversos suportes: zeólitos faujasitas, carvão activado, materiais argilosos (argilas e argilas com pilares) e sílicas mesoporosas. Cada tipo de sólidos apresenta características morfológicas, texturais e químicas distintas, que determinam a metodologia de imobilização do complexo metálico a usar. Os materiais finais são caracterizados por um elevado número técnicas que permitem verificar, por um lado, a integridade do complexo após a sua imobilização e, por outro, as alterações estruturais induzidas por este no material. No final têm sido testados em reacções de catálise de oxidação (epoxidação e aziridinação de alcenos), em alguns casos assimétrica. Alguns exemplos de imobilização de complexos  $[M(salen)]$  em vários sólidos apresentam-se esquematizados na Figura (A-D).

(i) *Imobilização de complexos em zeólitos faujasita*. Os complexos do tipo  $[Ni(salen)]$  não funcionalizados foram encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, aproveitando-se a presença nestes sólidos de grandes cavidades; aí procede-

-se à síntese *in situ* dos complexos (reacção entre o sal do catião e o ligando), funcionando estes materiais como reagentes nanomoleculares **(A)**. Uma vez que os complexos formados possuem dimensões superiores às das grandes cavidades dos zeólitos, ficam aí ocluídos fisicamente.

(ii) *Imobilização de complexos em carvões activados*. Os materiais de carbono apresentam uma química superficial muito variada (diversos grupos de oxigénio) que pode ser modulada por tratamentos químicos adequados, pelo que são suportes importantes para a imobilização de complexos funcionalizados de forma adequada. Como exemplo cita-se a imobilização dos complexos de  $[Mn(4-HOsalen)X]$ , num carvão activado oxidado com ar, por reacção entre os grupos hidroxilos do ligando salen e os grupos anidrido carboxílico do carvão activado **(B)**.

(iii) *Imobilização de complexos em materiais argilosos*. Nas argilas com pilares testaram-se duas metodologias diferentes de imobilização dos complexos: (i) a encapsulação por síntese do complexo *in situ* na argila com pilares previamente preparada, tal como nos zeólitos, uma vez que existe uma estrutura micro e mesoporosa com as dimensões adequadas à oclusão física dos complexos **(C)** e (ii) a formação dos pilares na argila na presença dos complexos metálicos previamente preparados. Neste caso, são introduzidos os pilares de óxido de alumínio na argila, na presença dos complexos, funcionando estes como formas químicas (*templates*) na formação da micro/mesoporosidade destes materiais. Por outro lado, dadas as características das argilas (estrutura lamelar), a imobilização dos complexos é feita neste caso por ancoragem via uma molécula espaçadora (*spacer*) bifuncional, por exemplo, o 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES), que reage com os grupos silanol da argila e com funcionalidades introduzidas no ligando **(D)**.

*Fabricação de filmes poliméricos em interfaces sólidas: aplicação em reconhecimento químico e como dispositivos óp-*

*ticos*. Os complexos do tipo  $[M(salen)]$  em que  $M = Ni(II), Cu(II), Pd(II)$  e  $Pt(II)$  em solventes não fortemente coordenantes/não coordenantes, tais como o acetonitrilo e o diclorometano, electropolimerizam à superfície de electrodos sólidos, dando origem a filmes poliméricos (nanoestruturados) electroactivos. A sua caracterização exaustiva feita por um elevado número de técnicas permitiu concluir que estes filmes são constituídos pelos respectivos complexos metálicos por ligação nos fragmentos de aldeído. Embora a integridade dos compostos moleculares seja mantida, estes filmes apresentam, no entanto, novas propriedades físico-químicas, que são determinadas essencialmente pelo ligando e estrutura supramolecular, comportando-se como filmes isoladores no estado reduzido e como semi-condutores do tipo p, no estado oxidado; o centro metálico não participa activamente nas propriedades electroquímicas do material (situação muito pouco comum para metais de transição, que são normalmente electroactivos), mas pode introduzir determinadas especificidades químicas.

Esta metodologia permite, assim, a preparação de filmes poliméricos que podem ter diversas aplicações dependendo da combinação do ligando e do catião metálico que se escolhe. Por exemplo, ao usar-se complexos com ligandos funcionalizados com grupos receptores que apresentam propriedades de reconhecimento molecular em solução (designados genericamente por  $[M(salen)(receptor)]$ ), poderão fabricar-se materiais moleculares em interfaces sólidas que potencialmente reúnem as condições para serem usados como sensores químicos **(E)**. Por outro lado, se se usarem complexos com ligandos funcionalizados com grupos dadores (D) e aceitadores (A) de densidade electrónica, (designados genericamente por  $[M(DA-salen)]$ ), que apresentam em solução propriedades ópticas não lineares de 3.<sup>a</sup> ordem, poderão fabricar-se materiais moleculares que podem ser usados como dispositivos ópticos (em comutação ou limitação óptica).

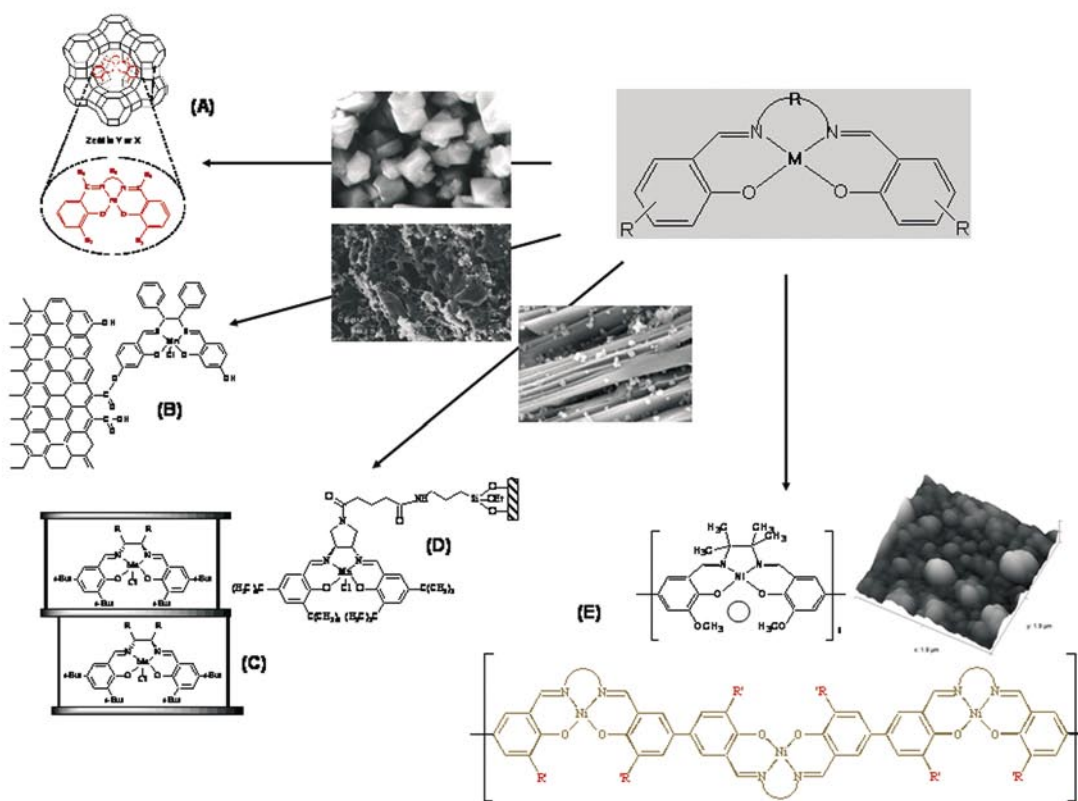
Assim, preparam-se vários complexos do tipo  $[M(\text{salen})(\text{receptor})]$ , em que  $M=\text{Ni(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$  e o receptor é um éter coroa (benzo-15-coroa-5) ou pseudo-coroa, e os respectivos filmes por polimerização electroquímica. Foi possível verificar que os filmes poliméricos, quer de níquel(II), quer de cobre(II), respondem electroquimicamente e através das suas propriedades espectroscópicas (electrónicas e vibracionais) a cationes alcalinos e alcalino-terrosos, exibindo essencialmente selectividade relativamente à carga do catião. Paralelamente, foram estudadas as propriedades ópticas não lineares de 3.ª ordem de filmes com base em compostos  $[M(\text{DA-salen})]$ , em que  $M=\text{Ni(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$ , tendo-se verificado a activação da resposta óptica não linear de 3.ª ordem com o grau de dopagem do filme (princípio dos interruptores moleculares); o filme de  $\text{Ni(II)}$  apresentou um índice de refração não

linear três vezes superior ao do de  $\text{Cu(II)}$ , pelo que evidencia potencial aplicação em comutação óptica como interruptor ultra-rápido ajustável.

Em resumo tentou mostrar-se como um mesmo tipo de composto de coordenação, os tradicionais complexos do tipo  $[M(\text{salen})]$ , pode servir como unidade básica estrutural para a preparação de uma grande variedade de novos materiais de base molecular, por conjugação da funcionalização adequada do ligando e escolha do catião de transição. Este princípio pode aplicar-se a muitos outros compostos de coordenação, mostrando-se assim que o binómio *Metal-Ligando*, responsável por uma vertente bem definida da Química Inorgânica, a Química de Coordenação, continua a ter um papel fundamental na Síntese Química actual.

## Referências

- 1 R. P. Feynman *Engeneering Science* **23** (1960) 22.
- 2 R. Ferreira, H. Garcia, B. de Castro, C. Freire. *Eur. J. Inorg. Chem.* **(2005)** 4272-4270.
- 3 A. R. Silva, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo. *Langmuir* **18** (2002) 8017-8024.
- 4 A. P. Carvalho, C. Castanheira, B. Cardoso, J. Pires, A. R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M. Brotas de Carvalho. *J. Mat. Chem.* **14** (2004) 374-379.
- 5 I. Kuźniarska-Biernacka, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire. *Langmuir*, **21** (2005) 10825-10834.
- 6 M. Vilas Boas, C. Freire, B. de Castro, P. A. Christensen, A. R. Hillman. *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 139-150.
- 7 M. Martins, C. Freire, A. R. Hillman. *Chem. Comm.* **(2003)** 434-435.



# Química e Alimentos

SILVINA MAIA FERRO PALMA\*

“O universo nada é sem vida e tudo o que vive se alimenta”

*Savarin em 1825*

Os átomos são as unidades básicas da matéria e da vida. Apresentam características diferentes de elemento para elemento. Podem ser ligados por forças designadas “ligações químicas” e formar moléculas. Qualquer sistema de vida animal ou vegetal apresenta-se como um conjunto de moléculas organizadas em estruturas, as células, as mais pequenas unidades de vida.

Os elementos Carbono, Hidrogénio, Oxigénio e Azoto são os mais abundantes no nosso corpo e nos alimentos que comemos. À semelhança das sete notas de música com que os músicos compõem todas as partituras, e das três cores elementares com que os pintores constroem as mais belas telas, estes quatro elementos principais, associados a outros menos abundantes constroem estruturas bioquímicas que alimentam, conservam e até destroem a vida. As moléculas orgânicas são a base da vida formando carboidratos, lípidos, proteínas e vitaminas, classes de nutrientes que fazem parte integrante das moléculas orgânicas de outros seres vivos, constituindo a base da nossa alimentação.

O nosso organismo é igualmente composto por moléculas orgânicas, com origem nos alimentos. Alguns deles, como as vitaminas, não podem ser sintetizados no nosso organismo mas são indispensáveis, mesmo em quantidades diminutas, outros dão cor, cheiro e sabor aos alimentos, contribuindo também para a sua estrutura e textura.

Para além do ar que respiramos, durante a vida bebemos milhares de litros de água e comemos toneladas de alimentos, que o nosso aparelho digestivo, através de secreções ricas em enzimas, decompõe em macronutrientes, micronutrientes, transformando-os e reutilizando-os, dando origem a novas moléculas

Para melhor tirar o devido partido dos alimentos torna-se necessário “conhecer” os alimentos os quais pela extraordinária complexidade da sua natureza desenvolvem uma enorme quantidade de reacções desejáveis ou indesejáveis controladas por uma diversidade de parâmetros. Todos estes aspectos constituem o objecto da Ciência dos Alimentos, que tem como base principal de sustentação a Química dos Alimentos, ocupando um vasto campo de acção, elucidando sobre a composição de matérias-primas, dos produtos finais, e sobre as mudanças que ocorrem durante a produção, processamento, armazenagem e cozinhado.

Só no século XVIII a Química conquistou a dignidade de ciência. As origens da Química dos Alimentos não são claras e a história não está registada, pois até este século está fortemente ligada à história da Química Agrícola, ainda que a sua origem remonte à antiguidade tal como a história da alimentação.

A história da alimentação, desde a pré-história pôde ser escrita graças à análise química dos “restos” fósseis. Ao longo

dos tempos o homem ao alimentar-se deixou vestígios visíveis nos locais onde viveu, para além das “marcas” nos tecidos ósseos, em forma de vestígios e de relações isotópicas que deixaram para o futuro.

Priestley, (1733-1804), no século XVIII descobriu um gás que é sinónimo de vida e que mais tarde Lavoisier denominou de Oxigénio. O Oxigénio é indispensável à vida, no entanto leva à produção de radicais livres e de peróxidos, que necessitam de controlo no ambiente e na alimentação. Henry Cavendish (1731-1810) identificou a combinação de dois gases, o Hidrogénio e Oxigénio, como sendo a molécula de água, que juntamente com os minerais fazem parte das moléculas inorgânicas.

Quando se faz reagir uma solução de Ácido Clorídrico (que é ácido) com uma quantidade de Hidróxido de Sódio (que é básico), obtemos um sal, o Cloreto de Sódio, que não é mais que o vulgar sal da cozinha, o ingrediente fundamental para a vida e que realça o sabor aos nossos alimentos, curiosamente resultando de dois elementos, um gás tóxico, como o Cloro e um metal de reactividade surpreendente, como o Sódio.

Desde o Neolítico que o homem sabe que pode utilizar o sal para conservar a carne e modificar os sabores dos alimentos. Até aos nossos dias, em todas as culturas, usam-se distintas substâncias, os ingredientes, para adicionar ou aplicar aos alimentos em algum mo-

\* SMFP é presidente da Divisão de Química de Alimentos e docente da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja.

mento da cadeia, desde a produção ao consumo, a fim de alargar a vida útil do alimento, facilitar a sua elaboração, modificar ou intensificar as características organolépticas como a cor, a textura, a aparência, e o odor e sabor, os dois sentidos químicos, com receptores estimulados por substâncias químicas.

Nas culturas Sumérias e Babilónica, juntavam-se aos produtos à base de carne, nitratos, boratos e sal. Catón, 200 a.C., determinou normas para a cura e salga de presuntos.

Os estudos desta ciência tiveram como base as publicações de Gay-Lussac (1778-1850), Berzelius (1779-1848), Thomson (1773-1852), Liebig (1803-1873), Chevreul (1786-1889), que tinham pouca relação com a alimentação, mas cujas descobertas foram importantes para o conhecimento da química que nos leva ao conhecimento dos alimentos.

Nicolas Appert (1750-1841), pasteleiro, em 1810, divulga no seu livro “L’ Art de Conserver Pendant Plusieurs Années Toutes les Substances Animales et Végétales” o seu segredo de 30 anos de experiência, de esterilização em banho-maria, dos frascos de legumes, frutos e carnes, selados. O abastecimento dos exércitos de Napoleão e o incentivo à indústria nacional levou a um relatório lisonjeador das experiências de Appert. Contudo, foi o seu sobrinho Chevallier-Appert que aperfeiçoa a autoclave e permite o seu desenvolvimento a nível industrial do processo que veio a designar-se como “apertização”.

Hanneberg e Stohmann, em 1860 na Alemanha, em Weende, instalaram a primeira estação pública de experimentação agrícola, apoiando os seus estudos nos trabalhos dos primeiros químicos. As amostras foram divididas nos seus conteúdos de humidade, cinza, gordura bruta e azoto, chegando mais tarde ao resíduo chamado fibra. Em 1862 é fundada a escola de Agricultura, que formou químicos agrícolas e químicos de alimentos, e é também neste ano, que foi fundado o Departamento de Agricul-

tura dos Estados Unidos, pelo presidente Abraham Lincoln, tendo como primeiro secretário Norman Jay Coleman Wiley em 1863, no Departamento de Agricultura dos USA, que desenvolveu uma campanha contra alimentos adulterados e fraudulentos, originando em 1906, o primeiro documento sobre o assunto. Em 1883, na fábrica de Cervejas Carlberg, Johan Kjeldhal, apresenta o seu famoso método para determinação do azoto orgânico com o objectivo de controlar a qualidade dos produtos obtidos naquela fábrica

É já no século XX que se começam a identificar e caracterizar substâncias dietéticas, como aminoácidos, ácidos gordos, vitaminas e descobre-se a importância dos minerais na alimentação.

A introdução na cadeia alimentar de adubos, pesticidas, antibióticos, hormonas sintéticas e aditivos, para ajudar a rentabilizar e controlar a produção, industrialização e comercialização só nos meados deste século tem expressão. Fennema no seu livro “Introduccion a la Química de los Alimentos” questiona o que falta aprender sobre a inocuidade dos componentes químicos dos alimentos, para seleccionar as substâncias atendendo a sua perigosidade crónica ou aguda. A “quimiofobia”, o medo de produtos químicos condiciona a opinião pública, pelo que os químicos de alimentos devem ensaiar, experimentar e estabelecer normas de segurança que permitam a segurança possível, já que a segurança absoluta não é possível alcançar.

Muitas reacções químicas e bioquímicas determinam a degradação de qualidade dos alimentos, como, a oxidação lípidica, a hidrólise proteica e dos polisacáridos, o escurecimento enzimático e não enzimático, onde estão implicados distintos reagentes e substratos dependentes do alimento específico. A degradação de um alimento consiste numa série de fenómenos primários e as suas consequências manifestam-se em modificações macroscópicas, como

as modificações da textura, sabor, cor e até valor nutritivo.

A cozinha e o laboratório identificam-se em muitos factores. A cozinha combina os tratamentos térmicos, a esterilização e a refrigeração em muitas operações culinárias que levam ao rearranjo molecular e a modificações de estrutura molecular. Bourre no seu livro “Comida inteligente” evidencia que a cozinha é um aperfeiçoamento da alimentação, e a gastronomia um aperfeiçoamento da cozinha.

Os cozinheiros com grande capacidade inovadora e conhecedores das alterações dos alimentos no processamento culinário, ainda que muitas vezes de um modo empírico baseado na experiência adquirida, deram à comida tratados gastronómicos que químicos e físicos nos seus trabalhos discutiram no século XX, tornando uma arte, numa Ciência dos Alimentos e da nutrição, que no século XXI denominam de gastronomia molecular.

Esta discussão pretende levar a um maior tempo de conservação do alimento, com qualidade no seu mais amplo sentido, quando submetido a tratamentos térmicos, congelação, concentração, desidratação, irradiação e adição de aditivos químicos.

A investigação em Química de Alimentos pretende estabelecer critérios objectivos quanto ao valor nutritivo, quantitativos tóxicos e valor sensorial, condições necessárias para obter alimentos de qualidade e em quantidade suficiente.

As actividades que desenvolvem os químicos de alimentos influem o bem estar e saúde da população, ao controlarem a utilização de aditivos, das embalagens e a eliminação de defeitos de fabrico. Ao contribuírem para o desenvolvimento de normas alimentares, assumem a responsabilidade de dirigir e executar tais actividades, uma missão que visa primariamente o benefício da sociedade em geral.

# A Química do amor

PAULO RIBEIRO-CLARO\*

O amor é um fenómeno neurobiológico complexo, baseado em actividades cerebrais de confiança, crença, prazer e recompensa, actividades essas que envolvem um número elevado de mensageiros/actores químicos (T. Esch, G.B. Stephano, *The neurobiology of love*, Neuroendocrinology Letters No.3 26 (2005); H.E. Fisher, *Why We Love: The Nature and Chemistry of Romantic Love*, Henry Holt and Company, New York, 2004).

O amor é frequentemente celebrado como um fenómeno místico, muitas vezes espiritual, por vezes apenas físico, mas sempre como uma força capaz de determinar o nosso comportamento. Sem querer discutir a magia do amor, hoje vamos apenas abordar o amor do ponto de vista da química que lhe está associada: os compostos químicos que actuam sobre o nosso corpo – sobre o nosso cérebro, em particular – e nos transmitem todas as sensações e comportamentos que associamos ao amor.

## As 3 fases do amor romântico

Foi a antropóloga Helen Fisher, famosa pelos seus estudos sobre a bioquímica do amor – e autora de vários livros, entre os quais o recente "Porque Amamos: a Natureza e a Química do Amor Romântico" (H.E. Fisher, *Why We Love: The Nature and Chemistry of Romantic Love*,

No passado mês de Fevereiro, a rádio TSF emitiu um programa "Eureka" especial dedicado ao Dia dos namorados. O tema do programa foi "A Ciência do Amor e o Amor na Ciência". O presente texto reproduz os apontamentos reunidos para a gravação da componente "a química do amor".

What an interesting phenomenon love is!

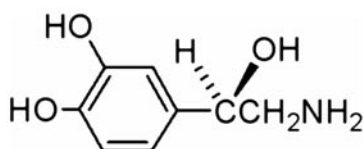
(T. Esch, G.B. Stephano – *The neurobiology of love*, 2005)

Henry Holt and Company, New York, 2004) –, que propôs a existência de 3 fases no amor, cada uma delas com as suas características emocionais e os seus compostos químicos próprios (H.E. Fisher, *Lust, attraction, and attachment in mammalian reproduction*, Human Nature – An Interdisciplinary Biosocial Perspective 9 (1998) 23-52 ; H.E. Fisher, A. Aron, D. Mashek, *et al. Defining the brain systems of lust, romantic attraction, and attachment*, Archives of Sexual Behaviour 31 (2002) 413-419:

A **primeira fase** é chamada 'fase do desejo' e é desencadeada pelas nossas hormonas sexuais, a testosterona nos homens e o estrogénio nas mulheres. É a circulação destas hormonas no nosso

sangue – que se inicia na fase da adolescência – que torna o nosso cérebro interessado em parceiros sexuais, digamos assim. Ou, nas palavras de Helen Fisher "é o que nos leva a sair à procura de qualquer coisa".

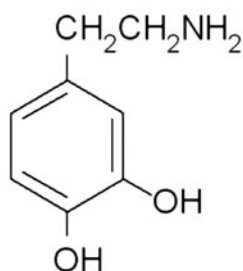
A **segunda fase** é a 'fase da atracção', enamoramento ou paixão: é quando nos apaixonamos, ou seja, é a altura em que perdemos o apetite, não dormimos, não conseguimos concentrar-nos em nada que não seja o objecto da nossa paixão. É uma fase em que podem acontecer coisas surpreendentes, que por vezes dão origem a situações divertidas (para os outros) e embaraçosas (para o próprio): as mãos suam, a respiração falha, é difí-



## Norepinefrina

A norepinefrina é um estimulante natural do cérebro, que pode estar associada à exaltação, euforia, falta de sono e de apetite (H.E. Fisher, *Why We Love: The Nature and Chemistry of Romantic Love*, Henry Holt and Company, New York, 2004).

\* O autor é o coordenador nacional das Olimpíadas de Química da SPQ, divulgador de inúmeras actividades da SPQ para apoio aos professores do ensino básico e secundário e é mentor do programa Atracção Química, tendo participado na elaboração dos actuais programas de química do ensino secundário. É docente do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e investigador do CICECO.

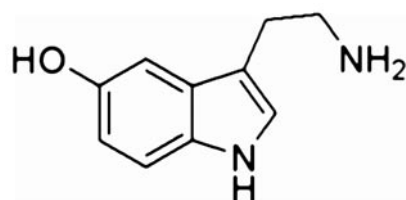


#### Dopamina (3,4-dihidroxi-feniletilamina)

A presença de elevados níveis de dopamina no cérebro parece ser uma característica dos recém-apaixonados (A. Bartels, S. Zeki, The neural basis of romantic love, *Neuroreport* 11 (2000) 3829-3834; A. Aron, H.E. Fisher H, D.J. Mashek, et al., Reward, motivation, and emotion systems associated with early-stage intense romantic love, *Journal of Neurophysiology* 94 (2005) 327-337). O papel da dopamina é muito importante no mecanismo de desejo e recompensa e os seus efeitos no cérebro são análogos aos da cocaína. É um verdadeiro licor do amor.

apreciada para os namorados, ou para ser tantas vezes a compensação para um amor não correspondido? Aparentemente, a feniletilamina é degradada rapidamente no sangue, pelo que não haverá possibilidade de atingir uma concentração elevada no cérebro por ingestão...

A feniletilamina controla a passagem da fase do desejo para a fase do amor e é um composto químico com um efeito poderoso sobre nós... tão poderoso, que pode tornar-se viciante. Os dependentes da feniletilamina – e dos seus auxiliares – tendem a saltar de romance em romance, abandonando cada parceiro logo que o *cocktail* químico inicial se desvanece. Quando permanecem casados, os viciados do amor são frequentemente infiéis, na busca de mais uma dose de excitação extra. Mas este tipo de viciados tem um problema: o nosso corpo desenvolve naturalmente a tolerância aos efeitos da feniletilamina e cada vez é necessário maior quantidade para provocar o mesmo efeito.



#### Serotonina

Os baixos níveis de serotonina, por seu lado, parecem estar associados à fixação no ser amado. A Prof. Donatella Marazziti (Univ. Pisa) no decorrer dos seus estudos com doentes que sofriam a perturbação obsessiva compulsiva, descobriu que os baixos níveis de serotonina de quem se apaixonou se aproximam dos níveis característicos desta doença mental (D. Marazziti, H.S. Akiskal, A. Rossi, et al., Alteration of the platelet serotonin transporter in romantic love, *Psychological Medicine* 29 (1999) 741-745): aparentemente, o amor deixa-nos loucos – de verdade!

cil pensar com clareza, há ‘borboletas no estômago’... enfim... e isto tem a ver com outro conjunto de compostos químicos que afectam o nosso cérebro: a norepinefrina que nos excita (e acelera o bater do coração), a serotonina que nos descontrola, e a dopamina, que nos faz sentir felizes.

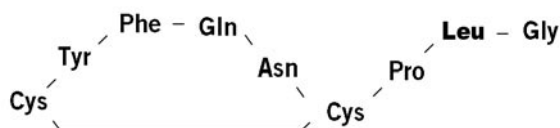
Curioso é verificar que todos estes compostos químicos – designados por neurotransmissores, já que participam nas transmissões do sistema nervoso e no cérebro – são controlados por um outro, chamado feniletilamina que está presente no chocolate. Estará aqui a razão para o chocolate ser uma prenda tão

A **terceira fase** é a ‘fase de ligação’ – passamos à fase do amor sóbrio, que ultrapassa a fase da atracção/paixão e fornece os laços para que os parceiros permaneçam juntos. Há duas hormonas importantes nesta fase: a oxitocina e a vasopressina.

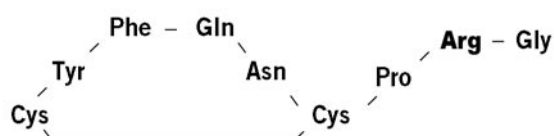
A oxitocina é também chamada a hormona do “carinho” ou do “abraço”.

A oxitocina é uma pequena proteína, com apenas nove aminoácidos, produzida numa zona cerebral que se chama hipotálamo. Esta proteína actua tanto em certas partes do corpo (como por exemplo na indução do trabalho de parto) quanto em regiões cerebrais cuja função está associada com emoções e comportamentos sociais. Em animais, a oxitocina contribui para as uniões sociais (incluindo uniões macho-fêmea e uniões mãe-filho) e pensa-se que também actua diminuindo as resistências que os animais têm à proximidade de outrem.

E tem o mesmo efeito na espécie humana. Num estudo efectuado em 2003,



Oxitocina



Vasopressina



verificou-se que a inalação de oxitocina provoca um aumento da confiança nos outros (M. Kosfeld, M. Heinrichs, P.J. Zak, et al., *Oxytocin increases trust in humans*, Nature 435 (2005) 673-676).

Esta hormona é libertada por ambos os sexos durante o orgasmo. O que parece indicar que quanto mais sexo um casal praticar, maior é a ligação química entre eles...

H. Fisher sugere mesmo que a melhor forma de uma mulher se re-apaixonar pelo seu companheiro – na fase em que a relação já esfriou – é ter sexo (e, sobretudo, orgasmos) com ele (H. Fisher (Excerto de entrevista) *Love@National Geographic Magazine*, Fevereiro 2006; National Geographic Portugal, Fevereiro 2006, pag. 32).

A vasopressina é actualmente conhecida como a hormona da fidelidade. É também uma pequena proteína de nove aminoácidos (8 dos quais comuns à oxitocina) e o seu papel no corpo humano é vasto – o nome vasopressina, por exemplo, está claramente relacionado com a sua acção sobre a pressão sanguínea – e algumas experiências recentes com um tipo de roedor dos campos revelou a sua relação com o comportamento monogâmico dos machos.

Os estudos compararam o comportamento de duas espécies próximas de roedores do género *microtus*: a espécie *microtus ochrogaster*, de comportamento monogâmico e a espécie *microtus montanus*, de comportamento poligâmico promíscuo – isto é, sem qualquer fixação de parceiros (M.M. Lim, Z.X. Wang, D.E. Olazabal, X.H. Ren, E.F. Terwilliger, L.J. Young, *Enhanced partner preference in a promiscuous species by manipulating the expression of a single gene*, Nature 429 (2004) 754-757).

Os estudos de comportamento da espécie monogâmica mostraram que antes do acasalamento, a relação dos machos com os outros machos e fêmeas era uniforme. Contudo, em cerca de um dia de acasalamento, o macho fica 'preso' à fêmea pelo resto da vida e não se apro-

xima de outras fêmeas nem admite a aproximação de outros machos. Aparentemente, é a produção de vasopressina após o acto sexual que determina este comportamento amoroso do macho, que apresenta um elevado número de receptores de vasopressina no cérebro.

Contrariamente à espécie monogâmica, a espécie promíscua apresenta um número muito reduzido de receptores de vasopressina. Quando o roedor promíscuo é manipulado geneticamente para desenvolver receptores de vasopressina torna-se monogâmico. Por outro lado, quando a espécie monogâmica é injec-

---

*O Complexo de  
Histocompatibilidade  
Principal (MHC na sigla  
inglesa) é uma região  
de genes altamente  
polimórficos cujos produtos  
se expressam nas superfícies  
de uma variedade de  
células. As proteínas  
codificadas pelo MHC são  
os principais determinantes  
na rejeição de enxertos.*

---

tada com um fármaco que inibe o efeito da vasopressina, os casais perdem a sua devoção mútua e o macho deixa de defender a fêmea da aproximação de outros machos (H. Fisher (Excerto de entrevista) *Love@National Geographic Magazine*, Fevereiro 2006; National Geographic Portugal, Fevereiro 2006, pag. 32).

Segundo Larry Young, da Universidade Emory, “todos os animais sentem prazer no sexo, mas a vasopressina permite associar esse prazer a características específicas de um parceiro – como o odor, no caso dos ratos”(o mesmo ocorre em fêmeas, só que por meio de outra molécula, a oxitocina).

## A escolha do parceiro

A escolha de um parceiro é um processo que visa garantir a continuidade da espécie. Mesmo que nós não pensemos muito nisso, a verdade é que se as escolhas fossem sempre mal feitas, a espécie não teria sobrevivido. Por exemplo, as fêmeas tendem a procurar um macho que garanta o sustento dos filhos, enquanto os machos devem procurar fêmeas com boa capacidade de reprodução...

Mas há outros factores envolvidos e um factor relevante parece ser o perfil genético: o parceiro escolhido deve ter os melhores genes possíveis, já que esses genes vão ser passados aos filhos. Nesta matéria assume um papel importante o chamado Complexo de Histocompatibilidade Principal, relacionado com as defesas imunitárias dos indivíduos.

Aparentemente, todos nós procuramos naturalmente alguém com um sistema imunitário diferente do nosso, para conseguir que os filhos tenham o benefício de ambos os sistemas. No fundo, quando nos sentimos atraídos por alguém, pode ser apenas porque gostamos dos genes dessa pessoa. Mas como é que nós avaliamos os genes dos possíveis parceiros?

Este é um assunto ainda em discussão, mas no qual a química volta a assumir o papel principal!

É amplamente conhecido que vários animais, desde os insectos a muitos mamíferos, comunicam entre si através de substâncias químicas designadas por feromonas.

O nome feromonas deriva do grego *fero*, transportar e de *hormona*, associado a excitar. Numa tradução livre, as feromonas são “transportadores de excitação”.

A primeira feromona a ser isolada, em 1961, recebeu o nome de bombicol, por ser a substância usada pelas fêmeas do bicho da seda – cujo nome científico é *bombix mori* – para atrair os machos.

Até recentemente assumia-se que na espécie humana o processo de selecção de parceiros era baseado essen-

cialmente em estímulos visuais. No entanto, hoje já é mais ou menos consensual na comunidade científica que a espécie humana também tem a capacidade de distinguir o genes do parceiros através do cheiro e que a visão pode ter um papel mais secundário (A. Comfort, *Likelihood of human pheromones*, Nature 230 (1971) 432; A. Weller, *Human pheromones – Communication through body odour*, Nature 392 (1998) 126-127; K. Stern, M.K. McClintock, *Regulation of ovulation by human pheromones*, Nature 392 (1998) 177-179 ; A. Motluk, New Scientist, 7 (2000).

Pelo menos esta é a conclusão do teste das camisolas suadas, realizado em 1995 (C. Wedekind, T. Seebeck, F. Bettens, *et al.* MHC-Dependent mate preferences in humans, Proceedings of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences 260 (1995) 245-249). Nesta experiência, um grupo de mulheres foi convidada a cheirar camisolas usadas por diferentes homens durante dois dias, manifestando depois a sua preferência. A preferência foi sempre pelos homens com perfis MCH bastante distintos dos próprios, ou seja, pelos parceiros mais adequados geneticamente.

Um resultado algo perturbador neste estudo foi o facto de as mulheres que tomavam a pílula no momento do estudo terem demonstrado preferência por odores correspondentes a perfis genéticos idênticos aos seus. É sabido que as fêmeas de rato, após engravidarem, voltam a preferir a companhia de indivíduos geneticamente próximos (irmãos, pais, primos... o que faz sentido em termos de protecção dos genes da família). Embora o paralelismo deva ser feito com reservas, é possível que a pílula – ao simular na mulher alguns efeitos da gravidez – induza a mulher a preferir a companhia de indivíduos geneticamente próximos. Ou seja, dada a importância do contacto social na escolha de parceiros, a pílula pode induzir a mulher a escolher parceiros “errados”...

A questão que ainda se põe actualmente é se na espécie humana existe o órgão

específico para detectar feromonas – o chamado órgão vomeronasal, presente no nariz de vários mamíferos. Se assim for, então a espécie humana possui de facto seis sentidos para se aperceber do mundo que nos rodeia, sendo o sexto sentido a capacidade de detectar feromonas (R. Taylor, *The sixth sense – Your schnozzle may be receiving lewd messages from the opposite sex*, New Scientist, 36 (1997)).

Hoje já é possível encontrar – particularmente através da internet – inúmeras marcas de perfume que se anunciam “com feromonas” que garantem a sedução de todos os homens – ou todas as mulheres – que quiser... ou com taxas de eficácia de 70% (o que pode ser ainda melhor, porque mantém alguma dúvida no processo...). No estado actual do conhecimento, é muito provável que estes “perfumes com feromonas tiro-e-queda” sejam apenas mais uma forma de apanhar dinheiro aos crédulos. Mas também é verdade que a comunidade científica começa a perceber melhor o funcionamento destes mecanismos químicos... e a aceitar a sua existência. Num artigo publicado em 2005 no Journal Europeu de Obstetrícia e Biologia Reprodutiva, considera comprovado que os cheiros podem afectar o comportamento humano e admite a existência de feromonas humanas (K. Grammer, B. Finka, N. Neave, *Human pheromones and sexual attraction*, European Journal of Obstetric & Gynecology Reproduction Biology, 118 (2005) 135-142). Certamente nos próximos anos teremos novidades científicas sobre a “química que anda no ar”.

Embora a investigação em feromonas possa vir a definir o futuro do acasalamento humano, a verdade é que a espécie tem sobrevivido bem sem saber nada da química de feromonas. Os nossos processos de escolha de parceiros, de namoro e de acasalamento, sejam eles quais forem, são inegavelmente eficazes – como comprova uma população de mais de 6 mil milhões de pessoas...

## Mikhail S. Tswett:

Um legado para a cromatografia moderna

J. M. F. NOGUEIRA\*

Com origem no grego “*chroma* + *graphein*”, a cromatografia ou escrita da cor, é um método contemporâneo que ganhou relevo por volta de 1903, com o botânico Mikhail Semenovitch Tswett, nascido em Asti (Itália) a 14 de Maio de 1872, sendo a família originária da Rússia. Após ter estudado na Universidade de Genebra (Suíça), mudou-se para S. Petersburgo (Rússia) em 1896 onde começou a trabalhar como assistente no laboratório de botânica da Academia de Ciências dos Imperadores Russos. Foi mais tarde considerado o pai da cromatografia moderna, através dos vários trabalhos experimentais que efectuou, particularmente na separação de extractos de plantas por adsorção diferencial em colunas, tendo verificado a nítida separação de diversos pigmentos corados. Desde então, enormes avanços têm sido concretizados com elevado mérito por diversos cientistas pioneiros no desenvolvimento e aperfeiçoamento desta importante técnica de separação [1].

Com base na análise das quatro primeiras publicações científicas e de um livro editado por M. Tswett [2,3] a descoberta da cromatografia pode ser estabelecida desde a ideia original até um método experimental avançado. Tswett mencionou inicialmente que era possível descobrir os rudimentos do seu método de separação, através dos resultados da investigação ocorrida entre 1899 e 1901, durante a preparação da sua tese de mestrado efectuada no laboratório de botânica da Academia de Ciências dos

Tendo-se comemorado recentemente o centenário da descoberta da cromatografia por Mikhail S. Tswett, parece pertinente que a centésima edição do boletim da Sociedade Portuguesa de Química faça menção ao nascimento desta importante técnica de separação. Neste contexto, a presente contribuição transcreve as mais importantes observações associadas à descoberta e ao desenvolvimento dos primórdios da cromatografia, inicialmente publicadas por este notável cientista russo.



Figura 1 Mikhail S. Tswett (adaptado de 2).

Imperadores Russos em S. Petersburgo. Escreveu então: “*O presente trabalho começou com algumas experiências que fiz à alguns anos atrás sobre a insolubilidade da clorofila em éter de petróleo ou queroseno*”.

Na sua extensiva tese apresentada na Universidade de Kazan (Rússia) em Setembro de 1901 e intitulada “*The physico-chemical structure of the chlorophyll particle: Experimental and critical study*” [4], os resultados mais significativos tendo em conta os rudimentos da

metodologia cromatográfica, foram os seguintes:

- a natureza física da adsorção das clorofilas;
- a facilidade de conversão dos pigmentos desde a solução até aos adsorventes e vice-versa, por vezes pela adição de uma pequena quantidade de outros solventes;
- a possibilidade do uso de várias substâncias adsorventes na forma de pó;
- a excelente possibilidade de detecção corada para seguir a conversão dos pigmentos desde a solução aos adsorventes e vice-versa;
- a observação de zonas coradas com pigmentos em papel de filtro, semelhantes às folhas das plantas;
- a intenção da pesquisa de um novo método físico de separação.

Cada um destes factos e observações foram bem descritos separadamente, sendo reflectidos em conjunto e orientados na pesquisa de um novo método físico de separação levando à descoberta da cromatografia. Os resultados das investigações inicialmente efectuadas em S. Petersburgo e após mais de um

\* O autor é Presidente do Grupo de Cromatografia da SPQ e Professor Auxiliar do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

ano de trabalho experimental na Universidade de Varsóvia (Polónia), depois de ter aceite o convite para professor de botânica em 1901, foram apresentados por Tswett numa conferência realizada na secção de biologia da Sociedade de Ciências Naturais de Varsóvia a 21 de Março de 1903, intitulada *“On a new category of adsorption phenomena and its application in biochemical analysis”* [5]. O breve sumário do protocolo relativo a este evento, informou que cerca de quarenta distintos cientistas estiveram presentes no auditório, tendo algumas questões sido levantadas e até ocorrido uma discussão acesa entre M. Tswett e o D.I. Ivanovskii, conceituado virologista de então.

Após uma revisão dos resultados prévios, Tswett apresentou na conferência novas observações sobre a adsorção dos pigmentos da clorofila em diversas soluções, tendo testado 109 adsorventes quer inorgânicos quer orgânicos, incluindo elementos, óxidos, hidróxidos, fosfatos, sais de ácidos orgânicos, carvão, alcalóides, celulose, substâncias de indefinida composição, etc. Propôs ainda para as experiências, dispositivos muito simples construídos através de tubos de ensaio convencionais em vidro, podendo facilmente constatar-se que usou desde o início colunas como meios de separação. M. Tswett descobriu ainda que todas as substâncias testadas eram capazes de adsorver alguns ou quase todos os pigmentos de clorofila, tendo muitas das experiências sido levadas a cabo por meio do uso de inulina como adsorvente, contendo partículas com cerca de 2 µm em diâmetro. Quando a solução de clorofila era agitada com pó de inulina num tubo de ensaio, parte dos pigmentos eram imediatamente adsorvidos, ficando o pó com tonalidade verde precipitado no fundo, enquanto a solução líquida ficava amarela. Diversos solventes, tendo o álcool apresentado melhores resultados, foram testados para seguidamente retro-extrair os pigmentos adsorvidos no pó. Posteriormente, em vez de um simples tubo de ensaio, Tswett começou por usar diferentes modificações que permitiram

suportar a camada adsorvente de uma forma mais adequada para filtração da solução através da mesma. Comentou então: *“É muito instrutivo observar o fenómeno de adsorção durante a filtração através do pó. No fundo do funil, flui em primeiro lugar um líquido incolor, de seguida um líquido amarelo (caroteno), enquanto um anel verde brilhante se forma na parte superior da camada de inulina; na parte de baixo da camada de inulina surge de imediato um contorno amarelo. Na lavagem subsequente da camada de inulina com queroseno puro, ambos os anéis verde e amarelo, são consideravelmente alargados e movidos abaixo da camada até ao limite definido...”*. *“Se a camada de pó através da qual a filtração toma lugar não for suficientemente grande para reter toda a matéria colorida, então a banda amarela neste movimento descendente consegue alcançar um bocado de papel junto do fundo do funil, mostrando que a solução amarela de queroseno começa a sair”*.

M. Tswett examinou alguns outros solventes para além do queroseno, nomeadamente, benzeno, disulfeto de carbono, etc. e ainda outros pigmentos, incluindo alcamina, sudão III, cianina e lecitina de gemas frescas do ovo. Da maioria das experiências realizadas, Tswett concluiu que em muitos casos a adsorção é o processo físico nas condições descritas. Não explicou, no entanto, o mecanismo real do processo de adsorção, uma vez ter tido a consciência de não conseguir, no imediato, apresentar a correspondente teoria que descrevia o fenómeno. Nesse sentido, acrescentou: *“A possibilidade de desenvolver um novo método de separação física de várias substâncias em soluções orgânicas é clarificado através dos resultados descritos. É baseado na propriedade da dissolução de substâncias para formar compostos com adsorção física em vários sólidos minerais e orgânicos. A quantidade de substância dissolvida que combina compostos adsorptivos com uma quantidade definida de adsorvente, depende do grau de subdivisão do último, da sua natureza, bem como da natureza das*

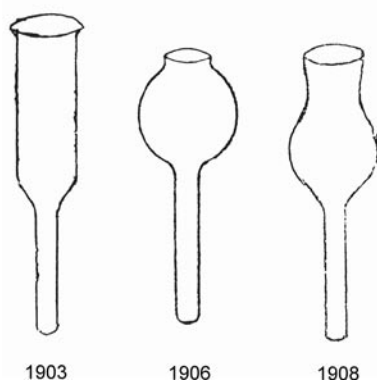
*substâncias dissolvidas e do solvente envolvido. Estas diferenças podem ser usadas para a separação de substâncias através de um método de passos discretos de adsorção por precipitação”*.

Durante a conferência, Tswett exemplificou o uso mais tradicional do método por passos discretos na separação e análise de uma mistura de clorofilas combinando adsorção e retro-extracção sem recurso ao inovador método proposto. Como conclusão, comentou: *“Indiscutivelmente mais investigações relativas ao mecanismo de adsorção irão permitir melhorar a aplicação analítica e a determinação empírica das propriedades de adsorção das diferentes substâncias presentes em corpos vivos e solúveis em diversos líquidos orgânicos e que permitam ser propostos como métodos analíticos de adsorção definidos para vários problemas práticos”*.

É importante realçar que esta conferência foi apresentada em 1903 e publicada em russo somente em 1905 por razões ainda hoje pouco esclarecidas. Neste sentido, os resultados destas experiências não puderam ser imediatamente conhecidos pela comunidade científica de então. No entanto e apesar destes factos, a data da apresentação desta conferência, 21 de Março de 1903, marca definitivamente o nascimento da cromatografia. Os resultados mais importantes apresentados foram os seguintes:

- a primeira realização de uma nova versão de cromatografia – a cromatografia de eluição;
- o número de adsorventes orgânicos e inorgânicos investigados: 109;
- o uso de vários solventes, incluindo misturas binárias;
- a investigação do fenómeno de adsorção em diversos meios;
- o primeiro protótipo simples de um dispositivo cromatográfico;
- a detecção espectroscópica das substâncias separadas.

Esta publicação, apesar de não referir o termo “cromatografia”, não impede no entanto, de se poder considerar como sendo a primeira apresentação efectiva da cromatografia por análise de eluição.



**Figura 2** Ilustração original da evolução das colunas inicialmente usadas por M.S. Tswett (adaptado de 2).

Os dois artigos seguintes de M. Tswett, foram publicados no jornal da Sociedade Alemã de Botânica em meados de 1906 e intervalados por apenas um mês. No primeiro artigo [6] Tswett mostrou que os melhores adsorventes eram o carbonato de cálcio, a alumina e a inulina ou pó de açúcar e através da escolha de diferentes solventes ou misturas de solventes que era possível regular a separação de diferentes pigmentos.

A mais importante conclusão de Tswett pode ser melhor retirada directamente do texto deste artigo: “*Existe em definitivo uma sequência adsorptiva, no qual cada substância se pode deslocar. A seguinte aplicação é precisamente baseada nesta lei: quando uma solução de clorofila dissolvida em éter de petróleo é filtrada através de uma coluna contendo um adsorvente (para este propósito uso habitualmente carbonato de cálcio, homogeneamente empacotado em tubos de vidro estreitos), os pigmentos serão distribuídos descendentemente desde o topo de acordo com a posição na sequência de adsorção, formando zonas coloridas distintas, enquanto os pigmentos com propriedades de adsorção mais pronunciadas se deslocam descendentemente, somente depois das substâncias que são menos firmemente retidas. Subsequentemente, a lavagem com solvente puro origina uma uniforme e mais completa separação das substâncias*”.

M. Tswett vivamente e metaforicamente descreveu a sua descoberta: “*Como raios luminosos num espectro, os vários componentes de uma mistura de pigmentos são separados de acordo com a referida lei numa coluna de carbonato de cálcio, permitindo a respectiva determinação qualitativa e quantitativa. Designo por cromatograma, a preparação obtida como resultado deste processo e a correspondente metodologia por*

*método cromatográfico*”. Seguidamente escreveu ainda: “*Naturalmente, o fenómeno de adsorção aqui descrito não é restrito aos pigmentos de clorofila e deve ser assumido que todos os tipos de compostos coloridos e incolores estão sujeitos às mesmas leis*”. Os resultados mais importantes apresentados por Tswett neste artigo foram:

- o uso dos termos “cromatografia” e “cromatograma”;
- ordenação da disposição de substâncias numa série adsorptiva (a regularidade de retenção);
- a confirmação da elevada eficiência na versão de cromatografia por eluição;
- a avaliação das possibilidades de separação com a combinação do deslocamento e versões de eluição;
- a disposição dos diversos solventes numa série eluotrópica;
- a possibilidade da análise ser qualitativa e quantitativa;
- a aplicabilidade do método cromatográfico para separação de substâncias incolores.

No artigo seguinte [7], M. Tswett começou por descrever com maior detalhe a regularidade de sequência adsorptiva de acordo com a qual os compostos se podem deslocar uns relativamente aos outros. Durante a filtração da mistura de pigmentos de plantas através da coluna adsorvente, os compostos são ordenados de acordo com a respectiva posição na série adsorptiva, na direcção do fluxo da solução. O fluxo subsequente de solvente puro leva à separação ainda mais nítida da mistura, constituída maioritariamente por clorofilas e xantófilas.

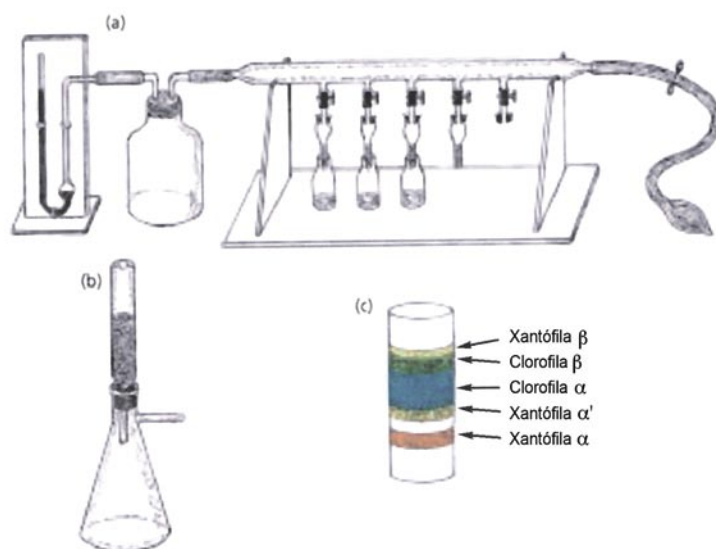
Em alguns casos o desenvolvimento pode ser efectuado por mudança do solvente ou por adição de outros solventes ou seja, o processo da técnica de eluição por gradiente, mas através de passos discretos. Tswett acreditou que duas substâncias poderiam ter a mesma posição adsorptiva num único solvente, mas considerou: “*...é duvidoso*



**Figura 3** M.S. Tswett junto da sua unidade cromatográfica em 1910 (adaptado de 3).

e impossível ter o mesmo potencial adsorptivo para duas substâncias em dois solventes diferentes...". Desta forma, por combinação correcta de adsorventes e solventes seria possível separar praticamente qualquer mistura. Neste manuscrito, M. Tswett descreve pela primeira vez o equipamento cromatográfico e a técnica usada para preparação das colunas. A unidade cromatográfica ou cromatógrafo incluía cinco posições para acomodar cinco colunas (2-3 mm de diâmetro e 20-30 mm em comprimento) que podiam trabalhar a pressões compreendidas entre 250-300 mbar. Tswett verificou a importância de usar adsorventes com pequenas partículas e descreve a técnica para preparação de colunas eficientes. Recomendou igualmente molhar a camada do adsorvente com o solvente antes de introduzir a amostra para evitar eventuais dispersões. Em muitos casos, a camada empacotada era empurrada para fora da coluna e cortada em secções com auxílio de uma faca, para investigações subsequentes relativas à separação de cada corte individual. Tswett descreve ainda a aplicação da cromatografia para separação à escala preparativa, usando neste caso, colunas com 10-20 mm de diâmetro e 40-50 mm em comprimento. Os resultados mais importantes deste artigo foram os seguintes:

- o uso de uma unidade cromatográfica de coluna múltipla com cinco posições para ensaios experimentais;
- colunas como versão de unidades cromatográficas (2-3 mm de diâmetro e 20-30 mm em comprimento);
- o uso de uma unidade à escala preparativa: 10-12 mm de diâmetro (até 30 mm), 40-50 mm em comprimento;
- a realização do processo cromatográfico sob condições de pressão e vácuo;
- um método para a preparação efectiva de colunas cromatográficas;
- a combinação das versões cromatográficas por análise de eluição e frontal;



**Figura 4** Unidade cromatográfica contendo cinco colunas (a) e unidade preparativa (b) utilizadas por M.S. Tswett durante o trabalho experimental; cromatograma relativo à separação de pigmentos de plantas, usando carbonato de cálcio como fase estacionária e disulfeto de carbono como eluente (c) (adaptado de 3).

- a capacidade de separar praticamente qualquer mistura por combinação de vários adsorventes e solventes.

No seu livro publicado em 1910 [8], intitulado "*Chlorophylls in the plant and animal world*" e que serviu para a obtenção do grau de doutor em ciência, Tswett descreve em aproximadamente um terço do espaço, processos que envolvem fenómenos de adsorção e cromatográficos. É interessante realçar o conteúdo do quinto capítulo:

- O método cromatográfico
- Os instrumentos cromatográficos
- Escolha de adsorventes
- Escolha de solventes

mostrando uma abordagem muito semelhante a muitos livros da actualidade.

M. Tswett descreve pormenorizadamente o problema da adsorção em solução, onde tece considerações sobre publicações e equações de Lowitz, Henry, Gibbs, Freundlich, etc. A sua revisão apresenta um sumário muito detalhado do fenómeno, teoria e processos de adsorção a partir de soluções orgânicas incluindo a termodinâmica associada.

Tswett usava sempre a combinação da técnica frontal, deslocamento (como primeiro passo) e eluição (como segundo passo), tendo em muitos casos mudado de solvente ou usado misturas de solventes adequados. É interessante prestar atenção a alguns dos comentários de Tswett sobre o mecanismo relativo ao movimento da substância na camada adsorvente. Teceu igualmente considerações sobre as camadas relativas ao processo de migração da substância de acordo com a razão de equilíbrio das concentrações (isotérmica de adsorção) e mostrou que as bandas migravam independentemente e com velocidades dependentes das constantes de adsorção: "*Uma vez as diferentes substâncias apresentarem diferentes constantes, irão consequentemente, mover-se com diferentes velocidades de deslocamento ao longo do fluxo e assim, serão separadas como zonas de adsorção independentes*". Nesta parte do seu trabalho, Tswett está próximo de abordar a teoria dos pratos teóricos desenvolvida décadas mais tarde.

Considerando a teoria do fenómeno em coluna, Tswett prestou ainda especial atenção à necessidade de estudar a cinética molecular de adsorção descrita



e considerar o calor de adsorção bem como a tensão superficial com mais detalhe. Expressou ainda a sua opinião sobre a universalidade da cromatografia: *“Desde que a disposição das substâncias na linha adsorptiva dependesse da natureza dos solventes, o comportamento de duas substâncias em alguns solventes irá ser exactamente igual devido à afinidade adsorptiva ser extremamente baixa”*.

Uma nova abordagem relativa aos problemas da cromatografia em coluna pode ser claramente verificada, tendo considerado que o tamanho e a forma geométrica das partículas de adsorvente eram de extrema importância. Considerou igualmente que o aumento da altura de uma camada levava ao decréscimo da velocidade de filtração (a pressão constante) e o uso de colunas com 30 mm de diâmetro levava, em regra, à deformação quer da velocidade da frente do solvente, quer do formato das bandas.

É de realçar que Tswett tomou em consideração o fenómeno de “análise capilar” proposto por Goppelsröder, tendo sido levado a cabo por cromatografia de análise frontal em papel. Foi o primeiro a notar que este procedimento era realizado através do fluxo de uma solução com gradiente ascendente. Apesar dos resultados dos estudos de análise capilar não terem sido muito conclusivos, de acordo com as suas observações, Tswett escreveu: *“No entanto, posteriores desenvolvimentos de análise capilar são muito desejáveis”*, tendo mais tarde encontrado um caminho para a cromatografia em camada fina: *“A banda do papel de filtro, usada para capilarização das soluções é análogo à coluna de carbonato de cálcio em pó ou de outros adsorventes usados para análise cromatográfica”*.

Na década de noventa, V.R. Meyer [9] publicou um artigo com a análise detalhada das experiências cromatográficas elaboradas por M. Tswett, através de considerações teóricas modernas, tendo estimado que a eficiência das colunas por ele construídas continham de cerca

de 260 pratos teóricos, provando sem sombra para dúvidas que foi um notável experimentalista para a época. Tswett compreendeu ainda não apenas a elevada eficiência na versão da cromatografia em coluna, mas também a importância da rapidez, tendo escrito então: *“Apenas demora uns minutos para se obter a análise quantitativa da mistura complexa”*.

Os principais resultados apresentados no seu livro foram:

- a teoria avançada da separação cromatográfica incluindo considerações teóricas do processo pelo método “camada-por-camada”, próximo da teoria dos pratos teóricos, da teoria da dispersão (alargamento da banda) e da teoria da velocidade de migração das zonas;
- a velocidade do fluxo controlado de solvente (fase móvel);
- a possibilidade da versão de cromatografia por precipitação a concentrações de sorbato elevadas;
- a regularidade da separação de acordo com as constantes de adsorbabilidade (regularidade de retenção);
- o número de adsorventes orgânicos e inorgânicos investigados: mais de 130;
- o número de solventes investigados: 23 (não incluindo diferentes misturas de solventes);
- as recomendações na escolha de adsorventes e solventes;
- um método avançado para preparação de colunas cromatográficas considerando a influência da forma e tamanho das partículas dos adsorventes e respectiva humidade intrínseca, métodos de empacotamento, influência do comprimento e diâmetro, etc.;
- o incremento considerável do número de sistemas separados;
- o uso do fluxo reverso de solvente;
- a primeira modificação dos adsorventes por aquecimento;

- a realização do método de transformação em derivados das substâncias a serem analisadas (cromatografia de reacção);
- a introdução às substâncias marcadas nas misturas a serem separadas;
- uso de cromatografia preparativa com colunas de 30 mm de diâmetro e 80 mm em comprimento;
- um caminho para a transformação da “análise capilar” através da cromatografia em camada fina;
- a introdução dos termos “desenvolvimento” (elução), “deslocamento”, “dispersão”, “alargamento”, “sobreposição”, etc.

Em artigos posteriores, M. Tswett justificou ainda a necessidade de serem testados pelo método cromatográfico, todas as substâncias investigadas, no sentido da avaliação da respectiva pureza. No entanto, as quatro publicações e o livro de Tswett citados na presente contribuição, podem ser consideradas as primeiras observações que contemplam os mais impressionantes passos dos primórdios da cromatografia, descrevendo a abordagem completa dos sistemas cromatográficos iniciais, levando a cabo as principais características que originaram a cromatografia moderna.

Podemos então questionar, o que foi que de facto ajudou Tswett nas suas pesquisas? Em primeiro lugar o seu talento ímpar, a sua notável perícia experimental, um profundo conhecimento de uma série de assuntos complexos, o ser um experimentalista esforçado, ser metódico na análise cuidadosa dos dados publicados, ter um profundo respeito pela experiência de outros cientistas seus contemporâneos, um conhecedor fluente de quatro línguas estrangeiras e provavelmente um pouco de sorte proveniente da persistência nas suas investigações.

A descoberta da cromatografia por M. Tswett foi um passo decisivo na evolução do uso da adsorção como técnica em ciência de separação, tendo possibilitado importantes aplicações analíticas e pre-

parativas em várias áreas científicas, nomeadamente, na química, bioquímica, petroquímica, indústria, biologia, ambiente, alimentar, aromas e fragrâncias, farmacêutica, medicina, forense, etc.

Depois de Tswett, diversos cientistas contribuíram para o avanço quer teórico quer prático da cromatografia, tendo entre 1937 e 1972 sido atribuídos doze prémios Nobel, onde as técnicas cromatográficas provaram ter desempenhado um papel importante e fundamental, tornado-se a mais importante técnica de separação do século XX. Estima-se, na actualidade, que mais de 50% das análises efectuadas em todo o mundo envolvam técnicas cromatográficas.

Para a história da cromatografia ficaram ainda os nomes de outros cientistas notáveis como Kuhn, Lederer, Winterstein, Izmailov, Shraiber, Martin, Synge, Consden, Gordon, Tiselius, Speeding, Tompkins, Cremer, Hesse, Golay, Porath, Flodin, Horváth, Piel, Kováts, Grob, etc., tendo sido grandes impulsionadores no aperfeiçoamento e modernização destas técnicas de separação.

Refira-se por último, que a lista dos cem químicos do passado mais distinguidos, compilada recentemente pela Federação Europeia das Sociedades Químicas (FECS), inclui o nome de M. Tswett. No final da sua vida, devido a problemas inerentes à primeira Guerra Mundial, mudou-se para a Universidade de Vo-

ronetz (Rússia) no ano de 1919, tendo vindo a falecer a 26 de Junho.

---

#### Bibliografia

- 1 L.S. Ettre, *Chromatography: the separation technique of the 20th century*, *Chromatographia* **51** (2000) 7-17.
  - 2 K.I. Sakodinskii, About chromatography seriously and with a smile, *The Contribution of M.S. Tswett, Associations of Chromatographers* M.S. Tswett, Moscow, Russia, IOPMS, 1996, 29-41.
  - 3 L. S. Ettre, M.S. Tswett and the invention of chromatography, *LCGC North America*, **21** (2003) 458-467.
  - 4 M.S. Tswett, The physico-chemical structure of the chlorophyll particle: Experimental and critical study, *Proceedings of the Society of Natural Sciences at the University of Kazan*, **35** (1901) (em Russo).
  - 5 M.S. Tswett, *Proceedings of the Warsaw Society of Natural Sciences, Biology Section*, 13-14 (1905) 20-39 (em Russo).
  - 6 M.S. Tswett, *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*, **24** (1906) 316-323.
  - 7 M.S. Tswett, *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*, **24** (1906) 384-393.
  - 8 M.S. Tswett, *Chlorophylls in the plant and animal world*, Karbasnikoff Publishers, Warsaw, 1910 (em Russo).
  - 9 V.R. Meyer, Tswett, Michael columns – Facts and speculations, *Chromatographia* **34** (1992) 342-346.
-

## Moléculas com história foto(química)

JOÃO SÉRGIO SEIXAS DE MELO\*

O **quinino** é uma molécula conhecida de todos os químicos. Para os fotoquímicos constitui o padrão de referência mais utilizado para determinação de rendimentos quânticos de fluorescência. É também, em parte, devido ao sulfato de quinino a origem do “Desvio de Stokes”; Sir George Stokes (1819-1903) observou que uma solução de sulfato de quinino quando irradiada com luz ultravioleta emitia luz azul, enquanto que a mesma solução quando irradiada com luz visível não apresentava qualquer emissão [G. Stokes, *Phil. Trans.* 463 (1852)]. Concluiu então que esta emissão resultava da absorção da molécula no UV e que a luz era emitida para comprimentos de onda superiores aos de absorção. Este deslocamento, entre os espectros de absorção e de fluorescência (Stokes não utilizou este termo mas sim *dispersive reflexion*), ficou mais tarde conhecido como o “Desvio ou deslocamento de Stokes”. Porém a história do quinino é muito mais rica. O quinino, durante muito tempo a única droga com propriedades anti-malária, era obtido a partir da casca da árvore cinchona. Durante o glorioso período colonial inglês, a importância e enorme procura deste fármaco pelos exércitos Vitorianos conduziu à premência da sua obtenção em laboratório. Foi neste período que William Henry Perkin (1838-1907) com a idade de 18 anos, portanto ainda estudante, se deparou, nas suas inúmeras tentativas de síntese do quinino, e num processo em tudo accidental, com aquele que foi o primeiro corante de sempre a

Ocupar um lugar na história da química é, para os químicos, tarefa cujo reconhecimento máximo, em vida, se encontra com o Prémio Nobel, ou, mais frequentemente, pela associação (na maioria das vezes póstuma) a uma equação, fenómeno, reacção, etc. Porém, para os químicos nada disto seria possível sem as moléculas. Propõe-se, nesta contribuição, fazer referência a algumas moléculas cujo impacto na fotoquímica as tornou emblemáticas nesta área da química. A escolha não é ampla nem tão pouco será consensual. Existe também a clara noção que com apenas uma molécula teríamos, por certo, “pano para mangas”; no entanto, seguir esta via seria, por ventura, demasiado redutor e quicá enfadonho. Tenta-se pois estabelecer um número, de carácter muito pessoal, de 10 moléculas com história fotoquímica (uma espécie de “top-ten” sem qualquer critério hierárquico), mas que beneficiou das opiniões de ilustres amigos fotoquímicos.

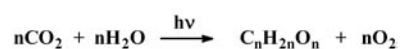
ser sintetizado pelo homem: a púrpura de anilina (que ficou conhecido por malva). Escusado será dizer que Perkin abandonou os seus estudos tendo prosperado, curiosamente não à custa da produção deste composto, mas sim da alizarina (um composto também com grande história química) para o Reino Unido. Curiosamente, a síntese do quinino só foi conseguida muitos anos mais tarde, em 1944, por Woodward e Doering [*The Total Synthesis of Quinine*, R. B. Woodward, W. E. Doering; *J. Am. Chem. Soc.* **66** 849 (1944)] tendo sido, em parte, por esta descoberta que Woodward recebeu o Prémio Nobel da Química em 1965.

Woodward encontra-se igualmente relacionado com a síntese de outra molécula emblemática na foto (química): a **clorofila**. O seu isolamento tinha sido

efectuado anteriormente por Richard Willstätter, cujo trabalho foi igualmente merecedor do Prémio Nobel da Química (em 1915). A cor mais visível na natureza é o verde, advindo da clorofila. A natureza encarregou-se de desenvolver as clorofilas para capturarem luz solar e efectuarem a fotossíntese. As suas estruturas são tais que absorvem luz azul e vermelha, transmitindo a luz verde, originando desta forma a cor verde das folhas. A fotossíntese é mais um exemplo corrente de um processo fotoquímico. Neste processo, vital para todos os seres-vivos, o CO<sub>2</sub> é reduzido a diversos compostos orgânicos armazenando-se em simultâneo energia, obtida através da luz absorvida, para produção de ATP que posteriormente alimenta muitos dos processos das plantas. A reacção global da fotossíntese envolve a combinação do dióxido de carbono com água para

\* JSSM é o actual presidente do Grupo de Fotoquímica da SPQ e é Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Coimbra

formar açúcares (sacarídeos ou polissacarídeos) e produção de  $O_2$ , de acordo com a reacção:



O processo completo da fotossíntese é, no entanto, muito mais complexo envolvendo mais do que a mera oxidação da água e redução do  $CO_2$  para produzir açúcares. Nas plantas verdes o processo fotossintético encontra-se localizado em pequenas regiões das células, designadas de unidades fotossintéticas. Cada uma destas unidades possui várias centenas de moléculas de clorofila, bem como outras moléculas que absorvem noutras regiões do visível e que se designam de “pigmentos auxiliares”; estes absorvem a luz solar, não absorvida pelas clorofilas, fazendo com que o processo de energia de excitação electrónica possa passar para as clorofilas por processos de transferência de energia. O processo primário da fotossíntese envolve a transferência de um electrão de uma clorofila excitada para um aceitador de electrões, na maioria dos casos uma quinona. Este aceitador de electrões pode depois transferir o electrão “ganho” para outros aceitadores, de energia inferior, na designada “cadeia transportadora de electrões”, que é, por sua vez, utilizado para “fabricar” outras moléculas, nomeadamente o ATP. Nas plantas verdes existem dois tipos de clorofilas: *a* e *b*. A primeira (clorofila *a*) é a molécula activa, dado que funciona como a armadilha final da excitação de energia que é depois captada pela clorofila *b* e outros pigmentos.

O ião **uranilo** é outro dos compostos cujo estudo se confunde com as origens da fotoquímica. Em Portugal o estudo da sua fotoquímica teve um papel de relevo no desenvolvimento do grupo “foto” de Coimbra. O uranilo possui uma emissão radiativa frequentemente designada de luminescência (este termo genérico emprega-se normalmente quando não é possível distinguir entre emissão de fluorescência e de fosforescência) cuja descoberta se encontra na origem de muitos outros fenómenos. A luminescência

do uranilo foi primeira vez descrita por David Brewster em 1833 [D. Brewster, *Edinburgh Transactions* **12** 542 (1833)]. George Stokes também estudou esta emissão, sendo certo que o uranilo contribuiu para a formulação da ideia do desvio (de Stokes) entre os espectros de absorção e de emissão, o já mencionado “Desvio de Stokes”. Curiosamente foi Edmond Becquerel, que com o seu fosforoscópio efectuou as primeiras medidas de tempos de vida do uranilo [E. Becquerel, *La Lumière, ses cause et ses effets*, Firmin-Didot, Paris, 1868; Bernard Valeur, *Lumière et Luminescence. Ces Phénomènes qui nous entourent*. Belin, 2005]. Ainda mais curioso e certamente mais revelador do estatuto que esta molécula tem neste “top-ten” está o facto de Henri Becquerel, prosseguindo os estudos de luminescência do ião uranilo de seu pai, ter observado o enegrecimento de placas fotográficas por acção de sais de uranilo, na ausência de luz, o que o conduziu à descoberta da radioactividade, tendo-lhe sido atribuído em 1903, por estas descobertas, o Prémio Nobel da Física. O ião uranilo,  $UO_2^{2+}$ , possui uma rica e muito variada fotoquímica. O ião uranilo excitado é um forte oxidante ( $E^\circ = +2,6V$ ) denotando a sua reactividade claras analogias com a do estado tripleto da benzofenona (uma também importante molécula para os fotoquímicos). De entre estas reacções encontram-se a abstracção de átomo de hidrogénio, transferência electrónica e de energia.

A Proteína de Fluorescência Verde ou **GFP**, abreviação do inglês “*Green Fluorescent Protein*”, foi descoberta em 1960 por Osamu Shimomura que a isolou e determinou qual a parte da GFP responsável pela fluorescência. Pouco depois de ter chegado a Princeton, vindo do Japão, Shimomura iniciou o estudo da bioluminescência da medusa, *Aequorea victoria*. Esta medusa, que vive nas águas profundas do Oceano Pacífico, produz bioluminescência verde a partir de pequenos fotoórgãos localizados na sua camada periférica. A fonte desta cor é a GFP. Esta proteína, de 238 aminoácidos (*aa*), contém no seu interior um

cromóforo que produz uma intensa fluorescência verde. O cromóforo é formado a partir de partes consecutivas de um tripéptido constituído pelos *aa* serina, tirosina e glicina (Ser-Tir-Gli). Mais notável é o facto da conversão destes *aa* num fluoróforo ocorrer espontaneamente, sem necessidade de enzimas, apenas necessitando da presença de oxigénio. Esta estrutura, muito peculiar, absorve a 397 nm e emite a 509 nm. Um notável Desvio de Stokes! A estrutura da proteína no seu todo é duma notável elegância, consistindo numa robusta estrutura cilíndrica formada por folhas- $\beta$  que, por sua vez, encapsula por completo o cromóforo, prevenindo desta forma a possível supressão, da sua fluorescência, por factores exteriores [*Crystal Structure of the Aequorea victoria Green Fluorescent Protein*, M. Ormo, A. B. Cubitt, K. Kallio, L. A. Gross, R. Y. Tsien e S. J. Remington, *Science* **273** 1392 (1996)].

Foi no entanto, somente em 1987 que Douglas Prasher se apercebeu do enorme potencial que, como molécula-sonda, se encontrava por detrás desta proteína, iniciando a revolução que a GFP desde então produziu. A sua ideia pioneira resultava do facto da GFP poder ser usada para obter informação de quando uma proteína estava a ser fabricada numa célula. De facto, para os biólogos a GFP adquire uma extraordinária importância pois pode ser utilizada para marcar fluorescentemente um variado número de proteínas formadas em seres-vivos. Um simples anexar do gene da GFP ao gene da proteína em estudo conduz a que quando for expressa esta proteína virá marcada com um brilhante marcador verde, podendo desta forma seguir-se a proteína. Pode por exemplo saber-se se a proteína se encontra associada à membrana celular, se é transferida para uma outra célula, etc.

Mas a fotoquímica da GFP é ainda mais notável e rica. De facto, a medusa que contém a GFP brilha em águas profundas onde não chega a luz solar. Questiona-se então de onde advém a fonte de excitação da GFP. A resposta encontra-se numa proteína quemiluminescente (luminescência induzida por reacção

química) designada de *aequorin*. Por um mecanismo que ainda não se encontra clarificado, iões de  $\text{Ca}^{2+}$  induzem uma mudança estrutural na proteína. De acordo com Shimomura estes ligam-se à proteína *aequorin*, que emite luz azul quando ligada ao cálcio. Esta luz azul é então absorvida pela GFP que por sua vez emite a luz verde. Um exemplo de eficiente transferência de energia não-radiativa (FRET – Förster Resonance Energy Transfer).

Um composto **fotocrómico** consiste numa molécula que por absorção de luz sofre uma mudança de cor reversível, normalmente de incolor para fortemente corada. Ou, dito de outra forma, fotocromismo é definido como uma mudança de cor reversível induzida pela luz. Esta mudança pode ocorrer à temperatura ambiente, baixa temperatura ou em matrizes sólidas. Para além do exemplo, que se abordará mais à frente, envolvendo a isomerização *cis-trans* do retinal na rodopsina, talvez o exemplo de excelência dum processo fotocrómico, existem muitos outros exemplos de moléculas orgânicas existentes em duas formas que se podem interconverter fotoquimicamente. Um exemplo de um sistema fotocrómico do dia-a-dia é o encontrado nos óculos que escurecem quando expostos à luz solar mas perdem a sua cor (numa reacção não-fotoquímica) quando expostos a luz menos intensa. O primeiro exemplo de uma reacção fotocrómica, envolvendo o sal de potássio do dinitroetano, foi reportado por ter Meer em 1876 [E. ter Meer *Justus Liebigs Ann. Chem.* **181**, 1 (1876)], que verificou que esta molécula no estado sólido era amarela no escuro e vermelha quando exposta à luz do dia. De facto, o fenómeno de fotocromismo pode ter a sua reversibilidade devida a processos térmicos e/ou de absorção de luz de outros comprimentos de onda. Existem muitas outras aplicações envolvendo compostos fotocrómicos; por exemplo tem sido proposto que sistemas de memória óptica para computadores podem basear-se em moléculas orgânicas fotocrómicas [*Artificial Chemical Systems Capable of Mimicking Some*

*Elementary Properties of Neurons*, F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **122** 4496 (2000)]. No entanto, não há belíssima senão; apesar da intensa investigação que tem recaído sobre estes compostos, uma das grandes limitações que sobre eles incide, particularmente no que diz respeito às aplicações de armazenamento de informação, resulta das reacções de degradação com que se deparam, e que são devidas à repetição do ciclo fechado-aberto-fechado. A estabilização deste processo constitui uma das áreas com maior ênfase na procura de novos fotocrómicos.

Mais do que destacar aqui um tipo de molécula fotocrómica cumpre talvez apresentar as estruturas-base de três das mais importantes famílias de fotocrómicos (**espiropiranos**, **azobenzenos** e **cromenos**) e a partir das quais ainda se produzem modificações estruturais para muitos dos fotocrómicos modernos. Curiosamente um fotoquímico que durante muitos anos colaborou (e ainda colabora) com a família fotoquímica portuguesa, R. Becker, foi um dos pioneiros no estudos deste tipo de compostos, sendo talvez exemplo de um trabalho de referência aquele em que identificou a forma aberta do *2H-cromeno* como sendo a que é apresentada na figura, isto no já longínquo ano de 1966 [*Photochromism of Synthetic and Naturally Occurring 2H-Chromenes and 2H-Pyrans*, Ralph S. Becker, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5931 (1966)].

O mecanismo da visão nos seres humanos, e em outros animais, envolve um conjunto complexo de reacções fotocrómicas que ocorrem em receptores visuais (bastonetes e cones), localizados na retina do olho. Quando os fotões chegam a estas células são absorvidos por moléculas de rodopsina, uma proteína existente na retina. O processo é complexo, sendo que aqui apenas interessa considerá-lo brevemente, salientando o aspecto (foto)químico do mesmo. A rodopsina consiste no conjunto da molécula *cis-retinal* com a proteína opsin. O *cis-retinal* encontra-se ligado, covalentemente através do grupo amino

duma lisina, à parede celular da proteína opsin. Por absorção de um fotão a molécula de retinal muda da sua forma *cis* para a *trans*, ocorrendo esta conversão em alguns picosegundos. Um complexo número de acontecimentos ocorre então, conduzindo ao envio de um impulso nervoso ao cérebro. Sumariamente, cada fotão absorvido induz a formação de uma rodopsina excitada que por sua vez provoca a activação duma fosfodiesterase, uma enzima, que por sua vez promove a hidrólise de centenas de moléculas de guanosina 3'-5' monofostato cíclica (GMPc). O papel das moléculas de GMPc é o de manter abertos os canais iónicos de sódio; no entanto, quando as GMPc se encontram hidrolisadas estes canais fecham-se impedindo a passagem de milhões de iões de  $\text{Na}^+$ . Este acontecimento origina um impulso eléctrico. Depois disso a reacção reverte fazendo com que o *trans-retinal* readopte a conformação *cis* original, re-assumindo a sua posição no invólucro da superfície da opsin; o fotão seguinte pode então reiniciar o processo. Este processo, considerado o processo primário da sequência visual, consiste mais especificamente na conversão, após absorção de luz, da rodopsina em metarodopsina. A primeira acomoda a forma *cis* do derivado do retinal, enquanto que a segunda acomoda a forma *trans* do derivado do retinal. A descrição do ciclo que ocorre nas células bastonete, e que se presume também ocorra nas células cone, é apenas verdadeira para intensidades de luz moderadas. De facto, para baixas intensidades luminosas, a molécula de *trans-retinal* (que se encontra nas células bastonete) liberta-se por completo da opsin. A partir daqui e dependendo da intensidade do sinal, dois processos podem ocorrer. Para intensidades elevadas (dentro destas baixas intensidades) o *trans-retinal* retorna, por acção de enzimas existentes no olho, à sua conformação *cis*, onde a molécula é de novo ligada à opsin. Para baixas intensidades de luz, as moléculas de *trans-retinal* deixam por completo o olho, entrando na circulação sanguínea onde, no fígado, são novamente processadas à forma *cis*. Este facto explica, em parte,

o porquê do tempo necessário para que o olho humano se adapte “ao escuro”. O processo primário da visão é pois puramente fotoquímico envolvendo uma isomerização *cis-trans* induzida pela luz (um processo fotocromico), numa escala temporal até há algumas décadas atrás de muito difícil acesso.

Os complexos de **trisbipiridilruténio** (II),  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , são conhecidos desde há mais de meio século. De entre os elementos pertencentes ao Grupo VIII que formam complexos luminescentes, o que se forma entre o ruténio e três unidades de bipiridil, possui uma forte luminescência, cuja primeira referência é devida a Paris e Brandt que em 1959 a atribuíram como sendo devida a uma transição com carácter de transferência de carga e que foi mais tarde caracterizada e definida como transferência metal-ligando (MLCT). Resulta da combinação única de estabilidade química (muito estável termicamente e à luz), propriedades redox (pode oxidar-se reversivelmente seja a  $\text{Ru}(\text{III})$  +1,27V seja reduzir-se a  $\text{Ru}(\text{I})$  -1,26 V), reactividade no estado excitado (o seu estado excitado pode dar origem a transferência de energia, possuindo uma química redox muito versátil porque pode oxidar-se a -0,83 V e reduzir-se a +0,84V), emissão de luminescência (com emissão do estado tripleto de tempo de vida longo, na escala das centenas de nanosegundos) o facto do  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ser um excelente absorvedor de luz para utilização nos ciclos de conversão de energia solar ou de fotocatalise, fotodecomposição da água em hidrogénio e oxigénio, sensor de oxigénio molecular, etc.

O **pireno** é uma molécula de ampla utilização em áreas que em muito ultrapassam a fotoquímica. De facto, esta deveria cair na categoria de molécula emblemática, mas da fotofísica. Uma das principais características do pireno é a de formar um dímero estável no estado excitado, o excímero, resultante do encontro a uma distância de contacto de  $\approx 3\text{\AA}$  entre uma molécula de pireno no estado singuleto excitado e uma molécula de pireno no estado fundamental. A existência e formação

do excímero do pireno em solução foi primeiramente observada por Förster e Kasper [*Ein Konzentrationsumschlag Der Fluoreszenz Des Pyrens*, Förster T., Kasper K. Z. *Elektrochem.* **59**(10) 976-980 (1955)] que observaram a existência de uma banda adicional no espectro de emissão de fluorescência, para além da emissão usual da molécula (o chamado monómero do pireno). Esta nova espécie emite para comprimentos de onda superiores à do monómero do pireno. De uma forma geral, o excímero do pireno emite com máximos de emissão a  $\approx 480\text{ nm}$ , enquanto que o monómero emite para comprimentos de onda mais baixos  $\approx 370\text{ nm}$ . Para derivados do pireno, estes valores dependem da posição e do tipo de substituição. Para formar o excímero, as duas moléculas têm de adoptar uma geometria de face-a-face (também designada de conformação em sanduíche). Este tipo de estrutura permite uma maior sobreposição das orbitais  $\pi$  estabilizando o complexo formado. A importância dos excímeros, na caracterização de vários sistemas, deve-se ao facto da sua formação estar dependente das características do meio em que se encontra e destas se reflectem na sua intensidade de emissão de fluorescência e, mais frequentemente, na razão da sua intensidade de emissão relativa à do monómero (correntemente conhecida como razão  $I_E/I_M$ ). A formação de excímero pode efectuar-se intermolecularmente (necessitando-se para isso concentrações da ordem dos  $10^{-2}$ - $10^{-3}\text{ M}$ ) ou intramolecularmente (aqui a concentração do pireno necessária para originar excímero pode ser muito mais baixa  $\approx 10^{-6}$ - $10^{-7}\text{ M}$ ). Quando englobada (por ligação covalente ou apenas adição) a outros sistemas, o pireno desempenha, como sonda fluorescente, um papel de grande relevo na investigação de propriedades físico-químicas de polímeros (estudos conformacionais), surfactantes (determinação de CMC), etc.

No entanto, a utilização do pireno como sonda de fluorescência não se restringe à necessidade de existência de excímero. De facto, o espectro de emissão do monómero do pireno é constituído por cinco

modos vibrónicos dominantes. O modo vibrónico  $I_3$ , correspondente à transição  $S_1 (\nu=0) \rightarrow S_0 (\nu=2) (0,2)$ , traduz uma transição fortemente permitida por simetria sendo a sua intensidade insensível à variação da polaridade do meio. Porém, as restantes bandas correspondem a transições electrónicas proibidas, evidenciando alterações da sua intensidade de emissão com a polaridade do meio, sendo o modo  $I_1$  (correspondente à transição  $S_1 (\nu=0) \rightarrow S_0 (\nu=0) (0,0)$ ) o que apresenta uma variação mais acentuada. Com base na razão entre a intensidade destes dois modos,  $I_1/I_3$ , foi estabelecida uma escala de polaridade, por vezes designada de escala de polaridade-py. Para se ter uma ideia da sensibilidade desta escala, em dioxano a razão  $I_1/I_3 > 1$  enquanto que em n-heptano  $I_1/I_3 < 1$ .

A **hematoporfirina**, HMP, ou de seu nome comercial *Photofrin* é uma das moléculas aprovada (desde 1993) para uso na terapia fotodinâmica (PDT) do cancro. De facto, apesar da *Photofrin* ser um medicamento composto por uma mistura envolvendo outras moléculas porfirínicas – a *Photofrin* resulta de uma preparação que contém a HMP, juntamente com uma mistura variável que inclui oligómeros (monómeros, dímeros, etc) de porfirinas – é consensual que a sua eficiência se encontra relacionada com a HMP e que foi esta que proporcionou a sua utilização generalizada na PDT. A importância desta molécula, e mais precisamente na área em que se encontra, é tal que tem sido o motor da procura de muitos outros novos fotossensibilizadores com potencial anticancerígeno. Algumas das famílias dos chamados novos fotossensibilizadores incluem as clorinas, ftalocianinas, para além de porfirinas modificadas (por exemplo halogenadas). Aspectos importantes na procura de novos fotossensibilizadores têm sido a diminuição da sua toxicidade, retenção selectiva em tecidos malignos e absorção na chamada janela-terapêutica, onde a luz pode penetrar melhor no tecido, e assim excitar, mais eficientemente, o fotossensibilizador. Outros factores impor-

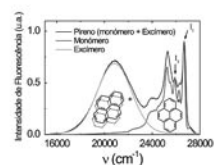
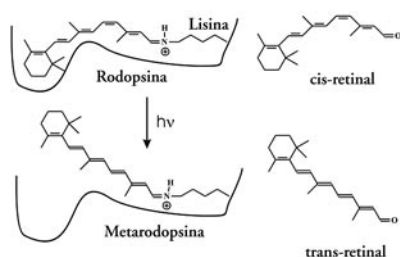
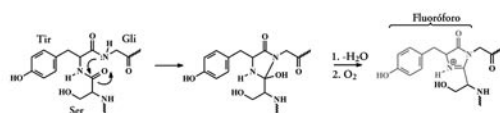
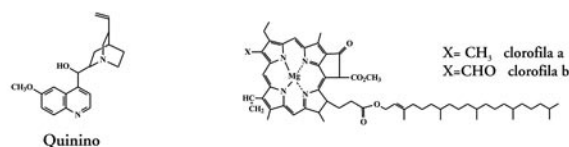
tantes incluem a localização das células malignas, através da fluorescência dos fotossensibilizadores, bons rendimentos de formação de estado tripleto e de singuleto de oxigênio. É aqui que o papel dos fotoquímicos tem tido especial relevo. É consensual que o mecanismo de destruição dos tecidos malignos pelas porfirinas envolve a formação local de singuleto de oxigênio. A alteração de estrutura das moléculas, numa primeira fase, tendo em conta parâmetros como a maximização da absorção de luz na janela-terapêutica, eficiente formação de estado tripleto, com igualmente eficiente formação de singuleto de oxigênio, juntamente com estudos *in vivo* intensivos, numa segunda fase, tem estado na origem da intensa colaboração que tem

envolvido os mundos da (foto)química, farmácia e medicina.

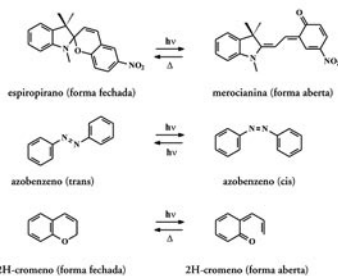
Finalmente como molécula(s) número 10 englobarei algumas das muitas outras que seriam passíveis de figurar como ilustres moléculas fotoquímicas. Só de repente vêm-me à memória, entre outras, e mais uma vez sem qualquer ordenação ou grau de importância, as seguintes moléculas: o biacetilo (com a sua fosforescência à temperatura ambiente); o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ , que existe em formas cristalinas diversas sendo um dos catalisadores fotocatalíticos mais amplamente utilizados na eliminação de poluentes de águas); a benzofenona (um composto pioneiro na fotoquímica orgânica – por exemplo nos estudos de Giacomo Ciamician); os

polímeros orgânicos conjugados de que destaco os poli(*p*-fenileno vinileno)s, os politiofenos e os polifluorenos; os fotossensibilizadores (nos quais se engloba a já mencionada HMP), e dos quais também merecem realce as  $\beta$ -carbolinas, as cumarinas, o  $\alpha$ -tertienilo (e seus derivados), a hipericina, as flavonas e o psoraleno (um dos seus derivados, o 8-metoxipsoraleno é utilizado no tratamento da psoríase julgando-se que o seu modo de acção resulte de intercalação, após excitação, entre bases do DNA, por efeito de ciclo-adição de duas das suas ligações duplas a bases do DNA); a fluoresceína e a rodamina B, compostos fluorescentes utilizados em numerosos domínios científicos que em muito ultrapassam a química (biologia, medicina, farmácia são alguns deles) e muitas outras se seguiriam sem que conseguisse por um fim a este ímpeto de escrita, não fosse a necessidade de tudo ter de ter ... um fim!

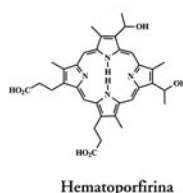
Agradeço aos muitos amigos fotoquímicos com quem desde há uns longos 15 anos partilho esta Aventura que é a Fotoquímica. Aos Professores Hugh Burrows e Fernando Pina agradeço algumas das sugestões de moléculas aqui apresentadas. Ao Professor Fernando Pina agradeço, também, uma leitura prévia deste texto.



Espectro de fluorescência do pireno



Fotocrômicos



# Trabalhar a História da Química em Portugal

BERNARDO JEROSCH HEROLD\*

Observa-se com alguma frequência que químicos que tiveram ao longo da sua vida uma actividade de investigação em química, ao aproximarem-se da idade de reforma, iniciem a publicação de trabalhos sobre história da química. Seria incorrecto afirmar que é nessa fase que começam a interessar-se por história da química, porque normalmente esse interesse já existia. No entanto, esse amor muitas vezes foi meramente platónico, porque as actividades profissionais, quer fossem no ensino, na indústria, na investigação de outras áreas ou na gestão de empresas ou instituições não deixavam tempo para mais do que uns breves namoros.

**I**ndependentemente de ter existido ou não um tal interesse, a maior antiguidade na carreira torna inevitável receberem-se convites a participar em actos comemorativos de aniversários, jubilações, bem como para proferir o chamado “elogio histórico” ao antecessor numa cadeira na Academia. Assim, um químico muitas vezes acaba por se transformar num aprendiz de historiador.

Com poucas excepções era assim que se produziam em Portugal os escritos sobre História da Química. Quando não era uma biografia, era a história duma instituição ou duma cadeira.

A alteração gradual desta situação durante as últimas décadas foi devida a

vários factores que quero aqui enumerar. É justo referir em primeiro lugar o papel inspirador de A. J. Andrade de Gouveia, Catedrático de Química da Universidade de Coimbra. É a ele, já jubilado, que com toda a razão, o seu então jovem colega A. M. Amorim da Costa dedica em 1984 o livro *Os Primórdios da Ciência Química em Portugal* [1] com que inicia uma nova época da Historiografia da Química em Portugal. Em 1985 e 1986, realiza-se na Academia das Ciências de Lisboa o Primeiro Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal [2]. Na Comissão Coordenadora foi Andrade de Gouveia o principal dinamizador no que diz respeito à História da Química. Das mais de cinquenta comunicações que foram publicadas, mais de dez versam aspectos de História da Química, se incluirmos nesta a Farmacologia e a Mineralogia. Andrade de Gouveia teve também um papel decisivo em conseguir a participação nessa reunião de dois historiadores estrangeiros da ciência: A. G. Debus (Universidade de Chicago) e W. R. Shea (Universidade de McGill). Uma

comunicação de Andrade de Gouveia sobre Vicente de Seabra e a Revolução Química em Portugal foi publicada em inglês na revista *Ambix* [3]. Suponho que seja a primeira publicação dum português nessa revista de referência de História da Química. É revelador da situação de então a seguinte frase com que inicia o artigo: “The history of science in Portugal is a much neglected subject.”

Em 1988, por iniciativa de Andrade de Gouveia, teve lugar na Universidade de Coimbra, um congresso internacional da IUHPS, *International Union of History and Philosophy of Science* e do ICSU *International Council of Scientific Unions* sobre o tema *Scientific Revolutions, Their meaning and Relevance* que deu origem à publicação nos Estados Unidos dum livro com esse mesmo título [4].

Considero estes quatro anos decisivos para a viragem que se deu desde então na Historiografia da Química em Portugal. O contacto dos químicos portugueses, mais ou menos amadores em história com historiadores das ciências estrangeiros, completamente dedicados à investigação nesta área permitiu aferir o valor do que se estava a fazer nesse domínio em Portugal e estabelecer contactos internacionais. Ao mesmo tempo tornou-se possível aos participantes portugueses verificar que não eram só químicos que investigavam a História da Química e de se aperceberem do enriquecimento que resulta da contribuição de investigadores com formação em História, Sociologia, Filosofia, Economia ou outra.

Até a essa altura quase todas as contribuições de portugueses para a História da Química tinham versado temas na-

\* Membro fundador do Grupo de História da Química da SPQ. Sócio Correspondente da Academia das Ciências de Lisboa; Membro Titular da Comissão de Nomenclatura de Química Orgânica da IUPAC; Chevalier dans l'Ordre des Palmes Académiques; Bundesverdienstkreuz 1. Klasse. Director da Associação Portuguesa para a Permuta Internacional de Estudantes Estagiários Técnicos (APIET). Professor Catedrático Jubilado do Instituto Superior Técnico.



cionais. Isso não deve constituir surpresa por duas razões:

1. O frequente e já mencionado carácter comemorativo da maioria dos trabalhos e
2. A preocupação de que, se não forem os portugueses a estudar a História da Química em Portugal, mais ninguém o fará.

Embora a regra fosse esta, sempre houve algumas excepções. Por exemplo, quanto a efemérides, houve várias alturas em que se comemoraram grandes figuras estrangeiras da Ciência. Como nesse caso, já havia em regra uma bibliografia vastíssima sobre esses vultos, pouca oportunidade houve para apresentar algo de novo, além da referência de aspectos já conhecidos.

A ideia de que só portugueses se podem interessar pela História da Química em Portugal, aliás, nem sempre se confirma. Tome-se como exemplo o trabalho de Debus sobre Química e Iatroquímica em Portugal no início do século XVIII [5].

A partir da década de noventa começaram a aparecer os primeiros investigadores portugueses a especializar-se no estrangeiro e a escrever teses de doutoramento sobre aspectos relevantes da História da Química no plano internacional [6], o que deu origem a publicações em revistas de circulação internacional. Ao mesmo tempo, introduziu-se em Portugal uma maneira diferente de investigar a História da Ciência da que era tradicional, havendo a preocupação de integrar os temas estudados no contexto internacional.

Presentemente, os historiadores portugueses da Química já são bastante numerosos, mas continuam a dedicar-se predominantemente a temas nacionais [7].

Estes debatem-se com alguns problemas inevitáveis: é incontornável o facto de a contribuição portuguesa para o desenvolvimento da Química no período tão importante, como o que vai desde Lavoisier até à primeira metade do século XX ter sido diminuta, se pensarmos no contexto internacional e que a histó-

ria da ciência se resume à história dos grandes vultos e às contribuições peregrinas para a ciência. Isto não é razão para não estimar essas poucas contribuições, até por ser importante compreendê-las, bem como a função que desempenharam no plano nacional. No entanto, quem as estuda não pode eximir-se a tentar explicar as razões das tentativas de fundar uma escola nacional de investigação em química não terem tido o sucesso esperado [8]. Em Portugal, verifica-se ter havido pessoas admiráveis a julgar por amostras do seu trabalho, mas o seu período de fertilidade científica foi muito breve, mercê de constrangimentos locais que importa compreender. A análise profunda das razões por que não conseguiram transmitir, até meados do século XX, a sua tradição de investigação à geração seguinte, torna necessário um conhecimento da envolvente social, económica e política da respectiva época em Portugal, algo que para uma pessoa cuja formação é de químico não é fácil de adquirir dum dia para o outro. Basta este exemplo, para se concluir que, para se ir mais ao fundo deste tipo de questões, se tornam necessárias equipas pluridisciplinares. Adiciona-se a estas dificuldades a circunstância de não existirem ou não serem acessíveis espólios pessoais desses químicos nos arquivos portugueses. Restam as suas publicações que, embora permitam uma análise da sua obra científica, pouco dizem sobre a sua biografia, nomeadamente das situações que tiveram de enfrentar e das opções que tiveram de fazer em função delas.

No entanto, quanto ao século XIX, aqueles químicos que foram sócios efectivos da Academia deviam ter sempre o tradicional “elogio histórico” publicado nas Memórias da Academia. É o caso, por exemplo de Agostinho Vicente Lourenço que deixou uma obra notável em Química Orgânica, embora realizada toda em Paris. O elogio histórico [9], além de fornecer alguns dados biográficos, contém um relato sobre a sua obra científica. A área de investigação do autor do elogio, Eduardo Burnay, seu sucessor na Academia, embora leccionasse Quí-

mica Orgânica na Escola Politécnica, era no entanto a Zoologia e a Antropologia, com especial interesse na discussão do evolucionismo que tanto agitou essa época. No relato sobre a obra científica de Lourenço utilizou uma linguagem e simbologia da Química que já nessa altura estava desactualizada. Os trabalhos de Lourenço precederam de um quarto de século o elogio histórico e, por antecederem, embora pouco, a teoria estrutural de Kekulé, nestes Lourenço não usou fórmulas de estrutura, mas as convenções da teoria de tipos. Burnay resume os trabalhos de Lourenço utilizando esses termos e símbolos cujo significado é difícil de decifrar para um químico de hoje. Pouco adianta portanto ler este relato para quem leu os artigos originais de Lourenço. Para um leitor dos dias de hoje perceber quais foram os compostos e as reacções que Lourenço estudou houve que traduzir estes termos e fórmulas para uma linguagem actualizada [8, 10]. O discurso de Burnay tem no entanto, elementos valiosos sobre aquilo que nesses trabalhos interessou mais os contemporâneos de Lourenço. Quase um século mais tarde, aquilo que despertou o interesse do químico americano Paul Flory [11] que “redescobriu” Lourenço, foi no entanto um facto a que Burnay e outros contemporâneos de Lourenço não atribuíram importância nenhuma: o de ser um precursor da química dos altos polímeros. As reacções do etileno glicol que estudou, representou por equações que correspondem pela primeira vez na História da Química a uma polimerização por condensação, usando coeficientes e índices  $n$  e  $(n + 1)$ . Pela primeira vez, associa a um  $n$  crescente uma viscosidade crescente. Ainda mais recentemente concluiu-se [8] que deve ter sido um dos primeiros casos em que se estabeleceu correctamente um mecanismo reacção na Química Orgânica, através de um raciocínio baseado em observações experimentais de um género que também só quase um século mais tarde se tornou corrente. Essas conclusões foram tiradas apenas da análise das suas obras e nada dizem sobre a sua biografia.

A parte biográfica do elogio histórico proferido por Burnay coloca muitas interrogações. É costume, e bem, não se aproveitar a ocasião dum elogio histórico para acentuar os aspectos negativos duma obra ou de uma pessoa. No entanto, é muito corrente, colocarem-se umas farpas por meio de alusões veladas, apenas decifráveis pelos entendidos. Aliás, ainda hoje, apesar da maior liberdade de expressão, também o jornalismo em Portugal se caracteriza por um excesso de mensagens nas entrelinhas. Isso também é extensivo ao estilo oratório, tanto hoje como no passado. Há muitas passagens no discurso de Burnay, cujo propósito nos parece actualmente obscuro. Uma leitura concludente dessa parte biográfica exige portanto um conhecimento muito completo da sociedade da época, em particular da que se agrupava em torno de Escola Politécnica e da Academia das Ciências, mas também dos círculos governamentais e da própria família real. Além disso, a retórica muito empolada de Burnay só permitiria perceber bem o que queria dizer e com que intenção, se fosse comparada com outros discursos dele e de outros académicos da época. No entanto, vislumbra-se neste que, em termos filosóficos, Burnay se distanciava de Lourenço. Se não como se compreenderia a insistência em acentuar a religiosidade na península do Indústão e o apego da família de Lourenço à fé católica (um irmão “theologo abalizado, doutorado em Roma”) por parte de alguém cuja antropologia se inspirava no evolucionismo de Darwin e no materialismo monista de Haeckel? Burnay foi um dos primeiros adeptos do evolucionismo em Portugal [12]. Quando nesse contexto se constata que a dissertação de Burnay apresentada num concurso na Escola Politécnica em 1880 tinha como tema “Da craneologia como base de classificação antropológica” também se compreende melhor a ênfase dada por Burnay quando afirma que Lourenço “pertencia a essa sublimada raça brahmanica, tão vivamente intelectualizada pela selecção de inumeros séculos, em que a casta sagrada como que deteve o patriarchado monopolista

das coisas do espirito na civilização industanica”. Refere-se ao Indústão como “ramo ethnico pujantíssimo do grande tronco aryano”. Chega-se à conclusão que Burnay estava afinal menos interessado na obra científica de Lourenço mas que utilizou a oportunidade do elogio histórico para pretender demonstrar a importância das condicionantes biológicas para as características culturais da etnia de onde provinha Lourenço e daí a sua grande capacidade para os estudos científicos. Essa preocupação com as condicionantes biológicas do espírito científico era partilhada por um grupo aguerrido de discípulos de Haeckel, mais ainda do que nos seguidores de Thomas Huxley. O químico Wilhelm Ostwald, cofundador e sucessor de Haeckel no “Monistenbund” (Liga Monista) e distinto historiador da ciência, por exemplo, foi editor duma série de biografias de cientistas com o título revelador “Grosse Männer, Studien zur Biologie des Genies” [13]. Não há facto tão convincente como este para revelar que essas pessoas acreditavam na superioridade de certas “raças” humanas. Esse conhecimento é necessário para se poder avaliar correctamente este elogio histórico. Mas há muito mais desafios à perspicácia do historiador no longo discurso de Burnay para conseguir desvendar as razões da selecção dos tópicos que nele aborda. Acabará por se ficar a saber mais acerca de Burnay do que de Lourenço. Aquilo que resta, depois de libertar o discurso do seu lastro filosófico e ideológico, é bastante magro quanto à informação biográfica sobre Lourenço que hoje seria interessante conhecer. O desinteresse de Burnay pela importância da envolvente social é manifesto na frase “Taes facultades fazem parte da congenita psychologia do individuo, não são produto do seu esforço, do seu trabalho.”

Para voltar ao problema antes referido, o de se encontrar uma explicação para o insucesso de fundar uma escola nacional de investigação em Química Orgânica, não basta investigar nas fontes de origem portuguesa as condicionantes sociais, culturais, económicas e finan-

ceiras da época. Torna-se necessário conhecer quais foram as condicionantes coevas nos países de maior sucesso como a Alemanha, para se poder fazer comparações. Essas condicionantes tanto interesse têm suscitado que estão a ser investigadas não apenas por alemães, mas talvez ainda mais por americanos. Um trabalho recente de Pickering [14] foi, no entanto, alvo de uma viva polémica [15]. Como o seu título indica, o autor pretendeu demonstrar através do exemplo da indústria dos corantes sintéticos que a Teoria Social centrada na sociedade como causa primeira do desenvolvimento do conhecimento científico, não é suficiente para explicar o fenómeno do aparecimento e do sucesso dessa indústria. Considera que os factos criados pelas descobertas científicas, factos que têm a sua origem no mundo material, actuaram sobre a sociedade e modificaram-na. Aparentemente esta ideia de “descentrar a Sociologia” numa visão “pós-humanista” é considerada como iconoclasta pela corrente maioritária da Sociologia do Conhecimento Científico, o que deu origem à citada polémica. Para quem queira investigar as causas do insucesso de em Portugal não se ter conseguido fundar na mesma época uma escola nacional de investigação, as considerações feitas nesse trabalho que analisa essa indústria, sobretudo na Alemanha e Inglaterra, são relevantes. Em princípio, a comparação das condições envolventes nesses países com as do Portugal da mesma época, devia ajudar a perceber melhor as causas desse insucesso. No entanto, o trabalho de Pickering não pode ser devidamente avaliado, nem pode ser compreendida a selecção feita pelo autor dos factos históricos citados, se não se perceber a função que esses factos desempenham na cadeia de argumentos que conduzem à sua tese sociológica.

Estes exemplos demonstram as elevadas exigências que são feitas a um historiador da Química se quiser extrair das fontes aqueles factos cujo conhecimento lhe é exigido para chegar às conclusões que procura.

É pena que a História da Química em Portugal seja estudada quase exclusivamente por portugueses. Seria bom que investigadores estrangeiros que estivessem acima da suspeita de serem contagiados, nem pelo fatalismo das carpideiras nacionais de serviço, nem pelo nacionalismo bacoco, lançassem um olhar fresco sobre esse aspecto da História de Portugal.

A existência do grupo STEP Science and Technology in the European Periphery [16] é uma esperança neste sentido, na medida em que pretende encontrar instrumentos de análise histórica próprios, adequados aos contextos das várias periferias e proceder a estudos comparativos. Em especial, assume que a apropriação do conhecimento científico dos centros pelas periferias não é passivo, pressupõe criatividade e, por vezes, modificações profundas da natureza desse conhecimento, para assim adequá-lo às necessidades locais mais imediatas e às agendas do diversos actores envolvidos. As primeiras publicações resultantes do trabalho dos historiadores profissionais da ciência que integram este projecto [17,18] já se encontram disponíveis no mercado livreiro e outras estão em preparação.

#### Agradecimentos

O autor agradece à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Carneiro a revisão duma versão inicial deste trabalho, bem como as estimulantes discussões. Ao Prof. Dr. Carlos Almaça agradece a oferta dos trabalhos citados respeitantes a Burnay. À FCT Fundação para a Ciência e Tecnologia agradece o apoio através do Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico.

#### Referências

- 1 A. M. Amorim da Costa, "Primórdios da ciência química em Portugal," 125 pgs., Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, Lisboa, 1984.
- 2 A. V. Marques et al. (ed.), "História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal, I Colóquio – Até ao Século XX," Vol. I e II, 1407 pgs., Academia das Ciências de Lisboa, 1986.
- 3 A. J. A. de Gouveia, "Vicente de Seabra and the Chemical Revolution in Portugal", *Ambix*, **32** (1985) 97-109.
- 4 W. R. Shea (ed.), "Revolutions in Science, Their Meaning and Relevance", 291 pgs., Science History Publications/U: S. A., Watson Publishing International, Canton Massachusetts, 1988.
- 5 A. G. Debus, "Chemistry and Iatrochemistry in early 18th Century Portugal: A Spanish Connection", in ref. 2, pg. 1245-1262.
- 6 Por exemplo: A. Carneiro, "The Research School of Adolphe Wurtz, Paris 1853-1884", 354 pgs. Ph. D. thesis, University of Kent at Canterbury, Faculty of Natural Sciences, 1992 e Ana Simões "Converging Trajectories, Diverging Traditions: Chemical Bond, Valence, Quantum Mechanics and Chemistry, 1927-1937", Ph.D. thesis, University of Maryland at College Park, 1993.
- 7 Vd. por exemplo, É. Vámos (ed.) "4th International Conference on History of Chemistry on the Topic Communication in Chemistry in Europe across Borders and across Generations, 2003, Proceedings, Vol. I" Hungarian Society of Chemistry, Budapest, 2005. Nestas actas, 5 (metade) das comunicações publicadas são de autores portugueses e versam temas portugueses.
- 8 Vd. por exemplo: B. J. Herold and A. Carneiro "Portuguese Organic Chemists in the XIXth Century, the Failure to develop a School in Portugal in spite of International Links", in ref. 7, pg. 25-48.
- 9 E. Burnay, "Elogio Histórico do Dr. Agostinho Vicente Lourenço", *Memórias da Academia Real das Sciencias de Lisboa*, 1895, Nova Serie, Tomo VII, Parte 1, 3-42.
- 10 B. J. Herold, "Bernardino Gomes Pai e Agostinho Lourenço Precursores Portugueses da Química dos Alcalóides e dos Polímeros Sintéticos" in "História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal", Vol. I, 417 – 433, Academia das Ciências de Lisboa, 1986.
- 11 P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca and London (1953) 12 – 23.
- 12 C. Almaça, "Uma Controvérsia Antropológica de 1881, Oliveira Martins e Eduardo Burnay", 18 pgs., Museu Nacional de História Natural, Lisboa 1995 e "O Darwinismo na Universidade Portuguesa (1865-1890)", 118 pgs., *ibid.* 1999.
- 13 Nessa série publicou-se a biografia de referência de van't Hoff (excelente, apesar do lastro filosófico de "monismo materialista" da série): E. Cohen, Jacobus Henricus van't Hoff, Sein Leben und Wirken" 638 pgs. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1912. A ironia cruel do destino quis que Cohen, que colaborou nesta série, destinada a demonstrar a superioridade de certas "raças", acabasse a sua vida assassinado em Auschwitz.
- 14 A. Pickering, "Decentering Sociology: Synthetic Dyes and Social Theory" in U. Klein (ed.), "Technoscientific Productivity" *Perspectives on Science*, **13** (2005) 352-405, (special issue).
- 15 J. Harwood, "Comments on Andy Pickering's Paper", *ibid.* 411-415 e A. Pickering, "From Dyes to Iraq: A Reply to Jonathan Harwood", *ibid.* 416-425.
- 16 STEP: <http://www.cc.uoa.gr/step/>
- 17 A. Simões, A. Carneiro, M. P. Diogo (eds.), "Travels of Learning. A Geography of Science in Europe", 353 pgs., Kluwer Academic Publishers. Dordrecht 2002.
- 18 J. R. Bertomeu-Sánchez, A. García-Belmar, A. Lundgren, M. Patiniotis (eds.), "Science Textbooks in the European Periphery: Their Role in Spreading the New Science." *Science and Education* (special issue), Dordrecht 2006.



Caricatura de Agostinho Vicente Lourenço. Eis o crânio que tanto interessou o autor do seu elogio histórico Eduardo Burnay. Original na posse do Prof. Dr. Hernâni Maia a quem se agradece a autorização para o reproduzir. O original tem a seguinte dedicatória: Este retrato do meu Saudoso Mestre Dr. Agostinho Vicente Lourenço foi feito em 1876 por Emilio Pimentel (Villa Maior) e pertenceu ao famoso "Album Portraits Charges" do Conde de Daupias. Com a maior honra e prazer o offereço ao Illmo Exmo Senhor Dr. A. J. Ferreira da Silva Chimico eminente e venerando Professor da Universidade do Porto. Lisboa 29 d'agosto de 1921, Thomas de Mello Breyner, Médico.

## Radicais oxidantes: da Química à Biologia

ABEL JOSÉ DE SOUSA COSTA VIEIRA\*

Quimicamente, pode definir-se radical livre como qualquer espécie que contenha (pelo menos) um electrão desemparelhado que ocupe, por si, uma orbital atómica ou molecular. Como exemplos podem referir-se o radical anião superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), o óxido nítrico ( $NO^{\cdot}$ ), o radical hidroxilo ( $HO^{\cdot}$ ) e o próprio oxigénio molecular (dioxigénio,  $O_2$ , um di-radical).

É, há muito, conhecida a importância que os radicais livres, aos quais estão normalmente associadas uma elevada reactividade e uma baixa estabilidade, têm nos mais variados domínios da Química. A intervenção de radicais livres estende-se desde a Química em fase gasosa que ocorre na alta atmosfera, em que o radical hidroxilo participa no ciclo do ozono e é responsável pela degradação do metano, contribuindo para a despoluição da troposfera, até à (certamente mais conhecida) Química dos polímeros, cujas reacções de polimerização ocorrem (entre outros) por mecanismos radiculares, de enorme importância sintética, quer a nível laboratorial, quer à escala industrial. É, contudo, devido às repercussões que os radicais livres têm em meio biológico, que a química radicalar tem suscitado grande interesse e merecido um enorme esforço de investigação nas últimas décadas, como comprovado por milhares de publicações, pelo que a “incursão” da Química dos Radicais Livres na Biologia será o tema central deste artigo de divulgação.

Está hoje em dia claramente demonstrado que muitas condições patofisiológicas estão relacionadas com o envolvimento de radicais livres no metabolismo das células vivas. Podem referir-se como exemplos o envelhecimento celular, a aterosclerose, a diabetes, várias doenças neurológicas degenerativas, a SIDA e o cancro. Estas perturbações estão associadas com o fenómeno do chamado “stress oxidativo”, que se pode definir como um desequilíbrio entre espécies pró-oxidantes e antioxidantes num sistema biológico (Romero e Sies) que conduz a um aumento intracelular de espécies oxidantes (Boveries). O stress oxidativo é assim um efeito químico, com repercussões biológicas, provocado por espécies (“oxidantes”) do meio ambiente sobre os tecidos vivos. As espécies oxidantes responsáveis por este fenómeno podem ser não radiculares, como o peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ), o oxigénio singuleto ( $^1O_2$ ) e o peroxinitrito ( $ONO_2^{\cdot-}$ ), mas são as radiculares as mais lesivas: (radical anião superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), óxido nítrico ( $NO^{\cdot}$ ) e radical hidroxilo ( $HO^{\cdot}$ )).

Os agentes do stress oxidativo são de natureza radiativa ou química. No primeiro caso destacam-se as radiações ionizantes (raios gama, raios X ou electrões acelerados) que produzem danos

biológicos por efeito directo (ionização, responsável por 30 a 40% das lesões celulares) e, sobretudo, por efeito indirecto (geração de radicais livres por radiólise da água, responsável por 60 a 70% das lesões celulares). São também fontes de stress oxidativo a radiação UV e o ultra-sons. De entre os agentes químicos referem-se metabolitos, xenobióticos (incluindo medicamentos) e outras espécies geradoras de radicais oxidantes em situações fisiológicas “anormais” como isquémia-reperfusão, inflamação e patologias diversas.

As principais consequências do stress oxidativo a nível celular são a auto-oxidação, a peroxidação lipídica, o envelhecimento, a carcinogénese e outros processos patológicos. Os alvos maioritários do stress oxidativo a nível celular são a membrana celular (inactivação de enzimas e alterações do transporte transmembranar), o citoplasma e seus constituintes (proteínas e lípidos) e, maioritariamente, o ADN do núcleo das células eucarióticas (mutagénese).

Os radicais livres formam-se *in vivo* em consequência da acção dos vários agentes já mencionados. Nos organismos aeróbios ocorrem oxidações que originam a formação contínua de “espécies reactivas de oxigénio” durante os processos metabólicos normais, em resultado da actividade enzimática e de processos de transporte electrónico, oxidação de compostos solúveis no citosol, exposição a radiações ionizantes e durante a metabolização de xenobióticos. O radical anião superóxido forma-se no citoplasma por acção dos enzimas xantina oxidase e aldeído oxidase (1) ou durante a auto-oxidação de catecolaminas, na membrana citoplasmática

\* Presidente do Grupo de Radicais Livres da SPQ. Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

por acção da enzima NADPH oxidase e na cadeia respiratória mitocondrial por redução monoelectrónica do dioxigénio pela ubiquinona, para além de ser um dos produtos da radiólise da água em meio oxigenado.

O óxido nítrico é sintetizado a partir da L-arginina por acção da óxido nítrico sintase (NOS), em células endoteliais, neuronais, macrófagos, neutrófilos e hepatócitos (2).

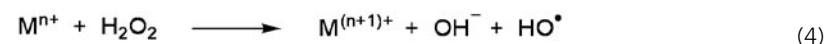
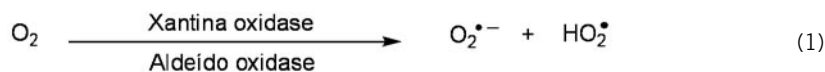
O superóxido e o óxido nítrico podem reagir entre si (3), quando produzidos simultaneamente em células endoteliais, macrófagos e neutrófilos, dando origem à formação do anião peroxinitrito, espécie altamente oxidante, que pode reagir com proteínas, lípidos e ADN.

A formação do radical hidroxilo *in vivo* por via química deve-se maioritariamente à redução do peróxido de hidrogénio por um metal de transição, através da conhecida reacção de Fenton (4), em que o peróxido de hidrogénio reage com a forma reduzida do metal dando origem ao radical hidroxilo, a um ião hidróxido e à forma oxidada do metal. Nesta redução catalítica estão normalmente envolvidos os pares metálicos Fe(II)/Fe(III), Cu(I)/Cu(II) e V(IV)/V(V).

O radical anião superóxido pode desempenhar o papel do metal redutor, através da reacção de Haber-Weiss, na qual o peróxido de hidrogénio é reduzido pelo superóxido a radical hidroxilo, ião hidróxido e dioxigénio (5).

No entanto, a principal via de formação do radical hidroxilo resulta do efeito indirecto da radiação ionizante sobre os tecidos vivos, ou seja, a radiólise da água por absorção da energia da radiação, que conduz à excitação e ionização da molécula com formação, após as etapas de difusão e reacção nos “clusters” (cerca de  $10^{-6}$  s), entre outras, das espécies radicalares electrão solvatado, átomo de hidrogénio, radical anião superóxido e radical hidroxilo.

De entre as espécies radicalares oxidantes, relevantes em meio biológico, o radical hidroxilo é a mais importante, pela sua elevada reactividade e pelo “poten-



cial lesivo” que contém. O radical hidroxilo pode ser considerado formalmente como um “fragmento” da molécula de água. Sendo esta uma espécie particularmente estável, a cisão homolítica de uma das suas ligações O-H requer uma quantidade de energia importante, que pode ser conseguida por fotólise, sonólise ou radiólise. Contudo, como referido anteriormente, o radical hidroxilo pode ser gerado em meio biológico por uma cascata de reacções, nas quais estão também envolvidas outras “espécies activas de oxigénio”.

O radical hidroxilo é uma espécie de duração de vida extremamente curta, sendo ainda algo controversas as raras informações que existem a esse respeito, estimando-se contudo na ordem dos poucos nanossegundos numa célula. A teoria das orbitais moleculares mostra que o electrão desemparelhado se encontra numa das orbitais  $2\pi_x$  ou  $2\pi_y$  e a ligação entre os átomos de hidrogénio e oxigénio (comprimento 97 pm) é polar, orientada de O para H, com um momento dipolar de 1,66 D. A energia de dissociação  $D_0(\text{O-H})$  é de  $423 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , um pouco mais fraca que na água ( $492 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). A absorção do radical hidroxilo em solução aquosa é fraca no UV, apresentando o seu espectro um máximo a 235 nm com  $\epsilon = 600 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , o que torna difícil a sua detecção por este método espectroscópico. O radical hidroxilo apresenta um

forte carácter oxidante monoelectrónico ( $E^{\circ}\text{ENH} = 2,66 \text{ V}$ ), sendo contudo possível obtê-lo por redução do peróxido de hidrogénio ( $E^{\circ}\text{ENH} = 0,72 \text{ V}$ ). A sua acidez é fraca ( $\text{pK}_a = 11,9$ ), sendo a base conjugada ( $\text{O}^{\bullet-}$ ) uma espécie de muito menor potencial oxidante.

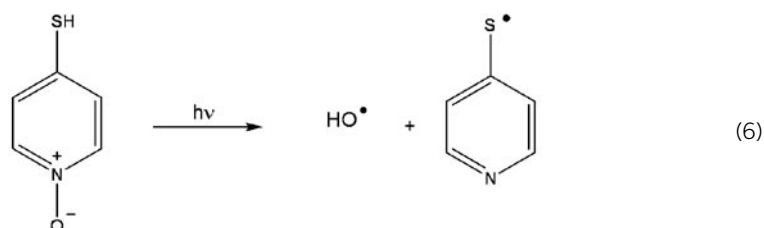
Para além da via química, particularmente importante em meio biológico, o radical hidroxilo pode ser gerado por vários métodos, alguns dos quais têm sido largamente utilizados, sobretudo para o estudo das suas propriedades e reactividade e para a simulação *in vitro* de condições de interesse biológico. O mais importante destes métodos é a radiólise. A radiólise da água consiste na decomposição desta molécula por deposição de energia da radiação ionizante. Podem distinguir-se dois tipos de radiação ionizante, consoante se trate de partículas (carregadas ou não) ou de fótons de alta energia. No primeiro caso temos os electrões, os núcleos de hélio ou os neutrões. Os fótons ionizantes são os raios X e os raios  $\gamma$ . As fontes de radiação ionizante mais frequentemente empregues em experiências de radiólise são os raios  $\gamma$  resultantes da desintegração de  $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{60}\text{Co}$  (energias da ordem de algumas centenas de keV) para radiólise estacionária, e feixes de electrões acelerados (energias da ordem de 3 a 10 MeV) para radiólise pulsada. Independentemente do tipo de radiação utilizada, a deposição de energia na matéria ocorre por efeito fotoeléctrico, de forma-

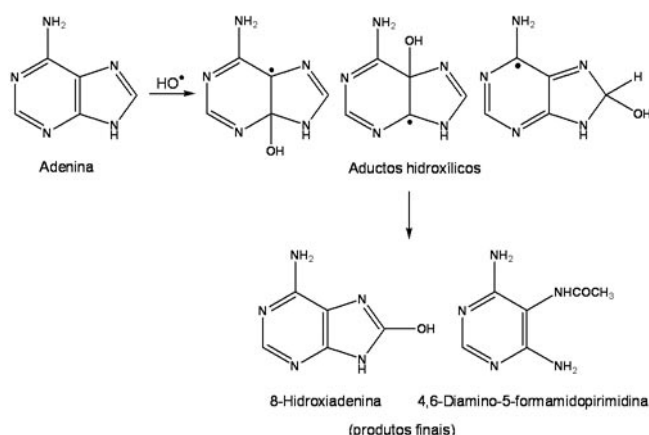
ção de pares e, sobretudo, por efeito de Compton. No caso da água, o fenómeno de radiólise pode dividir-se em quatro etapas. A etapa física (até  $10^{-15}$  s), onde a energia depositada leva à ionização e à excitação da molécula de água, com formação de  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}^*$ , respectivamente. Segue-se a etapa físico-química (entre  $10^{-15}$  s e  $10^{-12}$  s) em que as espécies formadas na etapa física, altamente instáveis, se decompõem nas espécies radiolíticas primárias  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Após os  $10^{-12}$  s as espécies radiolíticas primárias estão formadas (em “clusters”) e entra-se na etapa de química heterogénea, na qual, durante os  $10^{-6}$  s que se seguem, terão tempo de difundir para a solução podendo também reagir entre si por numerosas vias. Ao fim de um microssegundo a distribuição de radicais e espécies moleculares é quase homogénea na solução, encontrando-se presentes com os seguintes rendimentos radiolíticos (G, expressos em  $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$  de energia absorvida):  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  (0,28),  $\text{H}^\cdot$  (0,06),  $\text{HO}^\cdot$  (0,28),  $\text{H}_2$  (0,047),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,073),  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (0,0027, na forma de  $\text{HO}_2^\cdot$  em meio neutro) e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Para lá do microssegundo entra-se na fase de química homogénea, onde as espécies primárias podem continuar a reagir não só entre si, mas também com qualquer soluto presente em solução. Tal é particularmente importante nos meios biológicos, atendendo a que as células vivas são constituídas por cerca de 80% de água, de onde se compreende facilmente a enorme importância que o efeito indirecto da radiação ionizante tem sobre os tecidos vivos, pela reacção dos produtos resultantes da radiólise da água com os compostos de relevância biológica.

O radical hidroxilo pode também ser gerado por fotólise e sonólise. Em meio líquido, a passagem de uma onda de ultrassons provoca o fenómeno de cavitação, formando-se bolhas de vapor que desaparecem na solução. O fenómeno de cavitação é acompanhado por uma transferência rápida, intensa e localizada de energia para o solvente. Formam-se microdomínios de alta temperatura (entre 750 e 6000 K, conforme a ener-

gia dos ultrassons e a técnica utilizada) da ordem de grandeza de algumas centenas de nanómetros. Esta energia térmica é suficiente para cindir homoliticamente algumas ligações químicas, nomeadamente promover a formação de  $\text{H}^\cdot$  e  $\text{HO}^\cdot$  a partir da água ( $D_0(\text{O}-\text{H}) = 492 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Por esta técnica, ao contrário da radiólise e da fotólise, não se produz ionização do solvente. Além disso, a temperatura elevada favorece a reacção endotérmica entre o átomo de hidrogénio e uma molécula de água, formando-se  $\text{H}_2$  e um novo radical  $\text{HO}^\cdot$ . Os rendimentos sonolíticos são, contudo, relativamente baixos (comparados com os radiolíticos), estimando-se em  $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$  o rendimento em radical hidroxilo por sonólise da água com ultrassons de 585 kHz, cerca de 1000 vezes inferior ao obtido por radiólise com raios  $\gamma$  ou electrões acelerados ( $2,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ). De modo análogo ao da radiólise, as espécies radiculares formadas de modo inomogéneo podem depois reagir entre si ou difundir-se na solução, reagindo eventualmente com os solutos aí presentes. Contudo, a aplicação da técnica de sonólise para a geração de radicais em meio biológico é complexa, uma vez que os ultrassons podem provocar alterações noutros constituintes celulares para além da água. Uma aplicação recente, ainda em desenvolvimento, consiste no tratamento de tumores enriquecidos com moléculas sensibilizadoras (p. ex. porfirinas), provocando a sua destruição selectiva por focalização localizada de ultrassons, que originam a formação de concentrações elevadas de radicais num espaço limitado, constituindo esta técnica uma alternativa interessante à radioterapia ou à terapia fotodinâmica.

O fenómeno de fotólise da água tem grandes semelhanças com o de radiólise, uma vez que leva também à decomposição desta molécula por cisões homolíticas e ionizações. Quando a água no estado líquido é submetida a uma radiação UV de comprimento de onda inferior a 185 nm pode ocorrer a cisão homolítica da ligação O-H com formação de  $\text{H}^\cdot$  e  $\text{HO}^\cdot$ . O rendimento quântico de  $\text{HO}^\cdot$  aumenta à medida que o comprimento de onda diminui até atingir o valor de 1 a 124 nm. A ionização da água líquida observa-se a comprimentos de onda inferiores a 190 nm (correspondente a uma energia de 6,5 eV), seguindo-se reacções que levam à formação de produtos em proporções variadas, nomeadamente comuns aos da radiólise da água e com rendimentos semelhantes ( $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Contudo, contrariamente à radiólise, em que a penetração da radiação na água é uniforme numa escala linear de alguns milímetros, a fotólise é mais constrangente devido ao elevado coeficiente de extinção molar da água ( $100 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 172 nm), pelo que está muito limitada a sua utilização em meio aquoso líquido e, sobretudo, em meio biológico. No que respeita à produção do radical hidroxilo existem vias fotolíticas alternativas à fotólise da água, e muito mais eficazes. É o caso da fotólise de peróxido de hidrogénio, em que ocorre a fácil cisão homolítica da ligação O-O ( $D_0(\text{O}-\text{O}) = 138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), não sendo necessário utilizar uma fonte luminosa na região do ultravioleta longínquo. Além disso, esta cisão homolítica conduz exclusivamente à formação do radical  $\text{HO}^\cdot$ , constituindo por isso uma técnica “limpa” para a produção desta espécie. Finalmente, a produção do radical hidroxilo por fotólise não se limita





(7)

à água e ao peróxido de hidrogénio, podendo utilizar-se como “fontes de radical hidroxilo” outras moléculas contendo ligações relativamente fracas a oxigénio hidroxílico, como o nitrito de metilo, os sais de acridizínio, a N-hidroxipiridina-2(1H)-tione e o seu isómero N-óxido de 4-mercaptopiridina (6).

O radical hidroxilo é uma espécie extremamente reactiva, estando hoje claramente demonstrado que, a nível biológico, pode provocar danos em qualquer constituinte celular. Têm sido estudadas, com especial atenção, as suas reacções com o DNA e seus constituintes, sabendo-se que dessas reacções podem resultar quebras de cadeia (simples ou duplas), formação de ligações cruzadas (base/base ou base/proteína), modificações do açúcar (formação de centros abásicos) e modificações das bases, que são a causa, a nível biológico, da morte celular ou de fenómenos de mutagénese. Devido ao interesse que a reactividade deste radical suscita há várias décadas, tem sido estudada a cinética das suas reacções com numerosos compostos em fase líquida, estando hoje determinadas as constantes de velocidade do radical  $\text{HO}^\bullet$  com cerca de 2000 compostos, de entre os quais muitos de relevância biológica. Estes dados encontram-se disponíveis *on line*, por exemplo em: <http://www.rcdc.nd.edu/index.html> (Notre Dame Radiation Laboratory, Radiation Chemistry Data Center). Apesar da velocidade de reacção do radical hidroxilo com uma grande variedade de compostos ter sido determinada, os me-

canismos não são ainda, na maior parte dos casos, completamente conhecidos. De um modo geral sabe-se, contudo, em química radicalar, que o radical hidroxilo reage por três tipos de mecanismos: adição a uma ligação múltipla em sistemas insaturados, abstracção de um átomo de hidrogénio, e oxidação mono-electrónica.

A adição do radical  $\text{HO}^\bullet$  a uma ligação dupla de um composto orgânico insaturado ou aromático é, na maior parte dos casos, extremamente rápida e aproxima-se do limite por difusão na água ( $k \sim 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Dessa reacção resulta um intermediário radicalar instável que pode evoluir por diversas vias. Uma possibilidade é a eliminação de um ião hidróxido (o que corresponde formalmente a uma oxidação mono-electrónica) com formação de um radical-catião (ou de um radical neutro, após desprotonação ou se a eliminação for de uma molécula de água). Uma outra possibilidade é a eliminação formal de um átomo de hidrogénio, dando origem a um produto de hidroxilação estável, como é o caso da reacção com compostos aromáticos (como as bases do DNA, por exemplo). Os radicais catiões ou neutros podem dar origem a quebras de ligações C–C, transposições ou à formação de radicais peróxido quando a reacção ocorre em presença de dioxigénio. A adição é, sem dúvida, a mais importante via reaccional no que respeita à reactividade das moléculas aromáticas com o radical hidroxilo, tendo-se mostrado que, para esta classe de compos-

tos, a adição a uma ligação dupla ocorre com muito maior probabilidade do que a abstracção de um átomo de hidrogénio. Por ser o mecanismo maioritário, e de maior relevância no caso de compostos biológicos, apresenta-se, como exemplo um esquema reaccional simplificado para a reacção do radical hidroxilo com uma base do DNA (7).

A reacção de abstracção de um átomo de hidrogénio pode, em princípio, ocorrer com qualquer composto que contenha um átomo de hidrogénio. Esta reacção de abstracção de um átomo de hidrogénio de uma molécula orgânica pelo radical  $\text{HO}^\bullet$  é ainda mais favorável termodinamicamente que a mesma reacção efectuada pelo átomo de hidrogénio, o que se compreende pela entalpia de formação da ligação H–OH na molécula de água ( $57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), maior, em valor absoluto, que a da formação de  $\text{H}_2$ . A reacção de abstracção de hidrogénio é a que ocorre, por exemplo, na reacção do radical hidroxilo com os álcoois, conduzindo à formação de radicais hidroxialquilo, fracamente oxidantes e muito menos reactivos do que o radical hidroxilo. Esta reacção é muitas vezes utilizada em experiências de radiólise em que se pretendem estudar reacções com outros radicais, adicionando um álcool à solução aquosa, de modo a servir de “captor” ao radical hidroxilo gerado radioliticamente, garantindo-se assim um meio reaccional isento da presença do radical hidroxilo.

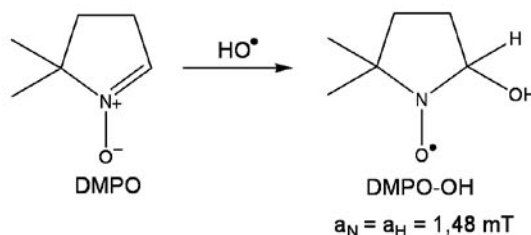
A reacção de oxidação mono-electrónica, em presença de um metal, é, na maior parte dos casos, termodinamicamente favorável, atendendo ao elevado potencial de oxidação do par  $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$  (2,66 eV). Pelo contrário, a oxidação mono-electrónica de uma molécula orgânica pelo radical hidroxilo é desfavorecida (em relação à adição ou à abstracção de hidrogénio) devido ao efeito da energia de reorganização do solvente. Contudo, a formação de um radical catião de um composto orgânico por reacção com o radical hidroxilo é possível por um mecanismo de adição (de  $\text{HO}^\bullet$ )/eliminação (de  $\text{HO}^-$  ou de  $\text{H}_2\text{O}$ , formando-se neste caso um radical neutro), sendo aliás esta

uma via de oxidação monoelectrónica “indirecta” que ocorre com frequência em moléculas de interesse biológico.

Como exemplo de reactividade do radical hidroxilo, apresenta-se de seguida um esquema da reacção deste radical com a adenina (uma base do DNA), com indicação dos intermediários reaccionais e dos respectivos produtos finais estáveis, que constituem modificações químicas permanentes que podem ser responsáveis por fenómenos de mutagénese (7).

Devido à importância da reactividade do radical hidroxilo, em particular em meio biológico, várias questões se colocaram desde o início aos investigadores que se interessaram por este assunto, como a necessidade de compreender os mecanismos das reacções em que intervêm (o que é particularmente dificultado pelo facto de se tratar de uma espécie radicalar que origina muitas vezes reacções em cadeia, para além de reagir com praticamente todos os tipos de moléculas, por mecanismos variados), de distinguir a sua acção da de outras “espécies activas de oxigénio” (nomeadamente radicais), de detectar a sua presença (com o desenvolvimento dos meios necessários para tal fim) e, finalmente, de encontrar e desenvolver moléculas (antioxidantes) capazes de proteger as células vivas do seu efeito devastador. Este último desafio esteve na origem de uma larga área de investigação, actualmente ainda em expansão – a pesquisa de novos antioxidantes eficazes para a prevenção e reparação dos efeitos do stress oxidativo – assunto que, no entanto, pela sua extensão, está fora do âmbito do presente artigo. Valerá contudo a pena fazer uma breve referência aos métodos de detecção do radical hidroxilo.

A detecção do radical hidroxilo tem como finalidade, por um lado, a possibilidade de efectuar uma dosimetria, uma vez que a quantificação da produção de  $\text{HO}^\bullet$  permite conhecer a dose de radiação responsável pelo seu rendimento radiolítico, e, por outro, identificar a causa dos danos oxidativos que provocou em meios biológicos. Os métodos



(8)

de detecção do radical hidroxilo podem agrupar-se em dois grandes grupos: os métodos directos e os métodos indirectos. A “observação” directa do radical hidroxilo é particularmente dificultada pela sua elevada reactividade, à qual estão associados um tempo de vida muito curto e concentrações muito baixas. Como referido atrás, a absorção do radical  $\text{HO}^\bullet$  no UV em solução aquosa é pouco intensa e tem um máximo a comprimentos de onda baixos, o que limita fortemente a espectrofotometria como método de detecção, sendo apenas utilizada em fase gasosa. A detecção directa por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Electrónica (RPE), técnica “universal” para a detecção de espécies paramagnéticas, como os radicais livres, também não é aplicável para a detecção de  $\text{HO}^\bullet$ . devido à impossibilidade de obter concentrações suficientes do radical compatíveis com a resolução temporal desta técnica.

Devido à “impossibilidade” de observação directa, a detecção do radical  $\text{HO}^\bullet$  é feita normalmente por métodos indirectos, baseados na detecção de um “produto” da sua reacção com uma espécie alvo (sonda). A detecção da formação (ou do desaparecimento) do produto de reacção com a sonda pode fazer-se por várias técnicas analíticas, de acordo com a sensibilidade e/ou selectividade requeridas. Uma boa sonda deve preencher os seguintes requisitos: 1) a concentração de produto final deve ser proporcional à quantidade de  $\text{HO}^\bullet$  formado, de modo a permitir uma detecção quantitativa; 2) a selectividade da sonda em relação ao  $\text{HO}^\bullet$  deve ser tão elevada quanto possível, de modo a excluir ou minimizar reacções com outras espécies que acompanhem o

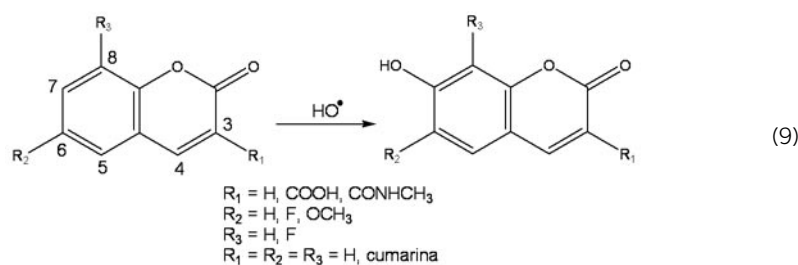
radical  $\text{HO}^\bullet$ ; 3) o produto final deve ser estável quimicamente (e também fotoquimicamente), de modo a poder ser observado sem alterações durante o período de tempo exigido pela técnica analítica utilizada para a sua detecção. Muitas têm sido as sondas (e respectivas técnicas analíticas) empregues para a detecção do radical  $\text{HO}^\bullet$ . Os principais tipos incluem as sondas por RPE, por absorção, por quimiluminescência e por fluorescência.

A detecção por RPE é, *a priori*, o método mais adequado, uma vez que esta técnica é a mais específica para a detecção de espécies com electrões desemparelhados. Têm sido empregues vários tipos de sonda (captadores de spin ou “spin-traps”), de entre os quais se destaca o N-óxido de 5,5-dimetilpirrolina (DMPO) (8).

Esta técnica, que tem a vantagem de poder ser utilizada em meio heterogéneo e complexo (meio celular, p. ex.), tem utilizado, para além do indicado, outros captadores de spin como a fenil-N-terc-butilnitrona (PNB), a  $\alpha$ -(4-piridil-1-óxido)-N-terc-butilnitrona e o 2-metil-2-nitrosopropano.

As sondas por absorção baseiam-se na formação de um produto com o radical  $\text{HO}^\bullet$  que possa ser observado por espectrofotometria sem interferência da absorção de outras espécies presentes. Uma das primeiras sondas deste tipo a serem utilizadas foi a desoxirribose, que reage com o radical  $\text{HO}^\bullet$  para dar um produto que, por reacção com o ácido tiobarbitúrico, origina um derivado do malonaldeído que absorve a 532 nm. Mais recentemente, utilizou-se como sonda o ácido salicílico, de cuja reacção selectiva com o radical  $\text{HO}^\bullet$  resultam os ácidos 2,3- e 2,5-di-hidroxibenzóicos,





identificáveis e quantificáveis, após separação por HPLC, pela sua absorção no UV.

As sondas por quimiluminescência têm a vantagem de não necessitarem de luz de excitação, mas o método exige que a observação seja efectuada rapidamente após a reacção com o radical a detectar. O luminol é a sonda deste tipo mais frequentemente utilizada para a detecção dos radicais hidroxilo e superóxido.

A detecção por fluorescência é uma técnica particularmente interessante por ser mais sensível que a espectrofotometria de absorção, sendo por isso adequada para a detecção de baixas concentrações de radicais. Várias sondas deste tipo (maioritariamente compostos aromáticos) têm sido utilizadas para a detecção do radical hidroxilo, podendo destacar-se o ácido benzóico que reage com o radical  $\text{HO}^\bullet$  para dar ácido salicílico ( $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$ ) e o ácido tereftálico, que reage com o radical  $\text{HO}^\bullet$  para dar, como único produto, ácido 2-hidroxitereftálico ( $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$ ). Estas sondas têm a vantagem de permitir detectar baixas concentrações de radicais (como as produzidas por doses de radiação inferiores a  $0,05 \text{ Gy}$ ;  $14 \text{ nmol.dm}^{-3}$  de  $\text{HO}^\bullet$ ), mas o inconveniente de os produtos continuarem a reagir com  $\text{HO}^\bullet$ , para além de

serem sensíveis a outros radicais, como o superóxido.

Uma sonda por fluorescência muito empregue na detecção do radical hidroxilo é a cumarina e seus derivados. A cumarina (benzopirano-2-ona) é um composto natural, de origem vegetal, que foi utilizado em terapia como anticoagulante e anticonvulsivo, embora o seu uso na indústria alimentar seja actualmente proibido, por apresentar potenciais riscos carcinogénicos por exposição prolongada ou frequente. A utilização da cumarina na detecção por fluorescência baseia-se no facto de ela própria ser relativamente pouco fluorescente mas, após reacção com o radical  $\text{HO}^\bullet$ , originar vários produtos de hidroxilação, apenas um dos quais é fortemente fluorescente – a 7-hidroxycumarina ( $\lambda_{\text{exc}} = 332 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 456 \text{ nm}$ ). Assim, após correcção da quase desprezável fluorescência da cumarina e de alguns dos seus derivados hidroxilados, o sinal de fluorescência da 7-hidroxycumarina pode utilizar-se para quantificar, com boa precisão, a quantidade de radicais hidroxilo produzidos num determinado meio reaccional.

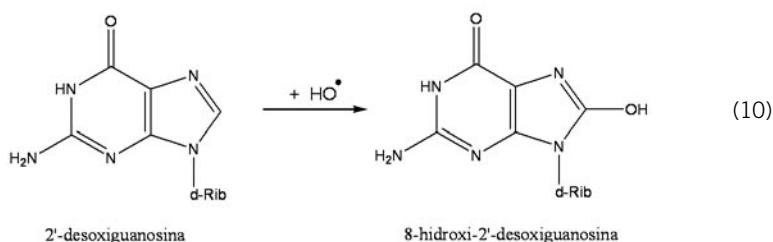
Um aproveitamento e desenvolvimento muito recente do sistema cumarina (Guillaume Louit, Tese de Doutoramento, Université de Paris Sud, 2005) consistiu em utilizar derivados de cumarina substituídos em posições estratégicas (9) e

medir a fluorescência dos respectivos derivados hidroxilados na posição 7.

Com esta estratégia foi possível quantificar a formação do radical hidroxilo em vários meios reaccionais (incluindo meios biológicos), estudar o mecanismo e a regiosselectividade da reacção (recorrendo ao auxílio de métodos da química teórica), efectuar uma cartografia de uma fonte de radiação (distribuição temporal da dose num espaço bidimensional) e determinar (por cinética de competição) as constantes de velocidade da reacção de um grande número de compostos com o radical hidroxilo. Finalmente, utilizando derivados da cumarina com uma função ácido carboxílico na posição 3 ( $R_1 = \text{COOH}$  em (9)), foi possível efectuar a “ancoragem” destes compostos a proteínas (por formação de ligação peptídica com os grupos amino destas), obtendo-se assim um veículo de introdução na sonda em meios biológicos.

Para além dos vários de tipos de sonda empregues para a detecção do radical hidroxilo há ainda a referir a identificação de produtos conhecidos da reacção do radical hidroxilo com certos compostos, em particular com os de interesse biológico. O exemplo mais conhecido é o da 8-hidroxi-2'-desoxiguanosina, que se pode detectar por HPLC-MS em fluidos biológicos como a urina. Este composto é formado por reacção do radical  $\text{HO}^\bullet$  com a base guanina do DNA (adição na posição 8) dando origem a uma modificação química permanente (10) que pode ser removida por acção de enzimas de excisão, constituindo assim um marcador biológico da acção do radical  $\text{HO}^\bullet$  sobre o DNA celular.

Em conclusão, os vários aspectos acima ilustrados, longe de serem exaustivos, mostram a grande diversidade de abordagens que podem fazer-se ao complexo problema do stress oxidativo a que os meios biológicos estão sujeitos. Embora a intensa investigação desenvolvida nesta área nas últimas décadas tenha produzido um imenso conjunto de resultados e se dominem já alguns parâmetros fundamentais, muito há ainda a esperar dos trabalhos actualmente em curso e daqueles que, num futuro próximo, virão a desenvolver-se.



# Polissacarídeos como biomateriais

M. H. GIL, P. FERREIRA \*

Os polissacarídeos são uma classe muito diversa e altamente versátil de materiais que apresentam aplicações variadas na área dos Biomateriais.

Contudo, as oportunidades que se mantêm são imensas. A engenharia de tecidos, entre outras áreas, tem o potencial de tratar doenças que neste momento não podem ser tratadas de forma eficaz.

**B**iomaterial é, por definição, todo o material, natural ou não, utilizado em aplicações biomédicas que impliquem a interação com sistemas biológicos. Existem quatro grupos principais de materiais que podem ser utilizados nesta área: polímeros, cerâmicos, metais e compósitos. Os polissacarídeos consistem em polímeros de condensação de elevado peso molecular, com dezenas ou mesmo centenas de resíduos de monossacarídeos por cadeia. As unidades de monossacarídeos que os constituem podem ser de natureza básica, neutra ou ácida, do que resulta que os polissacarídeos podem, eles próprios, apresentar qualquer uma das características mencionadas ou a combinação de qualquer delas.

Tem havido um grande interesse na aplicação de diversos polissacarídeos

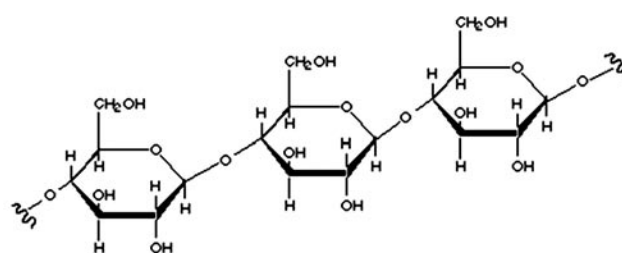
em algumas áreas médicas e mesmo farmacêuticas, podendo realçar-se o desenvolvimento de agentes de contraste para aplicação em imagiologia médica, sistemas de libertação controlada de fármacos, hidrogéis e mesmo bioadesivos. Este incremento no uso dos polissacarídeos como biomateriais deve-se ao facto destes compostos apresentarem na sua estrutura grupos funcionais como grupos hidroxílicos primários e secundários, grupos amínicos e grupos carboxílicos. Qualquer destes grupos pode ser usado para promover a derivatização química das moléculas ou a ligação a estas de ligandos específicos. Desta forma, a molécula natural pode ser modificada, as suas características químicas e físicas alteradas e a sua aplicabilidade específica melhorada. Outras vantagens da aplicação dos polissacari-

deos como biomateriais incluem entre outras: a grande variedade de compostos, densidade próxima dos meios biológicos e a sua biocompatibilidade.

A história dos polissacarídeos como biomateriais inicia-se em 1959, quando um derivado de celulose encontrou a sua primeira aplicação biomédica. Outros polissacarídeos se seguiram e agora compostos como a quitina e o seu derivado quitosano, a inulina, e o dextrano, entre outros, encontram múltiplas aplicações médicas.

**CELULOSE.** A celulose é um polissacarídeo linear constituído por unidades monoméricas de  $\beta(1-4)$ -D-glucopiranosose. Não é solúvel em água e é o polímero natural e biodegradável mais abundante no planeta. Trata-se de um polímero caracterizado por regiões cristalinas em grande parte de seu comprimento, entrecortadas por zonas amorfas. Na Figura 1 encontra-se representada a estrutura básica da celulose.

Um derivado da celulose foi sintetizado pela primeira vez em 1908 por Jacques E. Brandenberger, na tentativa de desenvolver um material para confecções que fosse impermeável à água. Desta tentativa resultou a descoberta de um filme a que se deu o nome de celo-



**Figura 1** Estrutura da celulose com ligações  $\beta(1-4)$  entre unidades de D-glucopiranosose.

\*MHG é Presidente do Grupo de Química dos Glúcidos da SPQ e Professora Catedrática do Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.

PF é docente da Escola Superior de Ciências e Tecnologia, Pólo de Viseu, Centro Regional das Beiras, Universidade Católica Portuguesa

fane. Este material viria a ser utilizado no desenvolvimento de um sistema largamente utilizado na medicina – o rim artificial. As membranas utilizadas nestes sistemas para purificação do sangue (hemodiálise) estão entre os polímeros que encontram maior aplicação em terapia.

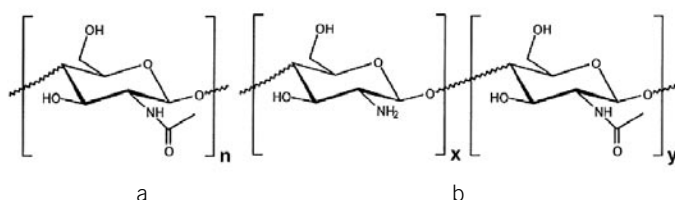
Materiais de base celulose têm sido aplicados em várias áreas da medicina e não só em hemodiálise, nomeadamente como componentes de matrizes para regeneração óssea (Surgicel®), vasos sanguíneos artificiais (BASYC®), substitutos temporários de pele (Biofill®), e sistemas de libertação controlada (I. Levy, T. Paldi, O. Shoseyov, *Biomaterials* **25** (2004) 1841–1849).

**QUITINA E QUITOSANO.** A quitina, o segundo polissacarídeo mais abundante após a celulose, encontrado no exosqueleto dos crustáceos, insectos e nas paredes celulares dos fungos, é um homopolímero linear composto por ligações  $\beta(1-4)$ -*N*-acetil-D-glucosamina.

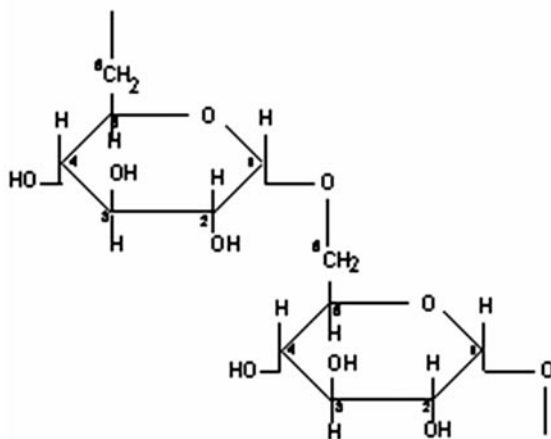
A sua estrutura é semelhante à da celulose, apresentando como única diferença a substituição do grupo hidroxílico em C2 presente na celulose por um grupo aminoacetilado na quitina.

A sua desacetilação parcial resulta na produção do quitosano, que consiste num polissacarídeo composto por copolímeros de glucosamina e *N*-acetil glucosamina (Figura 2).

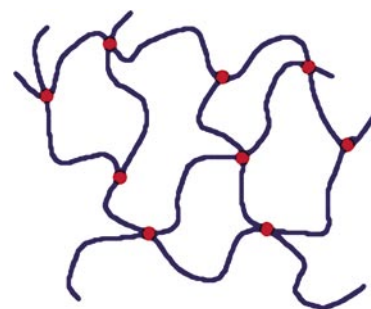
O quitosano tem sido largamente aplicado em áreas farmacêuticas e biomédicas. As suas características apelativas como biocompatibilidade, biodegradabilidade, ausência de toxicidade, propriedades de adsorção, capacidade de formar membranas, bioadesividade, actividade microbiana, actividade contra fungos, bactérias e vírus e o seu poder hemostático contribuem obviamente para esse facto. A maioria das características do quitosano pode ser relacionadas com a sua natureza catiónica. A pH ácido é um polielectrólito com elevada densidade de carga com uma carga positiva por resíduo de glucosamina e



**Figura 2** Estruturas parciais da quitina (a) e do quitosano (b).



**Figura 4** Representação da estrutura do dextrano.



**Figura 3** Representação da estrutura tridimensional de um hidrogel.

como tal, irá interagir com moléculas carregadas negativamente, nomeadamente proteínas, polissacarídeos aniónicos, e ácidos nucleicos.

O quitosano, é um dos polímeros naturais mais utilizados na preparação de hidrogéis, nomeadamente para substituinte da pele humana em pacientes queimados (K.S.C.R. Santos, J.F.J. Coelho, P. Ferreira, I. Pinto, S.G. Lorenzetti, E.I. Ferreira, O.Z. Higa, M.H. Gil, *International Journal of Pharmaceutics*. **310** (2006) 37-45).

Hidrogéis são estruturas poliméricas tridimensionais, hidrofílicas, capazes de sorverem grandes quantidades de água ou fluidos biológicos. Estas matrizes são insolúveis em água devido à presença de pontos de reticulação químicos ou físicos (Figura 3).

Os hidrogéis têm também uma vasta aplicação no campo biomédico e farmacêutico como sistemas de libertação controlada de fármacos. Uma vez que os hidrogéis podem ser preparados com uma vasta gama de tamanhos de poros eles podem ser utilizados tanto na libertação de fármacos de pequeno peso molecular, como por exemplo agentes anti-inflamatórios, anti-sépticos, anti-neoplásicos, como na de solutos de elevado peso molecular, como proteínas, factores de crescimento, entre outros.

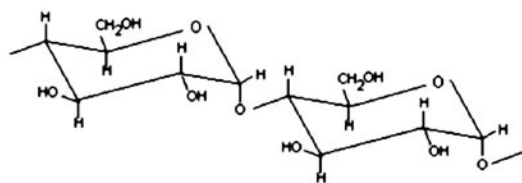
**DEXTRANOS.** Dextranos são polissacarídeos de elevado peso molecular, que consistem em unidades de  $\alpha$ -D-glucose ligadas predominantemente por ligações glicosídicas 1-6 (Figura 4).

Os dextranos são formados a partir da sacarose durante o crescimento de bactérias pertencentes aos gêneros *Leuconostoc*, *Streptococcus* e *Lactobacillus*, todas pertencentes à família Lactobacillaceae. A maioria dos dextranos é, no entanto, sintetizada pela bactéria da espécie *Leuconostoc mesenteroides*.

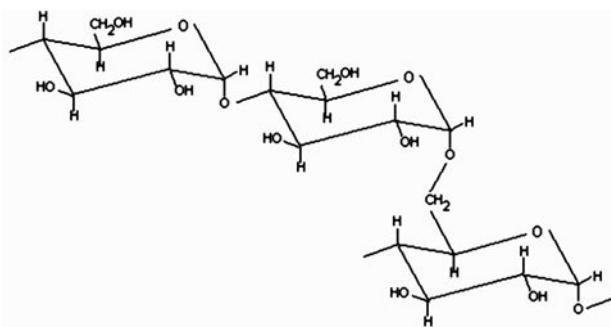
Como a maioria dos polímeros solúveis em água, as moléculas administradas com baixo peso molecular (menor que 10KDa) são eliminadas do organismo por filtração glomerular através dos rins. Para os dextranos com peso molecular superiores a 40KDa, a sua metabolização é conseguida pela acção da enzima dextranase (dextrano 1,6-glucosidase, presente em órgãos como o fígado, baço, rins e cólon) que os degrada a glicose e que é depois totalmente hidrolisada para formar dióxido de carbono e água.

Os dextranos são vastamente utilizados para aplicações biomédicas devido à sua biocompatibilidade, relativo baixo custo, e facilidade na sua modificação. Dentro destas aplicações destacam-se o desenvolvimento de agentes de contraste para imagiologia médica, sobretudo com o objectivo de aumentar o tempo de retenção destes compostos na circulação e síntese de hidrogéis, nomeadamente recorrendo à tecnologia enzimática, ou à oxidação do dextrano (J. Maia, L. Ferreira, R. Carvalho, M.A. Ramos, M.H. Gil, *Polymer* **46** (2005) 9604-9614) que são bastante promissores para fins biomédicos (L. Ferreira, M.H. Gil, A.M.S. Cabrita, S.S. Dordick, *Biomaterials* **26** (2005) 4707-4716). Os dextranos são também utilizados em suturas cirúrgicas, como expansores de volume de plasma e no tratamento de anemias tanto em seres humanos como em animais (R. Mehavar, *Journal of Controlled Release* **69** (2000) 1-25).

**AMIDO.** O amido ocorre naturalmente em grânulos muito pequenos em raízes, caules e sementes de numerosos tipos de plantas incluindo milho, trigo, arroz, cevada e batatas: constitui a principal reserva nutricional em hidratos de carbono das plantas. Consta de dois polis-



**Figura 5** Estrutura da amilose, constituída por ligações  $\alpha$ -(1-4).



**Figura 6** Estrutura da amilopectina, constituída por ligações  $\alpha$ -(1-4) e algumas  $\alpha$ -(1-6) resultando numa estrutura ramificada.

sacarídeos, amilose (normalmente 20-30%) e amilopectina (entre 70-80%), que podem ser separados de acordo com diferença de solubilidades.

Ambas consistem em polímeros de unidades de  $\alpha$ -D-glucose. No caso da amilose, estas encontram-se ligadas por ligações glicosídicas 1-4, resultando num polímero linear (Figura 5). A amilopectina, por outro lado, apresenta uma ligação  $\alpha$ -(1-6) a cada 20 resíduos aproximadamente, o que torna a sua estrutura ramificada (Figura 6).

Tanto a amilopectina como a amilose são rapidamente hidrolisadas pela  $\alpha$ -amilase, uma enzima que é segregada pelas glândulas salivares e pelo pâncreas. A  $\alpha$ -amilase hidrolisa as ligações internas  $\alpha$ -(1-4), mas não as ligações  $\alpha$ -(1-6). Da sua acção sobre a amilose liberta-se a maltose e a maltotriose e da acção sobre a amilopectina liberta-se a maltose, a maltotriose, a  $\alpha$ -dextrina e algumas moléculas de glicose.

Materiais de base amido têm sido utilizados para incorporação em implantes ortopédicos, como substituintes de tecidos ósseos e na produção de sistemas de libertação controlada (I. Levy, T. Paldi, O. Shoseyov, *Biomaterials* **25**

(2004) 1841-1849). Nestes últimos, o potencial de nanopartículas e microesferas de amido funcionarem como transportadores de fármacos tem sido exhaustivamente estudado (M.G. Duarte, D. Brunnel, M.H. Gil, E. Schacht, *Journal of Material Sciences: Materials in Medicine* **8** (1997) 321-3; S. Chakraborty, B. Sahoo, I. Teraoka, R.A. Gross, *Carbohydrate Polymers* **60** (2005) 475-481).

**CONCLUSÃO.** A celulose, a quitina e o seu derivado quitosano, os dextranos e o amido são exemplos de alguns dos polissacarídeos que maior relevância apresentam nas áreas biomédica e farmacêutica. Existem, no entanto, vários exemplos de outros polissacarídeos que podem ser utilizados como biomateriais, incluindo o alginato, agarose, xantano, gelano, inulina, pululano, ácido hialurónico, pectina, etc... (S. Dumitriu, P.F. Vidal, E. Chornet, "Polysaccharides in medicine" in S. Dumitriu (ed.), *Polysaccharides in medicinal applications*, Marcel Dekker, New York, (1996) 125-241)

Ao longo deste artigo não se esgotaram as numerosas potencialidades dos polissacarídeos como materiais biomédicos, sendo esta uma área ainda em grande expansão.

## Órgãos Dirigentes da Sociedade Portuguesa de Química

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS\*

Apresentam-se de forma sinóptica os órgãos dirigentes da Sociedade Portuguesa de Química, desde a sua fundação até à actualidade.

### Antecedentes

A *Sociedade Portuguesa de Química* foi fundada em 1973, em resultado da cisão da *Sociedade Portuguesa de Química e Física* em duas sociedades científicas distintas. Esta sociedade científica, iniciada em 1926, resultou por sua vez da transformação da Sociedade Química Portuguesa, fundada em 1911, e dotada de uma secção de Física desde 1917. É curioso, e provavelmente significativo, que todas estas fundações e re-fundações tenham ocorrido em sincronia com as mudanças de regime político ocorridas no século XX.

Note-se que cada nova sociedade é essencialmente uma metamorfose da anterior, e por essa razão as respectivas composição e estrutura reflectem em larga medida a sociedade precedente. Assim, a Sociedade Portuguesa de Química é de facto a continuadora material e espiritual da Sociedade Química Portuguesa, tendo herdado desta, através da Sociedade Portuguesa de Química e Física, um património e uma missão. Património escasso mas valioso, missão vasta mas empolgante. Quanto basta para prosseguir...

Nesta nota será apenas tratada a Sociedade Portuguesa de Química propria-

mente dita, cobrindo-se o período de 1973 a 2006. Em trabalho futuro tratar-se-á o período anterior, 1911-1973. São pequenos subsídios para a história de uma instituição que se abeira do primeiro centenário.

### A Sociedade Portuguesa de Química

Os primeiros Estatutos da *Sociedade Portuguesa de Química* datam do dia 5 de Abril de 1974, embora tivessem sido homologados ainda em 1973. Como primeiro e segundo outorgantes na escritura de constituição figuram Kurt Jacobsohn (1904-1991) e Renato Leal (1929-1977), respectivamente antigos Secretário Geral e Secretário do Núcleo de Química da extinta Sociedade Portuguesa de Química e Física. Entre os restantes outorgantes estão César Viana (1932-2004) e João Carlos Reis, que irão integrar a Comissão Instaladora da SPQ, constituída em 1975 por sugestão de Kurt Jacobsohn, já então jubilado. César Viana preside a esta Comissão, tornando-se assim no primeiro Presidente da SPQ. Em 1976 a SPQ obtém uma sede em Lisboa, partilhada com outras sociedades científicas, inaugurada em 1977, e que ainda hoje se mantém. Em 1978 entra em funções a primeira direcção estatutária da SPQ, por um período de 3 anos. De acordo com os

Estatutos de 1974, são realizadas eleições em Assembleia Geral, sendo eleito Secretário-Geral Alberto Romão Dias. O Presidente e o Vice-Presidente da Sociedade são eleitos de entre os Presidentes das Delegações Regionais, em sede de Conselho Directivo. As Delegações Regionais são, de acordo com os Estatutos, e numa prática que já vinha de 1914 (chamando-se Núcleos até 1965), Lisboa, Coimbra e Porto. Em 1981 os Estatutos são alterados, passando a existir fundos regionais. A experiência não foi bem sucedida, procedendo-se em 1992 a nova modificação dos Estatutos (apenas registados em 1994) no sentido da versão inicial. Criam-se em simultâneo mais duas delegações (Aveiro, Braga), numa tradução da nova realidade da Química nas Universidades portuguesas. A eleição dos Presidente e Vice-Presidente passa também a ser efectuada directamente pelos sócios, devendo apresentar-se os candidatos em lista separada. Em 2004 refazem-se de novo os Estatutos, mas apenas em aspectos de pormenor, eliminando-se ainda incongruências e corrigindo-se vícios de natureza legal.

Nota: Por razões de espaço, as Delegações são descritas em quadros separados. No entanto, os seus Presidentes têm assento no Conselho Directivo.

\* Professor Associado do Departamento de Engenharia Química do IST (berberan@ist.utl.pt)

## SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Estatutos de 1974

Comissão Instaladora		
período	Presidente	Vogais
1975	César Viana (1932-2004)	Cardoso Pereira (1934-2004), João Carlos Reis, Jorge Calado, Romão Dias e Silveira Ramos

Aplicação dos Estatutos de 1974

período	Conselho Directivo					Mesa da Assembleia Geral		Conselho Fiscal
	Presidente	Vice-Presidente	Secretário-Geral	Secretário-Geral Adjunto	Tesoureiro	Presidente	1.º e 2.º Secretários	Presidente, Secretário e Relator
1978-1981	Maria Alzira Ferreira	Ribeiro da Silva	Romão Dias	Nunes da Ponte	Francisco Pedroso	Bernardo Herold	Alberto Amaral Teixeira Dias	César Viana Luís Alcácer Meira Soares

período			Delegações Regionais		
			Norte (Porto)	Centro (Coimbra)	Sul (Lisboa)
1978-1981	Direcção	Presidente	Ribeiro da Silva	Ferrer Correia	Maria Alzira Ferreira
		Secretário	Ferreira Gomes	Maria Pedroso Lima	José Costa Reis
	Mesa da Assembleia Regional	Vogal	Costa Lima	Maria Isabel Ferra	Isabel Martinho Simões
		Presidente	Oliveira Cabral	António Varandas	Cardoso Pereira
		1.º e 2.º Secretários	José Luís Figueiredo Rui Barroca	Júlio Cunha Pinto Maria Helena Teixeira	José Lopes da Silva Carlos Romão

Estatutos de 1981

período	Conselho Directivo					Mesa da Assembleia Geral		Conselho Fiscal
	Presidente	Vice-Presidente	Secretário-Geral	Secretários-Gerais Adjuntos	Tesoureiro	Presidente	1.º e 2.º Secretários	Presidente, Secretário e Relator
1981-1982	Fraústo da Silva	Ribeiro da Silva	Romão Dias	Raquel Gonçalves Maria Cândida Vaz	Francisco Pedroso	José Ferreira Gomes	Carlos Castro Ferrer Correia	Meira Soares Luís Alcácer Margarida Salema
1982-1987	Fraústo da Silva (até 1985); Ribeiro da Silva	Ribeiro da Silva (até 1985); António Varandas	Romão Dias	Carlos Castro Maria Cândida Vaz	Martinho Simões (até 1984); Edmundo Azevedo	Victor Lobo	José Ferreira Gomes Luísa Abrantes	Meira Soares Luís Alcácer Margarida Salema
1988-1990	Ribeiro da Silva	António Varandas	Carlos Castro	Luísa Abrantes Fernando Pina	Luís Paulo Rebelo	Maria Alzira Ferreira	Maria Teresa Barros Guedes de Carvalho	Victor Lobo Inês Florêncio António Palavra
1991-1992	Romão Dias	José Luís Figueiredo	Martinho Simões	Rita Delgado Mariana Pereira	Anabela Fernandes	Maria Alzira Ferreira	Fernanda Abreu Costa Maria das Dores Ribeiro da Silva	Pires de Matos Maria Luísa Leitão João Paulo Leal

período	Delegações Regionais				
			Norte (Porto)	Centro (Coimbra)	Sul (Lisboa)
1981-1984	Direcção	Presidente	Ribeiro da Silva	António Varandas	Fraústo da Silva
		Secretário	Duarte Costa Pereira	Lélio Quaresma Lobo	Gonçalves da Silva
	Mesa da Assembleia Regional	Tesoureiro	José Costa Lima	Helena Teixeira	Vítor Teodoro
		Presidente	João Oliveira Cabral	Fernando Pinto Coelho	César Viana
		1.º e 2.º Secretários	Barroca Gil	Júlio Cunha Pinto	Carlos Romão
			José Luís Figueiredo	Ferrer Correia	Fernando Fernandes

período	Delegações Regionais				
			Norte (Porto)	Centro (Coimbra)	Sul (Lisboa)
1985-1987	Direcção	Presidente	Ribeiro da Silva	António Varandas	César Viana
		Secretário	Duarte Costa Pereira	Carlos Galdes	Carlos Romão
	Mesa da Assembleia Regional	Tesoureiro	Baltazar de Castro	Júlio Pedrosa de Jesus	Nunes da Ponte
		Presidente	João Oliveira Cabral	Andrade de Gouveia	Ana Lobo
		1.º e 2.º Secretários	Raul Barroca	Fernando Pinto Coelho	Ramôa Ribeiro
			José Luís Figueiredo	Júlio Cunha Pinto	Fernando Fernandes

período	Delegações Regionais				
			Norte (Porto)	Centro (Coimbra)	Sul (Lisboa)
1988-1990	Direcção	Presidente	Ribeiro da Silva	António Varandas	Romão Dias
		Secretário	Duarte Costa Pereira	Carlos Galdes	José Costa Reis
	Mesa da Assembleia Regional	Tesoureiro	Baltazar de Castro	Júlio Pedrosa de Jesus	Maria Helena Pereira
		Presidente	João Oliveira Cabral	Andrade de Gouveia	Ana Lobo
		1.º e 2.º Secretários	Raul Barroca	Fernando Pinto Coelho	Filomena Camões
			José Luís Figueiredo	Júlio Cunha Pinto	Maria da Graça Correia

período	Delegações Regionais				
			Norte (Porto)	Centro (Coimbra)	Sul (Lisboa)
1991-1992	Direcção	Presidente	José Luís Figueiredo	António Varandas	Romão Dias
		Secretário	Ribeiro da Silva	Carlos Galdes	José Costa Reis
	Mesa da Assembleia Regional	Tesoureiro	José Luís Costa Lima	Júlio Pedrosa de Jesus	Maria Helena Pereira
		Presidente	João Oliveira Cabral	Andrade de Gouveia	Ana Lobo
		1.º e 2.º Secretários	Raul Barroca	Fernando Pinto Coelho	Filomena Camões
			José Luís Figueiredo	Júlio Cunha Pinto	Maria da Graça Correia

Estatutos de 1994

período	Conselho Directivo		Conselho Executivo			Mesa da Assembleia Geral		Conselho Fiscal
	Presidente	Vice-Presidente	Secretário-Geral	Secretários-Gerais Adjuntos	Tesoureiro	Presidente	1.º e 2.º Secretários	Presidente, Secretário e Relator
1992-1994	Sebastião Formosinho	Lopes da Silva	Martinho Simões	Rita Delgado Maria Augusta Martins	Anabela Fernandes	Maria Alzira Ferreira	Fernanda Abreu Costa Maria das Dores Ribeiro da Silva	Pires de Matos Maria Luísa Leitão João Paulo Leal
1995-1997	Sebastião Formosinho	Lopes da Silva	Gaspar Martinho	Berberan e Santos Gonçalves da Silva	Laura Ilharco	Maria Alzira Ferreira	Ferrer Correia Fernanda Abreu Costa	Pires de Matos João Paulo Leal Maria Agostinha Matos
1998-2000	Martinho Simões	Ferreira Gomes	Rita Delgado António	Luís Veiros João Rocha	Benilde Saramago	Ferrer Correia	Ana Cavaleiro Helena Pedrosa de Jesus	Isabel Rego dos Santos Maria de Fátima Araújo Rocha Paulo
2001-2003	Ferreira Gomes	Gaspar Martinho	Berberan e Santos	Joaquim Faria Paulo Ribeiro Claro	António Lopes	Sebastião Formosinho	Hernâni Maia José Moura	Isabel Rego dos Santos Maria de Fátima Araújo Rocha Paulo
período	Delegações Regionais							
		Lisboa	Porto	Coimbra	Aveiro	Braga		
1992-1994	Presidente	Eurico Melo	José Luís Figueiredo	Luís Arnaut	Júlio Pedrosa de Jesus	Irene Montenegro		
período	Delegações Regionais							
		Lisboa	Porto	Coimbra	Aveiro	Braga		
1995-1997	Presidente	Eurico Melo	José Luís Figueiredo	Luís Arnaut	Fernando Domingues	Ana Maria Freitas		
período	Delegações Regionais							
		Lisboa	Porto	Coimbra	Aveiro	Braga		
1998-2000	Presidente	Eurico Melo	José Luís Figueiredo		Fernando Domingues	Hernâni Maia		
	Vogais	—	Costa Lima Balatzar de Castro	—	—	—		
período	Delegações Regionais							
		Lisboa	Porto	Coimbra	Aveiro	Braga		
2001-2003	Presidente	Carlos Romão	José Luís Figueiredo	Sérgio Melo	Maria Clara Magalhães	Hernâni Maia		
	Vogais	—	Joaquim Faria	Elisa Serra Marta Piñero	—	—		



## Estatutos de 2004

período	Conselho Directivo		Conselho Executivo			Mesa da Assembleia Geral		Conselho Fiscal
	Presidente	Vice-Presidente	Secretário-Geral	Secretários-Gerais Adjuntos	Tesoureiro	Presidente	1.º e 2.º Secretários	Presidente, Secretário e Relator
2004-2006	Gaspar Martinho	Costa Lima	Fernando Pina	Paulo Ribeiro Claro Pedro Tavares	Eurico Cabrita	Sebastião Formosinho	José Moura José Cavaleiro	Fernando Fernandes Minas da Piedade José Manuel Nogueira

		Delegações Regionais				
período		Lisboa	Porto	Coimbra	Aveiro	Braga
2004-2006	Presidente	Carlos Romão	José Luís Figueiredo	Seixas de Melo	Maria Clara Magalhães	João Paulo André
	Vogais	—	Costa Lima Joaquim Faria	—	—	—

Agradecimentos: Aos colegas e consócios João Carlos Reis, Alberto Romão Dias, José Artur Martinho Simões, Miguel Castanho e Joaquim Faria, por vários esclarecimentos e comentários.

Agradecimentos antecipados a todos os que detectarem e me comunicarem possíveis inexactidões na presente compilação.

# Entrevista

com Ana M. Lobo\*

ENTREVISTA CONDUZIDA POR JORGE MORGADO

Ao publicar o centésimo número, o Boletim da SPQ quis ir buscar o testemunho do seu primeiro Director, na circunstância a Professora Ana Lobo, Catedrática da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Foi responsável pelos números 1 a 6 da I Série (na altura policopiados!) e pelos números 1 a 8 da II Série cuja numeração se manteve até aos nossos dias.

**QUÍMICA – O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química foi criado em 1977, partilhando com a então Revista Portuguesa de Química a continuidade da Revista de Chimica Pura e Aplicada. Qual era então o papel desta nova publicação?**

Ana Lobo – Esta nova publicação destinava-se essencialmente a manter um contacto com os sócios, veiculando informação sobre as actividades da SPQ, nomeadamente os encontros anuais, a publicação de artigos em português sobre temas de química, ou com ela associados, e que tivessem interesse para um grande número de químicos, e de um noticiário internacional.

**Q – Durante os anos 1977 e 1978, o Boletim teve uma primeira série de 4 volumes com um número especial de 148 páginas dedicado ao 1.º Encontro Internacional sobre Educação em Química. Um arranque ambicioso, se considerarmos a época e a falta de estruturas de apoio profissionais. Como foram esses tempos?**

AL – Foram tempos interessantes, como são sempre os tempos de arranque. A direcção da SPQ da altura, que incluía

o Professor Alberto Romão Dias como secretário geral, era composta por gente com um entusiasmo enorme. Eu, como directora do Boletim, passava os textos à máquina (comprei nessa altura a minha primeira máquina de escrever eléctrica!), montava depois com algumas fotos ou gravuras a publicação, a secretária da SPQ fotocopiava, colava os endereços na primeira página e levava para o correio. Era tudo muito artesanal.

**Q – Em 1979, surge a segunda série já com um grafismo mais elaborado e uma unidade visual que irá durar até 1991. O que havia de especial para a segunda série?**

AL – O Alberto Romão Dias é que foi o principal responsável por essa mudança. Ele achava que podíamos ultrapassar o carácter artesanal e evoluir para uma fase mais profissionalizada, e pôs à minha disposição os meios financeiros para o fazer. Devo dizer que parti para esta etapa com receios, que se revelaram infundados, de que os cofres da SPQ não aguentassem tal esforço. Vivia-se nessa altura fundamentalmente das cotas dos sócios e dos lucros que se podiam eventualmente realizar durante os encontros anuais. Claro que a própria evolução das nossas organizações públicas também ajudou. Por exemplo

a Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT) muito cedo apoiou actividades editoriais de carácter científico e as sociedades científicas. Portanto começou a haver algumas ajudas de carácter financeiro.

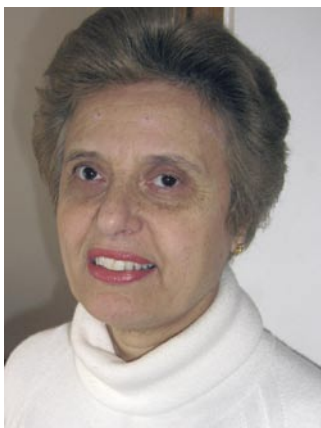
**Q – Esta aposta numa publicação não eminentemente dedicada à investigação, mas antes à divulgação, teve alguma expressão na dimensão da SPQ, atraindo novos sócios?**

AL – Acho que sim. Para essa expansão da SPQ foi fundamental o 1.º Encontro Internacional sobre Educação em Química que se realizou em Lisboa em 1978 e cujas conferências plenárias, que tiveram um enorme êxito, e conclusões foram publicadas no Boletim. Tal permitiu trazer os professores do ensino secundário, que eram em número muito elevado, ao contacto com uma publicação em português, onde começavam a encontrar novidades sobre a química. A divulgação da ciência ao grande público não era então o que é hoje. Por exemplo, a nível internacional a *Internet* ainda não tinha chegado aos químicos portugueses, rondando apenas os informáticos, o Programa 'Ciência Viva' também não tinha sido inventado. Nem o País dispunha do *know-how* e dos instrumentos para educar a sua população do ponto de vista científico, o que hoje já faz bem!

**Q – Como conseguia chamar autores para manter uma publicação regular?**

AL. Não era sempre fácil. Utilizava a rede dos colegas das universidades e dos institutos de investigação e depois passei a contar com algumas colaborações regulares que se encarregaram de temas de interesse muito geral e prático,

\* Directora do Boletim da SPQ de 1977 a 1981



como por exemplo a segurança nos laboratórios de química. A ignorância nesse campo era terrível em Portugal. Numa altura em que na Europa já se tinha proibido o uso de benzeno nas escolas, por ser um composto cancerígeno facilmente absorvido através pele, em Portugal recomendava-se que nas aulas se queimasse benzeno, para demonstrar as propriedades comburentes do anel aromático... Isto feito fora de hotes em salas do ensino secundário! Mas não seria justa se não dissesse também que, depois do alerta dado, as autoridades do Ministério reagiram com rapidez e corrigiram a informação.

**Q – A publicidade na revista foi uma preocupação presente desde o início da segunda série, havendo mesmo a indicação de um director de publicidade (Prof. Costa Lima da FFUP) a partir do n.º 3. Chegou a haver retorno dessa preocupação?**

AL – Claro. A publicidade no Boletim foi crucial desde que na segunda série passámos a imprimi-lo numa tipografia. Sem ela não creio que o Boletim tivesse sobrevivido e prosperado como prosperou. O Professor Costa Lima, da Universidade do Porto, foi um elemento importante nessa frente.

**Q – Na altura o corpo editorial era muito reduzido, basicamente assentava num único director/editor/redactor. Como funcionava o boletim nestas condições?**

AL – Como já referi. O corpo redactorial era de facto muito reduzido, mas o que nos faltava em meios sobrava em entusiasmo.

**Q – O que sentiu quando abandonou a posição de directora em 1981?**

AL – Foram 4 anos de um esforço enorme e achei, e a direcção da SPQ também, que era altura de passar a tarefa a uma geração mais nova que começava a despontar. O Professor Virgílio Meira Soares foi quem se seguiu e fez um trabalho notável. Houve contudo uma secção do Boletim, que apesar de todos os esforços da equipe inicial não floresceu. Tratava-se da secção de cartas dos leitores. Muito pouca gente nos escreveu a fazer sugestões, ou a criticar ou a dirigir-nos a atenção para áreas da química que entretanto emergiram. Mas creio que isso tinha mais a ver com aspectos culturais da sociedade portuguesa e não era um reflexo específico dos membros da SPQ de então. Ora, como todos sabemos, a participação dos sócios é essencial à dinâmica da própria SPQ, e fundamental a uma publicação como o Boletim.

**Q – Olhando a esta distância acha que o Boletim evoluiu como esperava?**

AL – Eu acho que o Boletim evoluiu de forma espectacular e espelha hoje bem o desenvolvimento da SPQ, que é sem dúvida a maior sociedade científica portuguesa. Em particular a edição na *web* colocou-o ao alcance dos químicos de todos os países de língua portuguesa e projectou-o definitivamente a nível internacional.

**Q – Qual acha que deve ser o seu papel agora? E como compara com o que se propôs a dirigir em 1977?**

AL – Com o desaparecimento da Revista Portuguesa de Química, o Boletim reforçou a sua importância junto dos membros da SPQ. Ele continua a ter a função de informar sobre a vida e as realizações da SPQ, a função de divulgação científica em português, do anúncio de novos livros, de congressos de química e ciências afins em Portugal e no estrangeiro, de prémios, de bolsas, de legislação e da actividade económica relacionada com a química. (Talvez que uma secção sobre emprego fosse útil!) No futuro creio que a sua função crítica e interventiva a nível dos Governos e do Parlamento se reforçará naturalmente. É que a multiplicidade de escolhas, onde a química intervém directa ou indirectamente, é hoje tão vasta, que não nos parece possível que os órgãos decisórios prescindam de notar o que sobre cada assunto os químicos tenham a dizer e a escrever.

**Q – O que sente agora ao saber que esta entrevista será publicada no número 100 do Boletim que fundou?**

AL – Sinto-me privilegiada por ter podido estar no arranque deste projecto. Os químicos portugueses percorreram em 3 décadas um longo caminho, aprenderam química, modernizaram-se e souberam fazer evoluir o Boletim da SPQ – QUÍMICA para uma publicação que já não dispensam. Acho que estamos todos de parabéns e que esta publicação que atinge o número 100 é a evidência física óbvia desse esforço continuado de várias gerações.

# Entrevista

com Mário Nuno Berberan e Santos\*

ENTREVISTA CONDUZIDA POR JORGE MORGADO

Na sua II Série o Boletim da SPQ sofreu em 1992 uma transformação significativa. Após quase um ano de interrupção, o número 47 aparece com uma nova imagem e um novo nome: QUÍMICA. Mas a mudança tinha sido mais profunda e não se limitava a um arranjo de forma. O orchestrador da mudança que assumiu o cargo de director para os 9 números (47-55) do período entre 1992 e 1994, foi o Professor Mário Nuno Berberan e Santos.

**QUÍMICA – Em 1992 o Boletim da SPQ, regressa aos sócios após um ano de pausa e com um novo nome QUÍMICA. Porquê a necessidade de um nome próprio?**

Berberan e Santos – Bom, a ideia do novo nome, *Química*, veio com a reorganização completa do Boletim, e precisamente para marcar que se entrava numa nova fase. Eu já conhecia bem o funcionamento da publicação, pois tinha feito parte da equipa do Moura Ramos em 1985-1988.

**Q – O que mudava do velho Boletim da SPQ para o novo QUÍMICA?**

BS – Mudou muita coisa.... Aqui estão uns números anteriores, e outros já com o novo aspecto... a diferença é visível, e a mudança não foi apenas de forma e de conteúdo. Foi de estrutura e de procedimentos, desde o envio pelo correio até à concepção gráfica e à produção. Convém dizer que a SPQ tinha passado por um mau momento, e foi com a Direcção do Zé Artur (José Artur Martinho Simões) que as coisas começaram a melhorar, tanto financeira como organi-

zativamente, e a renovação do boletim foi parte da nova orientação. A equipa passou a integrar um jornalista, que se ocuparia do noticiário, formatação, etc., e um *designer* gráfico, Luís Moreira, que foi vital na elevação da qualidade gráfica. Foi também ele quem refez o logótipo da SPQ (mais bonito do que o da maioria das Sociedades de Química, veja-se o friso de logótipos nas revistas europeias em que a SPQ participa) e tem aliás continuado a colaborar com a SPQ em várias iniciativas, a última das quais foi a edição da *Revista de Química Pura e Aplicada* em CD. Havia ainda o Hermínio Diogo que se ocupava com eficácia da publicidade, aspecto que é sempre uma grande preocupação das direcções, para reduzir os custos de produção. Outra mudança foi a possibilidade de artigos de autores estrangeiros serem publicados em qualquer língua que a maioria dos leitores entendesse. Isto queria dizer que para além do Português se contemplariam não só o Inglês, mas também o Francês, o Espanhol (Castelhano) e o Italiano. E publicaram-se mesmo artigos em todas estas línguas no *Química*, embora a grande maioria fosse em Português, é claro.

\* Director do Boletim da SPQ de 1992 a 1994, e em 1997-1998.

**Q – Que metas estabeleceu na altura e em que se distanciava dos números anteriores da mesma série?**

BS – As metas foram logo indicadas no Editorial do n.º 47: Ser uma boa amostragem da Química da altura, e em particular da Química em Portugal, nos aspectos referentes ao ensino, à investigação e à indústria. Não tentar duplicar revistas existentes, nem ser repositório de trabalhos desinteressantes.

**Q – Qual a razão de manter a numeração mudando o nome, não optando por iniciar uma nova série?**

BS – Pareceu-me que era preferível continuar a numeração, até por questões de referenciação e de consulta, a introduzir uma descontinuidade. E ainda bem que assim fiz, porque, em caso contrário, não estaríamos agora a comemorar o número 100!

**Q – O salto de uma publicação amadora para uma revista trimestral mais profissional, envolve recursos a diferentes níveis. Porque é que só em 1992 esses recursos apareceram?**

BS – É questão que deverá ser posta às direcções da SPQ anteriores a 1992. Mas também é necessário ver que as artes tipográficas evoluíram muito nas últimas décadas, e o público leitor foi-se tornando mais exigente quanto à apresentação. Agora até os jornais de distribuição gratuita são a cores...

**Q – Como foi o arranque do QUÍMICA e como corresponderam os sócios?**

BS – Tanto quanto me lembro, decorreu sem problemas especiais, e sempre tive o apoio da Direcção. A transição do antigo boletim para o novo *Química* de-



morou algum tempo, pois nessa altura houve mudanças de fundo nos Estatutos da SPQ. Na primeira parte de 1992 estive também a cumprir o serviço militar, e por essas razões o primeiro número só saiu em Outubro. Mas houve naturalmente ajustes posteriores. Por exemplo, o jornalista foi dispensado ao fim de um ano.

**Q – A manutenção de conteúdos que reflectissem uma boa amostragem da Química, sobretudo da Química portuguesa exigia um nível de contribuições à altura. Essa necessidade era facilmente suprida pelos químicos nacionais?**

BS – A Comissão Editorial e os colaboradores permanentes foram uma boa fonte de contribuições, e de pedidos de contribuições a terceiros. Os Encontros da SPQ foram outro manancial, pois fizeram-se vários convites a oradores para passarem a escrito as suas conferências. Publicaram-se ainda algumas traduções de artigos especialmente bons, mas também foram sempre aparecendo contribuições não solicitadas de boa qualidade. Como exemplo curioso, fui a certa altura contactado por um representante de uma importante companhia americana de petróleos que desejava publicar um artigo numa revista portuguesa da especialidade sobre a nova unidade industrial que tinham montado em Portugal. Tinham chegado à conclusão que o boletim *Química* era o melhor veículo. E o artigo foi publicado. Que me lembre, nunca houve falta de material interessante, e passámos o suficiente à equipa seguinte para que o processo se mantivesse em estado estacionário.

**Q – De onde vinham as principais contribuições e como era feita a selecção do material?**

BS – Sobre a proveniência já respondi. Quanto à selecção, e depois de uma triagem inicial, utilizavam-se um ou dois

avaliadores conhecedores do assunto, indicando-se isso mesmo nas Normas de Colaboração.

**Q – A sua direcção estendeu-se por 3 anos. Conseguiu fazer tudo o que queria nesse tempo?**

BS – Quase tudo. Mas não conseguimos, por exemplo, desenvolver tanto quanto queríamos a parte dedicada aos ensinos básico e secundário.

**Q – O que sentiu quando abandonou a posição de director em 1994?**

BS – Tinha chegado ao fim o mandato da Direcção, e com ela o do Director do *Química*. Como integrei a Direcção seguinte, estava até fora de causa (pensava eu) acumular funções. Conseguimos encontrar um novo Director (e uma nova equipa) à altura, o Director foi o Luís Paulo Rebelo (agora no ITQB). Continuei a contribuir com a secção de Antologia, uma das coisas que criei e mais gostei de fazer no *Química*. Mas tive uma surpresa algum tempo depois. O Luís Paulo foi passar uma licença sabbática aos Estados Unidos, salvo erro, e o Boletim veio-me de novo parar às mãos em 1997, pois não íamos convidar outro director para o tempo que faltava até ao fim do mandato. Devo dizer que tive nessa altura o precioso auxílio do Miguel Castanho (FCUL), bem como de parte da equipa anterior, e assim se editaram mais 5 números....

**Q – O que sente agora ao saber que esta entrevista será publicada no número 100 do Boletim que fez renascer?**

BS – Fico satisfeito por saber que o *Química* está em boas mãos. E faço votos para que assim continue por muitos anos, pois espero ainda vir a ler o número 200.



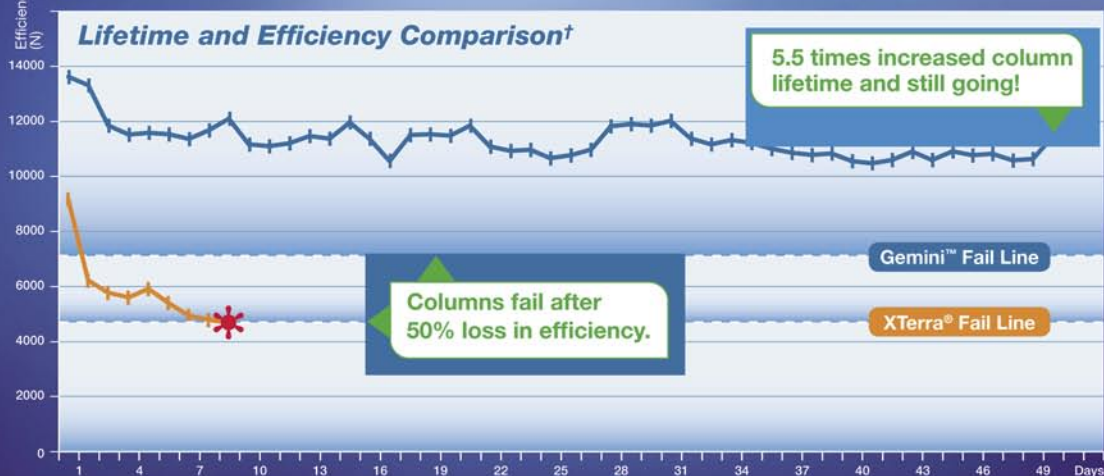
# Mystery SOLVED

Gemini™ with new Twin™  
(Two-In-One) Technology  
provides pH 1-12 stability with  
no sacrifice in performance.  
Gemini is engineered to provide  
unmatched performance  
and column lifetime.



**Gemini™**

## Gemini™ C18 vs. Waters® XTerra® MS C18\*



†Efficiency and lifetimes comparison based on average of two columns each run in parallel.

Columns: Gemini™ 5µ C18  
Waters® XTerra® 5µ MS C18

Dimensions: 150 x 4.6mm

Mobile Phase: Acetonitrile/50mM Methylpyrrolidine Buffer, pH 11.5 (50:50)

Flow Rate: 1 mL/min

Temperature: Ambient

Detection: UV @ 254nm

Sample Analyte: Diphenhydramine

■ Gemini™ C18  
■ Waters® XTerra® MS C18

**Visit**

[www.phenomenex.com/gemini](http://www.phenomenex.com/gemini)



[www.phenomenex.com](http://www.phenomenex.com)

Phenomenex products are available worldwide. For the distributor in your country, contact Phenomenex USA, International Department by telephone, fax or e-mail: [international@phenomenex.com](mailto:international@phenomenex.com).

**USA**

tel.: (310) 212-0555  
email: [info@phenomenex.com](mailto:info@phenomenex.com)

**Puerto Rico**

(800) 541-HPLC  
[info@phenomenex.com](mailto:info@phenomenex.com)

**Canada**

(800) 543-3681  
[info@phenomenex.com](mailto:info@phenomenex.com)

**United Kingdom**

01625-501367  
[ukinfo@phenomenex.com](mailto:ukinfo@phenomenex.com)

**Germany**

06021-58830-0  
[anfrage@phenomenex.com](mailto:anfrage@phenomenex.com)

**New Zealand**

09-4780951  
[info@phenomenex.co.nz](mailto:info@phenomenex.co.nz)

**Australia**

02-9428-6444  
[info@phenomenex.com.au](mailto:info@phenomenex.com.au)

\*XTerra® is a registered trademark of Waters, Inc. Gemini™ is a trademark of Phenomenex. Phenomenex is in no way affiliated with Waters.

© 2004 Phenomenex Inc.

**phenomenex®**  
...breaking with tradition™