

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA 84

Publicação trimestral

Janeiro - Março 2002



**ENTREVISTA:
PROF. PEIXOTO CABRAL**

PRIMO LEVI: POESIA E MEMÓRIA

ARQUEOMETRIA: OS PRIMEIROS PASSOS EM PORTUGAL

Um livro teórico para as aulas práticas

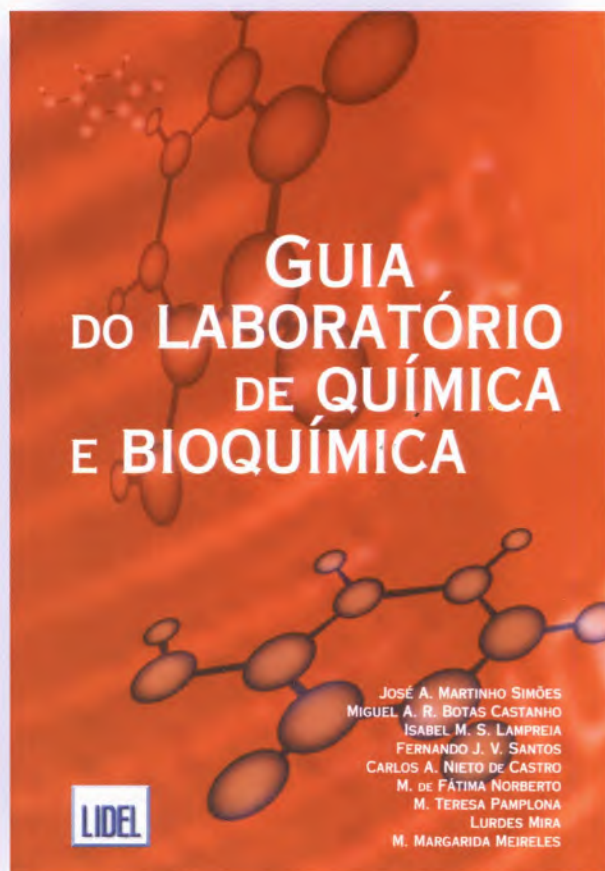
Porque é que este livro é único?

Porque não existe, em português, mais nenhuma obra que trate das regras gerais de "comportamento" num laboratório

Porque chama a atenção para o problema da segurança nos laboratórios

Porque aborda um conjunto de tópicos essenciais que, por falta de tempo, raramente são tratados nas aulas com um nível adequado:

- Elaboração de relatórios
- Pesquisa bibliográfica
- Aquisição automática de dados
- Análise e tratamento de dados experimentais
- Apresentação de dados em gráficos e medida de algumas propriedades



P.V.P.: 2 200\$

**Os Direitos de Autor desta obra revertem a favor da
Sociedade Portuguesa de Química**

Autores

- José A. Martinho Simões
- Miguel A. R. Botas Castanho
- Isabel M. S. Lampreia
- Fernando J. V. Santos
- Carlos A. Nieto de Castro
- M. de Fátima Norberto
- M. Teresa Pamplona
- Lurdes Mira
- M. Margarida Meireles



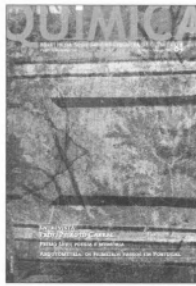
LIDEL - Edições Técnicas, Lda.

www.lidel.pt

e-mail: promocao@lidel.pt

Lisboa: 21 3541418 * Porto: 22 5097993/5 * Coimbra: 239 822486

**Boletim da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA**



Propriedade de:

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870 – 1180
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 84, Janeiro–Março 2002

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 – 4.º
1050-187 LISBOA
Tel.: 217 934 637
Fax: 217 952 349
E-mail: boletim@dq.fct.unl.pt
www.spq.pt

Editor

Fernando Pina

Editores-Adjuntos

Jorge Gonçalves
Maria João Melo
A. Jorge Parola

Comissão Editorial

Hugh Burrows (FCT–UC)
Maria José Calhorda (FC–UL)
J. Ferreira Gomes (FC–UP)
Ana Lobo (FCT–UNL)
Irene Montenegro (UM)
João Rocha (UA)
M. N. Berberan e Santos (IST–UTL)
A. Nunes dos Santos (FCT–UNL)

Colaboradores

João Paulo Leal
João Carlos Lima
Olivier Pellegrino

Publicidade

António Lopes
Marco Richter

Grafismo

sentido: designers / Nuno Gonçalves

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade
Rua Vitor Bastos, 10-A
1070 – 285 LISBOA
Tel. 213 829 792
Fax 213 829 794
mail@facsimile.pt

Tiragem

2500 exemplares

Preço avulso

12,50 – 2.506\$00

Assinatura anual – quatro números

45 – 9.022\$00

(Continente, Açores e Madeira)

Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direcção de "Química".

São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.

A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração são publicadas anualmente no número de Janeiro–Março

Publicação subsidiada pela

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

Editorial 2

Noticiário SPQ 2

Noticiário Geral

Actualidades Científicas 5

Reunião das Bibliotecas de Química da Grande Lisboa 7

Grupo Português de EPR 8

Centenário dos prémios Nobel em selos 8

Links Recomendados 9

Pontos de Vista

Todos queremos um ensino das ciências melhor 11

Cecília Galvão

Entrevista

Prof. Peixoto Cabral 15

Olhares Quirais

Poesia e memória na obra do químico Primo Levi 23

Christopher Damien Aurette

Artigos

Arqueometria: os primeiros passos em Portugal 33

António M. Monge Soares

A matéria de que é feita a arte 39

António João Cruz

O Laboratório de Estudos Nucleares de Sacavém 45

Jaime da Costa Oliveira

Nanoquímica de semicondutores 49

Olinda C. Monteiro e Tito Trindade

Químio-informática 55

João Aires de Sousa

Energética de Complexos Metálicos 60

Maria das Dores M. C. Ribeiro da Silva

Actividades no laboratório

Construção de um bio-eléctrodo específico para
determinação de nitritos 68

M. Gabriela Almeida, Pedro Tavares e José J.G. Moura

Actividades na sala de aula 68a

Crítica de livros

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear 72

Anjos L. Macedo

No livro *Six Easy Pieces* do prémio Nobel da Física, **Richard P. Feynman**, estão publicadas as suas lições que tiveram lugar em 1961, 1962 no Caltech (California Institute of Technology). O objectivo deste curso era conservar o interesse dos estudantes, que chegavam cheios de entusiasmo. No final o próprio Feynman reconhece que *raramente o ensino é verdadeiramente eficaz, salvo nos casos felizes em que é quase supérfluo*. Um assunto que poderia merecer alguma discussão nas páginas deste boletim. Nesse mesmo livro, a primeira peça trata dos átomos em movimento. No caso de suceder um qualquer cataclismo que fizesse perder o conhecimento científico, e em que uma só frase pudesse ser passada à geração sucessiva, interroga-se o autor qual seria o enunciado que conteria a maior informação no menor número de palavras. Feynman acreditava que seria a hipótese atómica, isto é que *todas as coisas são feitas de átomos, pequenas partículas em movimento perpétuo, que se atraem a distâncias curtas, mas se repelem se pressionadas uma contra a outra*.

Mas o que mais surpreende no livro de Feynman (para nós químicos) é o parágrafo seguinte que não resistimos a

transcrever... *Como faz o Químico para perceber qual a configuração (de uma molécula)? Mistura frascos cheios de coisas, e se vem vermelho quer dizer que há um hidrogénio e dois carbonos estão a ele ligados, se vem azul é tudo diferente. Este é um dos campos de investigação mais fantásticos que tem sido explorado: a Química Orgânica. Para descobrir a configuração dos átomos nestas estruturas enormemente complicadas, o químico olha o que acontece quando mistura duas coisas diferentes. Os físicos nunca acreditaram verdadeiramente nos químicos que descrevem as configurações dos átomos, pensando que na realidade não sabem de que coisa estão falando. Desde há vinte anos que se pode, em certos casos, olhar estas moléculas com métodos físicos e portanto pode-se localizar cada um dos átomos não olhando para a cor de uma mistura, mas medindo onde se encontra. E... oiçam bem, oiçam!, os químicos têm quase sempre razão.*

A questão é que o químico está habituado a trabalhar na dimensão do átomo. Uma dimensão privilegiada. É o artifice que junta as peças que fazem as pequenas moléculas, as grandes moléculas, que por sua vez constituem as es-

truturas biológicas...e por aí adiante até à vida.

Neste número um dos temas tratados é a Conservação e Restauro do Património Cultural. O entrevistado, Prof. Peixoto Cabral é um químico que desde há muitos anos tem investigado nesta área. A propósito, o Doutor Jaime Oliveira faz o historial do Laboratório de Estudos Nucleares de Sacavém. Outros motivos de boas leituras não faltam. Artigos vários e as secções habituais. Caros leitores, se no vosso entender o boletim merece mesmo ser lido, então leiam-no, critiquem-no, divulguem-no: caso contrário, se têm motivos para discordar, então discordem! A diferença de opinião é um bem da vida.

Um livro é a coisa inanimada que mais se aproxima de um ser vivente. E se a um pacífico animal raramente se recusa uma carícia, então porque não afagar o papel de um bom livro (ou revista!) e beber com os olhos as palavras, página por página; num golo de cada vez como uma bebida forte, ou num sôfrego trago, como a água em dia de muita sede. Na estante sem abrir...ah! isso é certamente pecado!

Boa Primavera.

NOTICIÁRIO SPQ

Química — Boletim da Sociedade Portuguesa de Química



Orientação editorial

Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, versa todos os as-

suntos relacionados com a Química, e em particular todos aqueles que dizem respeito à Química em Portugal.

Química publica entrevistas, reportagens, artigos solicitados e propostos, noticiário, resenhas de livros e outras publicações e correspondência dos leitores.

É dada preferência a artigos de carácter relativamente geral e escritos de modo a poderem interessar a um vasto leque de leitores.

Normas de Colaboração e Instruções para os Autores

1. Os artigos devem ser enviados por correio electrónico, para o endereço boletim@dq.fct.unl.pt ou para o endereço do actual Editor da Química, neste triénio, Prof. Fernando Pina, fjp@dq.fct.unl.pt. Alternativamente, podem ser enviados dois exemplares dirigidos ao Editor da *Química*, Boletim da SPQ, Av. da República, 37-4º, 1050-187 Lisboa.

2. A Redacção acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores. Com base nas apreciações obtidas, a Direcção decidirá da aceitação ou recusa das colaborações propostas; eventualmente, proporá aos autores a reescrita dos textos antes de tomar uma decisão definitiva.

3. Os artigos devem conter um resumo de 50 a 100 palavras com a descrição do respectivo conteúdo. Salvo casos excepcionais, os textos não devem exceder as 3000 palavras (5 a 6 páginas da revista, dependendo das figuras); para a Secção de Actividades em laboratório, não devem exceder as 2000 palavras (4 a 5 páginas da revista). As figuras deve-

rão ter a qualidade indispensável a uma boa reprodução gráfica.

4. Os artigos devem seguir, tanto quanto possível, as recomendações da IUPAC quanto à nomenclatura e unidades.

5. Na Bibliografia, a indicação abreviada de artigos deve obedecer à convenção autores-volume-ano-página, por exemplo, E. Martinho, J. C. Oliveira, *Química (Boletim da SPQ)* **83** (2001) 55. A indicação de livros deverá seguir a convenção autor-título-editor-editora-ano, por exemplo, T. J. Meyer, H. Taube, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (eds.), Pergamon Press, Oxford, 1987, p.331.

6. Em casos especiais, sujeitos à concordância da Direcção da Química, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.

7. No caso dos autores desejarem corrigir as provas dos textos aceites para publicação, deverão indicá-lo expressamente quando da submissão do texto.

8. A inobservância de qualquer das normas de colaboração poderá levar à devolução do texto recebido.

9. Os autores de cada artigo receberão gratuitamente entre 10 a 20 separatas do mesmo.



5.º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina

Realizou-se de 13 a 15 de Dezembro de 2001, na Faculdade de Farmácia do Porto, o 5º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina. O congresso contou com cerca de 90 participantes, entre químicos, bioquímicos, biólogos e médicos. O Programa consistiu de 5 Conferências Plenárias (Abel Vieira, UNL; Leonor Almeida, FFUC; Moises Canle-Lopez, Univ. Coruña; Juan Bolanos, Univ. Salamanca; Alexandre Quintanilha, ICBAS, Porto), 15 comunicações orais e 33 comunicações em painel.

Como vem sendo hábito desde 1993, data do primeiro congresso, esta reu-

nião proporcionou a todos os que trabalham na área dos radicais livres e áreas afins, a discussão e intercâmbio de ideias e uma panorâmica dos recentes desenvolvimentos científicos nesta área. É de salientar ainda a elevada participação de estudantes, quer de doutoramento, quer de licenciatura, o que é um saudável indicador da vitalidade desta área científica em Portugal.

Na reunião do grupo de Radicais Livres da SPQ foi eleito como Presidente do grupo para o próximo biénio o Professor Abel Vieira da Universidade Nova de Lisboa. Foi ainda decidido que o próximo Congresso de Radicais Livres se realizará em Coimbra.

IST, 9 de Janeiro 2002
João Paulo Telo

Grupo de Cromatografia

O 2.º Encontro Nacional de Cromatografia decorreu na Torre do Tombo em Lisboa entre 10 e 12 de Dezembro de 2001, tendo a organização desta conferência sido efectuada uma vez mais com a colaboração do Prof. J. M. F. Nogueira (DQB/FCUL), da Prof.ª Ana Costa

Freitas e do Prof. Marco Gomes da Silva (DQ/FCT/UNL).

O evento intitulado *Fundamentos, Desenvolvimento e Aplicações*, teve a participação de mais de cem conferencistas vindos de todo o país e de diversos "stands" de empresas nacionais e espanholas da área da cromatografia.

Estiveram presentes dois distintos cientistas estrangeiros, nomeadamente o Prof. Pat Sandra do Research Institute for Chromatography (Bélgica) e o Prof. Philip Marriott do Royal Melbourne Institute of Technology (Austrália), que proferiram lições plenárias sobre os mais recentes desenvolvimentos em cromatografia.

Foram efectuadas mais de setenta apresentações científicas entre lições convidadas, comunicações orais e pósteres, onde o denominador comum foi uma vez mais a partilha de experiências entre todos os cientistas nacionais que implementam técnicas cromatográficas.

Houve uma clara adesão de jovens conferencistas, tendo a *International Organization for the Promotion of Microcolumn Separations* (IOPMS) uma vez

mais, atribuído dois prémios às melhores comunicações apresentadas e que se saldou com duas bolsas a estudantes de pós graduação para participação no *25th International Symposium on Capillary Chromatography*, a efectuar em Riva del Garda (Itália) em Maio do corrente ano.

A conferência deu igualmente lugar ao curso de *Preparação de Amostras para Análise Cromatográfica* em colaboração

com o Research Institute for Chromatography.

No próximo ano está previsto o *3^o Encontro Nacional de Cromatografia* que será atempadamente anunciado, apelando-se por isso mesmo a todos os potenciais cientistas interessados que enriqueçam o evento com a respectiva participação.

Federation of European Chemical Societies



Assembleia Geral da FECS

Porto, 11-12 de Outubro de 2001

A Assembleia Geral da FECS realizou-se no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, tendo sido analisados os assuntos de expediente (boas vindas, justificações de ausência, finalização da ordem de trabalhos), passando-se em seguida à discussão da ordem de trabalhos. Foram feitas apresentações sobre *O Ensino Superior em Portugal* (J. Ferreira Gomes), *A Sociedade Portuguesa de Química* (J. Ferreira Gomes), *O Departamento de Química da FCUP* (M. T. Vasconcelos), *A Indústria Química em Portugal* (S. Fayo de Azevedo) e *A Sociedade Portuguesa de Electroquímica* (C. Paliteiro).

A discussão incidiu, em grande parte, sobre as orientações a tomar pela FECS no futuro, começando pelo Plano de Acção. Este exige que a FECS tenha um papel mais activo, através da sua participação na AllChemE; num esforço de profissionalização envolvendo mudança de estrutura e objectivos da Comissão Executiva, incluindo a necessidade de arranjar uma sede; organização, de

forma ainda mais visível, de conferências dentro de Divisões e Grupos de Trabalho, e nomeadamente duma Conferência Europeia. Foram criados grupos de trabalho para debater e implementar os vários tópicos. Foi discutido o interesse de criar uma base de dados de Químicos europeus e os problemas legais associados. O endereço internet da FECS é <http://www.chemsoc.org/> e existem links para as várias sociedades, permitindo a partilha de informação entre sócios das várias sociedades.

Os outros aspectos mais relevantes foram os relatórios apresentados pelos coordenadores das Divisões e Grupos de Trabalho, através dos quais tem lugar a actividade essencial da FECS. Vão-se realizar na Polónia, a 10 e 11 de Outubro de 2002, reuniões da Comissão Executiva e da Assembleia Geral da FECS de 2002.

Relatórios das Divisões e Grupos de Trabalho

• Analytical Chemistry (D)

Entre várias conferências, realizou-se em Córdoba uma reunião sobre o ensino da Química Analítica (Setembro de 2001). Tem publicado vários trabalhos.

• Food Chemistry (D)

Têm organizado e vão continuar a organizar conferências. Entre várias, realizou-se a *Eurofoodchem* (Noruega) onde teve lugar a FECS Lecture. Têm editado várias publicações, embora a nova ver-

são de *Who's who in Food Chemistry* deva vir a ser electrónica.

• Chemical Education (D)

Realizou-se em Aveiro em Setembro de 2001, a EC(RI)CE. A próxima conferência realizar-se-á na Eslovénia. Estão a preparar um texto (.pdf) intitulado *Making a presentation in English at a European Conference*.

• Chemistry and Environment (D)

Vai-se realizar-se em Atenas, em 2002, a *8th Conference on Chemistry & the Environment*. A 9.^a conferência da série terá lugar em Moscovo em 2003.

• Química Organometálica (D)

A *XIVth FEICHEM Conference on Organometallic Chemistry* realizou-se em Gdansk, Polónia, em Setembro de 2001. O novo coordenador da Divisão é o Prof. Kündig (Suíça) que organizará conferência seguinte. A base de dados dos Químicos Organometálicos na Europa está em actualização. Os interessados deverão contactar M. H. Garcia (FCUL).

• Computational Chemistry (WP)

Vai-se realizar-se a *4^e EUCO-CC3* em Assisi, 1-6 Setembro de 2002. Está concluída a base de dados de Químicos Computacionais, que está em fase de testes e divulgação.

• History of Chemistry (WP)

Está planeada uma conferência para 2003 na Hungria. Foi encontrado um

possível sucessor para o actual coordenador.

- Radiochemistry (WP)

Este novo grupo começou a integrar-se nas actividades da FECS (conferências). Têm estado a fazer um levantamento de cursos de Radioquímica na Europa e

planeiam organizar uma base de dados (com a IUPAC).

- ECCC

O futuro deste grupo continua a ser discutido. Tenta-se que as sociedades pensem em benefícios práticos que sejam adquiridos com o título de Químico Eu-

ropeu, de modo a tornar este título apetecível e útil, de modo a aumentar o muito pequeno número de pedidos que tem havido.

D Division
WP Working Party
Lisboa, 26 Novembro de 2001
Maria José Calhorda

Dúvidas e questões sobre Química: um novo serviço on-line da SPQ

A SPQ disponibiliza a partir de agora um serviço *on-line* de dúvidas e questões

sobre Química, especialmente destinada aos estudantes e professores dos ensinamentos básico e secundário, mas também aberto ao público em geral. Este serviço é coordenado pelo Prof. João Carlos Paiva da Universidade do Porto.

Para enviar questões ou dúvidas sobre Química, basta escrever para o endereço spq@spq.pt.

As questões de interesse geral, e respectivas respostas, ficarão acessíveis no sítio da SPQ, www.spq.pt.

Errata

No número anterior o artigo do **Prof. Victor M. M. Lobo** foi referenciado no índice da 1.^a página como sendo do autoria do **Prof. A. M. Amorim da Costa**.

Os nomes dos autores estão correctos nos artigos propriamente ditos, visto que a troca foi exclusivamente no índice. O corpo editorial pede desculpa aos dois autores e aos leitores pelo lapso.

Também a autoria das actualidades científicas, do **Dr. Olivier Pellegrino** não foi mencionada pelo que aqui fica a respectiva correcção.

NOTICIÁRIO GERAL

Actualidades Científicas

1.

Ondas em espiral em sistemas de reacção-difusão, observadas inicialmente **na reacção de Belousov-Zhabotinsky (BZ)**, ocorrem também nas reacções de superfície, e em vários sistemas biológicos como a libertação de Ca^{2+} nas células. Até agora, todas as espirais se propagavam do centro para o exterior. Vanag e Epstein (*Science* **294** (2001) 835), mostram que quando a reacção de BZ ocorre em gotas de água dispersas em emulsões de água e óleo, as espirais podem propagar-se no sentido contrário, **da periferia para o centro**. As espirais seguem este sentido quando se excede uma fracção crítica de gotas na micro-emulsão.

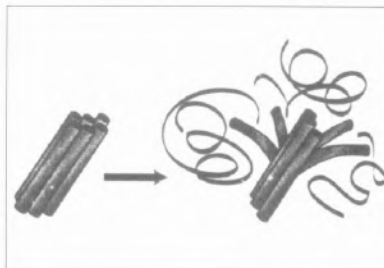
2.

A maioria dos estudos fundamentais sobre as **etapas iniciais da solvatação iónica** tem incidido sobre os catiões, cujo pequeno tamanho promove fortes interacções com as moléculas do solvente facilitando a formação de pequenos agregados. Devido aos seus tamanhos maiores, tais estudos com os aniões é mais difícil. Wang *et al.* (*Science* **294** (2001), 1322) publicam dados de fotoemissão da solvatação aquosa de dois aniões com carga 2-, o ião sulfato (SO_4^{2-}) e o ião oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), com 4 a 40 moléculas de água. À medida que o tamanho dos agregados aumenta observa-se uma transição gradual das características do anião para as do solvente. Isto sugere que **o anião** não se situa na superfície do agregado mas fica solvata-

do de modo muito semelhante às espécies em solução.

3.

Os **nanotubos (NTs)** de carbono são muitas vezes preparados sob a forma cordas ou rolos de tubos altamente alinhados, mas muitas aplicações precisam NTs **individuais**. Os métodos de separação, que revestem os NTs com solventes orgânicos ou polímeros, podem alterar as propriedades electrô-



nicas dos NTs e a sonificação com um surfactante pode cortar e danificar os NTs. Baseando-se numa antiga receita egípcia para fabricar a tinta de carvão preto, Bandyopadhyaya *et al.* (*Nano Lett* 10.1021/nl010065f) utilizaram a goma arábica (GA), um polissacárido altamente ramificado, para dissolver os NTs individuais em solução aquosa. Os autores afirmam que a GA adsorve-se fisicamente sobre as superfícies de NT e provoca a exfoliação dos NTs. Uma vez em solução, as cadeias de polímero repelem-se cada uma da outra, rompendo as interações entre tubos e estabilizando os NTs isolados.

4.

Os solventes hidrocarbonados são largamente utilizados na indústria química para limpeza e revestimento e para processos de reacções e de separações. A síntese química "amiga" do ambiente utiliza **solventes alternativos** como líquidos iónicos, água, dióxido de carbono líquido e supercrítico (scCO₂). Este último é particularmente atraente porque o CO₂ é barato e ambientalmente inofensivo (excepto como gás de efeito de estufa). Além disso, quando a densidade do scCO₂ muda, a sua eficácia como solvente altera-se o que pode ser utilizado para controlar as velocidades e os rendimentos de reacção.

Infelizmente, muitos reagentes e catalizadores não se dissolvem directamente no CO₂ e uma das propostas para **aumentar as propriedades solubilizantes** do scCO₂, foi a utilização de surfactantes como microemulsões de água e de scCO₂. Young *et al.* (*Chem. Comm.* (2001) 2290), mostram que nanopartículas de Pd encapsuladas em dendrímeros de poli(propileno imino) catalizam reacções químicas em scCO₂. Em duas reacções, o catalizador produziu selectivamente altos rendimentos com pouca degradação.

5.

A **atmosfera da Terra** tem vários tipos de partículas, das substâncias naturais, como o sal do mar, até subprodutos antropogénicos como a fuligem. Estas par-

tículas têm um papel importante no clima, e, também, nos problemas de saúde nas regiões de forte densidade populacional. Medições detalhadas das composições das partículas, dos seus tamanhos e das suas distribuições seriam úteis mas as morfologias e as composições das partículas são complexas e variam com o tempo. A espectrometria de massa de aerossol foi utilizada para determinar a composição das partículas individuais em tempo real, mas as técnicas necessitam calibração cuidada e foi difícil obter resultados quantitativos. Reets e Schabel (*Anal. Chem.* 412 (2001) 52) determinaram agora por espectrometria de massa quantitativa a **composição atómica de partículas individuais** sem necessitarem de calibração.

A densidade dum laser de alta potência converte a partícula inteira em catiões atómicos cujos sinais iónicos reflectem a composição da partícula, utilizando como gás vector o hélio. Assim conseguiram obter 20 % de exactidão para os componentes maioritários das partículas de vários componentes.

6.

Pequenos agregados de átomos ou de moléculas podem ter uma estrutura diferente da do mesmo material maciço, dependendo o tamanho do agregado para o qual a transição ocorre do material em causa. Está previsto teoricamente que moléculas neutras ligadas por ligações fracas podem formar a **estrutura**



do material maciço para pequenos agregados, embora a sua verificação experimental tenha sido difícil. A difracção electrónica de feixe molecular fornece informações estruturais para grandes

agregados mas, para agregados com menos de algumas centenas de moléculas, a resolução deteriora-se. A espectrometria de massa por impacto electrónico pode produzir uma extensa fragmentação e os produtos tendem a reflectir as propriedades dos agregados iónicos e das moléculas em vez das espécies neutras. Para ultrapassar estes problemas, Ingólfsson e Woodtke (*Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 183401), estudaram agregados de SF₆ por espectrometria de massa de fixação electrónica. Os autores concluem que as estruturas maciças são formadas de facto por agregados de tamanho inferior a 50 moléculas o que confirma as previsões teóricas.

7.

Quando uma molécula se adsorve **numa superfície, a ligação formada** liberta energia. Supunha-se que, para as ligações de fraca energia (menos do 0,5 eV), esta libertação era dissipada sob a forma de calor (vibrações de superfícies, ou fonões) e que os processos electrónicos não eram importantes. Gergen *et al.* (*Science* 294 (2001) 2521), mostram agora que a adsorção de água, do óxido nítrico (NO) e do óxido nítrico (NO₂) e mesmo de xenon sobre um filme de prata policristalino, produzem todas **pares electrão-lacuna** que **podem ser observados** com um díodo de Schottky de barreira pequena. Esta descoberta não somente obriga a revisão do modelo convencional da quimisorção, mas sugere também novas possibilidades para sensores.

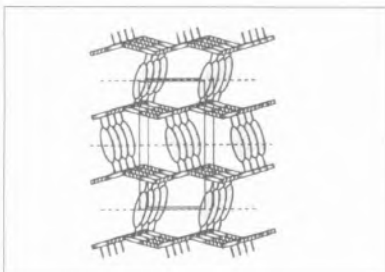
8.

Embora existam muitas propostas para desenvolver a electrónica molecular, dispositivos de três terminais, como os transistores, são uma das arquiteturas mais prometedoras. Foram recentemente apresentados transistores moleculares utilizando vários milhares de moléculas numa só monocamada. Schön *et al.* (*Science* 294 (2001) 2138), apresentam agora um **interruptor confinado a uma única molécula**, o que pode ser uma resposta para a redução de dissi-

pação de energia e para a integração de grande escala.

9.

Cristais polares, onde os dipolos moleculares se alinham numa única direcção, deveriam apresentar propriedades úteis como a ferroelectricidade e a duplicação da frequência da luz. **Os cristais orgânicos** permitem desenhar liga-



ções no cristal de modo mais racional, mas os dipolos das moléculas orgânicas tendem a cancelar-se no cristal e formar estruturas não polares. Holman *et al.* (*Science* **294** (2001) 1907), mostram que uma matriz orgânica para a **inclusão de moléculas hóspedes** pode ser modificada utilizando moléculas aquirais, em forma de banana, para fazer a ponte entre as várias moléculas da matriz, para criar uma estrutura com uma polaridade resultante não nula. Escolhendo convenientemente as moléculas, podem criar cristais que apresentam a **geração de segundas harmónicas da luz**.

10.

A fosfolipase citosólica A2 tem um papel

importante na proliferação celular e na inflamação. Portanto, o isolamento dum inibidor, o ácido pináico, em 1995, a partir do bivalve *Pinna Muricata*, suscitou muito interesse. No entanto, a quantidade de inibidor era pequena de mais para estabelecer a estereoquímica do composto. A estereoquímica dum carbono central (o C₁₄) não era precisa e a dum outro (o C₁₇) era desconhecida. Carson *et al.* (*Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 4450), resolveram este problema sintetizando totalmente o ácido pináico. No início, os autores assumiram que a estereoquímica antigamente atribuída ao ácido pináico (14 R) era pouco provável porque era diferente da de composto com ele estruturalmente correlacionada a haliclorina alcalóide, um outro inibidor da fosfolipase isolado da esponja *Halichondria okadaï*. Através da combinação de etapas de sínteses e degradações, os autores prepararam o **ácido pináico** e mostraram que a sua **estereoquímica** (14 S, 17 R) era idêntica à da haliclorina. Um notável exemplo de indução assimétrica durante a redução da cetona C-17 foi também encontrado; interações de longo alcance entre o centro quiral no C-14 e outras partes da molécula conduziram quase exclusivamente à configuração R do álcool. A actividade biológica do ácido pináico pode agora ser investigada e novos compostos terapêuticos podem ser desenvolvidos e testados.

11.

Pelo menos um açúcar e vários derivados de açúcar (polióis) foram encontra-

dos nos meteoritos carbonados de Murray e Murchison (*Nature* **414** (2001) 879). A ideia de que a **matéria extraterrestre** pode ter tido **um papel na origem da vida na Terra** é baseada em grande parte na descoberta anterior de aminoácidos nesses meteoritos e, a presença de polióis acrescenta peso a este argumento. O açúcar foi identificado como sendo a di-hidroxiacetona que pode directamente produzir açúcares mais complicados, inclusivé a ribose (como num "mundo ARN") em soluções aquosas com minerais, e os polióis incluem o glicerol, constituinte de todas as membranas celulares.

12.

Sabe-se que beber vinho (ou, pelo menos, viver numa região de vinhos) **reduz o risco de doença cardíaca coronária**. Acredita-se que o **vinho tinto** é mais benéfico do que o branco embora as evidências gritantes sejam escassas. Cordon *et al.* (*Nature* **414** (2001) 863), mostram que componentes específicos do vinho tinto podem efectivamente ajudar evitar a as doenças cardíacas coronárias. Polifenóis de um tinto produzido a partir duma *Sauvignon Cabernet* inibem francamente a síntese do endotelino-1, um peptídeo vasoactivo envolvido na aterosclerose coronária. O branco e o rosé da mesma uva não têm este efeito.

Olivier Pellegrino, revisão de A. M. Botelho do Rego

Reunião das Bibliotecas de Química da Grande Lisboa

No passado dia 26 de Setembro reuniram na sede da SPQ representantes de oito bibliotecas da área da Grande Lisboa (Departamento de Química e Bioquímica da FCUL, Faculdade de Farmácia da UL, Faculdade de Ciências e Tecnologia-UNL, ITQB-UNL, Complexo Interdisciplinar-IST, DEQ-IST, Química-ITN, e SPQ-sede) correspondendo à

quase totalidade das bibliotecas de Química e áreas afins dessa zona geográfica. Entre outros temas, foram discutidas as formas de fazer face aos sucessivos cancelamentos de assinaturas de revistas científicas. O empobrecimento do conjunto de periódicos disponíveis atinge já níveis preocupantes, reduzindo nalguns casos de forma significativa a qualidade do trabalho científico e pedagógico dos utentes.

Como resultado dessa reunião, foi efectuada uma compilação actualizada das existências nas várias bibliotecas, e está em fase final de elaboração um protocolo com os objectivos de: a) fomentar e facilitar a troca de informação, e b) articular as políticas de assinaturas das publicações periódicas das várias bibliotecas. Espera-se que esta iniciativa possa estimular o aparecimento de outras, a nível regional, e até nacional.

EUROANALYSIS

EUROANALYSIS 12 – European Conference on Analytical Chemistry

Terá lugar em Dortmund, na Alemanha, de 8 a 13 de Setembro do corrente ano,

a EUROANALYSIS 12 - 12ª Conferência Europeia em Química Analítica.

Para mais informação, consultar: <http://www.euroanalysis.de>.

2nd Circular
PPS-18
POLYMER PROCESSING SOCIETY
EIGHTEENTH ANNUAL MEETING
GUIMARÃES, PORTUGAL
JUNE 16-20, 2002



18ª Conferência Mundial da Polymer Processing Society (PPS-18)

Terá lugar na Universidade do Minho, em Guimarães, de 16 a 20 de Junho do corrente ano, a 18ª Conferência Mundial da Polymer Processing Society (PPS-

18). A organização da conferência pertence ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

Para mais informação, consultar: <http://www.dep.uminho.pt/pps18>.

Grupo Português de EPR

Foi criado recentemente o **Grupo Português de EPR**. Este grupo reúne cientistas de diversas áreas científicas que usam a Espectroscopia de EPR como principal ferramenta na sua investigação. O grupo pertence à **Federação Europeia de Grupos de EPR**, a qual foi inicialmente constituída pela fusão dos grupos Britânico e Italiano, mas que coordena actualmente a actividade de 12 grupos europeus de EPR.

A constituição da Federação e dos grupos nacionais é completamente informal e desburocratizada: a adesão é livre, não havendo sequer ficha de inscrição. Os grupos funcionam essencialmente como listas de "e-mail" às quais é facultada, pelo Presidente ou Secretário do grupo, a informação inicialmente disponibilizada pelo Presidente da Federação Europeia. Consegue-se assim uma eficaz "rede" de informação a nível europeu.

A Federação reúne-se de 3 em 3 anos num Encontro Científico, sendo o próximo realizado em 2003 em Lisboa (<http://dequim.ist.utl.pt/EFEP/>). Para mais informações sobre a Federação ou o Grupo Português consultar <http://www.cf.ac.uk/esr/fed.html>, ou contactar João Paulo Telo em jptelo@popsrv.ist.utl.pt.

IST, 10 de Janeiro de 2002
João Paulo Telo



Centenário dos prémios Nobel em selos

Os Correios Britânicos lançaram, em Outubro passado, um conjunto de selos que pelas suas características constituem uma colecção única. O motivo foi celebrar o centenário dos prémios Nobel e, ao mesmo tempo, homenagear alguns dos laureados britânicos. A colecção é constituída por seis selos, cada um deles correspondendo a uma categoria do prémio: economia, física, literatura, medicina, paz e química. Cada selo contém características inovadoras. Assim, por exemplo, o que se refere ao prémio Nobel de Física apresenta um holograma de um átomo de boro e o respeitante ao prémio Nobel de Medicina apresenta um aroma medicinal de eucalipto.

Um dos mais interessantes é, sem dúvida, o que homenageia o cientista britânico Harry Kroto, prémio Nobel da Química em 1996. Impresso com uma tinta sensível ao calor, representa uma molécula de carbono 60, que muda de aspecto de acordo com a temperatura a que é sujeita. Na figura abaixo evidencia-se a mudança que se verifica quando se passa da temperatura ambiente (esquerda) para uma um pouco superior (direita). Um toque de um dedo é suficiente para que a tinta escura se torne transparente, deixando visível um ião encerrado no interior da molécula.

Informação adicional sobre toda a colecção pode ser obtida em http://www.royal-mail.com/dda/stamps/2001_collection/stamps_for_2001/oct_2001.htm.



General Chemistry Online

<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/index.shtml>

Contendo uma apreciável quantidade de informação, este site é o resultado de um notável trabalho de Frederick Senese, professor da Universidade de Frostburg. Destina-se, antes de mais, aqueles que, interessando-se pela química, dispõem já de alguns conhecimentos. Muito bem estruturado, permite diferentes abordagens, desde a simples navegação até à procura de informação específica sobre um determinado tema. É impossível descrever aqui tudo o que é possível encontrar, recomendando-se, por isso, uma visita prolongada. Independentemente da secção por onde se comece, vai-se descobrindo cada vez mais e mais coisas interessantes até se estar totalmente imerso em química. Nessa altura, para relaxar, vale a pena experimentar uma espécie de *Trivial Pursuit* sobre química...



Avogadro Web Site

<http://www.avogadro.co.uk/>

Pretendendo ser uma homenagem a Amedeo Avogadro, este site propõe-se ajudar estudantes a compreender melhor a química. Praticamente, divide-se em duas partes: uma contendo uma nota biográfica de Avogadro e outra designada *Chemistry Pages*, contendo abundante informação sobre várias temáticas. A ideia é usar o nome de Avogadro

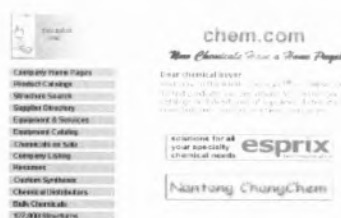
para atrair interessados em química para um site que, apesar de usar uma discutível combinação de cores, apresenta os temas com muita clareza, usando muitos gráficos e equações, como se de aulas se tratasse. Além disto, permite uma interactividade que não é comum encontrar. Permite ainda fazer *download* de alguns materiais de ensino de modo a serem usados por professores.



Laboratory Survival Manual

<http://keats.admin.virginia.edu/lsm/home.html>

Este manual de sobrevivência no laboratório é apenas uma pequena parte de um completíssimo site do Gabinete de Saúde Ocupacional e Segurançada Universidade de Virgínia (<http://keats.admin.virginia.edu/home.html>), que vivamente se recomenda. Dedicado principalmente ao laboratório de química, foi construído como se de um manual em papel se tratasse. Dividido em diferentes tópicos, que vão desde a protecção pessoal, primeiros socorros e procedimentos de emergência até tratamentos de resíduos e propriedades de substâncias perigosas, termina com um útil glossário. Uma referência para quem se interessa pela segurança no laboratório. Recomenda-se também uma visita ao Programa de Segurança de Química. Embora tendo sido desenvolvido para a Universidade de Virgínia, apresenta várias políticas de segurança que devem constituir um exemplo a seguir.



www Chemicals

www.chem.com

Este site apresenta-se a si próprio com a ambição de ser a *homepage* das substâncias químicas. Desenvolvido, principalmente, para oferecer a possibilidade de pesquisar, simultaneamente, catálogos de diferentes fornecedores de compostos, apresenta hoje uma oferta de serviços que vai muito para além disto. É possível pesquisar uma enorme lista de fornecedores de equipamento de laboratório, consultar estruturas moleculares de cerca de 127 000 compostos e até para aqueles que procuram emprego, enviar o currículo para ser consultado *online*.



Lecture Demonstration Movie Sheets

<http://chemed.chem.purdue.edu/demos/index.html>

Nesta página é apresentado um enorme número de experiências destinadas a serem usadas na sala de aula. Quando aqui chegamos não podemos deixar de ficar surpreendidos pela qualidade e quantidade de trabalho que foi necessário efectuar para construir este site. Para cada experiência foi construída uma folha contendo uma descrição do procedimento, lista de material, observações e, o melhor, um pequeno filme em *Quicktime* (é indicado o endereço para o respectivo *plug-in*, se necessário), onde se vê a experiência a ser realizada. Pode demorar um pouco a carregar mas o efeito é espectacular. São indicados também outros endereços de páginas do mesmo tipo, muito úteis para os apreciadores desta temática.

(Sugestão enviada pelo Prof. Carlos Corréa)



Slavery and Religion in America
 3 Time Last 1668 1866
 outlined the history of slavery in
 11 colonies in the constitution
 of slavery in Brazil. Slavery. The
 Time Last 1668 1866 1866
 include original publications,
 images, and websites.

Public Library 100: A Guide to
 United Companies and Their Best
 Practices. National Institute
 Building, through information on
 the history, the role of computers
 in the development of the
 great world, style, and their
 in their history.

Collection

Books
 Audio
 Special Collections
 Manuscripts
 Video
 Images



About the IPL

Home Contact Us Privacy Policy

The Internet Public Library

<http://www.ipl.org/>

Por vezes, em sites que aparentemente nada têm a ver com química, é possível descobrir informação, especificamente sobre esta ciência, muito cuidada e de grande valor. É o caso desta imensa biblioteca virtual que por si só merece uma visita. No entanto, quando chegamos à secção de ciência e tecnologia, deparamos com uma enorme colecção de referências, devidamente comenta-

das, que abrem as portas para outros locais. Outras secções merecem também uma visita, nomeadamente, a secção de educação, destinada principalmente a professores. Mais do que uma biblioteca virtual, este *site* é um óptimo roteiro para descobrir outros sites de grande qualidade.

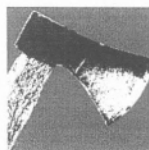
(Sugestão enviada pelo Prof. Carlos Correia)

Jorge Marques Gonçalves
 jgoncalv@fc.up.pt

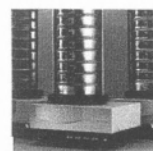
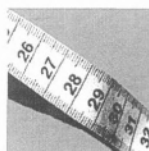
Retsch



Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



Peça-nos o contacto do agente mais próximo, através dos telefones:

21-352 72 93

22-618 42 32

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto

<http://www.en-equipamentos.pt>

Todos queremos um ensino das ciências melhor

CECÍLIA GALVÃO *

É SABIDO, POR SER TÃO LARGAMENTE PUBLICITADO NOS ÓRGÃOS DE COMUNICAÇÃO SOCIAL, difundido por responsáveis governativos, comprovado por testes nacionais e internacionais, que o conhecimento em ciências em Portugal é fraco. A literacia científica dos nossos cidadãos, de vários grupos etários e graus diferenciados de habilitação, é insuficiente. No entanto, o currículo abrange o ensino das ciências desde o 1º ciclo até ao fim da escolaridade obrigatória, os programas que norteiam o trabalho dos professores estão repletos de informação, com propostas de experiências educativas interessantes, e há manuais escolares para todos os gostos.

Também é sabido que os nossos alunos não se interessam grandemente pela Ciência, fundamentalmente a Física e a Química, e a prova é a diminuição drástica da escolha de alguns cursos universitários nestas áreas (explicada com alguma ligeireza pela diminuição da natalidade que agora se começa a fazer sentir no nosso país). Não é por muita Ciência se ensinar que se aprende melhor. Não é por se exigir quantidade que a qualidade nasce.

É sabido, igualmente, que a nossa tradição no ensino das ciências é disciplinar e compartimentada, baseada na repetição de conteúdos, desfasada, muitas vezes, da realidade dos alunos e, também por isso, desmotivante. Pergunte-se a um conjunto de alunos do 10º ano da área das humanidades o que pensa

que sabe de ciências, se gostou do ensino que teve na escolaridade básica, e o que é que mudava. Provavelmente as respostas estarão em sintonia com o que é sentido em geral. Mas se o questionário for feito a alunos da área das ciências, talvez as respostas não variem muito e o interesse pela área venha de outras experiências e não da escola. É curioso analisar-se o que Carl Sagan (1995) disse sobre a escola que teve:

Havia a memorização maquinal da tabela periódica dos elementos, alavancas e planos inclinados, a fotossíntese das plantas verdes e a diferença entre a antracite e a hulha (...) Nas aulas laboratoriais do liceu havia uma resposta que devíamos dar e se não o conseguíamos tínhamos nota negativa. Não havia estímulo para nos debruçarmos sobre os nossos interesses, palpites ou erros conceptuais. No final dos manuais havia material que se podia considerar interessante, mas o ano acabava sempre antes de lá chegarmos. Encontravam-se livros maravilhosos sobre astronomia nas bibliotecas, por exemplo, mas não na sala de aula. As contas de dividir eram ensinadas como um conjunto de regras de um livro de cozinha (...) No liceu a extração de raízes quadradas era-nos apresentada com veneração, como se fosse um método sagrado. Tudo o que tínhamos a fazer era recordar o que nos tinham mandado fazer. Dá a resposta certa e não te rales se não percebes o que estás a fazer. (p. 12)

Isto reporta-se ao princípio do século XX, num contexto bem diferente do nosso, os Estados Unidos da América, mas não seria preciso grande esforço para encontrarmos semelhanças com a escola que ainda temos em Portugal.

Talvez o ensino das ciências enferme, ainda hoje, de falta de desenvolvimento de raciocínio e tenha excesso de memorização. O que espantou mais na análise feita a partir dos resultados de testes nacionais e internacionais não foi a falta de conhecimentos dos nossos alunos, aí não estavam muito longe dos colegas de outros países, a surpresa foi a pouca capacidade de raciocínio, de adaptação a questões novas, e de flexibilidade do pensamento. Talvez a tónica deva estar no modo como se ensinam os conteúdos científicos, como se estimula a curiosidade dos nossos alunos, como se cativa para o deslumbramento dos fenómenos e para a sua explicação. Ensinar listas e listas de conteúdos, desligados entre si, "as ciências" vistas como disciplinas que é preciso saber para passar de ano, mais do que deslumbrar os alunos com a Ciência que nos ajuda a entender o mundo, assim tem sido o ensino das ciências, de um modo geral, em Portugal. Sabemos, contudo, que há bons professores que nos marcam e nos despertam para determinadas profissões nessa área.

As orientações curriculares das Ciências Físicas e Naturais para o 3º ciclo do ensino básico pretendem romper com

*Coordenadora da equipa que elaborou o documento sobre as competências específicas para as Ciências Físicas e Naturais para o Ensino Básico e as Orientações Curriculares para as Ciências Físicas e Naturais do 3º ciclo do Ensino Básico (<http://www.deb.min-edu.pt>). Professora do Departamento de Educação da Faculdade de Ciências de Lisboa, cgalvao@fc.ul.pt

essa visão e ajudar os professores a programar para os seus alunos aulas mais estimulantes e em sintonia com o que se entende hoje ser o conhecimento. Neste nível etário, a compartimentação excessiva é mais negativa que benéfica. É no ensino básico, e desde muito cedo, que se podem captar as crianças para a procura de explicações, para o incentivo ao questionamento. Não se pretende que saltem da banheira, no 9º ano, a gritar "Eureka", mas se forem estimulados para as explicações científicas talvez o façam daqui a 20 anos. Carl Sagan começou a interessar-se por astronomia quando, aos 7 anos de idade, os pais o levaram a uma feira da Ciência a Nova Iorque. Que pena a escola não ter estado na origem deste gosto! Mas pode estar. Acreditamos que pode fazer muito mais no estímulo pela aprendizagem, pela leitura, pela curiosidade de ver, de mexer e de saber mais. É isso que significa, também, aprender a aprender, que só é vazio se nada metermos lá dentro.

O ensino básico apresenta um desafio tremendo aos legisladores, a autores de programas e de manuais, aos professores. Tem de se ensinar o que se considera fundamental a todos os alunos para serem cidadãos esclarecidos e responsáveis, para serem bons profissionais nas áreas em que trabalham, para terem conhecimentos de modo a prosseguirem estudos. E isso implica ensinar todos os alunos, isto é, dar oportunidade a todos de chegarem onde forem capazes sem os limitar à partida. Embora saibamos que nem todos conseguem chegar ao mesmo sítio, nem ao mesmo tempo, por razões diversas, de natureza cognitiva ou social. É isto que significa respeitar o ritmo de aprendizagem dos alunos, não é nivelar por baixo, não é exigir menos, é ter a paciência e o conhecimento para estimular uns e outros, os que andam depressa e merecem ser acompanhados ao ritmo da sua rapidez e os que andam devagar e merecem ser incentivados e puxados para chegarem mais longe. Os testes internacionais mostram-nos uma média onde encontramos bons alunos (e temos alguns excelentes) e muitos outros que não al-

cançam o mínimo. Há trabalho a desenvolver com todos eles.

A flexibilização dos programas não é ir ao "deus-dará", porque é obrigatório saber e saber bem. Ensinar é uma grande responsabilidade e ensinar bem é o dever de todos os professores. Nenhum programa os limita na sua competência, simplesmente há programas mais rígidos que os prendem e outros que os deixam criar, dentro de certos limites, o que consideram melhor para os seus alunos. O currículo, quer queiramos quer não, é o que os professores vivem com os seus alunos na sala de aula e na escola em geral, não é o que está escrito no papel. Mas, o papel pode ajudá-los nessa definição se sugerir experiências educativas estimulantes para os alunos, se estas forem entendidas e experimentadas, se forem questionadas e discutidas com os colegas. É por isso que o programa agora apresentado para as Ciências Físicas e Naturais propõe o confronto de ideias entre as disciplinas de Ciências Naturais e de Ciências Físico-Químicas, para quebrar a regra do isolamento e do desconhecimento do que se faz na sala ao lado. Pode dizer-se que não é por estarem escritos lado a lado que os programas deixam de estar de costas voltadas. É verdade, mas se assim não estiverem organizados, a probabilidade de conhecer o que o colega professor das nossas turmas faz é menor e o diálogo possível tem muito menos hipótese de acontecer. A entropia às vezes é necessária para abalar as convicções. Não se defende a compreensão no vazio dos factos, ou melhor, defende-se que os conteúdos são fundamentais, o que se pede aos professores é que sejam discutidos com os colegas para que o que é trabalhado na sala de aula ou noutros espaços da escola seja compreendido e tenha sentido para os alunos. A ligação a outras disciplinas também é aconselhada, porque o conhecimento é global e as explicações que procuramos para entender as nossas interrogações sobre o mundo, não se confinam a uma determinada disciplina. Há cada vez mais quem defenda a ligação entre várias culturas (científica, humanista, artística). Então, para quê separar duas ciências tão afins no

modo como olham para a natureza e a explicam? Dawkins (1998) refere que o poeta Keats estava contra Newton porque tinha destruído a beleza do arco iris ao explicá-lo. No entanto Keats "poderia ter sido um poeta ainda melhor se tivesse ido buscar à Ciência alguma da sua inspiração" (p. 46).

Os temas propostos no programa apresentado para o desenvolvimento das Ciências Físicas e Naturais no ensino básico podiam ser outros completamente diferentes, não é isso que é relevante, embora haja uma justificação conceptual subjacente. As orientações curriculares foram pensadas por ciclo e não por anos, para quebrar com a sequencialidade temática rígida, incompatível com uma adequação flexível. No entanto, essa sequencialidade existe, porque tinha de haver um fio condutor, podia ser outro, mas foi este que foi escolhido. Pretende-se que, após terem compreendido conceitos relacionados com a estrutura e funcionamento do sistema Terra, os alunos sejam capazes de os aplicar em situações que contemplam a intervenção humana e a resolução de problemas daí resultantes, visando a sustentabilidade na Terra. Sendo assim, há uma complexidade e abstracção crescentes na exploração dos conteúdos, o que, se os professores assim entenderem, implica a exploração do tema Terra no espaço em primeiro lugar e de Viver melhor na Terra em último. O que importa é o modo como se sugere a exploração desses temas, a partir de questões, de problemas a que as actividades que se desenvolvem na aula têm de dar resposta. Além disso, o desenvolvimento dos temas tem explícita a ideia que para criar qualidade de vida, no sentido pessoal e colectivo, é indispensável a participação de todos. Alertar as crianças e os jovens para a importância do seu comportamento e intervenção na gestão dos recursos, torná-los sensíveis ao que se passa à sua volta, aprendendo a discutir e a dar argumentos que fundamentem a sua opinião, é educar para o ambiente e a sustentabilidade. Salvar a Terra da intervenção negativa da humanidade não é utopia, é hoje uma necessidade.

No entanto, reconhecemos que há alguma dificuldade de organização e de compreensão do que é proposto, de acordo com conversas que temos tido com professores. No que diz respeito à organização, salientamos o que muitos professores já constataram que é, por exemplo, pouco o tempo reservado à área das ciências no 3º ciclo. Seis blocos e meio a serem geridos pelas duas disciplinas exige um grande esforço e o sacrifício, por vezes, de estratégias de aula mais demoradas na sua consecução, como são, o planeamento e execução de actividades experimentais (não o receituário que se segue maquinalmente, muitas vezes sem se compreender objectivos nem discutir resultados), a concepção e realização de projectos, a discussão bem conseguida sobre temas controversos, o que vai contra o que pensamos que deve ser o ensino das ciências. A falta de tempos comuns para reunião de professores das duas disciplinas que leccionam a mesma turma é outro problema que os professores referem, assim como um único bloco de 90 minutos por semana com os alunos, ocasiona, em certas situações, um intervalo pouco propício à aprendizagem dos assuntos. A possibilidade de desdobrar as turmas pode ajudar a diminuir este problema.

Quanto à dificuldade de compreender o que é proposto, há a registar alguns equívocos. A confusão sobre o que é transversal faz com que em algumas escolas se separem completamente as disciplinas das áreas não disciplinares, pensando que só nestes últimos espaços é que os alunos desenvolvem as chamadas competências transversais. Uma vez que essas competências (de comunicação, de aprender a pensar e a estudar, de cooperação, de cidadania) se desenvolvem justamente em interacção com os conhecimentos, é preciso conceber as áreas não disciplinares em estreita ligação com as disciplinas e não como algo que se acrescenta. A área de projecto, por exemplo, não tem que ter projectos inventados para cumprir o currículo, pode perfeitamente dar espaço ao desenvolvimento de projectos que os alunos concebem nas ciências, na geografia, na matemática, etc. Um bom

planeamento evita atropelos e poupa esforços. Assim, talvez o tempo das ciências "se estique" um pouco.

Uma das críticas que têm sido feitas às orientações curriculares para as Ciências Físicas e Naturais para o 3º ciclo do ensino básico, é que os conteúdos expressos não são ilustrativos em si mesmos do grau de profundidade, obrigando à leitura das experiências educativas. Mas isso foi propositado. Uns não podem ser vistos sem as outras. As experiências educativas que sugerimos tentam dar pistas aos professores sobre como fazer, estando implícitos a abrangência e o aprofundamento necessários a este nível de escolaridade. Temos de confiar nos professores, nas suas competências como profissionais. Além disso, o não explicitarmos mais os conteúdos tem a intenção de o ensino das ciências não se ficar pelo produto da Ciência, que é importante, mas limitador daquilo que a Ciência é. O cepticismo, a dúvida, a argumentação só são possíveis de serem estimulados pelo confronto de perspectivas, pelo lidar com previsões e erros e não apenas com produtos científicos apresentados como verdades. A actividade experimental, a observação do que se passa à volta, a ligação ao ambiente, à tecnologia e à sociedade, o desenvolvimento de projectos, são perspectivas que estão subjacentes às propostas que fazemos, e que podem ser introduzidas nos currículos de ciências desde muito cedo.

Outro equívoco é que nada é obrigatório, o que pode ter consequências gravíssimas se levado até ao extremo. O currículo é obrigatório, o que está escrito nos programas ou nas orientações curriculares, é para saber, o que é flexível é a sua gestão, o modo como os professores o adequam aos alunos e aos contextos. Por que é que em todas as escolas do país se há-de começar ao mesmo tempo, pelos mesmos assuntos e da mesma maneira? Os professores sempre tiveram autonomia para gerirem os currículos, o que se pede agora é que o façam de uma maneira mais concertada uns com os outros, que dêem sentido a essa gestão na escola onde trabalham, mas no fim do 3º ciclo do ensino

básico todos os alunos têm de saber o que está determinado. Daqui decorre que é possível fazer manuais escolares e avaliar os alunos, o que se pede é que tanto os manuais como a avaliação estejam em sintonia com o currículo. Deixamos porém um alerta, os manuais são material de trabalho para os alunos, não devem ser o recurso de formação do professor, além de que hoje em dia há que diversificar as fontes de informação; a internet, as bibliotecas de papel e electrónica, outros livros, são recursos que alunos e professores devem usar. Outro alerta é que exame não é sinónimo de avaliação. Há muitas outras formas possíveis de avaliar. Mesmo um exame pode ter uma perspectiva diferente da que conhecemos. A avaliação é outra componente do currículo que necessita muito de ser discutida e trabalhada.

Temos consciência que este é um processo que está longe de estar acabado, e que pede bastante aos professores, principalmente porque exige uma mudança de perspectiva e isso é sempre o mais difícil. Os professores merecem o nosso apoio e respeito pelo esforço que lhes é exigido, por isso estamos a desenvolver um conjunto de actividades de exploração de cada tema que os ajude na definição da extensão e profundidade dos conteúdos. Porque não basta demonstrar aos alunos que a ciência é divertida, é preciso que compreendam a beleza e utilidade das suas explicações e que sintam que vale a pena o esforço de a aprenderem.

Referências

- Dawkins, R. (1998). *Decompondo o arco-íris*. Lisboa: Gradiva
- Sagan, C. (1995). *Um mundo infestado de demónios*. Lisboa: Gradiva

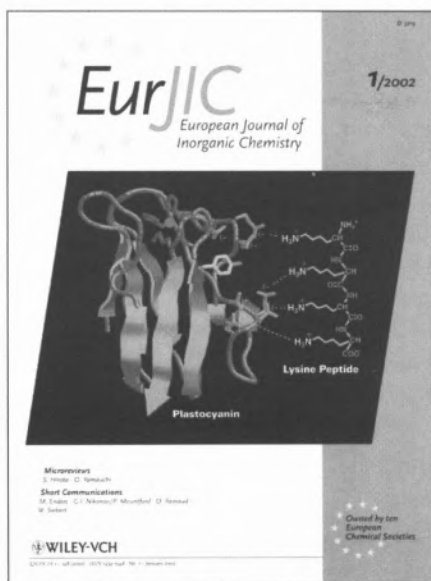
EurJIC

European Journal of
Inorganic Chemistry

Your Journal

- First Impact Factor: 2.222
- Rapid publication times especially for short communications
- Now supported by ten national chemical societies (Belgium, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences, Italy, The Netherlands, Portugal, Spain)
- Authors' work exhibited on the cover
- Attractive personal member subscription rates available; see: www.EurJIC.com
- More color

European Journal of Inorganic Chemistry



Wiley-VCH
2002 12 issues
ISSN Print 1434-1948
ISSN Electronic 1099-0682

The *European Journal of Inorganic Chemistry* publishes full papers and short communications on the entire spectrum of inorganic and organometallic chemistry. These contributions are supplemented by microreviews – introducing readers to one specific area of an author's research by means of a detailed overview of one selected topic.

Senior Editor: Ivano Bertini (Italy)

FREE SAMPLE COPY

The *European Journal of Inorganic Chemistry* is available online through Wiley InterScience. Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details and see the FREE full text virtual sample copy.

Order Your Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49(0)6201/606-172

- Please send me a free sample print copy
- Please enter our/my 2002 subscription to:
European Journal of Inorganic Chemistry
2002, ISSN Print 1434-1948
2002, ISSN Electronic 1099-0682
- at the institutional rate*:
- | | | |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| | print | electronic |
| <input type="checkbox"/> Europe | <input type="checkbox"/> € 1868 | <input type="checkbox"/> € 1868 |
| <input type="checkbox"/> Switzerland | <input type="checkbox"/> sFr 3258 | <input type="checkbox"/> sFr 3258 |
| <input type="checkbox"/> All other countries | <input type="checkbox"/> US\$ 2308 | <input type="checkbox"/> US\$ 2308 |
- * For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

For members of the owner societies from Belgium, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain, at the personal rate:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| | print |
| <input type="checkbox"/> Europe | <input type="checkbox"/> € 218 |
| <input type="checkbox"/> Switzerland | <input type="checkbox"/> sFr 458 |
| <input type="checkbox"/> All other countries | <input type="checkbox"/> US\$ 248 |

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order to your local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria and Switzerland:

Wiley-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

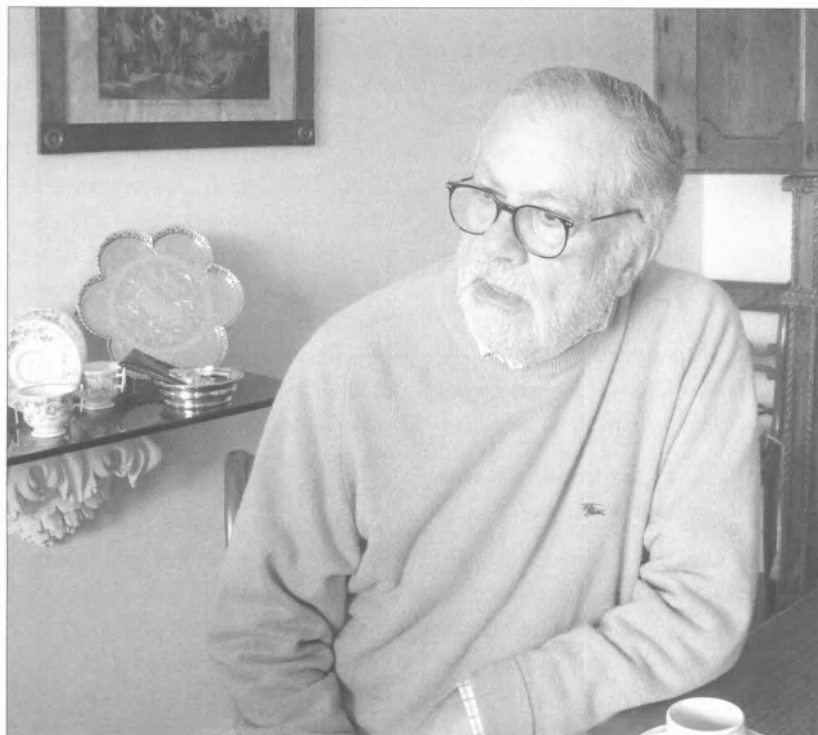
Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 **WILEY-VCH**

Prof. Peixoto Cabral

ENTREVISTA CONDUZIDA POR M. J. MELO E F. PINA



O Prof. Peixoto Cabral, sendo um Engenheiro Químico de formação, desde o início da sua carreira que se dedicou à Radioquímica. Tendo trabalhado sob a supervisão do Prof. A. Herculano de Carvalho no Centro de Estudos de Radioquímica (IST) da Comissão de Estudos de Energia Nuclear (CEEN), qual foi a influência deste ilustre professor, que tantas vezes aparece como um centro irradiante da Química em Lisboa, na sua decisão de optar pelo nuclear?

A influência foi enorme. Foi o Prof. Herculano de Carvalho que, pouco depois de eu ter concluído a licenciatura em 1952, me convidou a entrar (como bolseiro) para o Grupo de Química que ele

estava a organizar tendo em vista o desenvolvimento da área de Radioquímica no seu Departamento e a preparação de gente para a futura Junta de Energia Nuclear (JEN). É interessante salientar que já nessa altura se praticavam métodos radioquímicos no seu laboratório designadamente um método para determinar a concentração de radão em águas, sobretudo nas águas minerais. Era o tempo em que a radioactividade nestas águas era considerada uma característica altamente benéfica. De facto, lembro-me bem que nos rótulos de certas garrafas se punha em destaque essa sua característica, *a água mais radioactiva do mundo...* (risos)... Não se fazia uso, porém, de nuclídeos radioactivos artificiais. Talvez por isso ele

me tivesse manifestado, logo de início, o seu gosto por ver incluída no seu laboratório a aplicação desses radionuclídeos. Devo confessar que a ideia me despertou um enorme interesse.

Foi nesse caso o Prof. Herculano de Carvalho que o estimulou a sair para o estrangeiro? Como é que obteve a bolsa?

Ele estava preocupado em dar preparação a todos os bolseiros e sabendo que ela não podia ser realizada em Portugal, começou a procurar diversos lugares onde pudesse fazer-se. Mas não foi só ele. Foram também outros dirigentes da Comissão de Estudos, como o Prof. Leite Pinto, que era o presidente, e o Prof. Carrington da Costa, da Universidade do Porto. Surgiu uma primeira oportunidade na Isotope School, do Centro Nuclear inglês de Harwell, próximo de Oxford, que era o maior centro de investigação nuclear do Reino Unido, e o Prof. Herculano de Carvalho achou que não se deveria perdê-la e inscreveu-me.

E a sua bolsa quem a financiou?

Foi o Instituto para a Alta Cultura.

Em 1953 com 25 anos apenas, já era diplomado pela Isotope School, em Harwell. E três anos depois diplomado pela Reactor School, no mesmo local. Quer contar-nos um pouco da sua experiência desse período?

Como disse há pouco, frequentei em 1953 o curso da Isotope School no seguimento da ideia do Prof. Herculano de Carvalho que seria útil aprender as técnicas de manipulação de espécies radioactivas, com toda a segurança ...

isso era uma questão que ele considerava absolutamente essencial ... e também alguns métodos de aplicação dessas espécies em química, sobretudo em química analítica. Esse curso foi muito útil para mim, pois ajudou-me enormemente na etapa seguinte da minha formação na Alemanha. Sabíamos que o curso da Isotope School era um curso relativamente curto e na altura em que fui frequentá-lo já se pensava numa preparação mais longa. Já se sabia da possibilidade de ir estagiar com o Prof. Paneth, um célebre radioquímico que não trabalhava na Alemanha mas sim no Reino Unido, e eu mostrei-me interessado nessa possibilidade. Aconteceu, porém, que o Prof. Paneth, que era um judeu austríaco e fugira dos nazis para Inglaterra, tinha sido entretanto convidado para ir dirigir o Max Planck Institut für Chemie, em Mainz. Assim eu, que era para ir trabalhar com o Prof. Paneth para Inglaterra, como já estava comprometido com ele, acabei por ir parar ao Max Planck Institut ...

E já sabia alemão?

Não, não. Tive dificuldades grandes com o alemão. Mas como no Max Planck todos falavam inglês, não tive propriamente dificuldades no Instituto quanto à língua.

De certa maneira esta estada no Max Planck foi marcante para a sua carreira

Sim, é verdade, foi no Max Planck Institut que eu me defrontei pela primeira vez com o fascínio da investigação. Nunca tinha presenciado essa actividade verdadeiramente, nem convivido com gente que a fizesse de modo sistemático, que a exercesse, nem tão pouco com as dificuldades da investigação. Foi aí que realmente comecei a sentir essas dificuldades. Foi nesse Instituto também que eu reconheci a minha fraquíssima preparação, em particular no que se refere ao trabalho experimental, e que tomei consciência da enorme pobreza dos nossos laboratórios de química em instrumentos e oficinas. Foi ainda aí que eu me apercebi que o caminho da realização duma tese de doutoramento seria porventura o melhor para

preparar investigadores. Repare que nessa altura ainda não se faziam doutoramentos no Instituto Superior Técnico, nem ninguém pensava nisso. É pois natural que o Prof. Herculano de Carvalho tivesse escolhido outro caminho... Apesar disso, o estágio no Max Planck Institut foi muitíssimo proveitoso, não só por me ter dado numerosos conhecimentos e alguma prática laboratorial, como ainda por me ter aberto os olhos para novas perspectivas. Julgo que esta abertura que se deu em mim e nos meus colegas, que foram levados a seguir caminhos análogos e passaram por experiências semelhantes, terá contribuído significativamente para que a vaga de bolsheiros enviados pelo Prof. Herculano de Carvalho para o estrangeiro, depois da nossa, onde já estava incluído por exemplo o Fraústo, tivesse enveredado pela via do doutoramento. Foi aí que de facto as coisas começaram. Mas entre nós, bolsheiros antigos, era unânime a opinião que esse era o caminho (do doutoramento).

Lembra-se de alguns nomes dos seus colegas bolsheiros dessa época?

Sim, sim. Marques Videira que foi para Sheffield, Carlos Lloyd Braga que foi para Cambridge, Amélia Rézio, Carlos Pulido e Ricardo Cabrita que foram para Uppsala. Era um grupo de cerca de meia dúzia de pessoas que foram para o estrangeiro mas, como disse, não para fazerem doutoramentos. A política era fundamentalmente a realização de estágios. E portanto as nossas estadias não passaram para além de dois anos, à volta disso, com as dificuldades inerentes a essa dita actividade. De facto, a maior parte dos professores que nos recebiam não entendiam bem porque nos mandavam daquela maneira. E foi precisamente ao regressar que trouxemos essa mensagem, que aquilo na nossa opinião não estava a ser conduzido da melhor forma. E que haveria que corrigir. Admito também que o próprio Prof. Herculano de Carvalho, e outros, em contacto permanente com os seus colegas no estrangeiro, e até com os nossos supervisores, se teriam também apercebido dessa insuficiência, e de facto acabaram por corrigi-la. A tal "segunda ge-

ração" já caminhou para o doutoramento.

O Prof. Peixoto Cabral, acabou por fazer o seu Doutoramento em Ciências Básicas de Engenharia, pela Universidade Técnica de Lisboa, em 1968. Tinha então 39 anos. Atendendo à penúria dos laboratórios da Universidade nessa época, como conseguiu realizar o seu trabalho experimental de doutoramento?

Fiz o trabalho experimental na Secção de Radioquímica do Departamento de Química do LFEN (Laboratório de Física e Engenharia Nucleares) em Sacavém, que foi criado na segunda metade dos anos 50 pela JEN e inaugurado em 1961. Pouca gente sabe que esse Departamento foi projectado por uma equipa do Centro de Estudos do IST, liderada pelo Eng. Fernando Marques Videira, da qual eu fazia parte. Ele foi o primeiro dessa equipa a entrar na JEN e foi desde logo incumbido de ir dirigir o Departamento. Eu ainda me mantive no IST, mas efectuando já muito trabalho para o projecto da Secção de Radioquímica. Faço notar, porém, que o LFEN foi inaugurado com os laboratórios praticamente vazios e que o seu apetrechamento foi um processo lento e cheio de dificuldades, inclusive de ordem financeira. Apesar disso, a JEN era na altura a entidade com maiores meios para a investigação, o que nos permitiu instalar no LFEN laboratórios que, não sendo magníficos, eram os mais bem apetrechados da área de Lisboa. No que respeita à Radioquímica, eram mesmo os únicos onde se podia trabalhar com toda a segurança. Só no fim de 1962 é que conseguimos obter as condições mínimas para começar a fazer algum trabalho experimental. Foi também por essa data que começámos a recrutar pessoal recém-licenciado e a prepará-lo. Sabia, contudo, que só poderíamos fazê-lo parcialmente e que se tornava necessário promover a sua saída para universidades estrangeiras dado que, nas nossas, pouca investigação se realizava e muito menos na área da Radioquímica. Procurámos, por isso, estabelecer contactos com professores de algumas daquelas universidades ou rea-

tar antigas relações, como por exemplo com o Prof. Maddock, da Universidade de Cambridge, que conhecíamos desde os tempos do Centro de Estudos do IST. Procurámos por outro lado obter a ajuda de certos investigadores portugueses com alguma formação nesta área, como o Prof. Pinto Coelho da Universidade de Coimbra. Mas foi sobretudo o Prof. Maddock que nos prestou um auxílio precioso, na medida em que orientou três teses de doutoramento, uma das quais a minha, e intercedeu junto de colegas seus da Universidade de Cambridge para se encarregarem doutros doutorandos. É interessante notar que em quase dez anos conseguimos doutorar na Secção de Radioquímica cinco pessoas. É claro que não foi nada fácil para mim realizar o trabalho experimental para a tese e simultaneamente zelar pela gestão da secção nesta primeira fase de desenvolvimento. Não admira por isso que só em 1967 o tivesse concluído e só em 1968 tivesse defendido a tese. Talvez valha a pena referir que foi o segundo doutoramento em Química no IST. O primeiro foi o do Fraústo. Foi um doutoramento tardio, mas foi dos primeiros... (risos).

Em 1960, aos 32 anos, é chefe de trabalhos no Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, onde criou e liderou um grupo de Investigação em Radioquímica. 1968 encontra-o já investigador-chefe e 1978 como investigador-coordenador do Departamento de Química do LNETI. Finalmente em 1992 é nomeado Director do IJF. Ou seja, desde muito novo ocupou postos de chefia com pesadas responsabilidades em termos de gestão financeira e de recursos humanos, de que forma isso afectou a sua carreira em investigação científica?

Bom, prejudicou num certo sentido porque, como sabem, todas essas tarefas exigem tempo, por vezes até muito tempo. Perde-se muito tempo com burocracias...

e o trabalho de gestão de recursos humanos, não é só burocracia...

Sim, exactamente. De qualquer modo também é estimulante. Passei para

coordenador do Departamento na altura em que o Marques Videira foi convidado a criar uma nova Direcção Geral na JEN destinada a pôr em prática um programa de instalação no nosso país de reactores nucleares para produzir energia. Julgo que terá sido útil para o Departamento a minha passagem, devido à persistência em defender uma boa preparação básica das pessoas e à convicção, que há pouco referi, de que a melhor maneira de a levar a cabo era aquela que passaria pela realização dum doutoramento. O que nem sempre foi bem atendido pelo Dr. Carlos Cacho, Director do LFEN, nem por um ou outro assistente, obrigando-me a uma luta contínua. Consegui fomentar no Departamento um ambiente estimulante e isso terá contribuído grandemente para que se tivessem formado nele grupos de investigação com uma dimensão razoável que permitiu o seu desenvolvimento e continuidade. Grupos que ganharam crédito e o respeito dos nossos colegas de Laboratório e da Universidade. Criou-se escola, creio eu.

Os lugares de topo oferecem a vantagem de poder por em prática projectos muito ambiciosos...

Exactamente...

...mas num laboratório de estado, ou numa instituição digamos estatal, é necessário obter financiamentos e para isso é preciso saber comunicar com o poder político, ou seja, de formular recomendações que são aceites. Qual foi a sua experiência nesse domínio?

É certo que a obtenção de meios financeiros foi uma tarefa muito difícil. Foi necessário insistir, insistir muitas vezes, procurar persuadir as entidades superiores, digamos assim, no sentido de encontrarem esses meios, e de os persuadir de que efectivamente os motivos eram nobres, eram importantes... Mas também procurámos obter esses meios no estrangeiro. Inicialmente era muito complicado porque a IAEA (Agência Internacional de Energia Atómica), por motivos de natureza política, tinha uma certa dificuldade em aceitar a ideia de auxiliar Portugal...

...Porque era uma ditadura...

...Havia o problema político relacionado com a questão colonial, que julgo terá criado dificuldades sérias desse ponto de vista mas, mesmo assim, conseguimos obter algum auxílio da IAEA. Depois, com a vinda da revolução, as coisas felizmente alteraram-se e então, a partir daí, a IAEA passou a ser muito mais aberta e conseguiram-se auxílios financeiros muito mais substanciais.

E quem eram as entidades superiores que davam financiamento...

Na parte relativa ao LFEN era a Junta de Energia Nuclear que principalmente financiava...

Que dependia directamente da Presidência do Conselho de Ministros...portanto estava muito perto do poder político...

Sim, exactamente. Nem havia outra alternativa, não havia nenhuma Fundação que permitisse obter financiamentos... já havia a Fundação Gulbenkian. Mas, de qualquer modo, seria muito difícil a Fundação Gulbenkian financiar projectos relacionados com a Energia Nuclear.

Em 1982, publica na revista Arqueologia um artigo intitulado "Instalação dum laboratório de radiocarbono: um projecto adiado". A unidade de datação pelo ¹⁴C, cuja instalação é da sua responsabilidade, entra em funcionamento em 1986. Ou seja houve alguns percalços pelo caminho, quer contar-nos um pouco sobre o assunto?

Desde 1975 que procurei enveredar por caminhos de investigação em áreas de intersecção das Ciências com as Humanidades sobretudo com a Arqueologia. Sabia que uma das dificuldades que os arqueólogos portugueses tinham era no domínio da datação. Necessitavam de datas para alguns materiais que iam recolhendo e não era fácil obtê-las em laboratórios estrangeiros. Sabia além disso que seríamos capazes de instalar no Instituto, que nessa altura já não pertencia à JEN mas sim ao LNETI, uma unidade de datação pelo radiocarbono baseada no processo convencional, isto é, na medição da actividade do ¹⁴C presente nas amostras. E consegui persua-

dir o presidente do LNETI, que era o Prof. Veiga Simão, a meter um bolseiro para esse fim, o Monge Soares, e a financiar a sua preparação em Cambridge. Aconteceu, porém, que mais tarde, devido a uma má informação do Dr. Carvalho Rodrigues, do Departamento de Física, que não percebeu porque é que eu propunha a instalação duma unidade convencional quando já existia um novo processo, o de espectrometria de massa de iões acelerados, com maior produtividade e que permitia datar amostras muito mais pequenas, a iniciativa foi travada. É claro que, quando fiz a proposta, estávamos perfeitamente conscientes desta realidade, mas tínhamos consciência também de que a entrada do acelerador na datação pelo ^{14}C não tornara obsoleto o processo convencional. Basta dizer que a maior parte das amostras dos arqueólogos têm tamanho suficiente para serem datadas por este processo. Sabíamos ainda que o custo de primeira instalação do processo convencional era muitíssimo menor que o do processo do acelerador e que estava ao alcance do LNETI, ao contrário do que se passava com o outro. Enfim, acabámos por reconhecer que não avançaríamos se não tivéssemos o auxílio dos arqueólogos e daí o ter escrito o citado artigo. Valeu-nos o director do Museu Nacional de Arqueologia que conseguiu obter um subsídio e com isso levar o Veiga Simão a aprovar a proposta. Mas levou tempo. Devo acrescentar que esta unidade de datação foi de grande utilidade para os arqueólogos e ainda continua a ser....

Quem era na altura o director do Museu Nacional de Arqueologia? E donde veio o financiamento?

Era o Dr. Francisco Alves e o financiamento veio do Instituto Português do Património Cultural.

O Prof. Peixoto Cabral foi não só pioneiro na introdução das técnicas de datação em Portugal como também antecipou o interesse da interface entre a Química e as Ciências Humanas. Como surgiu o seu interesse por esta interface?

Sempre me interessei por algumas áreas das Ciências Humanas. Por outro lado, aconteceu que ao consultar a bibliografia científica, no decurso da minha actividade como químico, me fui dando conta de aplicações importantes de alguns métodos praticados no LFEN em estudos de tais áreas, o que ajudou a consolidar esse interesse. Um dia, em 1974, encontrei acidentalmente no elevador da minha casa o meu vizinho Dr. Montalvão Machado, que na altura desempenhava um alto cargo na Associação dos Arqueólogos Portugueses, a quem contei um pouco do que lera. Aconselhou-me então a expor o assunto na referida Associação, o que fiz numa conferência marcada para o efeito. A esta conferência assistiram alguns arqueólogos que ficaram por sua vez interessados, o que facilitou futuras relações. Mas não foi apenas o meu interesse por essas áreas que contribuiu para a viragem do meu percurso de investigador. Foi também a decisão política do governo português de se abandonar a via nuclear para a produção de energia. Esta decisão trouxe como consequência a extinção da JEN e, naturalmente, alterações significativas na orientação das actividades dos órgãos que a constituíam, em particular do LFEN que transitou para o LNETI criado em 1977, cujo nome mudou mais tarde para INETI. Chegaram mesmo por essa altura a transmitir superiormente que teríamos de mudar de vida, de orientá-la noutras direcções embora não nos tivessem definido com clareza quais os novos objectivos a atingir. Foi então que eu, no que se refere ao meu grupo, tomei a iniciativa de contactar directamente alguns arqueólogos informando-os da nossa disponibilidade em colaborar com eles em projectos de investigação onde se reconhecessem vantagens em aplicar métodos que tínhamos desenvolvido, particularmente o de análise por activação com neutrões. E surgiram alguns projectos. Foi deste modo que demos início a uma série de trabalhos sobre cerâmicas arqueológicas, actividade que ainda hoje se mantém. Mas não foi só isso que fizemos. Outras coisas foram realizadas, como a análise não-destrutiva de arte-

factos metálicos pré-históricos, a análise não-destrutiva de moedas antigas para apoiar estudos de história monetária, a datação pelo radiocarbono de que falei há pouco, etc.. Se quiserem saber mais pormenorizadamente o que efectuámos nos dez primeiros anos de arqueometria no LNETI leiam o artigo que sobre isso publiquei em 1989 na revista *Arqueologia*... Quanto aos outros dois grupos do Departamento, o de Química dos Elementos *f*, liderado pelo Pires de Matos, e o de Química do Estado sólido, liderado pelo Manuel de Almeida, a situação criada pelo abandono da via nuclear levantou talvez maiores dificuldades. Havia pressões para que se acabasse com a investigação fundamental que neles estava em curso e se substituísse por outra mais virada para a indústria. Isso criou algumas perturbações e tornou-nos a vida complicada. Todavia continuei, na minha qualidade de director do Departamento, a defender com veemência junto do Prof. Veiga Simão que tal mudança, a concretizar-se, deveria ser feita com muita precaução e tendo sempre em conta que aqueles grupos estavam ainda em formação e não deveriam ser prejudicados. Foi uma luta difícil que felizmente terminou com vantagens para ambos os grupos, na medida em que conseguiram produzir um excelente trabalho, doutorar muita gente, e ficar bem mais fortificados. Mas remou-se sempre contra a maré, pois não era essa de facto a vontade do Veiga Simão. Verdade se diga, no entanto, que ele sempre reconheceu o grande mérito das suas investigações e, talvez por isso, acabou por aceitar a situação. O único grupo do Departamento que continuava a fazer aplicações era o meu. Simplesmente também era criticado, porque muitas delas eram mais para o lado das humanidades do que para o lado da indústria... (risos).

No entanto uma parte significativa da sua actividade científica acaba por ser na área das humanidades.

Sim, a partir do fim dos anos 70 a minha maior contribuição foi dada em áreas de intersecção com as Humanidades. Mas não deixei de continuar interessado nalgumas áreas da Química e da sua inter-

secção com outras disciplinas das Ciências, em particular da Geoquímica. Com efeito, o grupo que eu liderei realizou, para além de trabalhos de Arqueometria, muitos outros trabalhos sobretudo de química analítica e geoquímica ou, dito doutro modo, de ciências do ambiente. Mais, colaborámos também umas vezes por outras nalguns trabalhos do grupo do Pires de Matos e do grupo do Manuel de Almeida.

O seu percurso científico passou pela Direcção do Instituto José de Figueiredo (actualmente Instituto Português de Conservação e Restauro), de Maio de 1992 a Dezembro de 1993. É do domínio público que se demitiu. À primeira vista tratava-se do Homem certo no lugar certo. O que é que não funcionou?

Bom, o problema do Instituto José de Figueiredo é um problema complicado...(risos).

...bicudo...(risos)...

...eu fui para o Instituto José de Figueiredo a convite da Dra. Simoneta Afonso, que era a directora do IPM (Instituto Português de Museus) do qual dependia o IJF. A princípio devo confessar que hesitei, mas acabei por me deixar aliciar e aceitei. Quando aceitei, lembro-me perfeitamente de ter referido à Dr. Simoneta que uma coisa absolutamente essencial era preparar gente de maneira conveniente, a tal passagem por um doutoramento...

...na sequência de todo o seu percurso...

...exactamente. Falei-lhe nisso e ela pareceu-me estar de acordo com a proposta. Julgo que ela própria estava interessada em promover a entrada de gente nova no IJF, com ideias novas, seguindo caminhos novos. E que terá tido dificuldades para obter meios financeiros que permitissem a concretização desse propósito. Os museus, que a Dra. Simoneta acima de tudo procurava modernizar, levavam-lhe uma enorme fatia do orçamento. E da fatia magra que sobrava para o IJF uma boa parte destinava-se às despesas de conservação e restauro de objectos dos museus, so-

bretudo dos seleccionados para exposições que ela se empenhava em promover em ritmo acelerado. Já tive dificuldade em introduzir o primeiro doutorado no IJF, que era o António João Cruz. E, apesar de ele ter o doutoramento e se mostrar bastante apto, não consegui que ele entrasse para o quadro do Instituto. Trabalhou sempre como contratado, a quem se pagava com recibo verde. Também me recordo do caso da Carmo Serrano, agora no IPCR, que me tinha aparecido num dado instante para fazer um estágio, para a qual procurei obter uma bolsa e que nunca consegui. Ela acabou por realizar o estágio sem retribuição. Isso leva a pensar que a Dra. Simoneta teria tido dificuldades em obter financiamentos... Eu gostaria de ter reformado o IJF introduzindo uma nova mentalidade, novas pessoas com uma formação sólida, particularmente na área da Química. É certo que existia lá gente de boa qualidade, sobretudo excelentes artifices. Havia pessoas competentes para a realização de certas tarefas. Mas a maior parte delas tinha uma preparação científica básica muito fraca. E ela é muito necessária... O meu primeiro ano no IJF foi estimulante, na medida em que me permitiu enfrentar uma série de questões interessantes no âmbito da Conservação e Restauro. Permitiu-me, além disso, iniciar o projecto de estudo dos Painéis do Nuno Gonçalves e realizar o estudo da pintura de Silva Porto. Vivi entusiasmado, na tentativa de criar realmente condições novas no Instituto, de fomentar a investigação quer na área da Conservação quer na área da História da Arte... Mas nos últimos meses, quando comecei realmente a verificar que nada daquilo que eu gostaria de introduzir tinha possibilidade de avançar...

... É curioso que a Dra. Simoneta me deu sempre a sensação de que concordava comigo, e eu acreditei durante ainda um bom pedaço de tempo que ela teria possibilidade de obter essas condições; e ainda estou crente que ela terá feito esforços nesse sentido, que era esse de facto o seu desejo, mas que ela própria também foi vencida por uma série de dificuldades de diferentes naturezas. Ela é realmente uma pessoa inte-

ligente, dinâmica e voluntariosa. Dei-me muito bem com ela. Não tive, pode dizer-se, nenhuma dificuldade na relação. Se ela tivesse encontrado as tais condições, eu teria continuado a trabalhar no IJF. Mas não foi capaz, e quando eu me compenetrei que efectivamente não era mesmo possível realizar reformas significativas no Instituto, achei que o melhor era sair... Confesso que houve também coisas, relacionadas com o comportamento de algumas pessoas do Instituto, que contribuíram para acelerar a saída. Por vezes, é difícil lidar com algumas dessas pessoas, em particular porque têm uma mentalidade de tal forma diferente da nossa, eu digo da nossa formada no âmbito das Ciências, que é muito difícil estabelecer ou manter o diálogo com elas. Lembro-me, por exemplo, que a dada altura do projecto sobre a pintura do Nuno Gonçalves se criou inesperadamente entre mim e a minha adjunta, com quem tinha tido até aí uma boa relação, um estado de tensão por causa da recolha de amostras para a análise da camada pictórica. Estávamos a estudar o painel do São Vicente na cruz em aspa. Esta tábua apresenta-se muito deteriorada por xilófagos e eu achava, perante uma tão grande abundância de estragos, que a recolha de uma dúzia de finíssimas e pequeníssimas amostras não aumentaria significativamente os danos, mas em contrapartida traria com certeza benefícios para o conhecimento da técnica do Nuno Gonçalves. Ela retorquia, porém dogmaticamente, que era uma barbaridade fazer isso. Acabei por decidir que as recolhessem e ela foi fazer queixa à Dra. Simoneta, o que achei muito feio. Como não tenho feito para entrar em guerra com as pessoas, quando me fazem coisas deste teor aquilo que me apetece é ir-me embora.

A prática da Conservação e Restauro como disciplina científica tem tido no nosso País um percurso tortuoso. Por um lado publica-se muito pouco, quer em revistas internacionais com refere quer em publicações nacionais, por outro a área da Conservação nem sequer é considerada como área científica no financiamento a projectos pela Fundação para a Ciência e Tecnologia.

A Conservação e Restauro pode vir a ter algum futuro em Portugal?

Eu penso que a Conservação e o Restauro podem e devem ter importância, porque há realmente um património que, em comparação com o de Itália, não se pode dizer que seja muito grande... (risos)...mas que é significativo. É o nosso património, que nós devemos preservar. Eu acho, portanto, que a Conservação e o Restauro são actividades muito importantes, que deveriam ser realizadas da melhor maneira. Considero, como disse há pouco, que a formação de base da maior parte das pessoas com quem convivi era relativamente modesta. Apercebi-me que certas coisas que entravam no IJF para restauro criavam dificuldades e problemas enormes. A pintura de cavalete seria talvez a área mais fácil para o Instituto, onde havia uma maior experiência. Lembrome, por exemplo, de um objecto lindíssimo, provavelmente medieval, com trabalho em esmalte, em que este último estava a deteriorar-se, a cair, e ninguém sabia fazer nada por ele... e era absolutamente indispensável que se fizesse. Havia áreas onde não se sabia mesmo nada. Era óbvio que se precisava de formar pessoas, em diversos domínios, para que se pudesse atender devidamente a tudo o que na realidade havia para fazer. Considero pois que a Conservação e o Restauro são actividades importantes, que têm futuro, e que mereciam, de facto, um grande cuidado no que se refere à formação de pessoal competente. Não há nenhuma tradição no nosso País no que se refere às licenciaturas, e sobretudo aos doutoramentos em Conservação. Quem são as pessoas doutoradas no nosso país em matéria de Conservação e Restauro?

...A Ana Isabel Seruya*...

... a Ana Isabel Seruya é uma física que fez uma tese na área da Arqueometria, e não da Conservação e Restauro...

...Mas também se a Fundação para a Ciência e Tecnologia não financia projectos de investigação em Conservação, como é que se faz um doutoramento sem um projecto de investigação? Neste momento, a FCT

não contempla como área a Conservação, e a área de Estudos Artísticos há 3 anos que está à espera de avaliação...por isso, assim, é muito complicado.

Mas isso deve-se a quê?

Não sei, não é dada qualquer informação...

Voltando ao nuclear, existe uma espécie de anátema contra o nuclear. Independentemente das opções que o nosso País possa vir a tomar acerca do futuro da energia nuclear, faz sentido não possuir uma forte competência nesse domínio?

Eu ainda continuo a pensar que é vantajoso que no nosso País existam técnicos especializados capazes de avaliar de forma competente tudo o que se relaciona com o problema da produção de energia nuclear e das questões que lhe estão associadas. O antigo LFEN criou-se para os preparar. Foi dissolvido quando ainda tinha pouca idade, foi incluído depois no LNETI e ressuscitado mais tarde sob o nome de ITN. Apesar disso, ainda lá ficaram técnicos muito competentes nesse domínio. Mas se no ITN não estiverem atentos à sua manutenção, lá se vão as competências... No que respeita às Universidades, acho que num certo sentido se abandonou tudo ou quase tudo o que se relacionava com o nuclear, mesmo questões importantes do ponto de vista da investigação, que passam pelo uso de espécies radioactivas e de métodos nucleares. Por exemplo, quando eu comecei a dar aulas de Radioquímica no Técnico, no ano lectivo de 1968/69, a disciplina era obrigatória e tinha a duração de dois semestres. Alguns anos depois passou a optativa, com a duração de um semestre. E julgo que, depois da minha jubilação em 1998, deixou de haver tal disciplina. Hoje, creio que ninguém a ensina em parte alguma do nosso País, nos cursos normais. Mas, mais grave ainda, raramente se criaram condições laboratoriais que permitam a manipulação dessas espécies com toda a segurança, o que é inacreditável. E ainda há gente no nosso País, fora do ITN, que faz uso

de espécies radioactivas, como alguns bioquímicos...

...na medicina...

... sim alguns médicos têm mantido também interesse pelas espécies radioactivas. A radiofarmácia continua ainda muito viva, é uma área de investigação onde se faz muita coisa, e as aplicações dos radiofármacos não diminuíram, antes pelo contrário. Usam-se cada vez mais em certos hospitais...

... Mas, voltando à sua questão, julgo que será vantajoso manter competências. A verdade é que a via nuclear para a produção de energia é uma das vias importantes para o Homem. Em muitos países, a energia nuclear ainda está a ser produzida e, provavelmente, continuará a sê-lo por muitos anos. Consciente dos perigos que tal produção acarreta, penso que ela deve manter-se como hipótese a considerar no futuro e que deveríamos zelar pela manutenção das referidas competências.

Na sua opinião, deverá o objectivo do ensino Universitário em Química ser o de educar um elevado número de alunos com conhecimento superficial de Química ou poucos com conhecimento profundo do assunto?

Para o ensino Universitário em Química... não estou a pensar na formação de professores para o ensino secundário... sou partidário dum ensino para um pequeno número de alunos feito em profundidade...

Acha que isso é compatível com os 3 anos que o documento de Bolonha sugere?

... É capaz de ser muito difícil fazê-lo em 3 anos, sobretudo se quisermos introduzir-lhe uma forte componente experimental o que me parece essencial.

Até agora na sua carreira científica, o que mais lhe agradou e o que mais lhe desagradou fazer?

Dum modo geral, tenho o hábito de me apaixonar pelos problemas que vou comparando pelo caminho e de me entregar à sua resolução com grande entusiasmo. Deste modo, quase tudo o que tenho feito me tem dado satisfação. Se

as coisas me parecem desinteressantes, não pego nelas. Sou incapaz praticamente de lhes prestar atenção. Agora se lhes descubro interesse, entrego-me a elas com paixão e isso dá-me prazer, diverte-me. Tenho às vezes dito a algumas pessoas... e é verdade... que tenho sido uma criatura feliz porque tenho levado a vida a fazer coisas de que gosto. E

quando elas começam a tornar-se feias, por qualquer motivo, prefiro libertar-me delas do que prosseguir com amargura.

Quer deixar algum conselho a um jovem Químico em início de carreira?

Que procure descobrir a beleza das questões interessantes, propostas por alguém ou encontradas por ele. E uma

vez isso conseguido, que procure abraçá-las e resolvê-las com entusiasmo, com a paixão que normalmente se tem por tudo que é belo.

* Actual directora do Instituto Português de Conservação e Restauro (IPCR)

Perfil biográfico do Professor João Manuel Peixoto Cabral

João Manuel Peixoto Cabral nasceu em Torre de Moncorvo, a 30 de Maio de 1928, completou a Licenciatura em Engenharia Química, pelo Instituto Superior Técnico, em 1952, obteve diplomas pela Isotope School, Harwell, em 1953, e pela Reactor School, Harwell, em 1956, doutorou-se em Ciências Básicas de Engenharia, pela Universidade Técnica de Lisboa, em 1968, e obteve a Agregação em Química Inorgânica e Analítica, pela mesma Universidade, em 1971.

Iniciou, em 1952, a sua actividade de investigação em química analítica usando técnicas radioquímicas, no Centro de Estudos de Química da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, no Instituto Superior Técnico, sob a supervisão do Prof. A. Herculano de Carvalho.

Em 1960, ingressou no Laboratório de Física e Engenharia Nucleares (LFEN) da Junta de Energia Nuclear, em Sa-

cavém, onde criou um Grupo de Radioquímica. Durante alguns anos, foi, também, membro do Gabinete de Estudos da empresa Amoníaco Português. Foi nomeado Director do Departamento de Química do LFEN em 1968, cargo que desempenhou até 1992, altura em que foi nomeado director do Instituto José de Figueiredo (1992-1993).

Começou a exercer funções docentes no Instituto Superior Técnico em 1968, tendo sido contratado como professor catedrático convidado em 1976. Leccionou Química Geral, Métodos Instrumentais de Análise e Radioquímica.

Aposentou-se em Maio de 1998 com a categoria de investigador coordenador do quadro de pessoal do Instituto Tecnológico e Nuclear, funções que desempenhava desde 1979.

A sua principal actividade científica foi desenvolvida nos domínios da radioquímica, química analítica e química inorgânica. Quando a Junta de Energia Nuclear foi dissolvida, orientou as suas actividades para áreas de inter-

secção entre as ciências físico-químicas e as ciências humanas. Dessa actividade resultou a criação de um laboratório de datação por radiocarbono e de um grupo de arqueometria.

É de realçar que foi o responsável pela implementação da área científica da Radioquímica no Laboratório de Sacavém e que foi o grande impulsionador da introdução, em Portugal, de uma abordagem da Arqueologia e da Arte utilizando metodologias da Química e da Física.

Publicou cerca de uma centena e meia de trabalhos científicos em revistas da especialidade, dos quais cerca de metade no domínio da arqueometria.

Continua a colaborar com investigadores do Instituto Tecnológico e Nuclear e iniciou recentemente uma colaboração com o Departamento de Conservação e Restauro da Universidade Nova de Lisboa.

António Pires de Matos; Jaime da Costa Oliveira

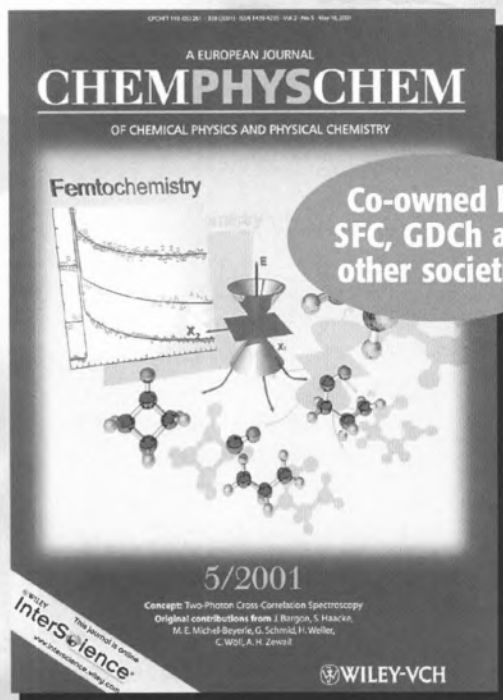
The public seems to be more and more dissatisfied by the fact that the substantial investments which are expended for science and education so far have not solved the problems of society. It almost seems that, with expanding technologies and consequential rise in the amount of "desirable" consumer goods, the gap between the "haves" and "have nots" steadily widens. This may be a contributing factor to the social unrest and the mindless crimes against

property and human lives. Thus, a concerted effort by government, academia, and industry has to be initiated in the near future to find out how educational institutions in general and scholars in particular can contribute to the national welfare. It seems that the problems may be solved only when the next generation is educated in body, mind, and spirit, that is, beyond the factual knowledge of science. Specifically, the rising generation has to be taught to appre-

ciate and especially respect the history of mankind and its cultures, including the arts, in their diversity and their important place in life. Moreover, we need to appreciate the beauty but also the vulnerability of Planet Earth, which requires our caring responsibility for life in all its varied forms for generations to come.

Rolf E. Hummel in "Understanding Materials Science", Springer-Verlag, 1998

Subscribe Now!



Co-owned by
SFC, GDCh and
other societies

ChemPhysChem – Where Chemistry Meets Physics Meets Chemistry...

ChemPhysChem amalgamates the wide and flourishing field ranging – to name just a few topics –

- from atmospheric science to hard and soft condensed matter
- from femtochemistry to nanotechnology
- from complex biological systems to single molecule research
- from clusters and colloids to catalysis and surface science
- from electro- to photochemistry

Papers from distinguished scientists worldwide, such as

Z. I. Alferov	G. Ertl	C. A. Mirkin
C. Amatore	C. Friend	C. N. R. Rao
C. D. Bain	J. S. Kilby	J.-M. Savéant
V. Balzani	H. Kroemer	R. J. Saykally
C. Bräuchle	R. Lavery	G. Wegner
E. A. Carter	J.-M. Lehn	C. Zannoni
A. Corma	R. D. Levine	R. N. Zare
F. C. De Schryver	H. Matsuhara	A. H. Zewail

ChemPhysChem

A European Journal of Chemical Physics and
Physical Chemistry

2002 Volume 3, 12 issues per year,
ISSN Print 1439-4235
ISSN Electronic 1439-7641

Available as a separate journal and
as a part of attractive packages with
Angewandte Chemie (Int. Ed.)
Please visit www.chemphyschem.com

Virtual Sample Copy: FREE online
access to full text of sample copy:
www.interscience.wiley.com

Please enter my/our
2002 subscription to
ChemPhysChem

At the institutional rate*:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> print | <input type="checkbox"/> electronic |
| <input type="checkbox"/> € 598,- | <input type="checkbox"/> € 598,- |
| <input type="checkbox"/> sFr 1028,- | <input type="checkbox"/> sFr 1028,- |
| <input type="checkbox"/> US\$ 648,- | <input type="checkbox"/> US\$ 648,- |

At the personal member rate:

- | | |
|-------------------------------------|---------------------|
| <input type="checkbox"/> print | |
| <input type="checkbox"/> € 148,- | Europe |
| <input type="checkbox"/> sFr 248,- | Switzerland |
| <input type="checkbox"/> US\$ 158,- | All other countries |

* For a 5% premium, institutions can also
choose both print and online access.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Date/Signature

Please send me a free sample copy

Please return this order form to your
local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria, and
Switzerland:

WILEY-VCH Reader Service
P. O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, UK
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 WILEY-VCH

Poesia e memória

na obra do químico Primo Levi

CHRISTOPHER DAMIEN AURETTA *

Resumo

Primo Levi escreve poesia ao longo da sua carreira de escritor. Contraria assim a afirmação do filósofo alemão, Theodore Adorno, que, após as revelações da verdadeira natureza dos campos de concentração nazis, concluiu que, a partir dessa data, seria impossível escrever poesia: o acto de escrever um poema parecer-lhe-ia um desvio do olhar para com a barbárie que se instaurara na cultura ocidental. Levi, porém, publicará sessenta e um poemas durante a sua vida reunidos em duas colectâneas. Pelas datas atribuídas aos poemas, depreende-se que, embora de produção irregular e relativamente parca, a poesia acompanha o autor durante toda a sua vida adulta. O que significará o acto de escrever um poema para Levi? Qual

será a relação desta criação poética com Levi, o químico, e Levi, o sobrevivente de Auschwitz? As respostas e as dúvidas, i.e., os diálogos que, como cientista, estabelece com os processos enigmáticos pertencentes a toda a inspiração poética, que Levi perfila ao longo da sua vida, revelam a pertinência de uma meditação sobre o destino da palavra como instrumento indagador indispensável a fazer parte de uma cultura, por ele encarada de forma unida nas suas vertentes humanística e técnico-científica. No laboratório da palavra que Levi nos legou, quais serão os "elementos" de sentido que se nos manifestam? Em que enigmática Tabela Periódica se inscreverão? Qual, enfim, a sua mensagem radical?

EM 1949, O FILÓSOFO ALEMÃO THEODORE Adorno, ao escrever sobre a cultura ocidental que viu nascer o nacional-socialismo, Auschwitz e a Shoah, formula a bem-conhecida proibição da escrita de poesia após Auschwitz, julgando o impulso poético como sendo, desde já, uma voz impossível, um interveniente eclipsado pela ferocidade destrutiva da realidade histórica de 1933-45, realidade essa que fragmentou os alicerces de uma milenar cultura da palavra considerada até então como vector das energias criativas do ocidente, e de que a poesia era a encarnação privilegiada. Como, interroga-se, se poderá pensar o inumano, i.e., a destruição do carácter dialógico, civilizador e humanizante da palavra, o inumano que se instalou e perverteu a palavra em si? Qual poderá ser o papel da palavra na difícil tarefa de reconstruir uma reflexão adequada sobre uma nova condição humana, de certo reduzida, emergindo dos escombros do pós-guerra? De algum modo, a

palavra, i.e., a linguagem humana como instrumento civilizador eminentemente pedagógico, tornara-se infecta¹: tinha testemunhado atrocidades, absorvido ideologias e até tolerado – passivamente ou pior – a criação do universo concentracionário. Como foi possível uma tal degradação da palavra – considerada desde a antiga tradição filosófica grega (uma tradição crítica que se intensificou com o advento da modernidade protagonizada por figuras tais como Bacon, Galileu e Descartes, a emergência de metodologias científicas experimentais, o programa cultural do Iluminismo, etc) como um instrumento de racionalidade e de esclarecimento do ser humano e do seu destino? A partir de agora, como poderá falar e pensar o ser humano? Com que visão, com quais fragmentos de certeza acerca do humano? Como se poderá situar agora este ser, quer no seu contexto histórico, quer cósmico?² Como se deformou esta linguagem, a lógica interna de uma cultura ocidental, o

seu *logos* civilizacional de tal modo que pôde alojar no seu interior a irrupção do mal (e a conseqüente ruptura radical em relação ao saber) que representa a destruição sistemática de milhões de europeus? Adorno declara:

*Mesmo a consciência mais radical do desastre corre o risco de degenerar em mera tagarelice. A crítica da cultura vê-se confrontada de forma extrema com a dialéctica entre a cultura e a barbárie: escrever um poema após Auschwitz é bárbaro, e este facto afecta o conhecimento em geral e explica a razão por que se tornou impossível escrever poemas hoje em dia.*³

Auschwitz representa mais do que um lugar: é uma nova topografia do mundo humano. Mais ainda do que uma nova topografia do mundo humano, Auschwitz deixa transparecer, na sua sistematização do terror, uma fronteira do ser humano radicalmente resistente à mediação racional, uma fronteira do hu-

* Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica



mano paradoxalmente adverso ao humano. Entenda-se portanto que o universo concentracionário de que escreve Adorno exige não só um estudo das raízes históricas que subjazem à formação da mentalidade nazi, mas, mais terrivelmente (e que ele pressente imperiosamente como a necessidade dum silêncio que actua como o *requiem* dos poderes tradicionalmente atribuídos à literatura) obriga-nos a perder velhas fluências mentais, hábitos conceptuais estabelecidos e pressuposições filosóficas assentes. Auschwitz questiona e problematiza na ira muda das suas cinzas a nossa sempre intuída, mas ao mesmo tempo sempre historicamente condicionada, relação com o mundo. Qual é, porém, a verdadeira natureza desta relação nesta nova situação histórica em que se encontra a humanidade? Auschwitz cria – no questionamento profundo que gera – uma crua incomensurabilidade. (Poder-se-ia escrever, que Auschwitz representa uma ruptura paradigmática.) A partir de agora – seguindo o pensamento de Adorno – será apenas mediante uma reflexão da cultura humana em relação a este mal absoluto que se poderá pensar legitimamente. Não efectuar este trabalho de reflexão equivale portanto a desistir de ser, por assim dizer, um ser humano pois, actualmente, o acto de recordar – que é uma das tarefas essenciais duma

cultura humana que se actualiza e se identifica mediante a compreensão das energias criativas que a instaurou – deve meditar em cada momento das suas reflexões não apenas a possibilidade do esquecimento (a natureza lacunar de toda a realidade histórica cuja interpretação é sempre efectuada, lembre-se, por um ser finito e portanto não onisciente) mas, mais amplamente, a *realização histórica do aniquilamento do recordar em si*. Assim, irrompeu a incomensurabilidade; daí adveio a degeneração comunicativa. Decorrem facilmente de uma tal situação a instabilidade e até o apagamento da capacidade de uma formação cultural poder funcionar como filtro do irracional, de poder retardar o advento do prolixo e do irreflectido, de poder mediar a precipitada identificação do cidadão com o ideológico e, em última instância, de impedir, mediante uma reactualização das energias civilizadoras do ocidente, a implantação e a *contaminação* dum mundo totalitário. Resta-nos apontar ainda para o confronto, implícito no texto de Adorno supracitado (e afinal de contas em grande parte irresolúvel), entre a palavra como instrumento humanizante (porque portadora de uma memória, de uma tradição e de uma esperança) e o silêncio ensurdecador que se apoderou já de todo o acto comunicativo, silêncio este que chegou mesmo

a eclipsar, na perspectiva de Adorno, uma das manifestações mais radicais da palavra, i.e., a poesia.

De tal forma esta palavra se deformou que o cientista/escritor Primo Levi (1919-1987) fará da sua obra uma reflexão implícita e até certo ponto uma complexa e por vezes ambígua superação deste novo estatuto degradado da palavra, da palavra antigamente entendida como portadora e propulsora do nosso saber do mundo mas agora convertido em instrumento nocivo, fragmento escuro, horizonte fechado. E este repensar da palavra, esta vivência da palavra que Levi vai registar de forma complexa em relação à sua poesia – uma poesia que se manifesta nele como súbita mutação desfigurante do seu corpo – parece reflectir agudamente a situação de crise que o mundo ocidental vive no cerne do seu projecto de modernidade. François Lyotard, ao escrever noutro registo filosófico mas com a seriedade de um fino crítico cultural afim à de Adorno e Levi, no seu ensaio "*Reescrever a Modernidade*", texto incluído numa colectânea de reflexões da sua autoria e que leva por título *O Inhumano Considerações sobre o Tempo*, afirma que a nossa modernidade se caracteriza desde há já bastante tempo pela "reescrita de alguns traços reivindicados pela modernidade, e antes de mais da sua pretensão em fundar a sua

legitimidade no projecto de emancipação de toda a humanidade com a ciência e a técnica. Mas esta reescrita, já o disse, está desde há muito em curso na própria modernidade.⁴ Eis portanto uma tensão intrigante que se nos depara na junção das reflexões destes três autores: como se deve encarar – e conciliar – a palavra na sua condição-limite, i.e. na sua manifestação poética, situada esta palavra entre estes dois pólos, o do silêncio absoluto e inultrapassável e o da reescrita geradora de novos textos e mensagens num projecto global de emancipação da história em si? Por um lado, defrontamo-nos com a proibição da poesia (reflexo da erosão radical de que sofre a palavra modernamente) e, por outro lado, activa-se uma "reescrita" cultural intensa, proliferante e ininterrupta (e, recorde-se, no caso da poesia de Levi, de forma incompreensível e incontrolada), i.e., o questionamento intenso da nossa cultura mediante essa mesma palavra em que a poesia surgirá como mais um elemento de mediação e meditação dum mundo crescentemente tecnológico. A poesia não representará afinal um vector de comunicação, revelação e indagação de novo imprescindível para este projecto de reescrita contínua do mundo? Certamente a presença de poesia na obra de Levi – e a meditação complexa e até ambígua deste em relação ao significado real da sua poesia – sugere a vitalidade e a permanência destas questões.

E neppure Primo Levi escreve poesia. Ex-deportado de Auschwitz (*häftlinge*, i.e., prisioneiro registado e "baptizado" com o seu novo "nome": 174 517, número tatuado no seu antebraço esquerdo), químico (chegando mais tarde, após a sua libertação pelos aliados, a ser director de uma indústria química de tintas localizada nos arredores de Turim, i.e. a SIVA (*Società Industriale Vernici e Affini*), e escritor que se dedicou à criação duma obra de testemunho (vejam-se as suas duas primeiras publicações *Se questo è un uomo*, 1947 [*Se Isto É Um Homem*, Teorema, 1988] e *La tregua*, 1963 [*A Treva*], ficcionista (contos filosóficos, romances, e ficção científica), comentador cultural (publicando as suas crónicas regularmente durante quarenta anos em *La Stampa*, o grande diário de Turim – a sua cidade natal – e tradutor,⁵ Primo Levi publica igualmente poesia sua por duas vezes, a primeira vez em 1975 numa colectânea de vinte e sete poemas intitulada *L'osteria di Brema*, sendo estes poemas reeditados e incluídos nove anos mais tarde numa colectânea intitulada *Ad Ora Incerta*, apresentando, para além desses previamente publicados, mais trinta e quatro poemas. Não sem constatar as condições especiais, quase adversas mesmo, sob as quais aparece o texto poético. Em carta a um leitor da sua primeira colectânea de poemas, Levi responde:

*Escrevi o meu primeiro poema após o período passado em Balengero, em 1943, perto de Turim. Escrevi mais uma quinzena em 1946, após a publicação do meu primeiro livro, quando trabalhava na Duco, em Avigliano. Os outros poemas escrevi-os entre 1949 e 1974. Porquê? Ora, escrever poesia pertence a um processo mental que desconheço em grande parte e que controlo muito pouco. A minha faceta racional reprime tudo o resto. Os poemas são o resultado de uma emotividade que dificilmente consigo analisar. Enquanto escritor, tenho-me esforçado por ser claro. Ignoramos tudo aquilo que existe por trás da nossa racionalidade. As nossas profundezas são-nos desconhecidas. Pode ser que a poesia seja o resultado de duas mãos esquerdas.*⁶

Esta imagem insólita de "duas mãos esquerdas" é duma grande riqueza simbólica, sugestiva de uma fluência interrompida e de uma escrita quasi-impedida, sobreviva a um *handicap* insólito, i.e. a súbita ausência de simetria manual. Esta descodificação da mão, por assim dizer, reflecte cabalmente a situação-limite em que se encontra o escritor ao produzir poesia. Na verdade, o poeta sabe, e o seu corpo regista, a situação *in extremis* da sua linguagem ao produzir um poema. A escrita – sob tais condições adversas – constitui um acto comunicativo ao mesmo tempo tolhido e, por isso mesmo, excepcional. A poesia



Vi comando queste parole.
 Scolpitele nel vostro cuore
 Stando in casa andando per via
 Coricandovi alzandovi;
 Ripetetele ai vostri figli.
 O vi si sfaccia la casa,
 La malattia vi impedisca,
 I vostri nati torcano il viso da voi.

Primo Levi

surge, ou melhor, *irrompe* contrariamente aos hábitos mentais deste escritor criador, como é sabido, de uma prosa quase laboratorialmente destilada, filtrada, e medida; uma prosa que procura criar um espaço claro, pausado, e deliberativo de modo a poder, prioritariamente, examinar e compreender um povo e a sua ideologia. Em contrapartida, a sua poesia, constata ele em várias ocasiões, encarna um momento de dramática descontinuidade, de ruptura na vida do escritor que ele não consegue decifrar as condições essenciais da génese da sua poesia. Escreve poesia como se se tratasse de subitamente se encontrar na *finisterrae* da própria racionalidade. Levi vive a sua poesia como se se tratasse de uma incomensurabilidade interna. A sua incapacidade de explicar o processo poético que contudo produz ao longo da sua carreira de escritor permite-nos uma primeira abordagem à difícil questão da expressão poético no mundo pós-Auschwitz. À incomensurabilidade histórica apontada por Adorno, Levi, contrariando a proibição da escrita de poesia (tornada obsoleta, segundo aquele, pelas novas coordenadas da nossa condição humana), vive a poesia como necessidade imperiosa, embora experiência incompreendida e incontornável. Ao corporizar os efeitos disformes, inexplicáveis do fenómeno poético, Levi atinge, criativamente, num acto comunicativo de compromisso total (porque é o destino do corpo que está em jogo em conjunto com o

destino da própria linguagem com que o escritor o exprime) um estado anterior à consciência e anterior à actividade racionalizante, i.e., anterior igualmente à palavra como instrumento de domínio e de massificação do ser. Paradoxalmente, se para Adorno, Auschwitz representa o fim da poesia, para Levi reflecte exactamente a condição *in extremis* em que se debate o destino da palavra no ocidente. Assim, segundo as suas próprias afirmações, a poesia não deixa de ser vector de contacto humano. Ao mesmo tempo que o evento poético ameaça suprimir as fronteiras racionais do químico/escritor, torna possível, *por isso mesmo*, uma comunicação mais radical da experiência do mal e, repare-se, da modernidade após Auschwitz. Por constituir uma experiência do incomensurável, por incarnar uma condição-limite da linguagem humana, a poesia consegue captar algo de mais obscuro, mais primordial e mais próximo do incomunicável – e, por isso mesmo, garante a continuação da comunicabilidade. Ironicamente, pode ser que após Auschwitz só nos reste a poesia como autêntica expressão do seu significado radicalmente desagregador, desmembrante, destruidora de simetrias pacíficas. A poesia irrompe no instante de a palavra como instrumento de deliberação e de racionalidade fugir às arrecuas face àquilo que não pode senão ameaçar ou negar o próprio raciocínio. Só assim, nos confins do nomeável é que surge esse súbito aguçar

da consciência, i.e., esse suspender momentâneo da razão habitual que não deixa de ser o estado precursor de uma compreensão nova do mundo.

Afinal de contas, a poesia é *indispensável* após Auschwitz precisamente porque é dotada da capacidade de alcançar um grau de anterioridade – fundadora de uma reflexão nova – afim ao evento histórico de Auschwitz em si. A poesia, ao modo do universo concentracionário, representa dois horizontes negativos; se, por um lado, Auschwitz é um horizonte absoluto do mal, a poesia, por seu lado, é o horizonte negativo e absoluto do corpo, da consciência e do mundo: o momento negativo da sua descodificação, como vimos numa abordagem à imagem significativa das "duas mãos esquerdas" de que fala Levi. A gaguez corporal destas duas mãos constitui a via emancipativa ulterior da palavra e não a sua paralisia. A transcendência que nos resta hoje em dia reside proventura na possibilidade de meditarmos sobre o estado negativo da palavra, i.e., o comunicar a partir do silêncio e o inumano. Levi não limita as maneiras de narrar esta (in)transcendência, mas, antes, pratica-as e multiplica-as a um nível de profundidade e de entrecruzamento insólitos. Só assim é que essa anterioridade permitirá emergir o novo, a palavra renovada, os horizontes ainda possíveis, i.e., a descoberta de novas narrativas e de novas maneiras de as contar numa modernidade que se reescreve continuamente.

Esta reescrita não deverá porém deixar de encerrar na sua lógica interna a memória do mal que o fundamenta e que de algum modo ela própria produziu. O novo – gerado por este projecto de reescrita – existe de facto só porque pertence a um fundo renovável e específico de questionamento. O novo, entendido assim, seria a manifestação do intervalo de pasmo que marca a relação entre o ser e o compreender.

Em última instância, o novo funda-se – num salto imaginativo refractário à leitura literal do mundo (que na verdade não existe) – numa memória experiencial que subjaz a todo o projecto de significação, i.e., na intuição de que o mundo se relaciona connosco de modo essencial. Precede portanto a nossa consciência indagadora uma fé implícita na doação duma resposta às nossas dúvidas, dum responder, embora sempre parcial, do real às nossas indagações, sendo estas fruto do relacionamento duradouro do ser humano com o espanto de haver mundo e de nele se encontrar. O poema "Agave" de Primo Levi parece-nos exemplificar precisamente o drama de um ser que só se completa na angustiosa aceitação da sua finitude; só pode comunicar a sua natureza incompreendida no momento da sua existência ser agonia de florescimento e de extinção; só se culmina no instante do seu destino se revelar como simultanea-

mente possibilidade e opressão; só transcende a sua contingência ao assumir-se como projecção irracional mas necessária para dentro do mundo, um mundo que será congeminado com, simultaneamente, a razão de ser do "agave" e a testemunha da sua indecifrável persistência. O poema constitui, portanto, uma imagem da vocação poética em si, tal como se evidencia na obra de Levi, lá onde a memória do inumano se aguça eruptivamente como dolorosa possibilidade e o humano como fruição comunicativa urgente e, contudo, periclitante:

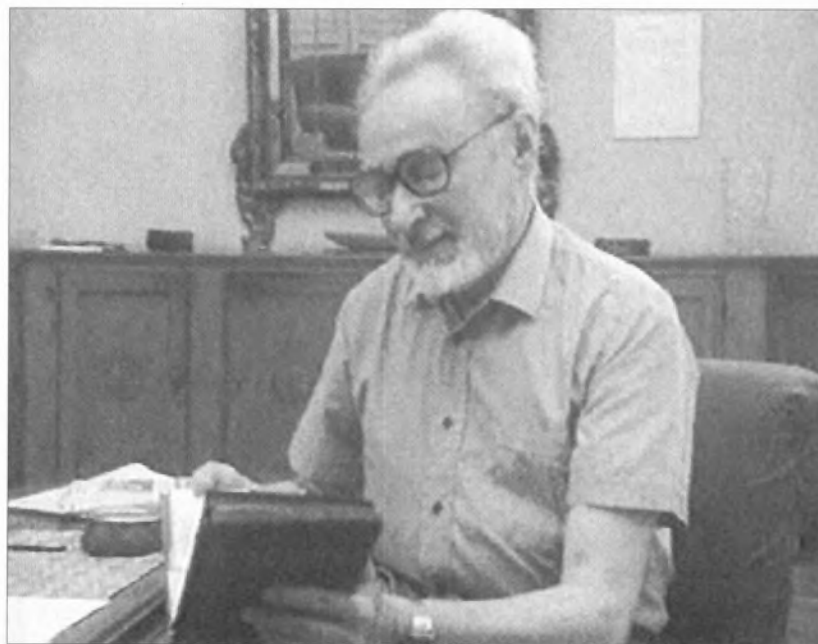
*Não sou nem útil nem belo,
Não tenho nem cores alegres nem
[aroma;
As minhas raízes roem o cimento,
E as minhas folhas, orladas de espi-
[nhos,
Ao modo da ponta duma espada, prote-
[gem-me.
Sou mudo, tenho apenas a minha lin-
[guagem de planta,
Para ti difícil de compreender, homem.
Uma linguagem obsoleta,
Exótica, pois venho de longe,
Dum país cruel,
Cheio de vento, de vulcões e de vene-
[nos.
Tenho aguardado longos anos antes de
[expressar
Esta minha flor imponente e desespera-
[da,*

*Feia, lenhosa, rígida, mas erguendo-se
[ao céu.
É a minha maneira de gritar que
Amanhã morrerei. Compreendes-me
[agora? ⁷*

Assim, o autor escreve poesia como se fosse uma fatalidade que o transcende; o poema representa um evento de significação eruptiva, irredutível e ferozmente presente. Este estado de urgência comunicativa, e a concomitante constatação das condições adversas nas quais se realiza, é um tema frequentemente abordado por Levi e os seus interlocutores e leitores. Levi, numa entrevista publicada no *Corriere della Sera* em 28 Outubro 1984, responde à sua entrevistadora – no preciso momento em que esta lhe lembra a proibição da escrita de poesia após Auschwitz, por parte de Adorno – da seguinte maneira:

A minha experiência prova o contrário. Na verdade, nessa altura, parecia-me que a poesia estaria mais apta do que a prosa para exprimir tudo que me oprimia. Quando falo de poesia, não estou a pensar em nada de lírico. Naquela época, teria reformulado a frase de Adorno assim: após Auschwitz, só se pode escrever poesia sobre Auschwitz.⁸

Esta afirmação de 1984 é posterior à previamente citada referente às "duas mãos esquerdas" (datada de 1975), e



estou disposto a me lamentar ou a tornar-me polémico... Por vezes, face à página branca, encontro-me num estado de espírito que classifico de férias sabáticas. Então, nessas alturas, apraz-me escrever extravagâncias e imagino que aos meus leitores lhes apraz igualmente lê-las. É certo que alguns críticos, e não poucos leitores, preferem os meus livros sérios; esse direito pertence-lhes, mas eu tenho igualmente direito às minhas fugas. Isto por, pelo menos, uma boa razão: para me auto-indemnizar, e, igualmente, por que, em geral, amo a vida.¹³

Só assim, afinal, é que a palavra se torna humana, não apesar da dimensão inumana da sua história mas precisamente devido à capacidade de um ser poder tornar-se testemunha do mal de que esta palavra é portadora e memória viva, e, contudo, amar a vida.

Primo Levi nasce em Turim em 1919. Licenciou-se em Química, na Itália de Mussolini numa época em que já vigoram as leis raciais contra os judeus. Participa na resistência contra a ocupação nazi, é preso e internado, primeiro num campo italiano, e, pouco tempo depois, no campo de concentração de Auschwitz. Libertado em 1945, o autor exerce funções de químico nos quarenta anos seguintes, chegando a ser director de uma indústria química de tintas nas proximidades da sua cidade natal. Concomitantemente, Levi criará uma obra de testemunha e depoimento das suas experiências em Auschwitz, bem como fará múltiplas incursões (algumas galardoadas com prémios) em vários géneros literários: romance, contos, contos de ficção científica e, também, poesia. É colaborador assíduo do grande diário de Turim, *La Stampa*, onde publica centenas de artigos de reflexão ensaística, fábulas e comentários culturais, até poucos dias antes do seu suicídio em 1987.

Notas

¹ É Primo Levi que nos sugere o adjectivo. Numa entrevista datada de 1981, ele refere-se à sua poesia da seguinte maneira: "Por natureza, eu não faço poesia, contudo, de vez em quando, apodera-se de mim uma curiosa infecção, como se se tratasse duma

doença exantemática, que produz uma espécie de urticária. (...) É um fenómeno que não compreendo, que desconheço, que não sei teorizar, portanto algo de que recuso o próprio mecanismo. Não faz parte do meu mundo. No meu mundo, pensa-se numa coisa, e, a seguir, desenvolve-se quase como... um motor, é isso, constrói-se pouco a pouco. Aquele outro mundo, onde tudo é produzido de modo fulgurante, deixa-me num estado de perplexidade" in Primo Levi, *Conversations et entretiens*, (Paris: Roberto Laffont, 1997), 183. (itálico nosso). O que nos parece digno de reflexão reside precisamente na valorização complexa da palavra poética que se esboça ao confrontarmos a proibição de Adorno relativamente à escrita de poesia com a prática poética de Primo Levi que admite a infecção sem jamais chegar a uma compreensão clara da sua natureza e da sua génese. Provisoriamente, podemos aventar o seguinte: onde Adorno, por um lado, suprime a poesia, Levi deixa-se parcialmente suprimir pela sua irrupção fulgurante. Face ao mesmo fenómeno de escrita, Levi vive o evento da poesia como se ele estivesse a testemunhar algo que, embora partindo dele, não lhe pertencesse nem fosse parte integrante dos seus hábitos de químico e escritor profissionais. Face ao evento de Auschwitz, Levi e Adorno reconhecem uma ruptura. Os dois aceitam o mundo dos *Lager* como divisório absoluto entre um antes e um depois. Se Adorno rejeita a poesia como um desvio nocivo, uma distração de expressão tornada obsoleta, uma atitude tornada supérflua, Levi aceita-a *malgré lui*. Há um evento anterior a tudo; uma crise de pensamento e de acção anterior a toda a consciência humana, e que se chama Auschwitz. Levi, contudo, e caracteristicamente, verá na poesia, apesar de representar para ele um evento sem paráfrase racional, uma maneira de criar um diálogo íntimo entre as pessoas, i.e., descobre nela um valor humanizante, um impulso pedagógico, uma forma lúcida, portanto, de não compreender, um questionamento radical da palavra em si: "Tenho a impressão de que a poesia, no seu todo, se tornou actualmente num prodigioso instrumento de contacto humano." *ibid*, 139.

² Para uma reflexão sobre a teologia após Auschwitz, veja-se Hans Jonas, "The Concept of God After Auschwitz: A Jewish Voice", in *Mortality and Morality A Search for the Good after Auschwitz*, (Evanston: Northwestern University Press, 1996), 131-43.

³ *Critique de la culture et de la société*. Escrito em 1949, é publicado em 1951, in *So-*

ziologische Porschung in unsere Zeit. Tradução francesa in *Prismes*, Payot, 1986.

⁴ François Lyotard, *O Inumano Considerações sobre o Tempo*, (Lisboa: Editorial Estampa, 1997), 42.

⁵ Ser-lhe-á encomendada uma nova tradução d' *O Processo* de Kafka pelas editora italiana Einaudi – uma obra cuja visão dum mundo regido por leis implacáveis emanando misteriosamente duma burocracia tirânica perpassada por uma inominável opressividade – atrai e horroriza um Levi apreciador dos poderes proféticos do escritor de Praga, falecido uns vinte anos antes do funcionamento dos fornos crematórios de Birkenau, mas cuja obra difere radicalmente da do seu tradutor turinense.

⁶ Citado in Myriam Anissimov, *Primo Levi ou la tragédie d'un optimiste* (Paris: JC Lattès, 1996), 492.

"As duas mãos esquerdas" já se encontram devidamente rectificadas, tendo sido recuperada a sua simetria anatómica, na equanimidade do escritor ao escrever *Il Sistema Periodico*, 1975 [*O Sistema Periodico*, Gradiva, 1988]. Lembre-se que nesta obra em prosa Levi fez da tabela periódica dos elementos químicos a imagem central da sua identidade humana multifacética, i.e., o livro sintetiza e concilia as suas vertentes de testemunha e sobrevivente da Europa fascista, de químico profissional e de escritor. Levi rejeitou desde os seus dias de liceu a espúria divisão da cultura em humanística e científica. Num texto publicado em *La Stampa* em 1979, Levi afirma o seguinte:

"É um lugar comum recusar uma das duas culturas como sendo reciprocamente exclusivas. Para Galileo, não havia duas e também não havia duas para Einstein. Esta recusa, quer-me parecer, representa a deformação típica feita na Europa de erguer uma barreira entre a cultura humanística e a cultura científica e técnica." citado in *Arissimo*, 505.

⁷ ["Non sono utile né bella,/Non ho colori lieti né profumi;/Le mie radici rodono il cemento,/E le mie foglie, marginate de spine,/Mi fanno guardia, acute como spade./Sono muta. Parlo solo il mio linguaggio de pianta,/Difficile a capire per te uomo./È un linguaggio desueto,/Esotico, poichè vengo de lontano./Da un paese crudele/Pieno di vento, veleni e vulcani./Ho aspettato molti anmi prima de esprimere/Questo mio fiore altissimo e disperato,/Brutto, legnoso, rigido, mas teso al cielo./È il nostro modo di gridare che/Morrò domani. Mi hai capito adesso?"] Primo Levi, *Ad Ora Incerta*, (Gar-

zanti: Gli Elefanti Poesia, 1990), 71. (tradução portuguesa nossa)

⁸ Primo Levi, *Conversations et entretiens*, (Paris: Robert Laffont, 1998), 140.

⁹ Paul Ricœur explora estas questões numa entrevista inicialmente publicado em 1975 e cuja tradução portuguesa tem por título, "Política e Totalitarismo". Relativamente à condição radicalmente adversa da palavra que vive o escritor, a análise feita pelo filósofo francês acerca do Estado totalitário e as suas consequências desumanizantes é sumamente pertinente: "Qual a sua tendência natural? É, antes de mais, a de totalizar as relações humanas, dissolvendo todos os outros laços sociais; é produzir uma humanidade-massa tal que já não obedeça a nenhum outro princípio organizador a não ser o Estado, encarnado na pessoa do chefe. Não foi, portanto, por acaso que o totalitarismo produziu a extermínio, ou seja a morte infligida em massa: pela destruição dos laços inter-humanos, a humanidade torna-se uma massa perdida, onde os moribundos e os

mortos são quase indiscerníveis. (...) Não será aí que importa ver a essência do totalitarismo, na extermínio institucional torna-se possível pela eliminação de tudo o que fazia organicamente o tecido social? Os mortos em massa são o sinal ou o indício do carácter exterminador próprio do regime totalitário; atestam o facto de que a morte não é aí um acidente, mas contaminação, gradualmente, dos que já estão mortos em direcção aos moribundos; existe, no princípio do totalitarismo, uma experiência proliferante da morte". Paul Ricœur, *A Crítica e a Convicção*, (Lisboa: Edições 70, 1997), 151-52. (itálico nosso)

¹⁰ Recordem-se algumas das definições da palavra sistema dadas pelo *Dicionário Etimológico da Língua Portuguesa*, Livros Horizonte, 6ª edição, 1990: "reunião num só corpo de diversos objectos, de partes diversas do mesmo objecto; conjunto, total, massa; grupo, grupo de pessoas, multidão".

¹¹ Vejam-se as afirmações extremamente pertinentes feitas por Ricœur a propósito

desta experiência do dispersivo e o seu relacionamento com uma definição do mal. O contexto histórico das suas afirmações que a seguir transcrevemos é precisamente o do mundo totalitário e da sua natureza política e humana: "(...) [Q]uando chegamos à extermínio em massa, estamos efectivamente perante o dissemelhante em estado puro, do mal como essencial dissimilitude. É impossível comparar as formas do mal, totalizá-las, precisamente porque o mal é por natureza dissemelhante, diabólico, ou seja dispersão, divisão. Não há sistema do mal; o mal é sempre o unicamente único". Ricœur, *ibid*, 154. (itálico nosso)

¹² ["Mi siederò nel centro/E aspetterò che un maschio venga./Sospettoso ma ubriaco de voglia./A riempirmi ad un tempo/Lo stomaco e la matrice./Feroce ed alacre, appena sia fatto buio./Presto presto, nodo su nodo./Mi tesserò un'altra tela".] Primo Levi, *Ad Ora Incerta*, 60. (tradução portuguesa nossa)

¹³ Levi, *Conversations et entretiens*, (Paris: Robert Laffont, 1998), 186.

Dois textos de Primo Levi

O rival oculto

Durante muito tempo recusei ter jogos em casa: disto tenho várias testemunhas fidedignas. Tenho, sim, desde há um ano um teleprocessador; agora pertence, quase como um órgão, ao meu corpo, tal como sucede com um par de sapatos, ou óculos, ou dentes postiços; é-me absolutamente indispensável quando escrevo ou organizo os meus apontamentos em fichas; faço tudo, porém, para que tal instrumento não se apodere de mim. Por conseguinte durante muito tempo não quis ter em casa nenhum daqueles frívolos jogos que hoje em dia são tão populares. Dizia eu que o computador servia apenas para trabalhar, nada mais. Contudo, aconteceu o improvisto (ou talvez o previsto). Recebi recentemente um presente: um programa de xadrez – e, claro, já fui seduzido por ele.

Falemos sem rodeios: jogar xadrez não é uma actividade frívola para verdadeiros jogadores, ou, em geral, para aqueles que se dedicam a este jogo com seriedade e paixão — para mim, porém, não deixa de ser frívolo. E, verdade seja,

jogo bastante mal: não estou munido das qualidades fundamentais necessárias para este jogo: a capacidade de concentração, o rigor lógico, a memória indispensável e a preparação cultural específica. Mas mesmo assim jogo, e de um jeito frívolo e descuidado. Jogo entre intervalos irregulares e extensos sem me esforçar por aprender as aberturas e os fechos clássicos. Jogo quando me vejo perante um adversário que joga mais ou menos como eu, com o mesmo espírito festivo e sonolento, e que possui um nível de competência semelhante ao meu: se ele for avançado de mais, fico completamente esmagado aos seus pés, e se for demasiado inexperiente, a minha vitória é ingloria e assemelha-se ao acto de roubar um doce a um bebé. O xadrez constitui de facto o único jogo que não rejeito e ao qual continuo fiel: fico abalado quando perco uma partida, mas fico incólume quando ganho. Não aceitei este jogo por razões de ordem dinâmica: de algum modo, cuja razão me é obscura, o tabuleiro de xadrez incorporou os nossos "lares"; talvez este tabuleiro seja o único artefacto que se tenha transmitido materialmente de pai para filho. Desconheço, é verdade, quantas gerações dos nossos antepassados têm ensinado aos seus filhos as

regras deste jogo, e quantas vezes derrotaram os filhos durante alguns anos até admitirem tacitamente a superioridade dos seus progénitos. Não quero dizer com isto que a qualidade do jogo vá melhorando de geração em geração: penso que o talento para o xadrez atinge o auge por volta dos vinte anos de idade e que posteriormente vai declinando à medida que se envelhece – um facto deveras triste mas irrevogável.

Ora bem. O jogador electrónico entrou com estrépito neste cenário tradicional. Após termos rendido homenagem à confraternidade de inteligências perspicazes que desenvolveram este programa, resta-nos fazer uma comparação obrigatória: quem é o rival mais desejável? Um homem ou uma máquina? A nossa resposta será necessariamente vaga, porventura evanescente: uma comparação por norma faz-se entre termos intrinsecamente comparáveis, e a nossa pergunta está desprovida de relações afins. Mas vejamos se é possível analisar a situação de outro modo.

A máquina está sempiternamente à nossa frente, a qualquer momento do dia ou da noite. Não temos de convidá-la à nossa casa nem temos de nos deslocar a casa dela, pois está sempre ao

nosso dispor, sem nunca se fatigar nem enervar-se, nem tentar enervar-nos (ao contrário do que fazem os nossos rivais humanos, sobretudo os melhores jogadores têm fama de o fazer). Pode ser programada de acordo com os vários níveis de competência idêntico ao nosso. Esta potencialidade tem porém um preço: quanto mais avançado for o rival, maior é a demora de concretização de um lance no tabuleiro. Ora, uma demora de cinco minutos, quando se trata de um rival humano, é perfeitamente tolerável: fitamo-lo enquanto ele fixa os olhos no tabuleiro; tentamos decifrar no seu rosto os sinais de uma intenção ou, pelo menos, o seu estado emocional. O rival electrónico, contudo, é hermético: ele pondera também durante o tempo que lhe concedemos, mas, em todo este processo célere de examinar os seus lances possíveis no ecrã, não manifesta mais do que um ilegível enxamear de sinais, uma sequência de hipóteses em desfile tão velozes (cinco ou dez hipóteses por segundo) que não temos oportunidade de o desmascarar. Os cinco minutos de um rival electrónico parecem-nos de facto imensamente prolongados.

Repito: pode-se escolher um antagonista que joga bem, ou que joga de um modo menos competente, ou, até, medíocre: em cada caso jogará com um estilo que não é humano. O homem tem rasgos de iluminação (e nem sempre restritos a um tabuleiro de xadrez) em que ele se supera a si próprio e que se podem traduzir neste caso em lances absolutamente inspirados, que, por regra, poderão ser postos em realce por um ou dois pontos de exclamação; este mesmo homem, no entanto, pode igualmente ter momentos de distração (momentos que poderemos denotar com pontos de interrogação), cuja frequência cresce na fase derradeira de um jogo ou da vida de um jogador. O rival electrónico é por outro lado unidimensional: jamais executa um lance que merece a nossa exclamação. Todavia, nunca está desatento e nunca envelhece.

Isto não quer dizer que seja infalível. Erra, e mais: erra sempre da mesma maneira: por exemplo, reparei que o

rival electrónico é precipitado e ávido; no caso de haver uma peça numa posição vulnerável, ele ataca como uma ave de rapina, mesmo que, na outra metade do tabuleiro, já se vislumbre a sua própria ruína. Estes erros representam sem dúvida lacunas inerentes à sua programação; uma vez identificadas, é possível explorá-las e sair vitorioso. Mas claro, neste caso, todo o prazer que o jogo nos poderia facultar também desaparece.

Com o jogo electrónico recebe-se todo uma variedade de comandos que são, por assim dizer, puramente acessórios. Por exemplo, pode-se gravar o jogo: se foi muito bom, pode ser gravado e ser passado inúmeras vezes de modo a permitir revê-lo com emoção. Pode interromper-se o jogo em qualquer momento e continuá-lo mais tarde. Se tivermos dúvidas quanto ao próximo lance, é possível pedir conselhos à máquina que nos responderá de um modo extremamente gentil e cortês. Se, como é o meu caso, se abrir o jogo de um modo relativamente fraco (os jogadores de xadrez realmente competentes sabem estes lances de cor), pode-se comunicar à máquina que cancele os lances fracos que possui no seu repertório de modo a tornar mais equilibrada a nossa deficiência. Após cada lance os resultados aparecem iluminados no ecrã, que logo codifica o estado do jogo com base em parâmetros complicados. Se os resultados forem positivos, obtemos uma indicação muito clara de que não estamos a jogar bem; se se ultrapassar os quinhentos pontos, aconselha-nos a uma retirada airosa; porém, se se ultrapassar os mil pontos, a catástrofe é iminente.

Inversamente, os resultados com um valor negativo, indicam-nos que estamos a ganhar em termos de pontos ou em termos de posição no tabuleiro. É evidente que, se o comentador-dialogante mudo situado à nossa frente nos incomodar, é facilmente eliminável. Podemos até pedir que a máquina jogue contra si própria: o jogo que assim se desenvolve e de que somos testemunhas tem algo de alucinatório, pois nunca se repetirá em jogos sucessivos. Os seres talentosos que inventaram este

programa introduziram, por capricho, uma margem de indeterminação, uma pequena fracção de "livre arbitrio", de modo que a máquina, no caso de se encontrar numa situação logística idêntica, não actuará da mesma maneira.

O rival electrónico oculto (cuja inteligência quase humana está contida num pequeno rectângulo que não pesa mais do que uns poucos gramas) é portanto um destro sedutor, sempre à nossa espera, sempre pronto e nunca aborrecido, cortês, despiadado. Chama-nos, invocamos, distrai-nos do nosso trabalho e das nossas leituras, mas não deixa de ser um extra-humano. Na realidade podemos louvar a sua perícia como admiramos a dança de um cavalo de raça Lipizaner, ou as habilidades de uma foca treinada para o circo; podemos até sentir por ele, numa cumplicidade ilícita, um género de compaixão deveras curiosa – pois, no fundo, ele é apenas e exclusivamente um pequeno rectângulo mesmo quando o vemos confrontado com uma situação complicada no tabuleiro de xadrez; um rival de carne e osso, porém, é qualitativamente diferente.

O rival humano estreita-nos laços consanguíneos, mesmo no caso de nos termos conhecido apenas há umas poucas horas. Vemo-nos num frente a frente, medimos as nossas forças mútuas, sabemos que ele é tão dado como nós a fazer descobertas felizes de vez em quando, e a cometer erros inesperados. No fim do jogo, exactamente como no fim de uma vida, ambos podemos confraternizar com a sensação de familiaridade que tem origem na própria rivalidade concretizada no jogo de xadrez, comentar os seus e os nossos erros, formar uma opinião a seu respeito e sentir que ele nos está a fazer a mesma coisa. Ele aprende ("foi uma dura aprendizagem") connosco, e nós com ele, ao passo que a máquina desde o princípio já sabe tudo e nunca aprende nada. Contudo, podemos ser ainda discípulos face à máquina: mesmo que se trate apenas de aprender a ter um pouco mais de paciência ou de perspicácia, e (porque não?) a teoria dos fechos dos jogos.

Ex-químico

O vínculo que une o homem à sua profissão é semelhante ao que o liga à sua pátria; ambos são identicamente complexos, por vezes igualmente ambivalentes, e, em regra geral, apenas se podem compreender por completo quando o vínculo é quebrado: quer em consequência do exílio ou da emigração no caso referente à pátria, quer por reforma quando se deixa de exercer determinado ofício ou profissão.

Não me refiro especificamente ao facto de que este ofício me salvou a vida durante a minha prisão em Auschwitz, nem ainda ao facto de ele ter representado para mim um meio de subsistência não despreciando durante trinta anos, nem, finalmente, à reforma a que me deu direito. Muito pelo contrário, prefiro descrever outros benefícios que, na minha opinião, adquiri ao longo do exercício das minhas actividades de químico: todos estes benefícios relacionam-se em última análise com o meu novo ofício, ou seja, o de escritor. Antes de mais, porém, impõe-se-nos fazer um esclarecimento. Ser escritor não se pode definir de um modo exacto em função de um ofício, pelo menos, na minha opinião, não deveria ser assim definido. Trata-se de uma actividade criativa que em virtude disso mesmo escapa a uma realidade de horários e prazos, a compromissos com clientes e chefes. Não obstante, o acto de escrever é um modo de "produzir" algo, é sobremaneira um modo de efectuar um processo de transformação: isto é, o escritor transforma as suas experiências num molde expressivo que é simultaneamente acessível e atraente ao seu "cliente", ou seja, ao eventual leitor. As experiências (em sentido lato: as experiências existenciais) do escritor constituem portanto a sua matéria prima: o escritor a quem faltam estas experiências escreve como num vazio, e consequentemente parecer-lhe-á talvez que está realmente a escrever, mas as suas páginas habitam, na verdade, um vácuo. Ora bem, tudo o

que vi, vivi, e fiz durante a minha "incarnação" prévia de químico é ainda hoje em dia uma fonte de matéria prima preciosa para a minha vida de escritor, é a matéria prima de acontecimentos que posso narrar, e não só: tal profissão forneceu-me também as emoções fundamentais com que todo o ser humano colide com a matéria (que é um juiz imparcial, imperturbável, sim, mas também inóspito: se o químico se engana face a ela, o castigo subsequente é severo) e com que mede o alcance da sua vitória ou derrota. A derrota por seu lado conduz-nos a uma experiência penosa mas salutar, sem a qual o ser humano não pode chegar a ser adulto responsável. Julgo que todos os meus colegas químicos poderão confirmar o seguinte: aprendemos mais com os nossos erros do que com as nossas experiências bem sucedidas. Por exemplo: o processo de formular uma hipótese explicativa, de acreditar na sua validade, de nos afeiçoar a ela, de a verificar (sem esquecer a tentação imponente de falsificar os dados e de os ajustar com uns toques discretos) e, no final, descobrir que a hipótese é incorrecta — é um ciclo com que o químico se defronta inúmeras vezes de uma forma "pura". Verdade seja, é um ciclo que é patente em grande número de itinerários humanos. Quem envereda com honestidade por este caminho emerge dele amadurecido.

Há ainda mais benefícios, mais dons que o químico pode oferecer ao escritor. O hábito do químico penetrar na matéria, de querer saber a fundo a sua composição e estrutura, de prever as suas propriedades e comportamento, leva-o a um *insight*, a um hábito mental que se caracteriza pela clareza e pela concisão e ao desejo ininterrupto de ir além da superfície das coisas. A química é a arte de separar, pesar e diferenciar: estas três actividades são também úteis para qualquer indivíduo que pretende descrever experiências ou dar forma concreta à sua imaginação. Além disso, existe um enorme património de metá-

foras que o escritor tem ao seu dispor proveniente da química moderna e antiga que é em grande medida vedado a quem nunca frequentou um laboratório ou uma fábrica. O leigo sabe o significado das palavras filtração, cristalização e destilação, mas apenas, digamos, em segunda mão: ignora "a paixão inerente a estes processos", nunca experimentou as emoções que formam parte dos gestos correspondentes a estes actos e por isso não se apercebe da sombra simbólica que estes gestos deitam sobre as coisas. Mesmo ao nível de simples comparações, o químico dedicado descobre que é munido de uma fonte de riqueza insuspeitada: "tão negro como...", "tão amargo como ...", viscoso, resistente, pesado, fétido, volátil, inerte, inflamável: todas estas qualidades são familiares para o químico, e para cada uma delas ele sabe escolher uma substância afim a um grau de exactidão notável e exemplar. Eu, ex-químico, e que agora me encontraria por assim dizer atrofiado e mal preparado se voltasse a trabalhar num laboratório, quase me envergonho ao saber que sempre que escrevo sirvo-me deste reportório: sinto que estou a gozar de uma vantagem ilícita face aos meus colegas escritores que não tiveram a minha militância de químico.

Assim, por todas estas razões, quando um leitor me comunica o seu espanto por eu ter deixado de ser químico para me tornar escritor, sinto-me no direito de lhe responder que escrevo precisamente porque sou químico: ao tornar-me escritor, o meu velho ofício sofreu apenas uma pequena transmutação.

(Primo Levi, in *L'Altrui Mestiere*, [Os Ofícios dos Outros], Einaudi, 1985) (tradução nossa)

"Io credo proprio che per vivere contenti bisogna per forza avere qualche cosa da fare, ma che non sia troppo facile; oppure qualche cosa da desiderare, ma non un desiderio così per aria, qualche cosa che uno abbia la speranza di arrivarci."

Primo Levi

Arqueometria: os primeiros passos em Portugal

ANTÓNIO M. MONGE SOARES*

O desenvolvimento em tal área [Arqueometria] ficou a dever-se, por um lado, à iniciativa do Departamento de Química do LFEN de, a partir de 1974, estender a outras aplicações o método de análise por activação com neutrões, que nele havia sido desenvolvido para apoiar a actividade de prospecção de urânio; por outro lado, ao gosto do autor pela História e a Pré-história e à sua convicção de que o referido método poderia

contribuir para a resolução de algumas questões que se colocam aos investigadores destas disciplinas; e, finalmente, ao interesse de alguns arqueólogos em aproveitar a oportunidade que se lhes deparou para tentarem elucidar certos pontos menos claros das suas próprias pesquisas.

João M. Peixoto Cabral (1989). Arqueometria no LNETI æ Balanço e Perspectivas, *Arqueologia*, 20, p. 110.

Nos idos de Março de 1963, estudante liceal em Beja, encontrava-me a passar férias no Alentejo profundo, em Ficalho, quando se me deparou, num passeio pelo campo, um machado de pedra polida. Apesar da curiosidade e do entusiasmo que este primeiro achado arqueológico despertou em mim, estava longe de imaginar a importância que o mesmo iria ter na minha vida futura.

Nunca mais a Arqueologia deixou de fazer parte dos meus interesses. No entanto, foi no IST, no curso de Engenharia Química, que ingressei, uma vez terminado o Liceu em Beja. Passei pela Engenharia Química sem entusiasmo de maior e, diga-se mesmo em abono da verdade, terminei o curso porque julguei que seria um mau negócio não o terminar depois de alguns anos já gastos nele.

Foi aí, no quarto ano, que encontrei o Peixoto Cabral. A Radioquímica, pelo modo como era leccionada por ele e pelo seu conteúdo, foi das cadeiras do curso que me despertou mais interesse, embora não modificasse as minhas projectões para o futuro.

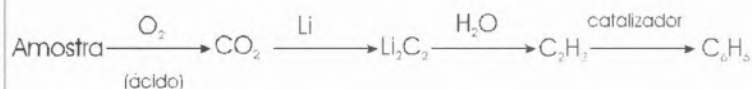
Terminado o Técnico, terminada a tropa, passado um ano em Londres como *kitchen porter* e quase dois anos a dar aulas no ensino secundário, foi com grande alegria e expectativa que recebi um convite (em Abril de 1979) para ingressar no Laboratório de Físico-Química do Instituto de José de Figueiredo. Desde o meu encontro com o machado de pedra polida que a minha relação com a Arqueologia se tinha tornado cada vez mais estreita e profunda – a responsabilidade por diversas intervenções arqueológicas de campo e algumas publicações nesse domínio marcavam já essa relação. Por outro lado, tornava-se cada vez mais consistente no meu pensamento que o caminho para a minha realização pessoal e profissional passava necessariamente pela junção da Química à Arqueologia. Aquele convite para o José de Figueiredo apontava nesse sentido e, por isso, foi aceite com todo o entusiasmo.

No ano seguinte, realiza-se em Faro o IV Congresso Nacional de Arqueologia onde apresento duas comunicações sobre temas de Arqueologia "pura". É aí que me volto a cruzar com o Peixoto Cabral. Este procura sensibilizar os con-

gressistas para as potencialidades da aplicação de algumas técnicas existentes no Instituto de Ciências e Engenharia Nucleares (ICEN) do então LNETI, designadamente da análise por activação com neutrões e da espectrometria de fluorescência de raios-X, em estudos de Arqueometria. Mais do que isso, procura também obter o apoio da comunidade dos arqueólogos para um projecto que tinha em mente – a instalação de um laboratório de datação pelo radio-carbono. Apesar da aplicação das designadas ciências exactas à Arqueologia ter sido muito precoce no nosso país – basta lembrar que Alfredo Bensaúde determinou, nos finais do Séc. XIX, a composição química de artefactos pré-históricos de cobre (1) – as análises efectuadas posteriormente e que poderíamos integrar no domínio da Arqueometria, não passaram de análises episódicas e, de certo modo raras, sem se integrarem em qualquer plano de estudo definido. Peixoto Cabral, apresenta, pela primeira vez, no Congresso de Faro, os contornos do que poderia e viria a ser um grupo consistente de Arqueometria no nosso país.

* Subdirector do Instituto Português de Arqueologia

Síntese do Benzeno



Síntese do Benzeno

A 26 de Fevereiro de 1981, a convite do Peixoto Cabral, entro para o ICEN/LNETI, como Assistente de Investigação, para o grupo de Aplicações de Radiações e Radioisótopos. Em Maio, já me encontro no Laboratório *Godwin* do Sub-departamento de Estudos Quaternários da Universidade de Cambridge a frequentar um estágio de um ano sobre a Datação pelo Radiocarbono. Em Cambridge utilizavam-se detectores de cintilação líquida para medir a actividade do radiocarbono nas amostras. Para isso, qualquer que seja o tipo de amostra, esta é convertida em benzeno mediante uma técnica bem estabelecida. Consiste, essencialmente, na utilização de uma rampa de vácuo na qual se realizam as várias reacções químicas e purificações dos produtos resultantes e que levarão à síntese do benzeno.

Regressado de Cambridge será necessário esperar quatro longos anos para conseguir montar e pôr em funcionamento em Sacavém o laboratório de datação pelo radiocarbono do ICEN/LNETI.

Note-se que a datação pelo radiocarbono tem aplicações não só em Arqueologia mas também em diversos outros campos como a Hidrologia Isotópica ou o estudo dos Paleoambientes. Para a montagem do laboratório tinha-se solicitado apoio à Agência Internacional de Energia Atómica com o compromisso de desenvolver a área da Hidrologia Isotópica em Portugal. Por isso, em 1983, participo, na AIEA em Viena (Áustria), num simpósio sobre "*Isotope Hydrology in Water Resources Development*" e num curso sobre o mesmo tema. Verifi-

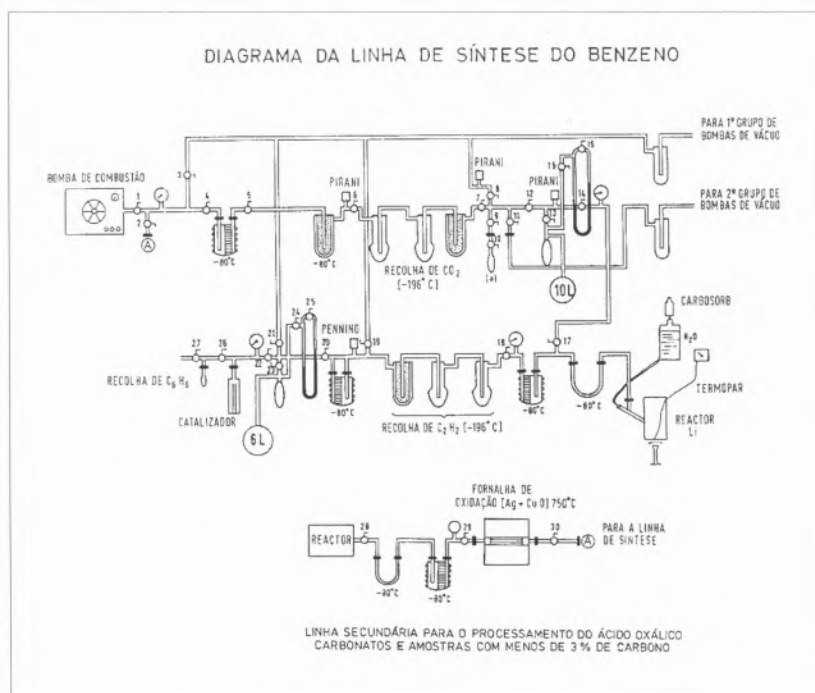
co que a AIEA poderia estender facilmente o apoio solicitado (aquisição de um detector de cintilação líquida) à instalação de uma unidade de medição de teores trítio em amostras de água e de uma outra de espectrometria de massas para elementos leves (^2D , ^{18}O , ^{13}C) desde que enveredássemos, de um modo consistente, pelas aplicações no campo da Hidrologia Isotópica. E, assim, em 1987, entrava em funcionamento em Sacavém o espectrómetro de massas e, em 1991, a unidade de trítio. Formava-se, deste modo, o Laboratório de Isótopos Ambientais do ICEN (do ITN, depois).

Sendo, no seu tipo, único no nosso país este laboratório é solicitado frequentemente a prestar serviços ao exterior em vários campos, nomeadamente em Ar-

queologia, em Geologia do Quaternário e em Hidrologia. Por outro lado, deste a instalação das suas unidades, os investigadores que nelas trabalham têm levado a cabo projectos de investigação próprios ou em colaboração. O primeiro projecto de investigação que desenvolvi tinha muito a ver com a Arqueologia e com a Datação Absoluta mas, também, com o domínio da Paleo-oceanografia. Pretendia-se determinar "*O Efeito de Reservatório Oceânico nas Águas Costeiras de Portugal Continental*" (2), tendo este projecto servido de base à minha dissertação apresentada nas provas de acesso à categoria de Investigador Auxiliar.

Como se sabe, as conchas marinhas, tal como os carvões e ossos, são materiais que aparecem vulgarmente em contextos arqueológicos, sendo susceptíveis de serem datados pelo radiocarbono. No entanto, enquanto os carvões e os ossos provêm do mesmo reservatório geoquímico donde provem o padrão moderno de referência utilizado em datação pelo radiocarbono, as conchas são formadas num outro reservatório que é deficiente em ^{14}C comparado com a biosfera terrestre (ou com a atmosfera). As trocas de carbono entre os diferentes reservatórios geoquímicos, as diversas circulações oceânicas e o decaimento radioactivo do radiocarbono

DIAGRAMA DA LINHA DE SÍNTESE DO BENZENO



constituem as razões pelas quais existe uma baixa actividade específica deste espécie radioactiva no oceano, comparada com a da atmosfera. Além disso, pelas mesmas razões e ao contrário do que acontece com a atmosfera, existe variabilidade dessa actividade (e, por conseguinte, do teor em radiocarbono) entre as diversas massas oceânicas. Estes factos originam o chamado efeito de reservatório oceânico, isto é, qualquer organismo que se forme nesse meio terá uma idade aparente de algumas centenas de anos, a qual variará de região para região do Globo.

A datação pelo radiocarbono de amostras de conchas de organismos marinhos, colhidos vivos nas costas ocidental e sul de Portugal, antes da realização dos testes de bombas nucleares, indica para esses organismos uma idade aparente de 770 ± 35 anos e 660 ± 25 anos, respectivamente. Estes valores estão de acordo com o "upwelling" costeiro intenso que se verifica actualmente nas costas portuguesas e são comparáveis com os determinados para outras regiões com condições oceanográficas semelhantes.

Actualmente, ao longo das costas ocidentais da Europa, este "upwelling" activo restringe-se praticamente às costas portuguesas e à costa noroeste da Galiza. A determinação do teor em radiocar-

bono de conchas de organismos marinhos colhidos vivos, nos finais dos anos oitenta e durante a década de noventa, ao longo da costa desde o Cabo Finisterra até Gibraltar, permite verificar a ocorrência de um "upwelling" intenso na costa ocidental, com uma ligeira diminuição na costa algarvia, e o seu desaparecimento no Golfo de Cadiz.

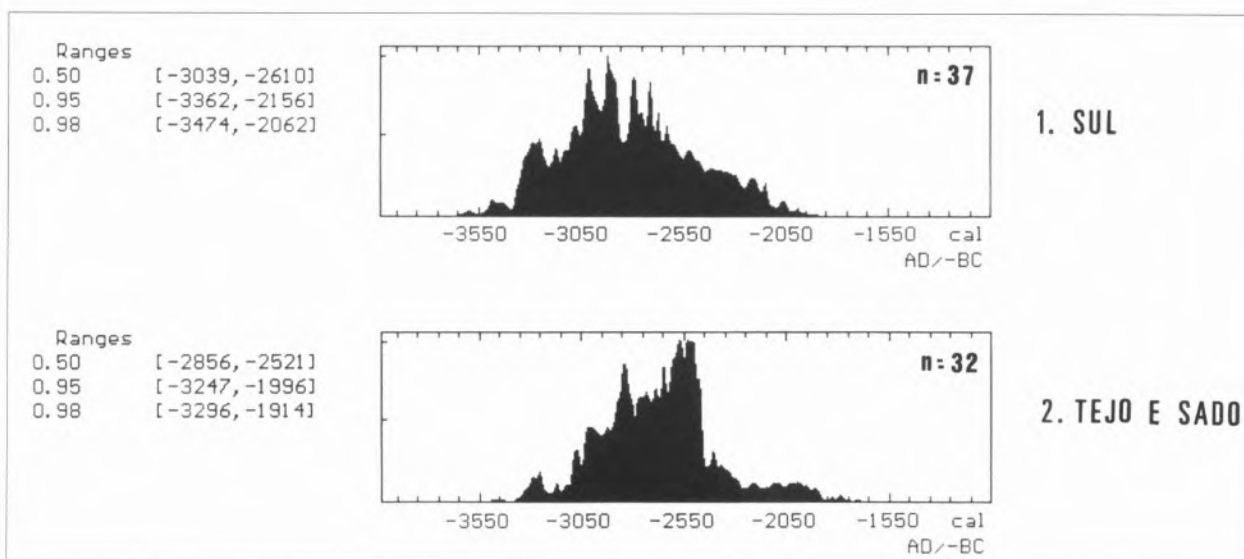
Por outro lado, qualquer mudança na circulação oceânica de uma determinada região, que tenha ocorrido no passado, ficará reflectida na idade aparente dos organismos marinhos que se formaram nessa altura, nessa região. Assim, a datação pelo radiocarbono de pares de amostras, constituídas por conchas marinhas e por carvões e/ou ossos, estreitamente associadas, provenientes de estações arqueológicas de Portugal e Espanha e cronologicamente distribuídas desde o início do Holocénico até à Idade Média, permitiu concluir que o "upwelling" intenso é um fenómeno relativamente recente na costa ocidental ibérica, embora se identifiquem picos de elevada intensidade cerca de 1100 e 4100 BP, a que correspondem, nos diagramas polínicos, modificações no coberto florestal, indicativas de alterações climáticas.

Outros projectos de investigação, estes no campo da Hidrologia Isotópica, como foram "O Estudo da Origem da Saliniza-

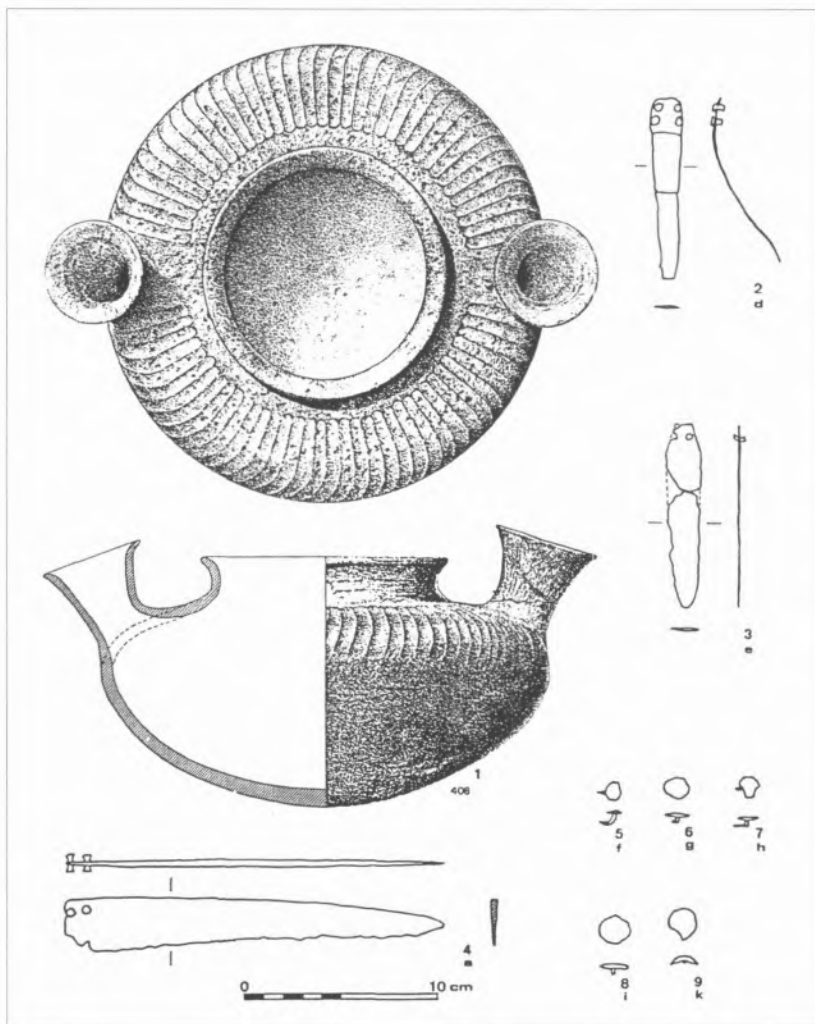
ção dos Aquíferos da Região de Setúbal" (3) e "O Estudo do Aquífero Cretácico de Aveiro" (4), levados a cabo sob a responsabilidade da Paula Carreira, permitiram abrir novas áreas de aplicação dos isótopos ambientais em Portugal. No caso da investigação sobre o aquífero cretácico de Aveiro, que serviu de base à Tese de Doutoramento da Paula Carreira na Universidade de Aveiro, salienta-se também a determinação do teor em gases nobres do aquífero, o que permitiu a identificação das modificações climáticas registadas naquelas paleoáguas (5).

Outros domínios na área da aplicação dos isótopos ambientais ao estudo dos Paleoambientes foram também objecto do meu interesse naqueles primeiros anos de trabalho no Laboratório de Isótopos Ambientais do ex-ICEN. Assim, determinou-se a sequência cronológica das erupções e, por conseguinte, do período de dormência de certos vulcões dos Açores (6) e fizeram-se algumas incursões no âmbito da determinação das variações da linha de costa em Portugal Continental (7).

Se os domínios, atrás citados, de aplicação dos isótopos ambientais nunca foram descurados desde o início de funcionamento das unidades constituintes do Laboratório de Isótopos Ambientais, é na área da Arqueometria, mais espe-



Representação gráfica da distribuição de probabilidades dos conjuntos de datas calibradas correspondentes aos contextos calcolíticos dos povoados do Sul (1) e das bacias do Tejo e do Sado (2), tendo sido utilizado para a sua construção o programa de Pazdur e colaboradores.



Dádivas funerárias da Sepultura da Herdade de Belmeque. (A figura do vaso de cerâmica é uma reprodução de Schubart (1975, Tafel 59) - ver ref. 16)

cificamente no domínio da Cronologia Absoluta, que os nossos esforços de investigação mais se concentraram. Já antes da entrada em funcionamento da unidade de datação pelo radiocarbono publiquei com o Peixoto Cabral um trabalho de revisão sobre as cerca de sessenta datas que se conheciam, na altura, para a Arqueologia Portuguesa (8). A entrada em funcionamento do laboratório permitiu já a obtenção de mais de um milhar de datas de radiocarbono para contextos arqueológicos em Portugal e serviu de estímulo para os arqueólogos portugueses recorrerem também a laboratórios de datação absoluta estrangeiros. Foi-me, assim, possível publicar trabalhos de síntese sobre cronologias para diversos períodos pré-históricos como, por exemplo, sobre a cronologia absoluta para o Calcolítico da Estremadura e do Sul de Portugal (9) ou

par o fenómeno Campaniforme (10) ou para o Megalitismo (11). De igual modo, obtiveram-se séries de datas de radiocarbono que permitiram determinar cronologias de elevada precisão e fiabilidade para alguns contextos e sítios arqueológicos como, por exemplo, para o *Buraco da Pala* (12), a *Necrópole Neolítica da Gruta do Escoural* (13) e *Leceia* (14).

Por outro lado, um outro campo da Arqueometria desenvolvido em Sacavém pelo Peixoto Cabral e pela Fátima Araújo – o da Arqueometalurgia – não me tem sido indiferente. Aliás, desde a minha passagem pelo Instituto de José de Figueiredo que me interesse fortemente por esse domínio da Arqueometria. Nessa altura, frequentei um estágio sobre metalografia (campo praticamente virgem em Portugal na sua aplicação a artefactos arqueológicos) no Departamento de Metalurgia do LNETI. Recordo como o tamanho dos provetes que utilizava – invariavelmente muito diminutos, como é obrigatório que sejam, uma vez que são retirados de objectos arqueológicos – causavam um certo "escândalo" no Departamento...

Dessas incursões pela arqueometalurgia, com a colaboração imprescindível e cúmplice da Fátima Araújo, resultaram alguns trabalhos avulsos (15) e uma ou outra publicação de síntese (16).

Ainda resultante da minha passagem pelo José de Figueiredo procedi, conjuntamente com a colega Isabel Ribeiro, a um trabalho inédito no campo da Arqueometria em Portugal e que foi o de identificar uma gordura que impregnava a terra que selava a tampa de uma sepultura da Idade do Bronze (com cerca de 3500 anos). Fazendo uso da Espectrometria de Infravermelhos e da Cromatografia em Fase Gasosa foi possível determinar que se tratava de uma gordura de origem animal e que, provavelmente, seria de porco (17).

Este meu interesse pela Arqueologia e pela Arqueometria deu origem a uma participação cívica activa em defesa das gravuras do Côa (18), quando a polémica atravessou a sociedade portuguesa em 1995, e traduz-se actualmente, e desde a sua criação em 1997, em ocupar o cargo de Subdirector do Instituto Português de Arqueologia (IPA), cargo para o qual fui convidado pelo João Zilhão, Director desse Instituto.

Entre as competências do IPA figura a de "incentivar, através de celebração de protocolos e de outras figuras jurídicas de cooperação, o recurso às unidades de investigação em ciências naturais e exactas, aplicadas à arqueologia". Em Março de 1999 foi celebrado um Protocolo de Colaboração entre o IPA e o ITN nos domínios da datação absoluta (^{14}C , TL, OSL), da caracterização de materiais arqueológicos (cerâmicas, metais) e de paleoambientes, entre outros. Também nesse ano o IPA criou o Centro de Investigação em Paleoecologia Humana e Arqueociências (CIPA) com as valências de Arqueobotânica (Antracologia, Carpologia, Palinologia), Arqueozologia,

Geoarqueologia e Osteologia Humana, as quais eram, até então, praticamente inexistentes em Portugal.

Estão, assim, dados os passos necessários para que os estudos de Arqueometria em Portugal se consolidem e sejam, mesmo, incrementados. É por todos reconhecido que o Peixoto Cabral foi o precursor e está na base do desenvolvimento da Arqueometria no nosso país. A minha carreira de investigador muito lhe deve. Nele tenho tido sempre o orientador atento e entusiasta e o amigo de todas as horas. Julgo, e tenho a certeza de não errar, que o maior agradecimento e a melhor homenagem que lhe posso prestar é de ter contribuído (e espero continuar a contribuir) para a consolidação e sucesso dos estudos de Arqueometria no nosso país.

Bibliografia:

1. BENSÁUDE, A. (1888-89). Notice sur quelques objets préhistoriques du Portugal fabriqués en cuivre. *Comun. da Com. dos Trab. Geol. de Portugal*; T. II, Lisboa, p. 119.
2. SOARES, A.M.M. (1993). The ^{14}C Content of Marine Shells: Evidence for Variability in Coastal Upwelling off Portugal during the Holocene. in *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere (Proceedings)*; I.A.E.A., Vienna, p. 471-485.
3. CARREIRA, P.M.; MACEDO, M.E.; SOARES, A.M.M.; VIEIRA, M.C.; SANTOS, J.B. (1994). Origem da Salinização no Sistema Aquífero da Bacia do Baixo Sado, na Região de Setúbal. *Recursos Hídricos*, 15 (1), p. 43-48.
4. CARREIRA, P.M.; SOARES, A.M.M.; SILVA, M.A.M.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; ROZANSKI, K. (1996). Application of Environmental Isotope Methods in Assessing Groundwater Dynamics of an Intensively Exploited Coastal Aquifer in Portugal. in *Isotopes in Water Resources Management (Proceedings)*, I.A.E.A., Vienna, p. 45-58.
5. CARREIRA, P.M.; SOARES, A.M.M.; SILVA, M.A.M.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; ROZANSKI, K.; STUTE, M. (1998). Caracterização Paleoclimática e Paleodinâmica do Sistema Multiaquífero Cretácico de Aveiro através da Aplicação de Isótopos Ambientais.

4º. *Congresso da Água (Relatos e Resumos)*, Lisboa, 14 p..

6. MADEIRA, J.; SOARES, A.M.M.; SILVEIRA, A.B.; SERRALHEIRO, A. (1995) Radiocarbon Dating Recent Volcanic Activity on Faial Island (Azores). *Radiocarbon*, 37 (2), p. 139-147.

MADEIRA, J.; SILVEIRA, A.B.; SERRALHEIRO, A.; SOARES, A.M.M.; RODRIGUES, C.F. (1998). Radiocarbon ages of recent volcanic events from the Island of S. Jorge (Azores). *Actas de V Congresso Nacional de Geologia*, Lisboa, A-189-A-192.

7. PEREIRA, A.R.; SOARES, A.M.M (1994). A Estabilização Holocénica do Nível do Mar. Vestígios no Litoral de Armação de Pera. *Gaia*, 9, p. 91-93.

GRANJA, H.M.; CARVALHO, G.S.; GROOT, T.; SOARES, A.M.M; PARISH, R. (1996). Geochronology and the Recent Geomorphological Evolution of the Northwest Coastal Zone of Portugal. in *Partnership in Coastal Zone Management*, J. TAUSSIK & J. MITCHELL (eds.), Samara Publishing Limited, Cardigan, p. 297-308.

8. SOARES, A.M.M.; CABRAL, J.M.P. (1984). Datas convencionais de radiocarbono para estações arqueológicas portuguesas e a sua calibração: revisão crítica. *O Arqueólogo Português*, série IV, 2, p. 167-214.

9. SOARES, A.M.M.; CABRAL, J.M.P. (1993). Cronologia absoluta para o Calcolítico da Estremadura e do Sul de Portugal. *Trabalhos de Antropologia e Etnologia*, 33(3-4), p. 217-235.

10. CARDOSO, J.L.; SOARES, A.M.M. (1990-92). Cronologia absoluta para o Campaniforme da Estremadura e do Sudoeste de Portugal. *O Arqueólogo Português*, série IV, 8/10, p. 203-228.

11. SOARES, A.M.M. (1999). Megalitismo e Cronologia Absoluta. *Actas do II Congresso de Arqueologia Peninsular*. Zamora. Tomo III, p. 689-706.

12. SANCHES, M.J.; SAORES, A.M.M.; MATHIAS, F.A. (1993). Buraco da Pala (Mirandela): datas de carbono 14 calibradas e seu poder de resolução. Algumas reflexões. *Trabalhos de Antropologia e Etnologia*. 33(1-2), p. 225-237.

13. SOARES, A.M.M. (1995). Datação Absoluta da Necrópole «Neolítica» da Gruta do Escoural. in *Gruta do Escoural: Necrópole Neolítica e Arte Rupestre Paleolítica* (dir. A.C. Araújo e M. Lejeune). *Trabalhos de Arqueologia*, 8, p. 111-122.

14. CARDOSO, J.L.; SOARES, A.M.M. (1996). Contribution d'une Série de Datas ^{14}C , provenant du Site de Leceia (Oeiras, Portugal), à la Chronologie Absolue du Néolithique et du Chalcolithique de l'Estremadura Portugaise. *Actes du Colloque de Périgueux 1995, Supplément à la Revue d'Archéométrie*. p. 45-50.

15. SOARES, A.M.M. ; ARAÚJO, M.F.; CABRAL, J.M.P. (1985). O Castelo Velho de Saffara: vestígios da prática da metalurgia. *Arqueologia*, 11, p. 87-94.

a) SOARES, A.M.M. (1996). Povoado da Misericórdia (Margem esquerda do Guadiana, Serpa). Ocupações humanas e vestígios metalúrgicos. *Vipasca*. 5, p. 103-116.

16. SOARES, A.M.M.; ARAÚJO, M.F.; ALVES, L.; FERRAZ, M.T. (1996). Vestígios metalúrgicos em contextos do Calcolítico e da Idade do Bronze no Sul de Portugal. *Livro de Homenagem ao Professor Bairrão Oleiro*. Edições Colibri. Lisboa, p. 553-579.

17. RIBEIRO, M.I.M.; SOARES, A.M.M. (1991). A sepultura do Bronze do Sudoeste da Herdade do Montinho (Vale de Vargo, Serpa). Aplicação de alguns métodos instrumentais de análise química a um problema arqueológico. *Actas das IV Jornadas Arqueológicas* (Lisboa, 1990). Lisboa, p. 287-298.

18. SOARES, A.M.M. (1995). Os Charlatões do Cão. in *Jornal de Notícias* de 14.07.95. ZILHÃO, J.; SOARES, A.M.M. (1995). Report on the "Direct Dating Project" of the River Cão Engravings (Portugal)". *Dossier Foz Cão*, A.A.P. e S.P.A.E., Porto, Anexo 6, 12 p.

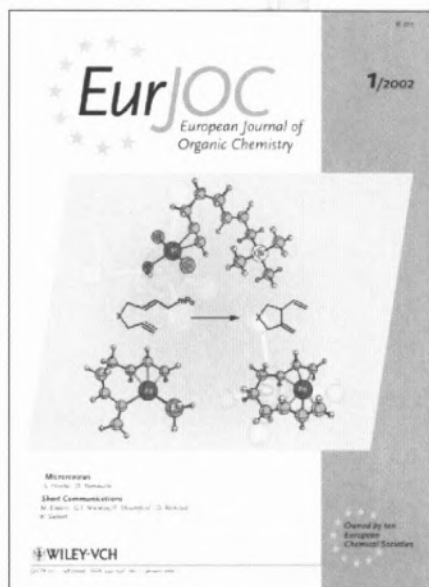
EurJOC

European Journal of
Organic Chemistry

Your Journal

- First Impact Factor: 2.150
- Rapid publication times especially for short communications
- Now supported by ten national chemical societies (Belgium, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences, Italy, The Netherlands, Portugal, Spain)
- Authors' work exhibited on the cover
- Attractive personal member subscription rates available; see: www.EurJOC.com
- More color

European Journal of Organic Chemistry



Wiley-VCH
2002 24 issues
ISSN Print 1434-193X
ISSN Electronic 1099-0690

The *European Journal of Organic Chemistry* publishes full papers, short communications and microreviews covering the entire spectrum of synthetic organic, physical organic and bioorganic chemistry, as well as that of natural products. Example microreviews from past and forthcoming issues are listed on this page.

Senior Editor: Henning Hopf
(Germany)

Order Your Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49(0)6201/606-172

- Please send me a free sample print copy
- Please enter our/my 2002 subscription to:
European Journal of Organic Chemistry
2002, ISSN Print 1434-193X
2002, ISSN Electronic 1099-0690

at the institutional rate*:

- Europe print € 2498 electronic € 2498
 - Switzerland sFr 4328 sFr 4328
 - All other countries US\$ 3158 US\$ 3158
- * For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

For members of the owner societies from Belgium, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain, at the personal rate:

- Europe print € 298 electronic € 298
- Switzerland sFr 588
- All other countries US\$ 318

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name _____

Address _____

City/Postcode _____

Country _____

Membership-No. _____

Date/Signature _____

Please return this order to your local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria and Switzerland:

Wiley-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

FREE SAMPLE COPY

The *European Journal of Organic Chemistry* is available online through Wiley InterScience. Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details and see the FREE full text virtual sample copy.

 **WILEY-VCH**

A matéria de que é feita a arte

Contribuições para o estudo da pintura portuguesa

ANTÓNIO JOÃO CRUZ*

EM 1992, NO INÍCIO DE FÉRIAS, QUANDO fui convidado pelo Professor Peixoto Cabral para com ele colaborar no Instituto José de Figueiredo, de que fora nomeado director, já há alguns anos me movia no fio da navalha que separa as ciências ditas exactas das ciências ditas humanas, mas as minhas actividades envolviam o estudo do ponto de vista químico de alguns problemas de natureza arqueológica, não tendo tido qualquer contacto directo com os desafios que as obras de arte, especialmente as pinturas de cavelete, podiam colocar ao laboratório.

A pintura de Silva Porto

Aceite o convite, ainda que advertido pelo Professor Peixoto Cabral para a precariedade da situação e as dificuldades de vária ordem que pareciam ser apanágio daquela instituição, mal começava a conhecer os cantos da casa, os materiais de que é feita a pintura e os métodos que mais vantajosamente podem ser utilizados no seu estudo, a historiadora Raquel Henriques da Silva — no contexto da preparação da exposição comemorativa do 1.º centenário da morte de Silva Porto, que, no ano seguinte, veio a realizar-se no Museu Nacional de Soares dos Reis, no Porto — surgiu no Instituto com dúvidas acerca da causa de o azul dos céus de algumas pinturas se encontrar em muito mau estado de conservação, com abundantes destacamentos da matéria cromática, sendo o problema inexistente noutras obras. Devido ao entusiasmo de todos,

rapidamente essas dúvidas deram origem a um estudo dos materiais e técnicas do pintor e à abordagem de alguns problemas relacionados com a autenticidade de algumas obras e a datação de outras, que se desenvolveu em três capítulos do catálogo da exposição [1].

Em termos de análise, o estudo evoluiu em três direcções. Uma foi a da análise química, realizada com a intenção de identificar os pigmentos e os aglutinantes empregues, recorrendo a testes microquímicos, espectrometria de fluorescência de raios X e espectroscopia de absorção do infravermelho, ou seja, os métodos disponíveis no Instituto. Outra foi a da caracterização das estruturas encontradas nas pinturas, isto é, as estruturas verticais traduzidas nas estratigrafias, determinadas ao microscópio por observação de pequenas amostras transversalmente montadas num suporte de resina, e as estruturas horizontais como as que se revelam no grafismo do pintor, inventariadas fazendo uso da observação à luz rasante e da macrofotografia. A terceira direcção de trabalho orientou-se para o estudo dos formatos e das assinaturas, o que em parte só foi possível pelo facto de Silva Porto ter utilizado ao longo da sua carreira diferentes tipos de assinaturas, distintos na forma e no conteúdo. Em qualquer um dos casos, foram examinados quadros seguramente pintados por Silva Porto e outros a respeito dos quais se colocavam problemas de autenticidade, problemas estes já há muito levantados ou suscitados somente pelos dados entretanto alcançados.

Os resultados de natureza química obtidos mostraram os diversos pigmentos utilizados por Silva Porto (1850-1893) em quase três dezenas de pinturas executadas em várias fases da sua carreira (quadro 1), os quais foram aglutinados por óleo de noz na fase escolar e por óleo de noz e óleo de linho, conforme a cor, depois da sua partida para França. Evidenciaram também uma grande diversidade de pigmentos, provavelmente relacionada com os temas pintados pelo artista, e deram conta de uma significativa apetência por materiais relativamente novos. O estudo da sua distribuição pelos diferentes motivos pictóricos permitiu notar o emprego sistemático de azul de cobalto e branco de chumbo nos céus, ainda que outros pigmentos destas cores possam também ser aí encontrados (aliás, sendo os problemas de conservação que estiveram na origem do estudo devidos ao branco de zinco), e mostrou igualmente que o verde de crómio foi sempre utilizado na representação da vegetação, salvo nas obras do período escolar. Além da caracterização que proporcionaram, estes resultados tiveram consequências imediatas: permitiram concluir que duas pinturas da Casa-Museu Egas Moniz, em Avanca, que ofereciam dúvidas quanto à sua autenticidade, muito provavelmente não foram executadas por Silva Porto, pois não se detectou nelas semelhante distribuição de pigmentos — conclusão reforçada por dados de outra natureza. Por razões semelhantes, ainda que inesperadas, foi posta em causa a auto-

* Centro de Ciências Moleculares e Materiais, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa. E-mail: ajcruz@fc.ul.pt.

Quadro 1

Pigmentos identificados nas obras de Silva Porto (1850-1893)
(os pigmentos com nome em itálico só entraram na paleta dos pintores após 1800)

Pigmentos	Períodos de actividade					
	A	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂
Branco de chumbo	*	*	*	*	*	*
<i>Branco de zinco</i>		*	*	*	*	*
<i>Amarelo de bário</i>		*				*
<i>Amarelo de cádmio</i>						*
<i>Amarelo de crómio</i>	*	*	*		*	*
Ocre amarelo	*	*	*	*	*	*
Vermelhão	*	*	*	*	*	*
Ocre vermelho	*	*	*	*	*	*
<i>Vermelho de crómio</i>		*	*			*
<i>Laranja de crómio</i>		*				*
Ocre castanho	*	*	*	*	*	*
Umbrá		*	*	*	*	*
Goma-guta	*					*
<i>Azul de cobalto</i>	*	*	*	*	*	*
<i>Azul da Prússia</i>		*	*		*	*
<i>Azul ultramarino</i>		*	*	*	*	*
Esmalte		*				
<i>Violeta de cobalto</i>			*			
<i>Verde de crómio</i>		*	*	*	*	*
<i>Verde de cobalto</i>		*	*	*	*	*
<i>Verde esmeralda</i>		*	*			*
<i>Viridian</i>		*				
Resinato de cobre					*	
Carvão animal	*	*	*	*	*	*
Carvão vegetal						*

Períodos de actividade:

A: período escolar (até 1873);

B₁: primeiro período do estágio em França (1873-77);B₂: estadia em Itália (1877-78);B₃: segundo período do estágio em França (1878-79);C₁: período inicial da vida em Lisboa (1879-80);C₂: treze últimos anos da vida do artista (1881-93).

ria de uma pintura do Museu Nacional de Soares dos Reis.

Problemas da análise química de pinturas

Embora um programa de análise química de um conjunto de pinturas como estas possa parecer algo de simples e intelectualmente pouco estimulante — pois aparenta resumir-se à identificação

dos materiais empregues, designadamente os pigmentos e os corantes responsáveis pela cor, os aglutinantes que estão na origem da coesão da matéria pictórica e os vernizes que têm função estética e protectora, possivelmente utilizando métodos já há muito estabelecidos —, na realidade a situação não é assim tão simples e, portanto, é muito mais interessante.

Em primeiro lugar, deve notar-se que, do ponto de vista analítico, uma pintura de cavalete é algo de muito complexo. Um corte transversal como o da figura 1 mostra que é formada por várias camadas, com espessuras tipicamente compreendidas entre 10 e 100 µm, cada uma das quais constituída por uma mistura heterogénea de pigmentos, presentes sob a forma de partículas com diâmetro geralmente entre 1 e 10 µm, embebidos numa matriz orgânica. A não ser em casos muito particulares, a estratigrafia determinada com uma amostra não é representativa senão de uma pequena zona da pintura de onde foi retirada, pois o número e a composição das camadas variam com o motivo pictórico considerado, as zonas de luz e de sombra e os movimentos dos pincéis. Elaborar um programa de amostragem racional que, nestas circunstâncias, minimamente dê conta dos aspectos mais significativos traduzidos por todas estas heterogeneidades, não é propriamente tarefa trivial.

Estes problemas são agravados pelo conflito de interesses estabelecido entre o químico e o conservador sempre que é necessário recolher amostras. Embora com frequência sejam utilizados métodos de análise não invasivos, como a mencionada espectrometria de fluorescência de raios X, devido à estrutura em camadas de uma pintura, a análise superficial não é habitualmente suficiente e torna-se necessário proceder à recolha de amostras, ainda que a sua dimensão não vá além de 1 mm³. Enquanto do ponto de vista analítico é conveniente dispor-se de um grande número de amostras removidas de diferentes motivos e de locais em bom estado de conservação para minimizar as interferências, do ponto de vista da

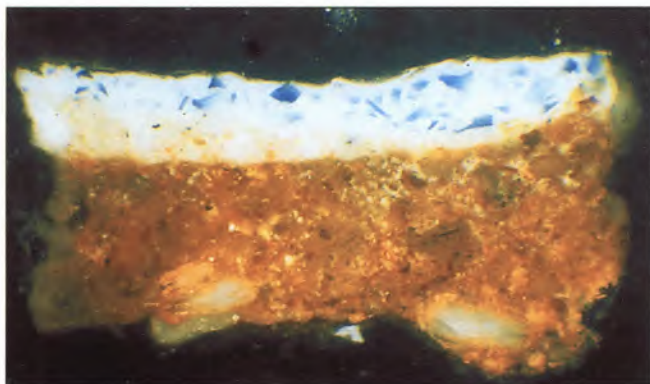


figura 1 Estratigrafia de uma amostra recolhida na obra representando o Baptismo de Santo Agostinho, pintada por Bento Coelho da Silveira em 1706. Da base para o topo: camada de preparação (com ocre castanho, crê, vermelhão e carvão animal); camada castanha (branco de chumbo e ocre); camada azul (branco de chumbo e esmalte). Ampliação: 110 x.

conservação o estudo deve envolver o menor número possível de amostras, além disso tomadas em locais já danificados e em zonas marginais dos quadros, de forma a prejudicá-los o menos possível.

Uma terceira dificuldade relacionada com a amostragem é a que se manifesta quando é necessário reunir um conjunto de pinturas, como geralmente sucede quando se pretende averiguar questões de datação e autoria, pois frequentemente é muito reduzida a disponibilidade das obras para darem entrada no laboratório. Por isso, muitas vezes os quadros seleccionados são os possíveis e não os desejáveis.

Outras complicações, de não pequena monta, são as que advêm das alterações a que uma pintura está sujeita. Por um lado, alguns dos materiais, especialmente os materiais orgânicos como os aglutinantes e os vernizes, desde o momento em que são colocados numa pintura, sofrem uma série de processos químicos de polimerização e degradação, influenciados por vários factores entre os quais se contam os pigmentos com que estão em contacto, do que resulta a inexistência de uma composição constante ao longo do tempo e, portanto, característica. Esta situação é acentuada pela diversidade de composição apresentada por produtos de origem natural aparentemente idênticos. Por outro lado, as pinturas são frequentemente sujeitas a intervenções de conservação

que se traduzem na incorporação de materiais nas obras, semelhantes aos originais nalguns casos, diferentes noutros, mas que em qualquer caso importa distinguir.

A estes problemas directamente relacionados com o acto analítico somam-se outros mais gerais, mas não de menores consequências.

Um é o que resulta do diálogo que é preciso manter entre químicos, historiadores e conservadores — pois se há algumas questões genéricas aplicáveis a qualquer pintura, o trabalho laboratorial só é verdadeiramente frutuoso e interessante quando procura dar resposta a problemas específicos suscitados por uma obra ou um conjunto de obras, os quais, ainda que com origem na história da arte ou na conservação, só podem ser convenientemente formulados e abordados após profunda e pormenorizada discussão alimentada por todos. No entanto, a diferente formação, a ausência de uma linguagem comum, as variadas metodologias características de cada uma das áreas e a tendência que cada um tem de valorizar o domínio em que se especializou, são alguns dos obstáculos que nem sempre são transpostos. Para esta situação talvez também contribua o facto de que saber quais os alicerces físicos de obras que valem sobretudo pelo seu aspecto imaterial, aparenta ser uma proposta incoerente e irrelevante, embora, como já há muitos anos Madeleine Hours sinteti-

zou, "l'art est matière avant d'être message".

Finalmente, deve notar-se que o estudo químico não fica terminado com a apresentação dos resultados laboratoriais. Estes não só têm que ser confrontados com outros, nomeadamente os devidos às observações de natureza física, como têm que ser interpretados no contexto dos problemas de natureza histórica, artística ou conservativa que estiveram na sua origem, o que nem sempre é fácil. Os apêndices e os anexos em que, por vezes, se materializam estes estudos frequentemente indiciam a ausência de diálogo e traduzem um insuficiente aproveitamento da oportunidade proporcionada pelo deslocamento das obras ao laboratório.

Outros estudos

Depois do estudo da obra de Silva Porto, que constitui um caso em que muitos destes obstáculos, no essencial, foram superados, a minha colaboração com o Instituto José de Figueiredo, além de se efectivar através de vários pequenos estudos, era suposto orientar-se para o estudo da pintura portuguesa do século XV, um projecto integrado por um grande número de pessoas, entre químicos, físicos, biólogos, fotógrafos, conservadores e historiadores, coordenado pelo Professor Peixoto Cabral. Mas as dificuldades de diálogo com as outras áreas, designadamente a história da arte, não foram ultrapassadas e o projecto bloqueou — encontrando-se aqui, creio eu, algumas das razões que levaram o Professor Peixoto Cabral a sair do Instituto.

Após essa saída, continuei a colaborar com o Instituto José de Figueiredo durante mais três anos, enquanto foi sua directora a escultora Anapaula Abrantes.

No âmbito de uma 2.^a versão daquele projecto, bastante mais reduzido em termos de equipa e de objectivos, estive envolvido, por um lado, no levantamento da situação no que respeita ao exame material das pinturas portuguesas quatrocentistas, especialmente do políptico de S. Vicente, de Nuno Gonçalves [2],

Quadro 2

Pigmentos identificados em obras de Mário Eloy (1900-1951)
(os pigmentos com nome em *itálico* só entraram na paleta dos pintores após 1800)

Pigmentos	Auto-Retrato n.º 56	Retrato do Bailarino Francis, n.º 52	Jeune Homme, n.º 62	Bailarico no Bairro, n.º 72	O Poeta e o Anjo, n.º 74
Branco de chumbo	*	*	*	*	*
Branco de bário				*	*
Ocre amarelo	*		*		*
<i>Amarelo de cádmio</i>			*		
Vermelhão	*		*	*	*
<i>Vermelho de cádmio</i>	*	*	*	*	*
Garança					*
Ocre castanho	*	*	*	*	*
Azul ultramarino	*	*	*	*	*
Azul da Prússia					*
<i>Viridian</i>	*	*	*	*	*
Carvão animal	*	*	*	*	*

e, por outro lado, no estudo de um conjunto de quatro painéis, provenientes da Igreja de Santa Maria, de Tavira, representando S. Vicente, S. João, S. Pedro e S. Brás, que não foi concluído e se orientou sobretudo para aspectos não relacionados com a análise química [3].

No primeiro contexto foi possível apurar, por exemplo, que existia um significativo conjunto de resultados laboratoriais, designadamente várias dezenas de radiografias — entre as quais as obtidas entre 1936 e 1944 pelo físico Manuel Valadares e a sua equipa —, que ainda não tinha sido totalmente explorado e divulgado; em contrapartida, foram encontradas dispersas por várias publicações múltiplas referências a aspectos materiais do políptico de S. Vicente, especialmente sobre a sua estrutura estratigráfica e os materiais empregues (pigmentos e adesivos), que, ainda que denotando um tom autoritário ou sugerindo a existência de uma fundamentação segura não passam, contudo, de meras opiniões. Trata-se, afinal, de mais

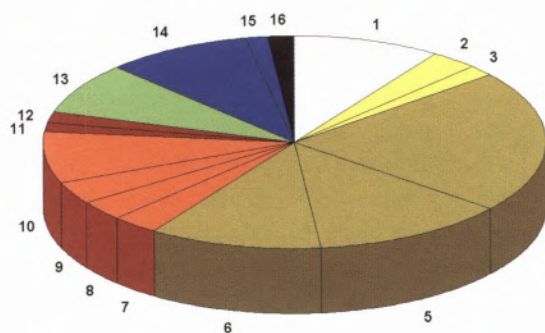
uma ilustração das dificuldades inerentes a esta colaboração interdisciplinar.

Os estudos relacionados com a pintura portuguesa do século XV estiveram na origem de outros dedicados à radiografia das obras de arte que vieram a ser apresentados em simpósios comemora-

tivos do centenário da descoberta dos raios X [4].

No domínio da química, no entanto, tem mais relevância a investigação desenvolvida sobre a pintura de Columbano Bordalo Pinheiro (1857-1929) [5], Mário Eloy (1900-1951) [6] e Bento Coelho da Silveira (1620-1708) [7].

figura 2 Abundância dos tubos de tinta, segundo os pigmentos, de duas caixas de pintura utilizadas por Columbano Bordalo Pinheiro cerca de 1920. 1 - branco de chumbo; 2 - amarelo de crómio; 3 - amarelo de cádmio; 4 - ocre; 5 - siena; 6 - umbra; 7 - vermelhão; 8 - vermelho de cádmio; 9 - garança; 10 - vermelho de Veneza; 11 - betume; 12 - castanho de Van Dyck; 13 - verde esmeralda; 14 - azul ultramarino; 15 - azul de cobalto; 16 - negro de osso. Com nome em *itálico* estão indicados os pigmentos que só entraram na paleta dos pintores após 1800.



No primeiro desses trabalhos a identificação dos pigmentos não foi feita por análise química das pinturas, mas baseou-se nos tubos de tintas guardados em duas caixas utilizadas por Columbano cerca de 1920. A lista dos pigmentos assim obtida (figura 2) revela-se muito mais pobre do que aquela que é possível elaborar tendo em consideração as marcas e as designações dos materiais contidos nos tubos — o que põe em evidência uma das limitações da análise química tal como ela é tradicionalmente realizada. Mostra também que Columbano, ao contrário de Silva Porto, utilizou mais os pigmentos tradicionais do que os pigmentos modernos, em acordo, talvez, com o não-lugar, intemporal, que a sua pintura procurou. Tendo em atenção a abundância de cada pigmento traduzida pelo número de tubos, como sucede na figura 2, e considerando as características de cada um desses materiais, os resultados sugerem que as obras de Columbano não devem apresentar problemas de conservação relacionados com os pigmentos — como, de facto, parece verificar-se de uma forma geral.

No estudo sobre as obras de Mário Eloy, elaborado durante a preparação da exposição retrospectiva que sobre este pintor ocorreu no Museu do Chiado, em Lisboa, manifestaram-se sobremaneira várias das dificuldades geralmente associadas ao estudo material das obras de arte. Em primeiro lugar, algumas questões eram muito difíceis — como a

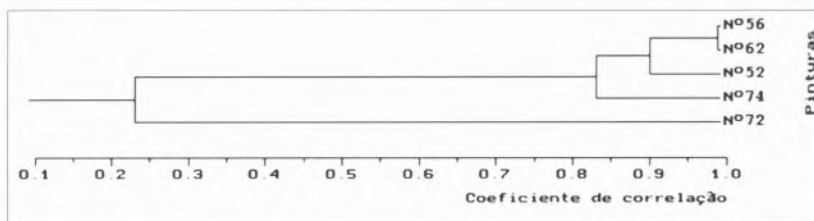


figura 3 Classificação das pinturas estudadas de Mário Eloy, segundo um método de taxonomia numérica, de acordo com o número de pigmentos identificados por camada estratigráfica

de saber se certo *Auto-Retrato* tinha sido executado em 1928 ou em 1932. Depois, porque foi muito escasso quer o número de pinturas disponíveis para análise, quer o tempo que estiveram no laboratório. Dos vários resultados obtidos, alguns dos quais com importantes consequências nas dúvidas de natureza histórica que inicialmente se colocavam, destaco os que se relacionam com a datação do mencionado *Auto-Retrato*. Como é visível no quadro 2, segundo os pigmentos identificados, aquela obra aproxima-se mais da pintura *Jeune Homme* (datável do período que vai de 1932 a 1934) do que de qualquer uma das restantes. De acordo com o número de pigmentos misturados em cada camada cromática essa aproximação das duas pinturas é ainda mais evidente (figura 3).

Como em termos de técnica as semelhanças entre as duas obras são igualmente muito grandes, designadamente no que se refere ao tipo de pinceladas e à modelação das zonas de luz e de sombra dos rostos, foi concluído que é mais provável o *Auto-Retrato* ser de 1932 do

que de 1928. No entanto, dadas as deficiências da amostragem, foi certamente uma questão de sorte todos estes indícios apontarem de uma forma tão simples para uma mesma conclusão. De qualquer modo, como a figura 3 mostra, a identificação dos pigmentos permite vários tratamentos de resultados que, por vezes, podem ser mais úteis do que a sua simples enumeração.

O terceiro dos três estudos mencionados foi desenvolvido no âmbito da exposição sobre Bento Coelho e a Cultura do Seu Tempo, que se realizou na Galeria de Pintura do Rei D. Luís, em Lisboa, e incidiu sobre quinze pinturas, treze das quais daquele pintor. Além da caracterização material das obras, foi possível pôr em evidência uma estreita relação entre a economia de meios traduzida no escasso número de pigmentos empregues (quadro 3), no reduzido número de camadas cromáticas necessárias à representação de um motivo e no diminuto número de pigmentos misturados em cada camada (número este que decresce com a idade do pintor), por um lado, e a grande dimensão das suas pinturas e a abundantíssima produção da sua oficina, por outro lado. A análise química mostrou também uma utilização racional dos pigmentos azuis traduzida na tendência do uso da azurite nas obras mais antigas e do esmalte nas mais recentes e no facto de nos quadros em que simultaneamente surgem os dois materiais a azurite ser utilizada nas zonas azuis, em particular no manto de Maria, e o esmalte nas de cor violeta.

A influência do Professor Peixoto Cabral

A jeito de conclusão, a propósito da homenagem que é prestada neste boletim, ocorre perguntar-me de que forma me

Quadro 3

Pigmentos identificados em obras de Bento Coelho da Silveira (1620-1708)

Pigmentos	Frequência nas camadas cromáticas (%)
Branco de chumbo	71.3
Ocre amarelo	4.5
Vermelhão	58.1
Cochinilha	11.1
Ocre castanho	44.7
Azurite	6.6
Esmalte	10.6
Verdete	4.0
Carvão animal	54.6

influenciou um ano de quotidiano contacto e colaboração com o Professor Peixoto Cabral.

Hoje, vários anos passados sobre esse período, tendo entretanto realizado vários estudos sobre a temática envolvida nessa colaboração, tanto quanto me é dado perceber, o que mais profundamente me marcou foi a sua exigência

de rigor no trabalho e, muito especialmente, na sua divulgação. Hoje, quando corrijo as frases de um texto frequentemente me vem à memória a escrita dos textos sobre Silva Porto, em que o Professor Peixoto Cabral, vezes sem conta, de lápis na mão, atentava em cada palavra e em cada frase, procurando conciliar a elegância da escrita com o rigor do significado, procurando adequar o

texto ao seu destinatário, contribuindo dessa forma para o diálogo, que entendia fundamental, entre os químicos, os historiadores e os conservadores. Se o Professor Peixoto Cabral exigia isso aos que com ele colaboravam, exigia-o, antes de mais, a si próprio, de forma ainda mais imperiosa. Por muito desajeitada que seja a minha prosa, ainda hoje persigo esse modelo.

Referências

[1] (a) João M. Peixoto Cabral, António João Cruz, "As assinaturas e os formatos das pinturas de Silva Porto", in *Silva Porto, 1850-1893*, Lisboa, Instituto Português de Museus, 1993, pp. 482-494.

(b) João M. Peixoto Cabral, Isabel Ribeiro, António João Cruz, "Características técnicas da pintura de Silva Porto", in *Silva Porto, 1850-1893*, Lisboa, Instituto Português de Museus, 1993, pp. 495-514.

(c) João M. Peixoto Cabral, António João Cruz, Isabel Ribeiro, "Alguns problemas de autenticidade e datação", in *Silva Porto, 1850-1893*, Lisboa, Instituto Português de Museus, 1993, pp. 515-527.

[2] António João Cruz, "Do certo ao incerto: o estudo laboratorial e os materiais do políptico de S. Vicente", in *Nuno Gonçalves. Novos Documentos. Estudo da pintura portuguesa do séc. XV*, Lisboa, Instituto Portu-

guês de Museus – Reproscan, 1994, pp. 41-45.

[3] António João Cruz, "Os painéis da igreja de Santa Maria, de Tavira, encontrados na ermida de S. Pedro. Estudo da pintura portuguesa do século XV – A história dos painéis e os problemas colocados pelo seu estudo", 1995, estudo não publicado.

[4] (a) António João Cruz, "Imagens perdidas, imagens achadas: pinturas reveladas pelos raios X no Instituto José de Figueiredo", in *100 Anos da Descoberta dos Raios X. A radiação X no desenvolvimento científico e na sociedade*, Lisboa, Universidade Nova, 1995, pp. 32-33.

(b) António João Cruz, "A radiografia no Laboratório para o Exame das Obras de Arte, do Museu Nacional de Arte Antiga (1936-1965)", in *100 Anos da Descoberta dos Raios X. A radiação X no desenvolvimento científico e na sociedade*, Lisboa, Universidade Nova, 1995, pp. 61-62.

(c) António João Cruz, "Imagens perdidas, imagens achadas: pinturas reveladas pelos raios X no Instituto José de Figueiredo", in *Actas do Simpósio Comemorativo do Centenário da Descoberta dos Raios X*, Coimbra, Universidade de Coimbra, 1996, pp. 83-103.

[5] António João Cruz, "A pintura de Columbano segundo as suas caixas de tintas e pinéis", 1995, estudo não publicado.

[6] António João Cruz, "A matéria de que é feita a pintura: sobre algumas obras de Mário Eloy", in *Mário Eloy*, Lisboa, Museu do Chiado, 1996, pp. 37-57.

[7] António João Cruz, *Da sombra para a luz – Materiais e técnicas da pintura de Bento Coelho da Silveira*, Lisboa, Instituto Português do Património Arquitectónico, 1999.

Nota: Todos os textos aqui referenciados são acessíveis através da minha página na Internet, intitulada "A Ciência e a Arte", com o endereço <http://ciarte.no.sapo.pt>.



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrifugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Condutoímetros - Agitadores - Espectrofotómetros
Microscópios - etc.

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

Ensino Secundário e Superior
Representantes exclusivos SISTEDUC - Sistemas Educativos S.A.

Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente
Bom Sucesso - 2615 Alverca
Telefs. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal

O Laboratório de Estudos Nucleares de Sacavém

JAIME DA COSTA OLIVEIRA¹

Cinquenta anos após a criação da Comissão Provisória de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura e dos três primeiros centros de estudos de energia nuclear deste instituto, e quarenta e cinco anos após o início da construção do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares da Junta de Energia Nuclear, afigura-se interessante passar em revista as sucessivas transformações deste laboratório. Antes disso, são recordados alguns acontecimentos que precederam a decisão de o criar.

Antecedentes

Em Janeiro de 1929, é criada a **Junta de Educação Nacional** que, prontamente, põe em execução uma activa política de concessão de bolsas de estudo fora do País e para investigação em Portugal, a que, mais tarde, se acrescentaria a atribuição de subsídios a centros de estudos e para edição de publicações. No mesmo ano, é criada a **Companhia Portuguesa de Radium, Lda.**, quando todas as concessões de minérios de rádio são adquiridas por um grupo luso-britânico ao Banco Burnay (ligado a interesses belgas).

Sete anos mais tarde, é criada a **Junta Nacional de Educação** (em substituição da Junta de Educação Nacional) e Francisco de Paula Leite Pinto é nomeado vogal da direcção e secretário do **Instituto para a Alta Cultura** (7ª Secção da referida Junta). A partir de 1940, começam a ser criados centros de estudos do Instituto para a Alta Cultura, para reunir

bolsheiros existentes. Em 1948, este instituto propõe ao Ministério da Educação Nacional (MEN) a criação de uma "comissão de físicos e geólogos para estudar o aproveitamento do urânio e fazer uma estimativa da nossa riqueza". "Uma certa posição internacional" inibe a criação da comissão.

No ano seguinte, os sócios ingleses da Companhia Portuguesa de Radium, Lda. adquirem a totalidade do capital da empresa. Em 11 de Julho do mesmo ano, é celebrado o Acordo Luso-Britânico sobre exportação de minérios de urânio pela mencionada companhia, cuja negociação tivera início em Junho de 1947.

Num despacho do Presidente do Conselho, de 23 de Junho de 1950, são definidas orientações em matéria de exportação de recursos uraníferos. Nele se sublinha, em particular, que, "se o urânio vier a ter aplicações à vida pacífica dos homens, ter-se-à guardado uma grande riqueza para o futuro (...)". Três meses depois, são proibidos registos e manifestos de minérios de urânio em todo o território nacional².

Ainda em 1950, no mês de Novembro, o MEN propõe a inscrição, no Orçamento Geral do Estado (OGE), de uma verba para o financiamento de estudos relacionados com o aproveitamento da energia nuclear, mas o Ministério das Finanças não concorda.

Em 27 de Outubro de 1951, o MEN comunica ao Presidente do Conselho que "tenciona propor a inscrição no OGE de uma verba de 150 contos [equivalente a

42,4 mil euros, na actualidade] para a aquisição de bibliografia e organização de uma comissão encarregada de orientar os estudos de energia nuclear, assim como o envio de dois bolsheiros para o estrangeiro (Inglaterra e França)". Por despacho de Novembro de 1951, o Presidente do Conselho manda inscrever, no OGE, "uma verba especialmente destinada aos estudos com a energia atómica".

Em Dezembro de 1951, tem início a produção de concentrados de óxido de urânio, na remodelada e ampliada oficina de tratamento químico da Urgeiriça, sendo os concentrados quase integralmente exportados para os EUA, a partir de Fevereiro de 1952.

No dia 19 de Fevereiro de 1952, realiza-se a primeira reunião de uma comissão que o presidente do Instituto para a Alta Cultura criara, para traçar as linhas gerais da actuação do instituto no domínio dos estudos de energia nuclear. A comissão era formada por um vogal da direcção (F. Leite Pinto), um professor de Química-Física (A. Herculano de Carvalho) e representantes dos Ministérios da Economia (L. Castro e Solla), da Defesa (Kaulza de Arriaga) e dos Negócios Estrangeiros (H. Martins de Carvalho).

Cerca de um mês depois, é criado o **Instituto de Alta Cultura** (IAC), como organismo autónomo³, cuja presidência é confiada a Gustavo Cordeiro Ramos. Logo a seguir, F. Leite Pinto e A. Medeiros-Gouvêa são nomeados vice-presidente e secretário-geral do IAC, respectivamente. Em 20 de Maio, F. Leite Pinto

¹Investigador-coordenador do Instituto Tecnológico e Nuclear. Apartado 21. 2686-953 Sacavém, (email:oliveira@itn.pt)

envia à Direcção do instituto uma informação em que faz referência à "abundante legislação publicada no Mundo sobre a energia atómica e à existência, em todos os países, de Comissões de Energia Atómica, sob nomes diferentes, todas com largas atribuições e grande independência perante os Poderes Constitucionais". Mais adiante, enuncia os fins da futura Comissão Nacional de Energia Atómica.

Por despacho do Ministro da Educação Nacional, de 11 de Outubro de 1952, é criada a Comissão Provisória de Estudos de Energia Nuclear do IAC, presidida por F. Leite Pinto e compreendendo professores universitários de matemática, física, química e geologia. Ainda naquele mês, começam a ser criados, junto das universidades, centros de estudos de energia nuclear do mencionado Instituto.

Só em 1954 é dada existência legal à **Comissão de Estudos de Energia Nuclear** (CEEN) do IAC, pelo mesmo diploma que cria a **Junta de Energia Nuclear** (JEN) na dependência directa do Presidente do Conselho de Ministros⁴. Só então é possível estabelecer planos de conjunto sobre a matéria: formação intensiva de pessoal, a todos os níveis, para a JEN, para os centros de estudos da CEEN, para a prospecção mineira, para as instalações de tratamento de minérios, etc.; prospecção sistemática de minérios de urânio em todo o território nacional; criação de novos laboratórios de investigação científica dependentes da JEN; criação de um serviço de protecção contra radiações; e outros.

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares da JEN

A criação do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares (LFEN) da JEN é proposta, no final de 1955, no relatório de uma comissão encabeçada pelo vice-presidente do organismo, Manuel Rocha. Segundo esta comissão, constituída para "estudar o problema da aquisição de equipamento-base necessário para a consecução dos objectivos primordiais da JEN", a finalidade mais importante da actividade da Junta era "a

introdução na economia nacional dos reactores nucleares como fontes de energia". Isto implicava a necessidade de "seguir a investigação estrangeira" e de "especializar técnicos em campos diversos, nomeadamente nos da Física Nuclear, da Electrónica e da Física, Química e Engenharia dos Reactores Nucleares (...). Um LFEN convenientemente apetrechado e organizado permitirá a realização dos trabalhos que levarão à formação do pessoal que se pretende e, além disso, permitirá a obtenção de resultados não só prestigiosos para o País mas também essenciais para a realização de tarefas subsequentes no sentido da utilização da Energia Nuclear". A comissão salientava, ainda, que "o LFEN constituirá também um serviço prestado às Universidades portuguesas pois criará as condições para que se melhore a preparação de físicos, de químicos e de engenheiros, e constituirá um centro posto à sua disposição, no qual será possível a especialização de licenciados e de membros dos seus corpos docentes". Consequentemente, exprimia-se o desejo de que as Universidades colaborassem na concretização do empreendimento proposto, "particularmente no que se refere ao envio para o laboratório, por tempo conveniente, dos cientistas de que dispõem.

O plano de trabalhos preconizado pela referida comissão é aprovado pelo Presidente do Conselho, em 30 de Dezembro de 1955, "devendo o caso ser posto ao Ministro das Finanças sobre a base de um dispêndio de cerca de 40000 contos de 1956 a 1958 [cerca de 11 milhões de euros], para se obter a sua prévia autorização", que é dada em 11 de Fevereiro do ano seguinte.

Em 11 de Janeiro de 1956, a JEN nomeia uma subcomissão para se ocupar do problema da criação do LFEN: escolha de uma localização para o Laboratório, escolha do equipamento fundamental, metalurgia do urânio e pessoal necessário. Seis meses depois, são encomendados dois aceleradores de partículas – um do tipo Van de Graaff (2 MeV) e outro do tipo Cockroft-Walton (0,6 MeV) – e é feita uma consulta internacional para aquisição de um reac-

tor nuclear de investigação. Em 5 de Setembro de 1956, a JEN decide adquirir os terrenos da Quinta dos Remédios, em Sacavém, por 5500 contos [cerca de 1,6 milhões de euros], para neles implantar o LFEN.

A construção do Laboratório tem início em meados de 1957 (terraplanagens e edifícios da Física e da Administração) e os aceleradores chegam a Portugal no final do Verão deste ano. Um ano mais tarde, já se dispunha de quase todo o equipamento do reactor nuclear, cuja aquisição fora autorizada, em Conselho de Ministros, no dia 21 de Janeiro de 1957. Todavia, a construção do edifício do Reactor só é posta a concurso em Novembro de 1958. Dois meses antes, tinham sido adjudicadas as empreitadas de construção dos edifícios das Oficinas, da Portaria e da Instalação Piloto para produção de urânio puro.

A nova Lei Orgânica da JEN⁵ entra em vigor no dia 1 de Janeiro de 1959 e, uma semana depois, Carlos Cacho é nomeado director-geral do LFEN. Em 26 de Junho do mesmo ano, o Presidente do Conselho autoriza um reforço de 10500 contos [cerca de 2,8 milhões de euros] da verba prevista para a construção e equipamento do LFEN, o que — tendo em conta o reforço de 15000 contos [cerca de 4 milhões de euros] autorizado em 10 de Janeiro de 1958 — eleva para 75650 contos [cerca de 21 milhões de euros] o encargo total previsto para o efeito, incluindo o subsídio dos EUA no valor de 10150 contos [cerca de 2,7 milhões de euros] destinado à aquisição do reactor nuclear. Durante os anos de 1959 e 1960, são construídos os edifícios do Reactor e da Química e Metalurgia, e conclui-se a montagem dos equipamentos. Finalmente, o LFEN é inaugurado pelo Presidente da República em 27 de Abril de 1961.

Quando iniciei a minha actividade científica no LFEN, há cerca de quarenta anos, a instituição dispunha de um conceito estratégico estruturante e os respectivos objectivos estavam definidos. Ou seja, havia uma referência susceptível de mobilizar os investigadores, de conjugar esforços e de ajudar o Labora-

tório a afirmar-se. Esta referência aparece esboçada na comunicação intitulada *Alguns Comentários sobre a Organização do LFEN* que Carlos Cacho apresentou no Primeiro Encontro de Técnicos Portugueses de Energia Nuclear, realizado em Lisboa, entre 20 e 22 de Janeiro de 1958. Mas é num extenso documento intitulado *LFEN – Estudos sobre a Organização e o Desenvolvimento das Actividades*, tornado público em Dezembro de 1961, que o director-geral do Laboratório evidencia os factores determinantes da programação das respectivas actividades, enuncia e analisa os seus objectivos gerais, apresenta uma ideia geral dos domínios de acção possíveis e pormenoriza as necessidades em pessoal e em equipamento, e os respectivos encargos, entre outros assuntos.

Instituto de Energia do LNETI

Uma vez decidido o desmembramento da JEN, é criado, entre outros serviços, o Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (LNETI)⁶, integrando o LFEN, o Instituto Nacional de Investigação Industrial e os restantes laboratórios do Ministério da Indústria e Tecnologia (MIT), excepto o da Direcção-Geral de Geologia e Minas. Por despacho do Ministro Alfredo Nobre da Costa, de 3 de Janeiro de 1978, são nomeados os membros da Comissão Instaladora do LNETI, cuja tomada de posse tem lugar na sede do MIT, no dia 6 de Abril do mesmo ano.

Em 18 de Julho de 1979, o IV Governo Constitucional aprova a Lei Orgânica do LNETI⁷, que entra em vigor em 1 de Outubro, data da extinção formal da JEN. Da estrutura do LNETI faziam parte o **Instituto de Energia** (IdE), o Instituto de Tecnologia Industrial (ITI) e o Departamento de Protecção e Segurança Radiológica (DPSR). O IdE compreendia os seguintes departamentos: Departamento de Energias Convencionais, Departamento de Energias Renováveis, Departamento de Energia e Engenharia Nucleares (DEEN) e Departamento de Ciências e Técnicas Nucleares (DCTN). Constata-se, assim, que o LFEN ficou pelo LNETI em pedaços repartido: umas

partes no DEEN e no DCTN, outra parte no DPSR e o restante em departamentos do ITI, em serviços técnico-científicos (como o Centro de Informática e o Centro de Documentação e Informação) e em serviços de apoio técnico (como a Direcção de Serviços Oficiais). Em consequência da decisão de construir um segundo complexo laboratorial do LNETI no Lumiar, os efeitos desta pulverização da porção da JEN integrada no Laboratório vêm a ser reforçados pela sua dispersão geográfica.

Instituto de Ciências e Engenharia Nucleares do LNETI

As prioridades definidas no Plano de Desenvolvimento Tecnológico aprovado pelo IX Governo Constitucional justificaram a introdução de alguns reajustamentos na organização do LNETI. As principais alterações introduzidas na respectiva Lei Orgânica correspondem à criação do Instituto de Electromecânica e das Tecnologias da Informação e ao desdobramento do IdE no **Instituto de Ciências e Engenharia Nucleares** (ICEN) e no Instituto de Novas Tecnologias Energéticas⁸. O ICEN compreende naturalmente o DEEN e o DCTN.

Sete anos mais tarde, o LNETI é transformado no Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI)⁹, cuja organização interna é aprovada no ano seguinte¹⁰. Para além dos institutos então criados, "mantém-se provisoriamente no INETI, com as competências que lhe estavam cometidas, o ICEN que deverá ser objecto, no prazo máximo de três meses, de qualquer das medidas previstas no artigo 3º do Decret-Lei nº 240/92". Consumava-se, assim, a decisão do Ministro da Indústria e Energia Luís Mira Amaral, e do Governo chefiado por Aníbal Cavaco Silva de excluir o ICEN da organização do INETI. Um mês antes, o DPSR fora integrado na Direcção-Geral do Ambiente (DGA)¹¹.

Por um despacho conjunto dos Ministros do Planeamento e da Administração do Território, da Indústria e Energia e da Educação, de 27 de Julho de 1993¹², é criado um grupo de trabalho para "estudar e avaliar a viabilidade da

criação de uma entidade, nomeadamente do tipo associativo ou empresarial, adequada a promover a investigação e o desenvolvimento no domínio das ciências e tecnologias nucleares, assim como a formação e actualização permanente de técnicos para diversos sectores de produção e aplicação das tecnologias, bem como a dinamização das infra-estruturas existentes, por forma a pô-las ao serviço da comunidade científica e empresarial". O grupo deveria concluir o seu trabalho no prazo de 45 dias, o que não se verifica, dada a complexidade da tarefa. Com efeito, o relatório do grupo de trabalho só fica concluído em 2 de Novembro de 1993 mas não é tornado público.

Entretanto, pelo seu despacho nº 3/CD/94, de 23 de Maio, o Conselho Directivo do INETI aprova a constituição, no âmbito do ICEN, dos departamentos seguintes, com as competências que derivam das áreas técnico-científicas constantes das suas designações: Departamento de Física, Departamento de Química, Departamento de Radioisótopos e DEEN.

Instituto Tecnológico e Nuclear

"O Governo, consciente da importância da manutenção de um serviço como o ICEN para o desenvolvimento de um país moderno, pela preservação e desenvolvimento dos conhecimentos técnicos e científicos adquiridos neste domínio, de grande relevância para diversos sectores como a educação, indústria, agricultura, saúde e ambiente, independentemente da opção energética tomada, procede à sua transferência para o Ministério do Planeamento e da Administração do Território", com a designação de **Instituto Tecnológico e Nuclear** (ITN)¹³. Dotado de personalidade jurídica e de autonomia científica, técnica, administrativa e financeira, o ITN entra em regime de instalação, pelo período máximo de um ano, em de 1 de Janeiro de 1995. Cerca de oito meses mais tarde, o XII Governo Constitucional define a estrutura orgânica e a organização interna do ITN¹⁴.

Em Outubro de 1998, o XIII Governo Constitucional cria o Departamento de Protecção Radiológica e Segurança Nuclear (DPRSN) do ITN e a Comissão para a Protecção Radiológica e Segurança Nuclear¹⁵. Com a criação do DPRSN, o ITN sucede nos direitos e obrigações de que, nas matérias que lhe são atribuídas nos domínios em causa, era titular a DGA.

Pelo despacho conjunto nº 531/99, de 17 de Junho, dos Ministros da Economia, da Saúde, do Ambiente e da Ciência e Tecnologia¹⁶, o ITN passa a ser o principal organismo interveniente em matéria de relacionamento com organismos internacionais com actuação na área da energia nuclear.

Meio século após a criação, em Portugal, da primeira entidade promotora e coordenadora das actividades de I&D relacionadas com a energia nuclear – a Comissão Provisória de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura – o "Laboratório de Sacavém" continua a ser uma referência nacional no seu sector. A sua existência tem sido atribulada, desde a decisão (no final de 1977) de extinguir a JEN e de integrar o

LFEN no LNETI. Continua a aguardar-se que o Governo defina pormenorizada-mente a sua missão, conforme tem sido insistentemente recomendado por grupos de peritos estrangeiros que, desde 1997, têm procedido à avaliação das respectivas actividades. É de esperar que daí decorra uma coerente política governamental, concretizada através da aprovação de programas e projectos financiados pelo erário público. Até lá, estou certo de que as três centenas e meia de pessoas que trabalham no ITN – e, sobretudo, os seus cerca de 200 funcionários – não deixarão de continuar a dar provas de dedicação à instituição, como foi feito no passado, em circunstâncias por vezes penosas e injustas. É com eles que se fará o futuro do "Laboratório de Sacavém".

Notas

² Decreto 37986, de 27 de Setembro.

³ Decreto nº 38680, de 17 de Março de 1952.

⁴ Decreto-Lei nº 39580, de 29 de Março de 1954.

⁵ Decreto-Lei nº 41995, de 5 de Dezembro de 1958.

⁶ Decreto-Lei nº 548/77, de 31 de Dezembro: nova Lei Orgânica do Ministério da Indústria e Tecnologia

⁷ Decreto-Lei nº 361/79, de 1 de Setembro.

⁸ Decreto-Lei nº 272/75, de 17 de Julho.

⁹ Decreto-Lei nº 240/92, de 29 de Outubro.

¹⁰ Portaria nº592-A/93, de 15 de Junho.

¹¹ Decreto-Lei nº 189/93, de 24 de Maio.

¹² Diário da República, II Série, nº 185, de 23 de Agosto de 1993.

¹³ Decreto-Lei nº 324-A/94, de 30 de Dezembro.

¹⁴ Decreto Regulamentar nº 32/95, de 30 de Novembro.

¹⁵ Decreto-Lei nº 311/98, de 14 de Outubro.

¹⁶ Diário da República, II Série, nº 151, de 1 de Julho de 1999.



Nanoquímica de semicondutores

OLINDA C. MONTEIRO, TITO TRINDADE*

1. Introdução

A investigação envolvendo materiais nanocristalinos teve um desenvolvimento notável durante as últimas décadas. Actualmente encontram-se publicados diversos estudos que provam a ocorrência de alterações significativas nas propriedades ópticas, electrónicas e mecânicas de um material quando este passa da forma macrocristalina a um material constituído por partículas de dimensões nanométricas (1-20 nm).[1-5] A síntese química e a caracterização de nanocristalitos inserem-se em um domínio pluridisciplinar frequentemente designado como Nanociências. Embora a miniaturização de dispositivos (ou máquinas) a uma escala nanométrica seja hoje uma realidade, é importante clarificar que muitas das ideias avançadas neste domínio pertencem ao campo ficcional.[6] À engenharia destes sistemas mesoscópicos deu-se o nome de Nanotecnologia sendo apontada como das áreas tecnológicas mais relevantes deste século. O advento do microscópio de força atómica e do microscópio de efeito de túnel, em plena década de 80, vieram estabelecer em definitivo a possibilidade de manipulação de objectos à escala atómica, permitindo a construção de arquitecturas atómicas espantosas, como por exemplo um cercado quântico formado por 48 átomos de ferro formando um círculo com 7.3 nm de raio, numa superfície de cobre.[7] Estes instrumentos providenciaram os "olhos" e os "dedos" requeridos para a manipulação e caracterização de nanoestruturas. Simulta-

neamente, o desenvolvimento paralelo da expansão da capacidade computacional permitiu simulações sofisticadas do comportamento do material a nível nanométrico.

O físico americano e Prémio Nobel Richard Feynman (1918-1988) na palestra intitulada *There is Plenty of Room at the Bottom* proferida em 1959,[8] antecipou o aparecimento de grandes descobertas, como por exemplo o fabrico de computadores quânticos que seria teoricamente possível à luz dos conhecimentos da Física, bastando apenas para tal fabricar materiais e dispositivos à escala atómica/molecular. Hoje, a investigação em computadores quânticos é uma realidade adivinhando-se uma tecnologia computacional de natureza diferente da actualmente existente. Por exemplo, o uso de nanodispositivos pode tornar possível o armazenamento de toda a informação contida em 1000 CD's em algo com dimensões de um simples relógio de pulso. Por outro lado, os cientistas podem actualmente prever o uso de monocamadas de nanopartículas para uma nova geração de sensores químicos e biológicos, como para computadores para melhorar/aumentar a capacidade de armazenamento de computadores por um factor de um milhão.

No campo da Química, a preparação de partículas coloidais de dimensões reduzidas remonta ao tempo de Michael Faraday (1791-1867), na altura investigando as propriedades ópticas de colóides de ouro quase monodispersos. No entanto, estudos sistemáticos de síntese e

caracterização de nanocristais de semicondutores são relativamente recentes.[1-5] Este facto é curioso uma vez que a Química se dedica precisamente ao estudo da natureza de construções moleculares. Como adiante se verá, para um químico, um nanocristal de um determinado semiconductor ou metal pode ser entendido como uma macromolécula que apresenta determinadas propriedades decorrentes das dimensões apresentadas. Encontram-se publicados vários artigos de revisão sobre a síntese e propriedades de nanopartículas que dão uma perspectiva actualizada dos estudos realizados na área da nanoquímica.[1-5] Neste artigo salientam-se alguns tópicos de investigação em nanoquímica, com especial ênfase na síntese e propriedades de nanopartículas semiconductoras com dimensões tipicamente entre 1 e 20 nm (figura 1).

2. Efeitos quânticos de dimensão em partículas semiconductoras

Um nanocristal de um semiconductor tem um tamanho intermédio entre a molécula e o composto macrocristalino. As propriedades físicas de partículas com estas dimensões são significativamente diferentes das do semiconductor macrocristalino, fundamentalmente por duas razões:

i) o tamanho da nanopartícula é da ordem de grandeza do comprimento de onda de De Broglie associado ao electrão no semiconductor;

*Autor a quem deve ser endereçada a correspondência - ttrindade@dq.ua.pt, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro (Portugal)

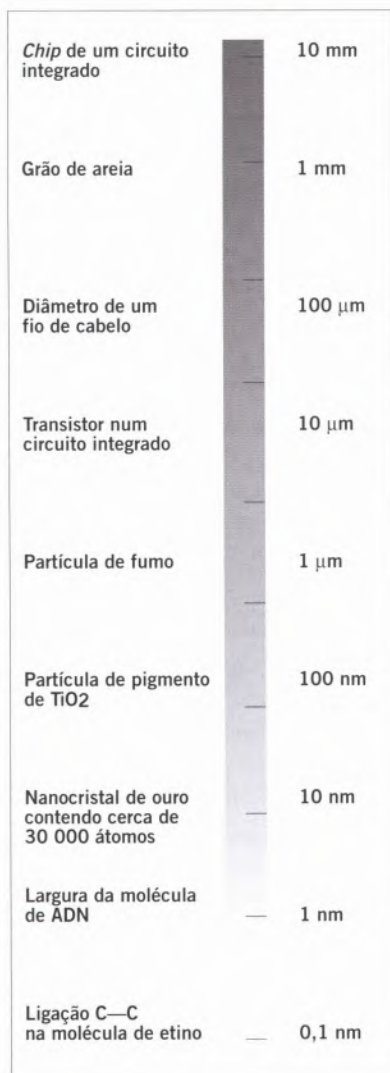


figura 1 Escala das dimensões aproximadas de diversos objectos.

ii) existe uma elevada percentagem de átomos à superfície da partícula comparativamente a um composto macrocristalino.

A observação de um aumento efectivo do hiato óptico de um semiconductor (E_g) com a diminuição do tamanho de partícula constitui um dos aspectos mais estudados em nanocristalitos semicondutores. O aumento de E_g para partículas de dimensões nanométricas é resultado de um efeito do confinamento quântico tridimensional do electrão (e da lacuna) devido às dimensões do nanocristalito; essas partículas têm sido, por isso mesmo, designadas por pontos quânticos (*quantum dots*). [1-5]

Considere-se um determinado semiconductor no qual se faz incidir um fóton com frequência $\nu = E_g/h$, portanto capaz

de excitar um electrão para a banda de condução deixando uma lacuna na banda de valência; o electrão e lacuna formam neste caso um excitão de Wannier. Em um semiconductor macrocristalino a atracção de tipo Coulomb entre o par de transportadores de carga que constituem o excitão pode ser negligenciada. Num nanocristal, no entanto, esta atracção não pode ser desprezada visto o excitão se encontrar confinado espacialmente, dadas as reduzidas dimensões da partícula. Utilizando o modelo da partícula na caixa, Brus deduziu a equação 1 que relaciona a energia da primeira transição electrónica do excitão (ou o hiato óptico do semiconductor) com as dimensões do nanocristal. [2]

onde:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

ΔE = desvio relativamente ao valor de E_g do material macrocristalino; \hbar = constante de Planck; R = dimensão característica do nanocristal (raio); m_e = massa efectiva do electrão; m_h = massa efectiva da lacuna; e = carga elementar; ϵ = permissividade.

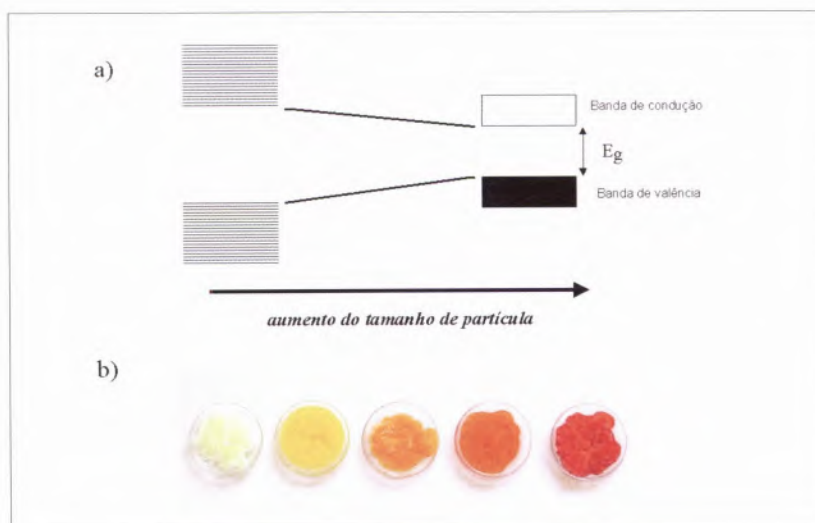
A equação 1 é o resultado de um modelo relativamente simples e com várias limitações, permitindo, no entanto, ad-

quirir um conhecimento qualitativo do efeito de confinamento quântico em partículas semicondutoras. Esta equação torna-se particularmente útil para o químico de síntese pois permite rapidamente fazer uma estimativa do tamanho de partícula médio utilizando os valores de absorção óptica obtidos experimentalmente. No entanto, e para partículas demasiado pequenas (< 3 nm), o uso da equação 1 conduz a resultados que se desviam consideravelmente da realidade. Repare-se que segundo a equação 1, para um determinado semiconductor existe um valor de R abaixo do qual o hiato óptico do semiconductor aumenta à medida que o tamanho de partícula diminui (figura 2). Em alguns semicondutores, como por exemplo o CdSe, a diminuição do tamanho médio de partícula e o conseqüente aumento de E_g , torna-se evidente pela simples observação da cor da amostra (figura 2). O CdSe macrocristalino em pó apresenta uma cor castanha escura enquanto no CdSe nanocristalino a cor pode variar do amarelo ao vermelho, dependendo do tamanho médio de partícula.

Para o semiconductor CdS, por exemplo, são previsíveis efeitos de confinamento quântico para CdS policristalino com um diâmetro médio de partícula de 6 nm ou inferior. Estes efeitos quânticos de dimensão têm sido observados para outros semicondutores nanocristalinos

figura 2

a) Evolução do hiato óptico de um semiconductor com a variação do tamanho de partícula; b) amostras de nanocristais de CdSe (dispersos em matriz orgânica) com tamanhos médios de partícula diferentes (2 a 5 nm de diâmetro).



como por exemplo CdSe,[9] PbS[10]; PbSe[11], InP[12], Cd₃P₂[13], etc.

No entanto semicondutores com estruturas cristalinas mais complexas, como por exemplo os de estrutura lamelar (MoS₂, Bi₂S₃, PbI₂, etc), têm sido menos investigados e é evidente na literatura especializada o reduzido número de métodos químicos reprodutíveis que originam nanocristais de qualidade elevada destes semicondutores. [14-16]. Neste tipo de materiais verifica-se que o crescimento de partícula ocorre de uma forma anisotrópica não sendo correcto aplicar a equação 1 na estimativa do hiato óptico do semiconductor nanocristalino. Para os nanocristais de estrutura lamelar foi proposto um modelo para o confinamento quântico dos transportadores de carga que tem em conta a anisotropia da nanoestrutura, equação 2 [14]:

$$\Delta E \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \cdot \mu_{xy}} \left(\frac{2}{L_{xy}^2} \right) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \cdot \mu_z} \left(\frac{1}{L_z^2} \right) \quad (2)$$

Em que: x,y = coordenadas do plano lamelar da partícula; z = coordenada perpendicular ao plano lamelar; μ_i = massas efectivas reduzidas do par electrão-lacuna segundo os planos mencionados; L_i = dimensão da partícula segundo a direcção i; ΔE = energia da 1.ª transição electrónica do excitão; \hbar = constante de Planck.

3. Propriedades ópticas e estrutura

Devido ao efeito de confinamento quântico, e para uma mesma temperatura, o espectro de absorção óptica de uma amostra constituída por nanocristalitos semicondutores evidencia um desvio, para maiores energias, do limite superior de absorção relativamente ao valor típico do semiconductor macrocristalino (figura 3). Este facto experimental tem sido reproduzido para uma série de semicondutores nanocristalinos preparados segundo técnicas de síntese diversas; constitui por isso uma das evidências mais directas do aumento do hiato óptico do semiconductor com a di-

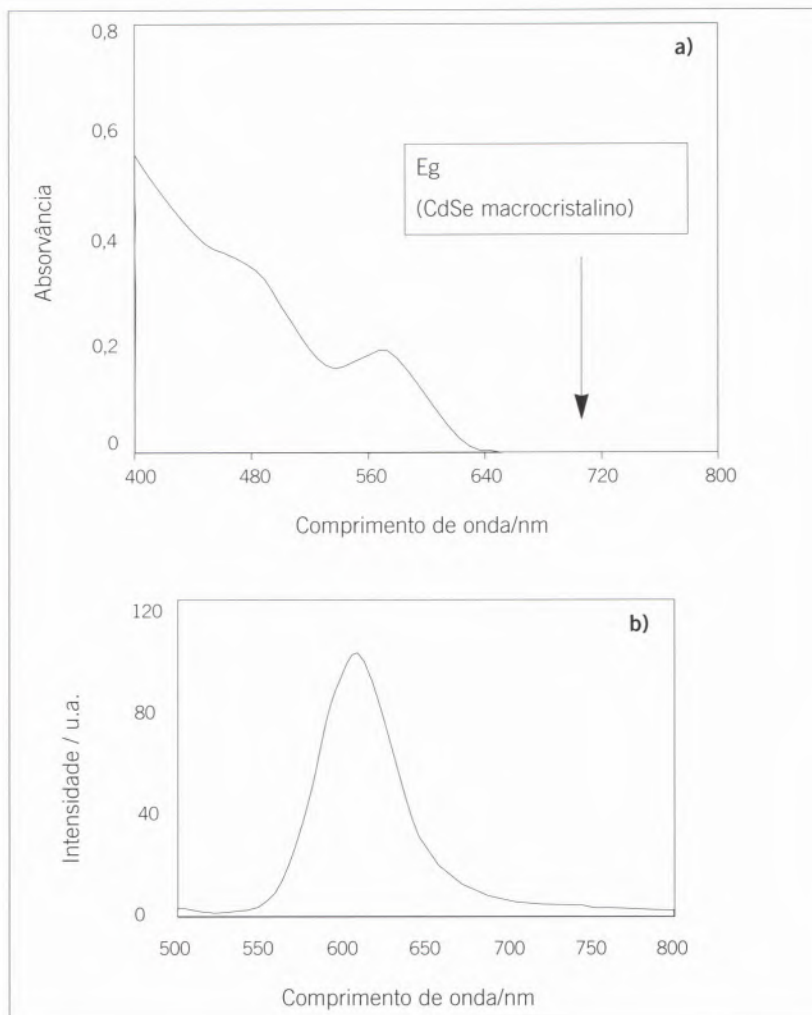


figura 3 Espectros ópticos de nanocristais de CdSe ($d_m = 5$ nm) dispersos em tolueno: a) absorção no visível; b) fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 465$ nm).

minuição do tamanho de partícula (figura 2). Em amostras constituídas por nanocristais com uma dispersão de tamanhos reduzida é possível a observação de um máximo de absorção (pico excitónico) associado à primeira transição electrónica do excitão. O aparecimento de estrutura no espectro óptico de um semiconductor nanocristalino sugere a presença de conjuntos de níveis de energia discretos. No caso limite de agregados (ou *clusters*), as partículas do semiconductor são de facto nanoestruturas de natureza molecular, com diâmetros tipicamente inferiores a 2 nm; embora partículas com dimensões nesta ordem de grandeza não sejam objecto de atenção especial neste artigo, existe actualmente um interesse muito especial na sua investigação pois é neste estado que ocorre a transição da molécula para sólido cristalino.[17] Para além

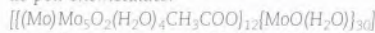
disso, estes agregados, por exemplo os tiolatos de metais ou os polioxometalatos, podem actuar como unidades químicas no fabrico de nanoestruturas de maiores dimensões. [17,18] No caso de moléculas de polioxometalatos de grandes dimensões,[18] a própria molécula corresponde a uma nanopartícula tratando-se assim de materiais nanocristalinos verdadeiramente monodispersos. É o caso do composto $[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{CH}_3\text{COO}]_{12}[\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})]_{30}$ (figura 4), cuja estrutura é composta por 12 unidades pentagonais do tipo $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ ligadas por intermédio de 30 pontes de $\text{O}=\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})$. Os iões de molibdénio estão localizados no centro de octaedros, com excepção do molibdénio central em cada unidade pentagonal que se encontra no centro de uma bipirâmide pentagonal.

A aplicação de técnicas de difracção de raios X ou de electrões em semicondutores nanocristalinos, demonstra que estruturalmente os nanocristais podem ser entendidos como fragmentos da rede cristalina do composto semiconductor em causa. Por exemplo, a figura 5, mostra imagens de microscopia electrónica por transmissão de diversos nanocristais, em que a estrutura cristalina para cada amostra é a mesma que é verificada nos semicondutores macrocristalinos respectivos, nas mesmas condições de temperatura e pressão. Repare-se como as nanopartículas apresentam uma morfologia variável de semiconductor para semiconductor, embora haja uma homogeneidade morfológica para a mesma amostra. Este é um aspecto relevante na preparação de nanocristais de qualidade elevada e em que alguns métodos químicos de síntese têm tido sucesso.

A estrutura cristalina interna e a estrutura electrónica de diversos semicondutores nanocristalinos encontram-se razoavelmente compreendidas. O mesmo não se pode afirmar relativamente à natureza da superfície dos nanocristais. Em um material nanocristalino, e devido à existência de uma área de superfície elevada, é de prever que propriedades dependentes da natureza da superfície sejam significativamente diferentes das encontradas no material macrocristalino. Por exemplo, a adsorção de moléculas orgânicas à superfície da partícula causa uma perturbação nos níveis energéticos superficiais, podendo modificar as propriedades ópticas do sistema. Uma dessas propriedades é a luminescência exibida por semicondutores nanocristalinos após irradiação com fotões



figura 4 Representação poliédrica da estrutura do poli-oxometalato:



Cortesia do Professor A. Muller e Wiley-VCH [18]

de energia superior a E_g . A fotoluminescência de CdS nanocristalino tem sido especialmente estudada.[19] Os defeitos de rede no CdS macrocristalino, nomeadamente vagas de sulfureto, actuam como locais de recombinação não-radiativa dos transportadores de carga; o espectro de luminescência deste sólido apresenta normalmente uma banda de emissão larga que se estende até à região do vermelho. No caso do semiconductor nanocristalino esse tipo de defeitos de rede localizam-se sobretudo à superfície das partículas. Contudo, quando a superfície é passivada com moléculas orgânicas, por exemplo com moléculas do solvente utilizado na síntese, a emissão a menor energia é atenuada. Nesta situação detecta-se luminescência, à temperatura ambiente, a um comprimento de onda próximo do E_g do semiconductor nanocristalino. O CdSe apresenta um comportamento análogo ao do CdS, no entanto exhibe fotoluminescência numa gama de comprimentos de onda mais larga. A Figura

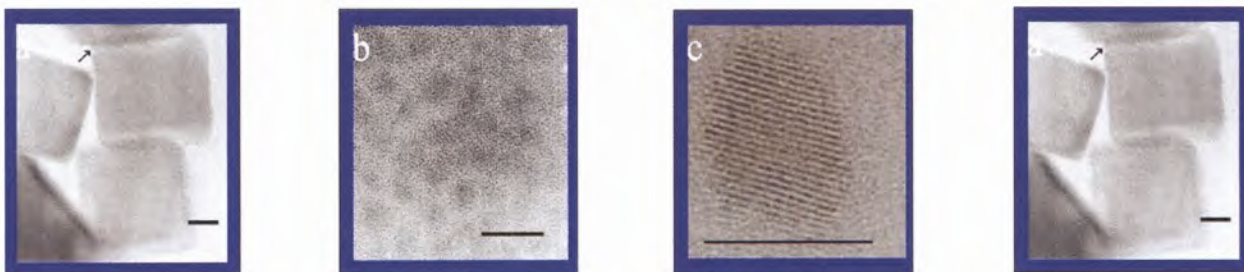
3 apresenta o espectro de emissão de uma amostra de CdSe nanodisperso em tolueno e o respectivo espectro de absorção óptica.

Na figura 3-b, a banda de emissão a 610 nm, ligeiramente desviada para o vermelho em relação ao pico excitónico no espectro de absorção (figura 3-a), tem sido associada à recombinação (quase) excitónica no CdSe nanocristalino.[2,9] O revestimento dos nanocristais com uma segunda fase inorgânica, em substituição de moléculas orgânicas, tem resultado numa maior intensidade da emissão excitónica; por exemplo no caso do CdS e CdSe têm sido utilizados, com sucesso, o $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e o ZnS respectivamente, como fases passivantes. [19, 20] À semelhança do que é observado no espectro de absorção óptica, a diminuição do tamanho médio das partículas do semiconductor desvia o máximo de emissão para maiores energias devido ao efeito de confinamento quântico.

4. Métodos de síntese

Um sistema nanocristalino ideal deveria ser constituído por partículas cristalinas monodispersas, com uma composição química homogênea ao nível molecular e com a superfície uniformemente passivada. A preparação de um sistema com estas características constitui um verdadeiro desafio; de facto, a investigação de novas estratégias de síntese de semicondutores nanocristalinos é actualmente um tópico de intensa investigação na área dos novos materiais. Embora não seja aqui abordado em especial, refira-se a preparação química de silício nanocristalino; o silício é o semiconductor tecnologicamente mais relevante tendo-se

figura 5 Imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão de nanocristais de semicondutores: a) PbS, a seta indica o efeito da sobreposição de nanocristais (barra=10nm); b) CdSe (barra=10nm); c) Cd_3P_2 (barra=5nm); d) Bi_2S_3 (barra=70nm).



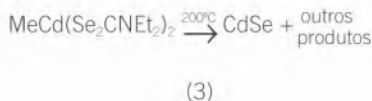
observado recentemente fenômenos de luminescência no silício poroso.[21]

Os semicondutores nanocristalinos têm sido preparados por métodos químicos muito diversos. Dos métodos em fase líquida existentes serão referidos, embora de um modo sucinto, os mais utilizados. Os métodos de precipitação controlada com vista à formação de um colóide estável têm sido dos mais investigados e são conhecidos desde há já muito tempo. Neste campo, é de realçar o trabalho de Weller e Henglein [1,4]; estes autores prepararam nanocristalitos de diversos sistemas, como por exemplo CdS, PbS, Ag₂S, Cd₃P₂ e Zn₃P₂, pela adição a uma solução do catião respectivo, de um composto contendo o não metal. Os nanocristalitos formados são impedidos de aglomerar e coalescer, pela presença de agentes estabilizadores como sejam polifosfatos ou polímeros orgânicos. Não obstante a sua aparente simplicidade os métodos de precipitação controlada exigem rigor no controlo dos vários parâmetros experimentais envolvidos. A ocorrência de pequenas alterações nas condições experimentais conduz invariavelmente ao aparecimento de nanocristais com diferente tamanho médio e, portanto, com propriedades ópticas diferentes. De entre os parâmetros experimentais mais relevantes destacam-se a natureza do solvente, a temperatura de reacção e a concentração dos reagentes.

A formação controlada do semiconductor nanocristalino pode também ser conseguida utilizando materiais que funcionam como nano-compartimentos para a reacção de precipitação. Estes métodos, quando comparados com métodos de precipitação directa, permitem um maior controlo no tamanho das partículas bem como uma maior estabilidade contra processos de aglomeração. A preparação de ZnS em microemulsões [22] ou a formação de agregados de CdS em zeólitos [23] são exemplos deste tipo de métodos. Faz-se notar que o tamanho de partícula é, no primeiro caso, controlado pelas dimensões da gota (razão molar água/surfactante) e, no segundo caso, pelas dimensões dos poros do zeólito.

Dado o seu elevado interesse tecnológico, refira-se ainda a preparação de semicondutores nanocristalinos utilizando precursores moleculares. Estes métodos possibilitam a preparação de semicondutores que não são obtidos facilmente pela adição controlada de um não metal a um catião metálico. Podem constituir também uma alternativa, aos métodos em solução aquosa, quando é crucial evitar a incorporação de iões óxido na rede do semiconductor. Por outro lado, ao utilizar temperaturas relativamente elevadas torna-se um método bastante atractivo para obtenção de nanocristais, por exemplo de semicondutores III-V, que não cristalizam facilmente. A preparação de nanocristalitos de CdSe, por exemplo, envolve precisamente a reacção, a temperatura elevada (250 °C), de Cd(CH₃)₂ e TOPSe utilizando TOPO (óxido de trioctilfosfina) como solvente. [9] Este método apresenta, neste caso concreto, a grande desvantagem de ser necessária a manipulação de um composto pirofórico, como é o caso do Cd(CH₃)₂, a temperaturas elevadas.

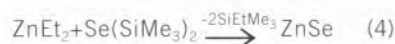
Esta limitação é contudo ultrapassada pela substituição dos referidos reagentes por precursores unimoleculares.[24] Estes compostos, como por exemplo o precursor MeCd(Se₂CNET₂)₂ (Me=CH₃; Et=C₂H₅), permitem a síntese de nanocristais numa etapa única, pela injeção no vaso de reacção do metal e não metal que se encontram ligados quimicamente no precursor (equação 3).



Independentemente do tipo de precursor usado, CdMe₂/TOPSe ou MeCd(Se₂CNET₂)₂, o factor temperatura revela-se crucial no controlo do tamanho das partículas de CdSe, aumentando este com o aumento da temperatura (figura 2).

Os métodos referidos anteriormente podem ser utilizados conjuntamente e de uma forma complementar. Por exemplo, os precursores moleculares ZnEt₂ e Se(SiMe₃)₂ reagem quimicamente no interior de microemulsões invertidas, originando nanocristais de

ZnSe com morfologia definida e superfície passivada pelas moléculas de surfactante (equação 4).



5. Aplicações de nanocristalitos de semicondutores

Referem-se nesta secção algumas aplicações relevantes para materiais nanocristalinos. Ao nível da indústria de electrónica a preparação de nanocristalitos de semicondutores para fins tecnológicos acompanha a tendência de miniaturização de produtos, tal como se tem verificado no fabrico de *chips* para computadores. O grupo de Alivisatos da Universidade de Berkeley [25] descreveu o fabrico de um dispositivo electroluminescente à base de um material híbrido inorgânico/orgânico contendo nanocristalitos de CdSe numa base polimérica. A luminescência na gama do vermelho ao amarelo é consequência do efeito de confinamento quântico observado em nanocristalitos de CdSe com diferentes distribuições de tamanhos; a luminescência na zona do verde é atribuída ao polímero. Pelo facto de a luminescência observada neste sistema ser dependente da voltagem aplicada é de realçar a sua utilização no fabrico de monitores planos policromáticos. Também nanocristais de CdSe passivados com sílica e com distribuições de tamanho distintas estão a ser investigados como sondas biológicas luminescentes.[26] A utilização de nanoestruturas semicondutoras associadas a sistemas biológicos será porventura umas das áreas onde se prevêm avanços significativos num futuro próximo.

Existem compostos que podem ocorrer como nanomateriais e que são actualmente comercializados, como por exemplo os zeólitos utilizados em catálise ou os materiais cerâmicos finamente divididos. Os estudos de catálise utilizando sistemas nanocristalinos semicondutores são no entanto relativamente recentes.[27] Este tipo de materiais apresenta uma elevada área de superfície sendo a sua investigação bastante promissora no domínio da catálise. Por exemplo, a preparação fotoquímica de

ácido fórmico a partir de soluções aquosas saturadas em CO₂ na presença de CdSe nanocristalino (50 Å); esta reacção não ocorre quando se utilizam sistemas constituídos por partículas de CdSe de maiores dimensões.[27] A capacidade foto-oxidante do CdSe nanocristalino resulta do efeito de confinamento quântico, existindo nesse caso níveis energéticos favoráveis a receberem electrões de espécies redutoras à superfície do semicondutor.

O trabalho de Grätzel e colaboradores, tem demonstrado a elevada eficiência de células foto-electroquímicas contendo TiO₂ nanocristalino como eléctrodo de suporte [3]. A área superficial elevada destes eléctrodos permite um contacto mais eficiente entre o sensibilizador e o semicondutor. Os sensibilizadores utilizados têm sido geralmente corantes ou complexos metálicos fotoquimicamente activos dos quais se destacam complexos de ruténio. [3] A utilização de nanocristalitos semicondutores como sensibilizadores encontra-se igualmente descrita. Por exemplo, Weller *et al.* demonstraram que partículas de nanocompósitos do tipo CdS/TiO₂ apresentam algumas vantagens relativamente à utilização de complexos metálicos ou corantes, pois além de serem mais económicos são quimicamente mais resistentes.[4] O desenvolvimento de novos métodos de síntese de compósitos nanocristalinos é actualmente um dos desafios mais interessantes em síntese inorgânica.

Outra área de interesse tecnológico destes materiais é a sua utilização como pigmentos em tintas com propriedades inovadoras. Os nanomateriais podem melhorar as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da matriz polimérica, sem que para tal se verifique um aumento significativo da densidade do compósito, uma vez que as quantidades de carga a utilizar serão reduzidas. Dado que as dimensões de partícula são tipicamente inferiores ao comprimento de onda da luz visível, o material compósito final mantém a transparência do polímero de base, pelo que estes materiais podem ser entendidos como uma nova classe de pigmentos inorgânicos.

6. Conclusões

A investigação de estruturas cristalinas de dimensões nanométricas é actualmente um desafio estimulante. Importa destacar, neste contexto, a importância do desenvolvimento de métodos de síntese de nanomateriais com potencial para aplicações futuras, bem como métodos que permitam, por manipulação, organizar estes materiais em nano-estruturas funcionais. O sucesso da nanoquímica como factor de desenvolvimento social e humano passa necessariamente pela constituição de equipas de investigação interdisciplinares e coerentes, cuja transversalidade de conhecimentos deverá ser entendida como uma mais valia na análise de problemas científicos e tecnológicos claramente identificados. Neste contexto, uma abordagem desta temática ao nível dos curricula universitários talvez merecesse ser considerada.

Agradecimentos

O.C.M. agradece à FCT uma bolsa de doutoramento. Agradece-se o financiamento concedido pela FCT no âmbito do projecto POCTI/35458/CTM/2000 participado pelo FEDER.

Referências

- Henglein, A. *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1861
- Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 183
- Hagfeldt, A.; Gratzel M. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 49
- Weller, H. *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 88.
- Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.*, no prelo.
- Nanotechnology: Molecular Speculations on Global Abundance*, B. C. Crandal (ed.), The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, **1996**; *Scientific American-Special Nanotechnology Issue*, September, **2001**.
- Crommie, M. F.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M. *Science*, **1993**, *262*, 218
- Feynman, R. P. *Eng. Sci.*, **1960**, *23*, 22, (reprinted in *J. Micromech. Systems*, 1992, *1*, 60).
- Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706.

- Gallardo, S.; Gutiérrez, M.; Henglein, A.; Janata, E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 1080.
- Trindade, T.; Monteiro, O. C.; O'Brien, P.; Motevallii, M. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1171.
- Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavani, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 7212.
- Green, M.; O'Brien, P. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 527.
- Variano, B. F.; Hwang, D. M.; Sandroff, C. J.; Wiltzius, P.; Jing T. W.; Ong, N. P. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6455.
- Mdleleni, M. M.; Hyeon, T.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6189.
- Monteiro, O. C.; Nogueira, H. S.; Trindade, T.; Motevallii, M. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 2103.
- Herron, N.; Calabrese, J. C.; Farneth, W. E.; Wang, Y. *Science*, **1993**, *259*, 1426.
- Müller A.; Shah, S. Q. N.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Kögerler, P.; Hauptfleisch, B.; Leiding, S.; Wittler, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1614.
- Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5649.
- Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 9463.
- Brus, L. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 3575.
- Kortan, A. R.; Hull, R.; Opila, R. L.; Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Carrol, P.J.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1327.
- Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 4988.
- Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 523.
- Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **1994**, *370*, 354.
- Bruchez Jr, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science*, **1998**, *281*, 2013.
- Nedeljkovic, J. M.; Nenadovic, M. T.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 12.

Químio-informática.

Conteúdos que urge ensinar.

JOÃO AIRES DE SOUSA*

Resumo

Na gestão de informação, computação, comunicação e edição, a Química usa hoje intensivamente e com uma especificidade muito própria, as principais funcionalidades dos computadores. O aproveitamento da cada vez mais abundante informação química requer o desenvolvimento constante de metodologias novas, que não pode ser feito sem uma forte formação em Química e sólidos

conhecimentos de Informática. A existência de uma gama extensa de software para Química exige dos potenciais utilizadores conhecimentos específicos sobretudo ao nível dos métodos envolvidos. Por tudo isto, sugere-se a incorporação de conteúdos de Químio-informática no sistema de ensino universitário e são propostos temas a tratar nesse contexto.

Introdução

A rápida disseminação de suportes electrónicos para arquivo de informação, o desenvolvimento da instrumentação laboratorial, nomeadamente no sentido da automatização e da miniaturização e o aparecimento de novas técnicas como a química combinatorial e HTS (*high-throughput screening*) provocaram nos últimos anos uma verdadeira explosão na produção de informação química. Uma empresa farmacêutica média que realize HTS pode produzir resultados de dezenas de milhar de experiências por dia¹. O Chemical Abstracts adiciona actualmente cerca de 900 000 novos compostos por ano à sua base de dados². Isto requer tecnologias eficientes para arquivo e acesso a dados; o problema mais sério que se põe é o de como, para uma dada aplicação, desprezar o "ruído" e usar a informação útil. Mais ainda, a utilização desta informação permite estabelecer correlações, aprender, extrair conhecimento, objectivos que só são alcançáveis usando metodologias computacionais e de inteligência artificial.

Por outro lado, a Internet trouxe possibilidades inovadoras de comunicação, de colaboração à distância e de acesso a vastíssimas fontes de informação, o que tem contribuído para a implementação de estratégias de representação e manuseamento de informação específicas da Química.

Simultaneamente tem-se observado um extraordinário incremento do poder computacional e uma notável sofisticação das técnicas de computação em Química. A modelação molecular tornou-se clássica, ganhou honras de prémio Nobel³ e a Química Teórica estabeleceu-se como um reconhecido ramo da Química.

Os frutos obtidos em todas estas frentes estão acessíveis ao químico experimental comum através de software de fácil utilização para os sistemas operativos que lhe são familiares e através de interfaces WWW. São ferramentas que invadiram gradualmente os laboratórios (e os universos mentais) e que se estão a impor mesmo aos químicos avessos à modernidade electrónica. Mas são utili-

zadas na maioria dos casos como caixas negras que ora fazem milagres, ora produzem resultados sem sentido!

Discute-se que nome dar a esta área nova, na fronteira entre a Química e a Informática, que aplica e desenvolve sistemas de informação, algoritmos, técnicas computacionais e métodos estatísticos para problemas de Química. "Cheminformatics", que aqui traduzo por Químio-informática, é a designação que vai sendo mais consensualmente aceite. "Química Computacional" é uma expressão ainda usada como sinónimo, embora seja normalmente conotada com a utilização de software (como o Gaussian⁴, MOPAC, DOCK⁵, Autodock⁶, ...) para modelação molecular.

Em todo o mundo industrializado, a indústria química e farmacêutica que faz investigação e desenvolvimento, utiliza fortemente recursos de Químio-informática, mas tem dificuldade em encontrar especialistas na área. Os informáticos raramente têm apetência para a Química e os químicos sabem normalmente muito pouco de Informática. Para suprir

*Investigador na área de Químio-informática, na FCT/UNL e na Universidade de Erlangen-Nürnberg (Alemanha). Morada: Departamento de Química, CQFB, campus FCT-UNL, Quinta da Torre, 2829 Monte de Caparica, Portugal. Email: jas@fct.unl.pt

estas necessidades, estão a implementar-se rapidamente cursos de mestrado em Químio-informática, sendo os pioneiros os da Universidade de Sheffield (Reino Unido)⁷, UMIST (Universidade de Manchester, Reino Unido)⁸ e IUPUI (Universidade de Indiana-Purdue, E.U.A.)⁹. A nível de pré-graduação, incorporaram-se já disciplinas de Químio-informática em numerosas Universidades¹⁰.

E enquanto tudo isto acontece, que adaptações sofrem os conteúdos das licenciaturas de Química nas Universidades Portuguesas? Que formação é proporcionada aos alunos portugueses nestas tecnologias?

Não são tecnologias futuristas, nem distantes, nem inacessíveis, nem caras... São exigidas por qualquer químico que queira hoje produzir um relatório, manusear um espectro, fazer pesquisa bibliográfica, analisar resultados obtidos, fazer previsões para os problemas que tem em mão...

O presente artigo pretende ser, por um lado, uma reflexão sobre as intervenções possíveis e necessárias no campo da Químio-informática nas instituições de ensino superior em Portugal e, por outro, um contributo para o planeamento dos cursos deste tipo que inevitavelmente vão ser criados.

A situação Portuguesa

A Químio-informática e a Bio-informática têm sido consistentemente nos últimos anos áreas científicas com excesso de procura de mão-de-obra face à oferta existente. A necessidade deste tipo de especialistas tem origem nas indústrias química e farmacêutica que fazem investigação de novos produtos e que

utilizam nesse processo métodos computacionais e técnicas intensivas baseadas em informação. É essa a razão por que o fenómeno não aconteceu ainda em Portugal, onde aquelas indústrias não têm tradicionalmente dimensão para desenvolver produtos novos. No entanto, a tendência da indústria multinacional para recorrer ao *outsourcing* também na investigação, e a abundante mão-de-obra científica formada em Portugal na última década, permitem perguntar se não haverá oportunidade para empresas de investigação portuguesas...

ção vai rapidamente permeando os métodos de decisão, as técnicas laboratoriais, os métodos de avaliação de resultados. Se numa primeira fase o fenómeno se centrou na indústria de inovação aplicada, ele vai estender-se ao ensino, à investigação fundamental, à optimização de processos e aos sistemas de controlo de qualidade, áreas que empregam a maioria dos químicos em Portugal.

Onde ir buscar profissionais com competências nesta área? O problema pôs-se há décadas, em pequena escala, nos grupos académicos pioneiros da Químio-informática. Nessa primeira geração recorreu-se normalmente a químicos

que adquiriram conhecimentos de informática de forma mais ou menos estruturada. O problema estendeu-se à indústria, em grande escala, quando esta adoptou metodologias computacionais, e tem sido resolvido por químicos com formação complementar em matemática ou informática.

No contexto actual exige-se uma resposta mais sistematizada por parte das instituições de ensino e, nos EUA e Reino Unido, estão a criar-se cursos de mestrado em Químio-informática e cadeiras nesta área a incluir nos cursos de graduação.

Em Portugal, a criação de disciplinas de Químio-informática nas licenciaturas de Química parece, por tudo o que acima se disse, urgente. Já a criação de mestrados será provavelmente desajustada no panorama presente. Para além do mais, o recrutamento para este campo, de licenciados em Química, será sempre uma estratégia com poucos frutos. Sempre serão raros os químicos que, depois de uma licenciatura em Química de 4 ou 5 anos, decidirem entrar numa

The screenshot displays the 'Enhanced NCI Database Browser' application. The main window shows a search query for 'Negata' with a 'Query Data Value 9' result. Below the search results, there is a table of 'Sample Structures' with the following data:

NCI Number	Formula	CAS	#Names	Sample Name
297343	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	(None)	1	(2-ethyl-5-methyl-1H-imidazol-3-yl)(3-pyrindyl)methanone
297344	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	(None)	1	(2-ethyl-5-methyl-1H-imidazol-3-yl)(4-pyrindyl)methanone

The interface also includes a '3D Structure Editor' and various search and visualization options.

Tradicionalmente tem-se exigido aos químicos 'conhecimentos de informática na óptica do utilizador' e, mesmo esses, não lhes são normalmente fornecidos pelas universidades que frequentam. Conhecimentos e capacidades muito mais vastos nesta área vão ser necessários no futuro próximo à medida que os métodos computacionais em Química se desenvolvem e estabelecem, que o volume de informação química disponível começa a ser reconhecido e que a instrumentação gera e arquiva mais e mais dados. A computa-

área com tão forte componente de Informática. O mesmo problema acontece em Biologia, para encontrar cientistas na área da Bio-informática.

Por outro lado, seria muito mais fácil propor a finalistas do ensino secundário uma licenciatura em Bio- e Químio-informática cujos conteúdos principais seriam a Química, a Biologia e a Informática. A licenciatura daria formação básica em Biologia e em Química, com ênfase na instrumentação e nas aplicações informáticas; e daria formação sistemática em Informática. Produziria licenciados com formação e motivação próprias para trabalhar em Bio-informática e em Químio-informática; mas forneceria também profissionais para empregos mais frequentemente oferecidos nas áreas comerciais e de controlo de qualidade de empresas químicas e farmacêuticas, e mesmo para empregos na área da informática. Outra alternativa é a criação de um ramo de Bio- e Químio-informática em licenciaturas de Química ou Biologia. Mas será algum destes caminhos possível, em tempo de diminuição de número de alunos, num sistema universitário cansado de licenciaturas com nomes novos e problemas velhos?...

Mais fácil será talvez introduzir cadeiras de Químio-informática nas licenciaturas de Química e criar cursos de formação profissional nesta área. Embora com nomes diversos, em várias universidades portuguesas têm sido incluídas matérias de informática e computação em algumas disciplinas de Química, ainda que de forma pouco abrangente (existindo ainda licenciaturas em Departamentos nacionais de prestígio sem uma disciplina de Química Computacional). As aproximações já feitas são resumidamente as seguintes:

- a) Disciplinas de Química Teórica que tratam da teoria subjacente aos métodos de modelação molecular (química quântica, soluções aproximadas da equação de Schrödinger, modelo de Hückel, método de Hartree-Fock,...). Incluem conteúdos de termodinâmica estatística, teoria de grupos e por vezes também de tratamento de erros.
- b) Disciplinas de Química Computacional ou de Modelação Molecular que têm por vezes conteúdos sobrepostos aos de cadeiras de Química Teórica. Incidem especialmente sobre 1) aplicações de cálculos quânticos e de campos de forças empíricos ao estudo de mecanismos reaccionais e de interacções ligando-receptor; 2) dinâmica molecular; 3) generalidades sobre sistemas operativos e programação.
- c) Disciplinas de Quimiometria que tratam de aplicações de estatística e redes neuronais à análise de dados químicos. Aplicações de referência são a classificação de amostras a partir de análises com múltiplas variáveis e o estabelecimento de relações entre estrutura molecular e função.
- d) Disciplinas de Documentação Científica que abordam, para além das fontes tradicionais de informação em papel, as fontes de informação química na Internet e em suportes digitais.
- e) Disciplinas de Química várias em cujos programas os docentes incluíram a utilização de software aplicada às respectivas matérias.

Propostas de Conteúdos

Sem entrar em pormenores quanto às reestruturações necessárias nas disciplinas existentes, proponho de seguida pistas de conteúdos que deveriam ser ensinados sistematicamente em disciplinas de Químio-informática.

Edição e visualização de informação química. Através de editores moleculares (por exemplo ChemDraw¹¹, ISIS Draw¹² ou applets Marvin¹³ em Java) criam-se e editam-se ficheiros electrónicos contendo estruturas químicas. Estruturas 2D ou 3D de moléculas simples ou de macromoléculas, assim como cromatogramas ou espectros, são visualizados através de programas próprios, de que existem muitos exemplos, gratuitos ou comerciais.

Para apresentação de informação na WWW usam-se principalmente docu-

mentos HTML, que podem ser editados com editores próprios, e que podem incorporar, de forma interactiva, estruturas químicas 2D ou 3D e espectros, por exemplo utilizando o *plug-in* Chime¹² para *browsers* de WWW. Tem sido desenvolvida uma linguagem própria para codificação de informação química (CML – *Chemical Mark-up Language*) tendo em vista sobretudo a Internet^{14,15}. Estruturas e propriedades moleculares podem ser visualizadas em ambiente de realidade virtual usando o formato VRML¹⁶. Informação química pode ser transmitida por email e reconhecida automaticamente pelo cliente de email de modo a utilizar editores ou visualizadores adequados. Tal é possível pela utilização de MIME químico¹⁷.

Arquivo de informação química. A essência de uma estrutura molecular está na identidade dos seus átomos, nas ligações que estabelecem entre si e na orientação espacial destas. Têm sido propostas várias maneiras de codificar esta informação e existem consequentemente vários formatos e tipos de ficheiros em que são arquivadas estruturas moleculares. Entre os mais comuns estão os ficheiros .mol¹⁸ e .pdb¹⁹. Também a informação espectroscópica é representada em formatos próprios que usam frequentemente estratégias para reduzir o tamanho dos ficheiros necessários. Há uma tendência para que o formato JCAMP²⁰ se torne um padrão.

Volumes grandes de informação arquivam-se de preferência em bases de dados. Existem vários sistemas para a construção de bases de dados com informação química (como o ChemFinder¹¹, ISIS Base¹², CACTVS²², ACD Spec-Manager²³) que permitem arquivar estruturas químicas, reacções, propriedades numéricas ou alfanuméricas, fórmulas, espectros. Vários tipos de pesquisas podem ser efectuadas, sendo específicas da Química as pesquisas de sub-estruturas, de sub-espectros, de reacções ou de semelhança estrutural. Através de bases de dados relacionais pode incorporar-se informação existente em várias bases de dados.

Computação química. Através de métodos estatísticos e de redes neuronais é

possível estabelecer correlações entre estrutura química e propriedade molecular (QSPR) ou entre estrutura química e actividade biológica (QSAR). Para tal, é frequente representar estruturas químicas por números, mais concretamente por um número fixo de parâmetros. Tem-se desenvolvido uma grande variedade de descritores moleculares baseados principalmente em grafos moleculares, em propriedades físico-químicas, ou em características geométricas.

A utilização de descritores moleculares, de impressões digitais moleculares e de outros tipos de códigos permite analisar o grau de diversidade estrutural existente num conjunto de compostos, o que é frequentemente útil no design de bibliotecas combinatoriais. Por outro lado permite estabelecer medidas de semelhança estrutural entre duas ou mais moléculas.

A aplicação mais clássica da computação química consiste no recurso à mecânica molecular ou à mecânica quântica para o cálculo de propriedades termodinâmicas de compostos e reacções. Vários tipos de programas estão disponíveis, com aproximações de vários níveis e têm tido muitas aplicações no design de fármacos e de reacções.

Algoritmos muito utilizados são os algoritmos evolucionários, principalmente os algoritmos genéticos. Simulam a evolução de uma população em que os indivíduos com características mais desejáveis sobrevivem e reproduzem-se, fazendo sobressair, ao fim de várias gerações, as características que tornam os indivíduos mais aptos. São utilizados para problemas de optimização e têm tido aplicação desde a análise conformacional até à selecção de descritores moleculares mais adequados ao estabelecimento de QSAR.

Bases de dados com informação bioquímica. Estes tipos de bases de dados têm a especificidade de conterem principalmente estruturas 3D de macromoléculas biológicas, sequências (de aminoácidos ou ácidos nucleicos) e vias metabólicas. É de especial relevo neste contexto o projecto do genoma humano. A análise para extrair conhecimentos re-

levantes destas bases de dados envolve algoritmos e software para alinhamento de sequências, pesquisa de semelhanças, estimativa de árvores filogenéticas, previsão estrutural e inferência funcional.

Fontes de informação química. O aparecimento e omnipresença da Internet veio revolucionar as fontes de informação a que os químicos têm acesso.^{24,25,26} Para além de inúmeras fontes novas, também as antigas (revistas, enciclopédias, catálogos, índices) migraram ou tendem a migrar (pelo menos em regime complementar) para a Internet. Estão disponíveis bases de dados espectroscópicas e estruturais, toxicológicas e de segurança, de reacções químicas, de propriedades moleculares e catálogos comerciais. Existem ferramentas comerciais de pesquisa bibliográfica (como o Chemical Abstracts ou o Beilstein) mas também *sites* gratuitos como o da Ingenta²⁷ (herdeiro do BIDS e do Uncover) ou o Medline²⁸, e serviços de alerta. Outra fonte formidável de informação disponível gratuitamente na Internet e frequentemente esquecida nas Universidades são as bases de dados de patentes²⁹. E as revistas científicas tradicionais estão presentes na Internet a par com outras revistas exclusivamente electrónicas.

Comunicação em Química. As comunidades virtuais de químicos na Internet têm tomado formas variadas. Nas *mailing lists* (ou *listserv*) a comunicação funciona por email sendo cada mensagem distribuída por todos os membros da lista³⁰. Um exemplo é a ORGLIST³¹ – *mailing list* internacional de Química Orgânica, que tem sede em Portugal. Nos *bulletin boards* os membros da comunidade podem entrar num *web site* para visualizar as mensagens publicadas e criar as suas próprias mensagens. Os *newsgroups* são os mais antigos, têm um protocolo próprio e as mensagens são públicas. Na ChemWeb³², os membros têm acesso a *fora* de discussão, a uma biblioteca, bases de dados, reportagens sobre congressos, informação sobre emprego, ou centro comercial. Idealmente a interacção com outros químicos numa comunidade virtual permi-

te a consulta rápida à "base de dados" estabelecida pela ligação em rede dos conhecimentos dos químicos envolvidos. Para além disso, os arquivos das mensagens trocadas nestas comunidades, quando existem e são pesquisáveis, constituem fontes de informação valiosas.

Mas os canais mais consistentes para a disseminação de informação química de qualidade continuam a ser as publicações com sistema de *refereeing*. Estas têm posto na Internet muitas das suas funcionalidades³³, incluindo a possibilidade de publicar material de forma interactiva, impossível no suporte de papel. A submissão de artigos tende a ser feita preferencialmente por email ou por transferência de ficheiros num *web site* e os artigos podem muitas vezes ser consultados na WWW pelos assinantes, havendo várias soluções consoante os editores. Normalmente o material suplementar dos artigos está disponível gratuitamente na WWW. É também frequente as revistas proporcionarem pesquisas nos *abstracts* ou nos títulos dos seus artigos em arquivo, sendo estas pesquisas alargadas, em alguns casos, a todas as revistas de um mesmo editor (como no caso da ACS³⁴).

Conclusão

A Químio-informática é uma área emergente que utiliza métodos computacionais para problemas de Química. Tem sido intensamente utilizada pela indústria química e farmacêutica na descoberta de novos produtos e tem trazido interpretações novas a questões científicas fundamentais. A presença destes conteúdos no ensino universitário da Química em Portugal é escassa e a sua incorporação ao nível da graduação e pós-graduação deve ter em consideração a) o panorama nacional e europeu de emprego para químicos e cientistas; b) que muitos destes métodos passaram já para o núcleo dos métodos básicos da Química. Neste artigo são lançadas pistas de reflexão sobre o assunto.

Bibliografia

- 1 D. J. Ausman, *Modern Drug Discovery*, **2001**, 4(5), 33-39.
- 2 <http://www.cas.org>
- 3 <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1998/index.html>
- 4 <http://www.gaussian.com>
- 5 <http://www.cmpfarm.ucsf.edu/kuntz/dock.html>
- 6 <http://www.scripps.edu/pub/olsonweb/doc/autodock/>
- 7 <http://www.shef.ac.uk/~is/courses/pgrad/mscci/mscci.html>
- 8 <http://www.ch.umist.ac.uk/MScCheminf.htm>
- 9 <http://www.chem.iupui.edu/>
- 10 Por exemplo
- a) <http://www.ch.ic.ac.uk/>.
- b) <http://www.sfx.ca/people/chemist/chem375.html>.
- c) <http://www.vscht.cz/syllab/Subjects/ChemicalInformatics.html>
- 11 <http://www.cambridgesoft.com/>
- 12 <http://www.mdli.com>
- 13 <http://www.chemaxon.com/>
- 14 <http://www.xml-cml.org/>
- 15 P. Murray-Rust, H. S. Rzepa, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1999**, 39, 928.
- 16 <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/vrmlcreator/index.html>
- 17 H. S. Rzepa, P. Murray-Rust, and B. J. Whitaker, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1998**, 38 (6), 976-982.
- 18 <http://www.mdli.co.uk/cgi/dynamic/downloadsect.html?uid=&key=&id=1#file>
- 19 http://www.rcsb.org/pdb/info.html#File_Formats_and_Standard
- 20 <http://www.isasdortmund.de/projects/jcamp/jcamp.htm>
- 21 <http://www.chemfinder.com>
- 22 <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/software/cactvs/index.html>
- 23 <http://www.acdlabs.com>
- 24 J. Aires de Sousa, *Química*, **1996**, 61, 16-20.
- 25 G. Wiggins, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1998**, 38(6), 956-965.
- 26 <http://www.indiana.edu/~cheminfo/>
- 27 <http://www.ingenta.com>
- 28 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi>
- 29 <http://ep.espacenet.com/>
- 30 a) J. Aires-de-Sousa, *Internet Journal of Chemistry*, **1999**, 2.
- b) P. van der Valk, *Chemical Web Marketing and Technology*, **1997**, 1(3) (<http://www.chemconnect.com/cwmt/cwmt03.html#mailing>).
- c) W. Warr, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1998**, 38, 966-975.
- d) P. van der Valk, *Chemical Web Marketing and Technology*, **1998**, 2(8) (<http://www.chemconnect.com/cwmt/cwmt208.html#vc>).
- e) A. Pisanty, J. Labanowski, *Trends Anal. Chem.* **1996**, 15, 53. (<http://www.elsevier.nl:80/homepage/saa/trac/emltrac.htm>)
- f) S. Miller, *Trends Anal. Chem.* **1996**, 15, 164. (<http://www.elsevier.nl:80/homepage/saa/trac/lms.htm>)
- 31 <http://www.dq.fct.unl.pt/orglist>
- 32 <http://www.chemweb.com>
- 33 <http://www.chemconnect.com/library/journals/index.html>
- 34 <http://pubs.acs.org>



Endereço
R. de Santos Pedroso, 15 - 1500-207 Lisboa
Tel: (351) 21 716 5160
Fax: (351) 21 716 5169

NÚMERO/number **96/CEP.410**

A Associação Portuguesa de Certificação (APCER)
The Portuguese Association for Certification (APCER)
certifica que o sistema da qualidade da
certifies that the quality system of

SOQUÍMICA – SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 - 207 LISBOA
PORTUGAL

Implementado na comercialização, manutenção e calibração de
equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipments, meets the requirements of

NP EN ISO 9002:1995

Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na
produção, instalação e assistência após-venda.
Quality Systems. Model for quality assurance in production, installation and servicing

O presente certificado é emitido no âmbito do Sistema Português da Qualidade.
This certificate is issued within the Portuguese System for Quality

Data de emissão/Date of issue 1999-06-18 Válido até/Valid until 2002-06-17

Luís Fonseca
Director Geral/General Director



SOQUÍMICA
Sociedade de Representações de Química, Lda

R. Coronel Santos Pedroso 15 - 1500-207 Lisboa **Tel 21 716 5160 - Fax 21 716 5169**

R. 5 de Outubro 269 - 4100-175 Porto **Tel 22 609 3069 - Fax 22 600 0834**

E-mail: soquimica@mail.telepac.pt

www.soquimica.pt

Energética de Complexos Metálicos

Algumas perspectivas

MARIA DAS DORES M. C. RIBEIRO DA SILVA*

Objectivos da Termoquímica Molecular

A Termoquímica Molecular tem como objectivo fundamental o estudo da estabilidade das moléculas. Falar de estabilidade de uma molécula, existente em determinadas condições físicas e numa vizinhança química particular, pode corresponder a alguma ambiguidade, uma vez que se impõe explicitar relativamente a quê tal conceito se define.

A energia de Gibbs padrão de reacção pode ser encarada como uma medida da estabilidade termodinâmica relativa de moléculas que participam em reacções químicas semelhantes, a pressão e temperatura fixas. Tal é consequência de a constante de equilíbrio para uma dada reacção, K , a uma determinada temperatura e à pressão padrão, se relacionar com a energia de Gibbs padrão de reacção, $\Delta_r G_m^0$, por (1).

$$\Delta_r G_m^0 = -R T \ln K \quad (1)$$

Por sua vez, a energia de Gibbs padrão da reacção pode ser calculada, a uma dada temperatura de referência, pela bem conhecida equação (2), a partir do conhecimento dos valores da entalpia padrão da reacção, $\Delta_r H_m^0$, e da entropia padrão de reacção, $\Delta_r S_m^0$, à mesma temperatura, T .

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \Delta_r S_m^0 \quad (2)$$

À temperatura ambiente, em particular para reacções em fase gasosa, o termo $T \Delta_r S_m^0$ é frequentemente pequeno quando comparado com $\Delta_r H_m^0$, implicando que o termo *entalpia de reacção* seja o termo dominante na equação (2). O valor de $\Delta_r H_m^0$ é calculado a partir das entalpias de formação padrão dos reagentes e produtos envolvidos na reacção, pelo que estes parâmetros podem corresponder a potenciais indicadores de estabilidade termodinâmica.

O conhecimento de parâmetros energéticos das moléculas, sendo útil em diversas áreas de ciência e tecnologia, tem primordial importância na contribuição para o estudo de relações de interdependência entre energética, estrutura e reactividade. A interpretação de parâmetros termoquímicos, nomeadamente de valores de entalpias de formação, pode conduzir a uma melhor compreensão da natureza das ligações químicas, bem como ao conhecimento e/ou confirmação da energética de tais ligações e, consequentemente, servir de suporte às correlações entre características estruturais e reaccionais dos compostos de que essas ligações fazem parte. É, assim, de salientar que os estudos termoquímicos não estão sempre directamente ligados com a estabilidade termodinâmica de moléculas como um todo, sendo frequente relacionarem-se com a estabilidade termodinâmica das ligações químicas características das moléculas objecto de interesse. De facto, o conhecimento da energia molecular pode ser obtido directamente por

via experimental ou por análise de resultados relativos a unidades estruturais simples, com a consequente extrapolação para compostos mais complexos, de que aquelas unidades são parte integrante. Há uma vasta evidência experimental para suporte de princípios de aditividade em compostos envolvendo elementos do segundo período ($n = 2$) e, em parte, do terceiro ($n = 3$; $l = 0, 1$). Tal não acontece com elementos das séries de transição, para os quais os esquemas de transferibilidade de energias de grupos de átomos não são facilmente aplicáveis, fundamentalmente por falta de dados chave de entalpias de formação dos respectivos compostos.

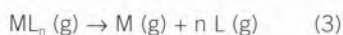
O estudo termoquímico de complexos de metais de transição tem constituído um desafio pelo qual o grupo de Termoquímica da Faculdade de Ciências do Porto se tem vindo a interessar, não só pela contribuição para o conhecimento desses parâmetros em si, mas também por a partir deles se poderem estabelecer esquemas de previsão de razoável fiabilidade. Em particular, tem sido dada especial atenção ao estudo de complexos de metais de transição com diferentes ligandos, envolvendo ligações metal-oxigénio, metal-azoto e metal-enxofre. É, assim, de referir estudos de complexos metálicos com ligandos bidentados (HL) da família das β -dicetonas^[1,2] (ligações metal-oxigénio), da família das dimetilglióximas^[3] (ligações metal-azoto), da família dos ditiocarbamatos^[4-7] (ligações metal-enxofre), das famílias dos aminoácidos^[8,9] e das hidroxiquinoli-

* Centro de Investigação em Química, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, P-4169-007 Porto, Portugal

nas¹⁰¹ (ligações metal-oxigénio e metal-azoto), das famílias das β -tio-dicetonas¹¹¹ e das acilcalcogenoureas^{12,13} (ligações metal-oxigénio e metal-enxofre) e estudos de complexos metálicos com ligandos tetradentados (H_2L) da família das bases de Schiff¹⁴¹ (ligações metal-oxigénio e metal-azoto).

Um aspecto importante da termoquímica de complexos de coordenação relaciona-se com a energética de ligação metal-ligando que pode ser considerada no contexto de esquemas de energias de ligação ou no de energias de dissociação. Estas últimas, não traduzindo uma medida directa das energias de ligação devido à reorganização dos radicais ligandos, são de primordial importância em termos de reactividade, podendo adequar-se à discussão da energética relativa dessas ligações. A interpretação de parâmetros termoquímicos, nomeadamente de valores de entalpias de formação, beneficia, assim, de uma boa compreensão da natureza das ligações químicas, sendo o inverso igualmente verdade.

A entalpia média de dissociação homolítica metal-ligando em complexos de metais de transição ML_n é definida como $\langle DH \rangle(M-L) = \Delta H / n$, em que ΔH é a entalpia do processo hipotético descrito pela equação química (3).

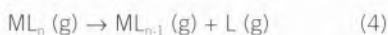


O valor de ΔH é calculável a partir dos valores das entalpias de formação de todas as espécies envolvidas no processo, o que implica a necessidade da frequente determinação experimental dos valores desconhecidos das entalpias de formação dos complexos e ligandos, nas fases condensada e gasosa.

Metodologia de trabalho

A energia de dissociação de uma ligação química M-L na molécula ML_n , D_0^0 , define-se como $\Delta_r H_m^0$, a $T = 0 K$, para a reacção descrita por (4), estando todas as espécies envolvidas na reacção

nos respectivos estados vibracionais fundamentais.



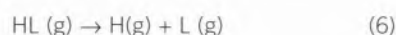
Por outro lado, define-se entalpia de dissociação $DH_{298.15 K}^0$ dessa mesma ligação química como a variação de entalpia, $\Delta_r H_m^0$, a $T = 298.15 K$, para a referida reacção. A diferença entre D_0^0 e $DH_{298.15 K}^0$ é usualmente pequena e a diferença máxima é de 10 kJ mol^{-1} para a dissociação de uma molécula poliatómica, se nenhum dos graus de liberdade vibracional perdido na dissociação fosse excitado, a $T = 298.15 K$. Ao longo deste texto, para uma maior facilidade de escrita, a entalpia de dissociação da ligação $DH_{298.15 K}^0$ passará a ser representada na forma simplificada DH .

Se todas as ligações metal-ligando forem rompidas e consideradas como equivalentes, de acordo com a equação química traduzida em (3), o valor da entalpia de reacção é calculável pela equação (5), sendo $\Delta_r H_m^0 / n = \langle DH \rangle(M-L)$, a entalpia média de dissociação da ligação (M-L).

$$\Delta_r H_m^0 = \Delta_r H_m^0(M, g) + n \Delta_r H_m^0(L, g) - \Delta_r H_m^0(ML_n, g) \quad (5)$$

A entalpia de dissociação, incluindo a energia de reorganização do radical (energia associada com a diferença de estrutura do ligando coordenado e livre), não traduz directamente o valor da força da ligação química. Para um ligando do tipo HL, que forma um complexo metálico ML_n , o efeito da energia de reorganização pode, numa primeira aproximação, ser atenuado considerando a entalpia de dissociação da ligação metal-ligando relativamente à entalpia de dissociação da ligação ao hidrogénio no ligando, isto é, $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$. Assim, pode concluir-se que a diferença $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$ é adequada para analisar valores de energias de dissociação relativos, revestindo-se tal análise de particular relevância nos casos em que o valor de $DH(H-L)$ é desconhecido.

Considerando que $DH(H-L)$ corresponde ao valor $\Delta_r H_m^0$ para a reacção traduzida pela equação química (6), a combinação deste parâmetro com o referente a $\langle DH \rangle(M-L)$, obtido a partir de (3) e (5), permite estabelecer a equação (7), a partir da qual se calculam os valores de $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$, usando resultados de medições experimentais.



$$\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L) = \quad (7)$$

$$= \frac{1}{n} \{ \Delta_r H_m^0(M, g) - \Delta_r H_m^0(ML_n, g) \} + \Delta_r H_m^0(HL, g) - \Delta_r H_m^0(H, g)$$

O cálculo do valor de $\langle DH \rangle(M-L)$ implica que se conheça o valor de $DH(H-L)$.

Técnicas experimentais

A necessidade de eliminar os efeitos energéticos das interações intermoleculares, existentes em fases condensadas, impõe que o estudo energético de uma dada molécula se faça no estado gasoso, no qual se pode admitir a inexistência de tal tipo de interações. Uma revisão dos principais métodos experimentais usados no estudo da estabilidade de espécies químicas foi publicada recentemente por Martinho Simões,¹⁵¹ que apresenta de forma concisa uma panorâmica geral sobre o assunto. A determinação experimental directa de parâmetros termodinâmicos para moléculas em fase gasosa nem sempre é viável, pelo que a medição de propriedades energéticas dessas moléculas, em fase condensada, e das correspondentes propriedades relativas a processos de transição de fase pode ser de grande interesse. De facto, o conhecimento de valores de entalpias de formação das moléculas, em fase condensada, e de valores de entalpias de sublimação/va-

porização dessas moléculas permite, por conjugação dos mesmos, calcular os valores das correspondentes entalpias de formação em fase gasosa, constituindo uma alternativa à obtenção, por um método directo, de tais parâmetros.

A principal técnica experimental mais usada no estudo dos complexos metálicos no estado cristalino é a calorimetria isoperibol de solução - reacção (RSC - *reaction/solution calorimetry*), que foi reconhecida como um bom método para investigar a estabilidade termodinâmica destes compostos, tendo vindo a ser usada para a análise sistemática das entalpias de dissociação de ligações metal-ligando em compostos de metais de transição. O recurso à técnica de calorimetria de combustão (CC - *combustion calorimetry*), quer em bomba estática (SBC - *static bomb calorimetry*) quer em rotativa (RBC - *rotating bomb calorimetry*), é necessário para obter informação acerca de parâmetros energéticos relativos a ligandos em fase condensada. Os parâmetros energéticos em fase gasosa, para complexos e ligandos, são

obtidos conjugando os valores da fase condensada com os de entalpias de evaporação, obtidos calorimetricamente (CM - *Calvet Microcalorimetry*) ou por efusão de Knudsen (KE - *Knudsen-effusion*). O diagrama da figura 1 apresenta de forma esquemática a sequência de determinações experimentais para se calcular o valor de $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$.

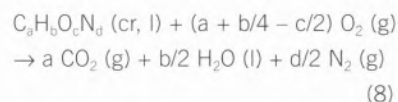
Calorimetria de solução-reacção

A calorimetria de solução-reacção permite determinar a entalpia de formação de substâncias, de forma indirecta, a partir da medição de calores de solução ou de reacção num solvente apropriado. Os valores entálpicos são obtidos convertendo, a partir dos equivalentes energéticos do sistema, variações de temperatura medidas em sucessivas reacções num dado solvente, de acordo com o esquema apresentado na figura 2.

Calorimetria de combustão

A calorimetria de combustão é a técnica mais usada para a determinação da entalpia de formação de compostos orgâ-

nicos. A reacção deve ser completa, pelo que é levada a cabo na presença de um grande excesso de oxigénio. A variante de bomba estática é aplicada a compostos contendo carbono, oxigénio, azoto e hidrogénio, cuja reacção é traduzida pela equação química (8).



O requisito de definição rigorosa do estado final dos produtos de combustão impõe que os compostos orgânicos contendo enxofre ou halogéneos não possam ser estudados por SBC. Para estes últimos compostos, durante a combustão, formam-se, simultaneamente, em proporções variadas diferentes produtos de combustão, o que leva a que a técnica SBC não permita a caracterização qualitativa e quantitativa dos estados finais. É, então, usada a técnica RBC, em que se faz, imediatamente após a reacção, a rotação do vaso calorimétrico no qual se colocou uma solução apropriada, de modo a permitir uniformização do conteúdo do vaso reaccional, com a consequente possibilidade de análise de produtos. Por exemplo, na combustão de um composto orgânico clorado, grande parte dos átomos de halogéneo presentes no composto originam a formação de halogéneo molecular (15 a 20%), segundo o descrito pela equação química (9), enquanto os outros átomos de cloro originam directamente HCl, de acordo com a equação química geral (10).

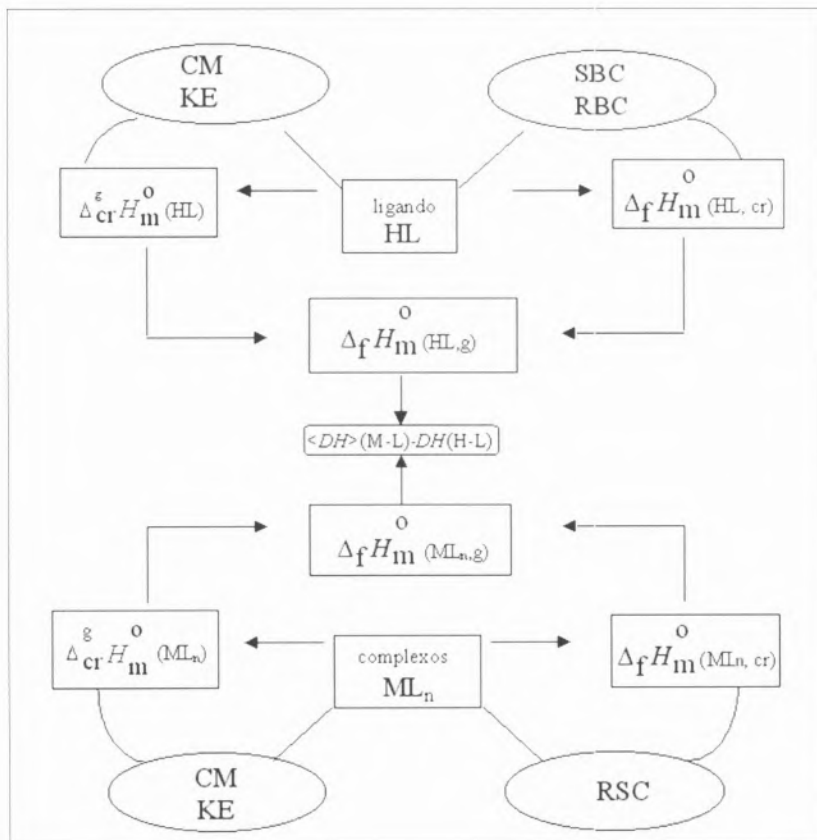
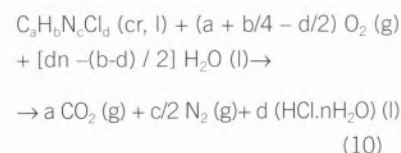
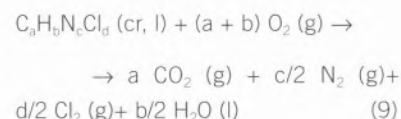


figura 1 – Sequência de determinações experimentais para o estudo da energética de complexos metálicos

Estudo típico de um complexo cristalino por RSC

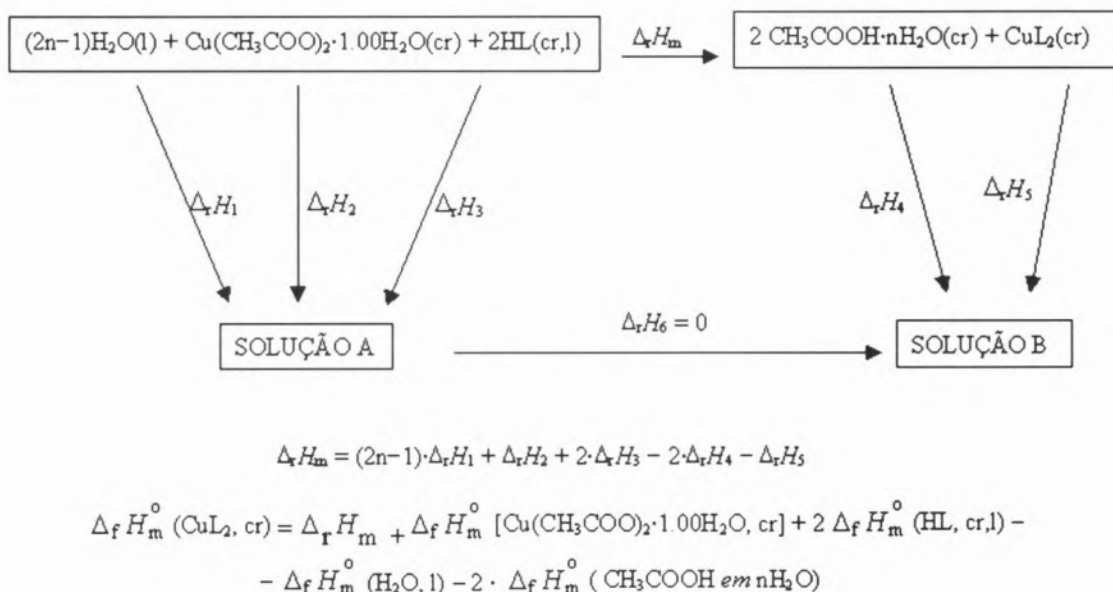
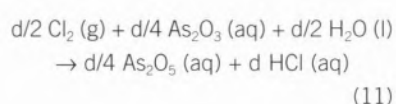


figura 2 — Exemplo de um esquema reaccional para o estudo de um complexo de cobre(II) com o ligando HL, a uma temperatura de referência T

Contudo, colocando inicialmente no interior da bomba de combustão uma solução de óxido de arsénio (III), aquando da rotação da bomba, o cloro molecular é reduzido a cloreto de hidrogénio, de acordo com a equação (11), pelo que a solução aquosa de cloreto de hidrogénio é o único produto clorado da reacção global descrita pela equação (10).



Entalpias de transição de fase

A determinação experimental directa de entalpias de sublimação, usando a técnica de microcalorimetria Calvet,^[16] tem sido efectuada usando um calorímetro diferencial de fluxo com células gémeas. Os suportes das células estão ligados a um bloco isotérmico através de um conjunto de termopares (platina/platina-ródio) todos iguais, regularmente distribuídos em torno das células e ligados em série, formando termopilhas. A diferença de potencial gerada entre as termopilhas da célula de trabalho e a de referência, dispostas simetricamente no

interior do bloco calorimétrico, é proporcional à diferença de fluxo de calor das células para o referido bloco. O princípio de utilização do método calorimétrico para a medição de entalpias de transição de fases é indicado na figura 3.

O método de efusão de Knudsen permite a determinação indirecta de entalpias de sublimação^[17]. Nesta técnica, a amostra é colocada numa célula, mantida a temperatura constante, em cuja tampa existe um orifício de dimensões muito reduzidas, através do qual pode passar um fluxo de vapor do composto, sem que o equilíbrio sólido-vapor seja perturbado. Esse fluxo é medido e relacionado com a pressão do vapor em equilíbrio com a fase condensada, a uma dada temperatura, sendo a entalpia de sublimação do composto, no intervalo de temperaturas considerado, obtido pela variação das pressões de vapor com a temperatura, através da equação de Clausius-Clapeyron.

Entalpias de sublimação podem ainda ser determinadas pelo método KE, sem conhecimento das pressões de vapor a diferentes temperaturas, desde que seja possível a medição de uma propriedade física relacionada com a taxa de efu-

são^[18]. Uma dessas propriedades é a variação da frequência de vibração de um cristal de quartzo por deposição, a baixas pressões, de composto proveniente de efusão através da célula de Knudsen.

Análise de resultados

A relação entre energética e estrutura molecular em complexos metálicos pode ser evidenciada com base em exemplos de estudos de compostos com ligações metal-oxigénio, metal-azoto e metal-enxofre, designadamente complexos metálicos de aminoácidos,^[8,9] de bases de Schiff^[14] e de acilcalcogenoureas^[12,13]. Em geral, as energias de dissociação metal-ligando e as correspondentes energias de dissociação hidrogénio-ligando seguem tendências paralelas, o que não constituirá uma surpresa uma vez que a energética de uma dada unidade estrutural (radical ligando) se deve reflectir na energética da molécula global em que essa unidade se insere (complexo). Em complexos metálicos do tipo ML_n , tem-se verificado constância dos valores da grandeza $\langle DH \rangle (M-L) - DH(H-L)$ para um tipo par-

ticular de ligando, HL, o que permite inferir alguns factos:

- Efeitos influenciando $DH(H-L)$ parecem ser compensados em $\langle DH \rangle(M-L)$.
- Para um dado metal, a medição da entalpia de formação, no estado gasoso, de um qualquer complexo será suficiente para estimar os valores das entalpias de formação de outros complexos desse metal com diferentes ligandos do mesmo tipo.
- Parece razoável, para um dado tipo de ligandos, assumir a constância de $DH(H-L)$ para comparar valores de $\langle DH \rangle(M-L)$; comparações semelhantes não podem ser efectuadas quando estão envolvidos ligandos de diferentes tipos.

$$\Delta_f H_m^0 (ML_2, cr) = \{ \Delta_f H_m^0 (M, g) - 2\Delta_f H_m^0 (H, g) \} - 2\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L) + \{ 2\Delta_{cr}^g H_m^0 (H-L) - \Delta_{cr}^g H_m^0 (ML_2) \} + 2\Delta_f H_m^0 (HL, cr) \quad (12)$$

Nesta base, tem vindo a ser realizados estudos de complexos de um ligando particular com vários metais, bem como

estudos de complexos de um dado metal com diversos ligandos do mesmo tipo. A equação (7), que permite o cálculo de $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$, pode ser rearranjada para incluir parâmetros na fase cristalina, obtendo-se a equação (12), válida para complexos do tipo ML_2 .

Para uma série de complexos de um mesmo metal, a equação (12) mostra que a representação gráfica dos valores das entalpias molares de formação de complexos, na fase cristalina, em função de idêntico parâmetro dos respectivos ligandos pode ser uma relação linear, de declive igual ao número de moléculas de ligando, HL, por átomo metálico, M, desde que a entalpia média de troca metal-hidrogénio, $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$, e a diferença entre entalpias de sublimação,

$2\Delta_{cr}^g H_m^0 (HL) - \Delta_{cr}^g H_m^0 (ML_2)$, sejam constantes para esse conjunto de complexos.

Apesar da representação gráfica da função $\Delta_f H_m^0 (ML_2, cr) = f(\Delta_f H_m^0 (HL, cr))$ poder conduzir a alguma informação relativa à grandeza $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$, não permite por si só o conhecimento do seu valor. O cálculo do valor de $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$ exige o conhecimento das entalpias de sublimação de ligandos e complexos, conforme se infere da equação (12). Alternativamente, a representação gráfica da função $\Delta_f H_m^0 (ML_2, g) = f(\Delta_f H_m^0 (HL, g))$ permite também o cálculo de $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$, conforme se infere da equação (7), embora a escassez de resultados na fase gasosa nem sempre o permita.

O interesse de correlações e de representações deste tipo é evidente na avaliação crítica de resultados termoquímicos, como é exemplificado por alguns estudos descritos na literatura e a seguir referidos. Assim, os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, de alguns complexos de Cu(II) e Ni(II) com aminoácidos simples (ligandos bidentados, tendo como átomos dadores N e O), em função dos correspondentes valores das entalpias de formação daqueles ligandos, no esta-

Método calorimétrico: Princípio de utilização da técnica MC para a medição de entalpias de transição de fase

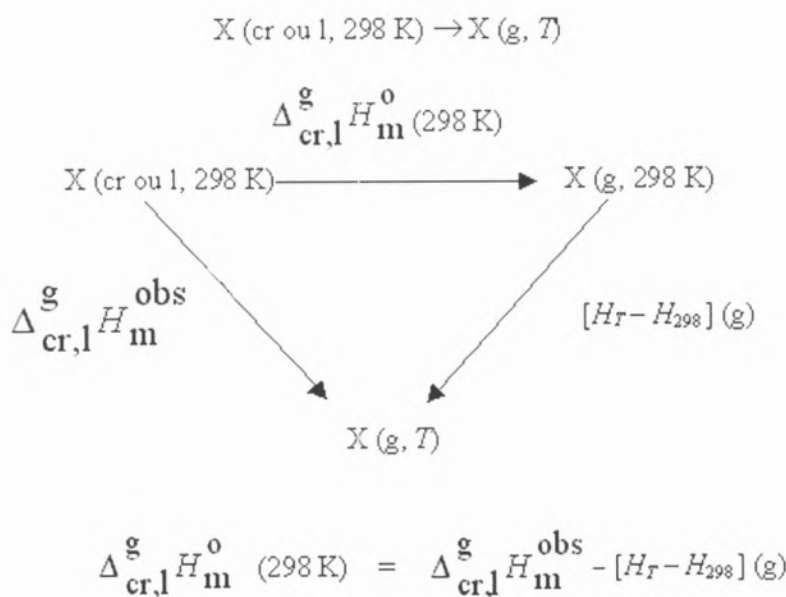


figura 3 -- Estudo energético de transições de fase de ligandos e complexos

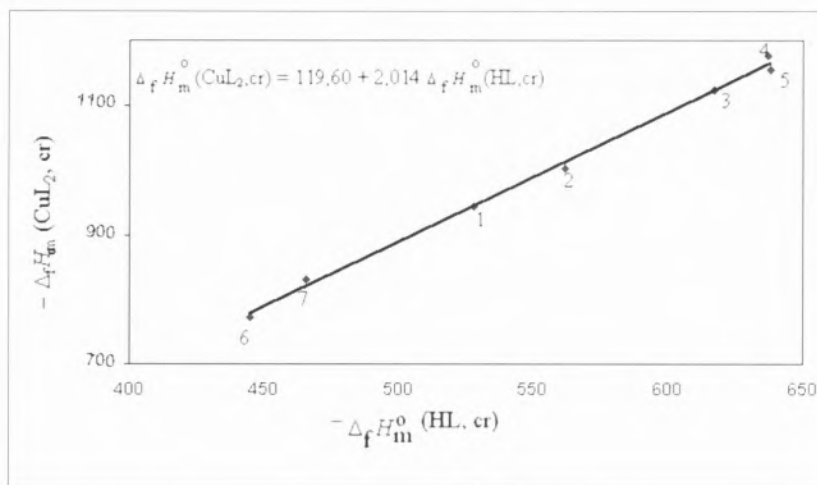


figura 4 – Variação das entalpias de formação de complexos de Cu(II) com aminoácidos, CuL_2 , no estado cristalino, em função das entalpias de formação dos respectivos ligandos, HL, no estado cristalino
(HL: 1-glicina, 2-alanina, 3-valina, 4-leucina, 5-isoleucina, 6-fenilglicina, 7-fenilalanina)

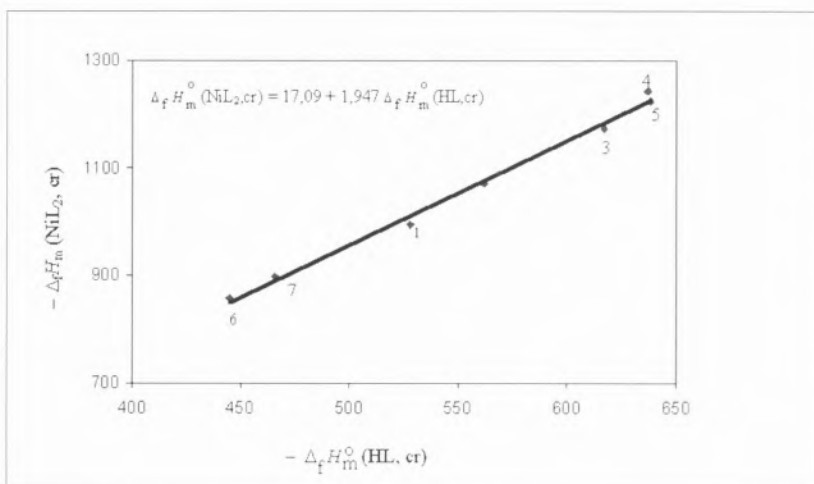


figura 5 - Variação das entalpias de formação de complexos de Ni(II) com aminoácidos, NiL_2 , no estado cristalino, em função das entalpias de formação dos respectivos ligandos, HL, no estado cristalino
(HL: 1-glicina, 2-alanina, 3-valina, 4-leucina, 5-isoleucina, 6-fenilglicina, 7-fenilalanina)

do cristalino, obedecem a uma relação linear com um declive de valor dois, conforme é evidenciado nos diagramas apresentados nas figuras 4 e 5. Para cada um destes conjuntos de complexos de Cu(II) e Ni(II), só foi medido experimentalmente o valor da entalpia de sublimação do complexo de glicina, o que apenas permite conhecer o valor da entalpia de formação, no estado gasoso, do respectivo glicinato metálico. Para os dois glicinatos de Cu(II) e Ni(II), foi também possível calcular os valores de $\langle DH \rangle(\text{M-glicinato}) - DH(\text{H-glicinato})$, respectivamente $-19.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e -65.8

kJ mol^{-1} , o que conjuntamente com o conhecimento dos valores das entalpias de formação dos ligandos, no estado gasoso, pode contribuir para o estabelecimento de uma razoável forma de previsão de valores de entalpias de formação, no estado gasoso, para outros complexos daquelas séries.

Outro exemplo de estudos energéticos que tem interesse realçar é o de complexos metálicos do tipo ML (M= Cu(II) e Ni(II)), com ligandos tetradentados da família das bases de Schiff, H_2L , envolvendo o conjunto N_2O_2 como átomos dadores, desigadamente os ligandos

4,4'-etilenodinitrilobis(pentano-2-ona), H_2acacen , e 1,1'-difeníl-3,3'-etilenodinitrilobis(bu-tano-1-ona), H_2bzacen . Os valores de $DH(\text{M-L}) - 2\langle DH \rangle(\text{H-L})$ para os complexos $\text{Cu}(\text{acacen})_2$, $\text{Cu}(\text{bzacen})_2$, $\text{Ni}(\text{acacen})_2$ e $\text{Ni}(\text{bzacen})_2$ estão resumidos na tabela 1, em que se apresentam, para efeitos comparativos, os resultados referentes a $\langle DH \rangle(\text{M-L}) - DH(\text{H-L})$ em complexos do tipo ML_2 , com ligandos bidentados cujos átomos coordenadores são também N e O (glicina e 8-hidroxiquinolina). Os resultados da tabela 1 confirmam outros estudos em que o mesmo metal ligado a uma dada classe de ligandos, implica uma constância de valor de $DH(\text{M-L}) - 2\langle DH \rangle(\text{H-L})$, o que pode traduzir que, para um dado tipo de ligando, os efeitos influenciando $DH(\text{H-L})$ são compensados em $DH(\text{M-L})$. Contudo, não é possível fazer tais comparações quando estão envolvidas diferentes classes de ligandos, como é evidenciado na tabela 1 para os glicinatos e hidroquinolinatos metálicos. Dos valores apresentados na tabela 1 podem calcular-se os valores médios de $DH(\text{M-L}) - 2\langle DH \rangle(\text{H-L})$ para os complexos de Cu(II) e Ni(II) com as duas bases de Schiff, que correspondem a $(-202.9 \pm 7.1) \text{ kJ mol}^{-1}$ e $(-21.4 \pm 7.1) \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. A diferença entre estes valores médios para compostos de Cu(II) e Ni(II) com as referidas bases de Schiff, $(182 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$, pode ser comparada com as diferenças entre os valores de $2\langle DH \rangle(\text{M-L}) - 2DH(\text{H-L})$ para os glicinatos e hidroxiquinolinatos de Cu(II) e Ni(II), respectivamente (171 ± 15) e $(144 \pm 14) \text{ kJ mol}^{-1}$, um valor pouco inferior mas com a mesma tendência. Os resultados apontam, ainda, para o facto de os quinolinatos e os glicinatos metálicos, envolvendo anéis de 5 lados, se ligarem de forma mais forte do que as bases de Schiff, cujos complexos apresentam anéis de 6 lados; por outro lado, a "ponte" etileno força os complexos de bases de Schiff a adoptar uma configuração planar cis, que pode ser distorcida para uma forma tetraédrica.

O estudo da energética da formação de ligações metal-ligando em quelatos metálicos tem sido alargada também a complexos metálicos de acilcalcogenou-

reias, $RCONHCXNR'_2$ (R=grupo alquilo ou fenilo; R'= substituinte alquilo; X= O, S), contendo conjuntos O_4 ou O_2S_2 como átomos coordenadores, com o objectivo de avaliar a influência da vizinhança na energética da ligação. O estudo do complexo *N*-benzoil-*N,N'*-dietilureato de Cu(II), $Cu[PhCONCON(Et)_2]_2$, abreviadamente designado por $Cu(BETU)_2$, conduziu ao valor $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L) = (-70 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[13]. Estimando para o ligando, HBETU, um valor $DH(N-H) = (365 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[19], o valor de $\langle DH \rangle(M-L)$ resultante para o complexo $Cu(BETU)_2$ é $(295 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$; conseqüentemente se se admitir que, em fase gasosa, as duas ligações cobre-oxigénio no complexo são equivalentes, a entalpia média de dissociação cobre-oxigénio para o complexo $Cu(BETU)_2$ é igual a $\langle DH \rangle(Cu-O) = (148 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$. A diferença entre este valor e o encontrado para β -dicetonatos de cobre^[1,2] não é suficiente para que, atendendo às incertezas experimentais associadas, possam ser considerados discordantes.

Diversos aciltioureatos metálicos, $M(RCONCSNR'_2)_2$, têm também sido alvo de atenção com vista à avaliação das entalpias médias de dissociação metal-enxofre nesses complexos. Como exemplo, podem referir-se os complexos de Cu(II) e Ni(II) com o ligando bidentado do tipo HL, *N,N*-dietil-*N'*-pivaloiltiurea, (*t*-Bu)CONHCSN(Et)₂, representados abreviadamente por $Cu(PVET)_2$ e $Ni(PVET)_2$, cujos valores das entalpias médias de dissociação metal-ligando, $\langle DH \rangle(M-L)$, recentemente calculados com base em determinações experimentais,^[12] são $(310 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ e $(390 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Se se admitir que os valores de $DH(M-O)$ nestes compostos são idênticos aos valores $\langle DH \rangle(Cu-O)$ em $Cu(BETU)_2$ e $\langle DH \rangle(Ni-O)$ em β -dicetonatos de Ni(II), respectivamente $(148 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[13] e $(173 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[11] obtêm-se os valores $\langle DH \rangle(Cu-S) = (162 \pm 13) \text{ kJ mol}^{-1}$ para $Cu(PVET)_2$ e $\langle DH \rangle(Ni-S) = (217 \pm 18) \text{ kJ mol}^{-1}$ para $Ni(PVET)$. Os resultados parecem apontar para um menor valor de entalpias de dissociação metal-enxofre nos aciltioureatos do que nos monotio- β -dicetonatos,^[11] contrastando

tabela 1 Comparação de valores $DH(M-L) - 2 \langle DH \rangle(H-L)$ em complexos tipo ML com $\langle DH \rangle(M-L) - DH(H-L)$ em complexos tipo ML_2

Complexo	$DH(M-L) - 2 \langle DH \rangle(H-L) / \text{kJ mol}^{-1}$ ^[14]	$2 \langle DH \rangle(M-L) - 2 DH(H-L) / \text{kJ mol}^{-1}$
[Cu(acacen)]	-200.6 ± 4.7	
[Cu(bzacen)]	-205.1 ± 9.5	
[Cu(quin) ₂]		-150 ± 8 ^[10]
[Cu(glyO) ₂]		-39 ± 10 ^[8]
[Ni(acacen)]	-22.5 ± 4.7	
[Ni(bzacen)]	-20.3 ± 9.4	
[Ni(quin) ₂]		-6 ± 10 ^[10]
[Ni(glyO) ₂]		132 ± 10 ^[9]

Hquin = 8-hidroxiq uinolina; GlyOH = glicina

tal tendência com a tendência inversa para a dissociação metal-oxigénio. A comparação de dados cristalográficos para um monotio- β -dicetonato de níquel(II),^[20] e *N,N*-dietil-*N*-pivaloiltiureato de níquel(II),^[12] referentes a comprimentos de ligação Ni-S e Ni-O, confirma tal tendência: no pivaloiltiureato verifica-se uma ligeira diminuição do comprimento da ligação Ni-O e um aumento do comprimento da ligação Ni-S.

Esta análise de resultados termoquímicos em complexos metálicos, não sendo de modo algum exaustiva para qualquer das classes de compostos referidas, evidencia alguns aspectos interessantes do estudo energético de complexos, com a consequente contribuição para o estabelecimento de relações entre características estruturais e dados energéticos das espécies químicas estudadas. Há um trabalho considerável a desenvolver no que se refere ao estudo de complexos com ligações metal-enxofre e metal-azoto, embora as determinações experimentais necessárias sejam muitas vezes limitadas por características de baixa solubilidade e baixa volatilidade inerentes a esses compostos.

Agradecimentos

Agradece-se à Fundação para a Ciência e Tecnologia o financiamento da Linha 5

do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

Bibliografia

- [1] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, *Pure & Appl. Chem.*, **60**, 1225 (1988).
- [2] M. A. V. Ribeiro da Silva, J. M. Gonçalves, *J. Chem. Thermodynamics*, **30**, 1465 (1998).
- [3] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. C. S. S. Rangel, G. Pilcher, M. J. Akello, *Thermochimica Acta*, **160**, 2677 (1990).
- [4] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. M. M. V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 167 (1989).
- [5] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. M. M. V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 423 (1989).
- [6] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. M. M. V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 401 (1992).
- [7] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. M. M. V. Reis, R. I. M. C. P. Faria, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 1365 (1995).
- [8] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. M. C. Bernardo, L. M. N. B. F. Santos, *Thermochimica Acta*, **205**, 99 (1992).

- [9] M.A.V. Ribeiro da Silva; M. D. M.C. Ribeiro da Silva; J. A. B. A. Tuna; L. M. N. B. F. Santos, *Thermochimica Acta*, **205**, 115 (1992).
- [10] M.A.V. Ribeiro da Silva, M. A. R. de Matos, J. M. Gonçalves, *Thermochimica Acta*, **247**, 245 (1994).
- [11] L. M. N. B. F. Santos, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1995).
- [12] L. C. M. da Silva, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (2000).
- [13] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, L. C. M. da Silva, F. Dietze, E. Hoyer, *Thermochimica Acta*, **378**, 45 (2001).
- [14] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. M. Gonçalves, E. M. R. Fernandes, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1257 (1997).
- [15] J. A. Martinho Simões, M. A. V. Ribeiro da Silva, em "*Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*" (M. E. Minas da Piedade, Ed.), NATO-ASI Series nº C535, Kluwer, Dordrecht (1999).
- [16] F. A. Adedeji; D. L. S. Brown, J. A. Connor, M. Leung, M. I. Paz Andrade, H.A. Skinner, *J. Organometallic Chem.*, **97**, 221 (1975).
- [17] M.A.V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, *Thermochimica Acta*, **171**, 169 (1990).
- [18] J. M. Gonçalves, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1996).
- [19] P. A. MacFaul, D. D. M. Wayner, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.*, **62**, 3413 (1997).
- [20] J. Coetzer, J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1**, 277 (1971).

Técnicas Laboratoriais de Química

Video Cassette



Com 7 blocos curtos e independentes, este trabalho foi concebido para **apoiar** as aulas de **Técnicas Laboratoriais de Química** destinadas a alunos do **Ensino Secundário** e das cadeiras introdutórias de Química do **Ensino Superior**. Os procedimentos apresentados são clássicos, simples e adequados para estes níveis de ensino, onde a transparência dos princípios químicos a ilustrar e a necessidade de adopção de **boas práticas laboratoriais** são da maior importância formativa.

Índice

- Pesagem e Preparação de Soluções (11 minutos)**
Operação de balanças técnicas e de precisão
Preparação de soluções rigorosas e não rigorosas
- Análise Volumétrica Quantitativa (11 minutos)**
Operação com pipetas e buretas
Titulações manuais
- Recristalização e Filtração (24 minutos)**
Recristalização por dissolução e arrefecimento
Filtração em papel e à trompa
Filtração a quente
- Extracção Líquido-Líquido (7 minutos)**
Operação com ampolas de decantação
- Destilação (23 minutos)**
Destilações simples, fraccionada, a pressão reduzida e por arrastamento de vapor
- TLC e Pontos de Fusão (9 minutos)**
Cromatografia de Camada Fina
Enchimento de capilares para p.f.
- Sopragem de Vidro (11 minutos)**
Esticar tubos capilares
Cortar e dobrar tubos de vidro
Demonstração do fabrico e reparação de material de vidro executada por sopradores de vidro profissionais do IST.

Ficha Técnica

- Coordenação**
Carlos Romão
Hermínio Diogo
- Texto e Locução**
Carlos Romão
- Execução Laboratorial**
Hermínio Diogo
João Paulo Telo
Conceição Mesquita
João Ferreira
Carlos Nuno
José Luis Rodrigues
- Filmagem e Montagem Vídeo**
Luís Raposo
Anabela Martins
Hermínio Costa
Joaquim Pinto
- Produção**
Núcleo de Audio Visuais do IST
- Apresentação e Duração**
1h 36min; Cassette VHS
- Distribuição Exclusiva**
Sociedade Portuguesa de Química

Encomendas à SPQ, Av. da República 37, 4º, 1050 Lisboa

Tel: 217934637 / Fax: 217952349

Preço: Instituições e não sócios 7500\$00 + IVA + portes

Sócios 6000\$00 + IVA + portes

Construção de um bio-eléctrodo específico para determinação de nitritos

M. GABRIELA ALMEIDA, PEDRO TAVARES E JOSÉ J.G. MOURA*

A actividade experimental a seguir apresentada tem sido demonstrada como trabalho laboratorial da disciplina de Métodos Instrumentais de Análise II, do 3.º ano do Licenciatura em Química Aplicada leccionada no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Este protocolo representa, por outro lado, uma transferência directa de conhecimento entre actividades de investigação fundamental em curso nos Grupos de Bioinorgânica e de Bioquímica e Biofísica de Proteínas do Centro de Química Fina e Biotecnologia e a leccionação curricular na secção

de Química-Física e Inorgânica. Portanto, a elaboração deste protocolo e sua realização experimental pelos alunos da licenciatura representa um estímulo para os discentes e um melhor conhecimento da actividade de investigação levada a cabo pelos docentes. A acentuada interdisciplinaridade deste trabalho (introduzindo uma combinação de conceitos analíticos actuais como tecnologia de biosensores e noções importantes de electroquímica e de cinética enzimática) permite inclui-lo no currículo de outras disciplinas, tais como Electroquímica ou Biotecnologia.

1. Introdução

Os sais de nitrito (NO_2^-) e de nitrato (NO_3^-) são aditivos correntemente usados na indústria alimentar, quer como agentes conservantes, quer para melhorar a cor e o sabor de alimentos processados. Os nitratos podem ainda ocorrer nos alimentos de origem vegetal e nas águas potáveis em consequência da sua ampla utilização como fertilizantes na agricultura. A exposição do Homem a níveis importantes destes químicos pode ter implicações graves na saúde pública. A toxicidade advém essencialmente da acção do nitrito na conversão da hemoglobina em metahemoglobina, reduzindo consequentemente a capacidade do sangue transportar o oxigénio; esta situação é especialmente crítica nas crianças, em virtude do menor conteúdo em hemoglobina. A perigosidade do ião nitrito é amplificada pela sua reacção com aminas secundárias existentes nos alimentos, resultando na formação de compostos *N*-nitroso cujos efeitos carcinogéneos são alvo de gran-

de debate. Quanto ao ião nitrato, *per se*, é menos tóxico, mas é facilmente convertido em nitrito por certos microrganismos existentes nas águas e solos, bem como no próprio organismo humano [1-5].

Por outro lado, tanto os nitratos como os nitritos são metabolitos estáveis do óxido nítrico (NO), um importante mediador intra- e intercelular, cujo tempo de vida, nos humanos, é de escassos segundos. Como tal, para monitorizar a produção de NO, é comum proceder-se a análises clínicas dos iões NO_3^- e NO_2^- em fluidos biológicos, tais como a urina e o plasma [5-7].

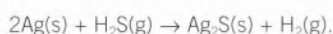
Pelas razões expostas, a determinação analítica dos nitratos e nitritos em amostras de origem ambiental, clínica e alimentar é, presentemente, um assunto de grande interesse [4,5]. São conhecidas numerosas técnicas para a determinação directa de nitritos (ou indirecta de nitratos, por redução prévia a nitritos), que vão desde os ensaios colorimétricos baseados na reacção de Griess, passan-

do pelos métodos polarográficos e cromatográficos, até à quimiluminescência e à electroforese capilar [3,4]. Todavia, muitas destas técnicas são morosas e complexas, quer ao nível do procedimento experimental quer ao nível da preparação da amostra. Outras desvantagens frequentemente apontadas são a falta de especificidade e/ou de sensibilidade, especialmente quando aplicadas em amostras complexas ou com conteúdo analítico muito baixo [3]. Consequentemente, é essencial encontrar um método analítico que reúna em simultâneo alguns aspectos chave, como a sensibilidade, a especificidade, a rapidez e a simplicidade. Neste contexto, a tecnologia das enzimas imobilizadas surge como uma opção muito atraente para o desenvolvimento de um biosensor capaz de responder às exigências acima mencionadas, especialmente no que concerne à selectividade [8-10]. A figura 1A descreve resumidamente a constituição de um biosensor.

* Departamento de Química, Centro de Química Fina e Biotecnologia, REQUIMTE, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2825-114 Monte de Caparica, Portugal

Como limpar a prata sem a gastar

Os objectos de prata vão escurecendo com o tempo e com o uso o que levou ao desenvolvimento de vários métodos de limpeza para estes objectos. A reacção que mais contribui para o embaçamento (*tarnish*, em inglês) dos objectos de prata é a formação de sulfureto de prata, Ag_2S , um sólido negro extremamente insolúvel ($K_s = 1.0 \times 10^{-49}$) que vai formando uma camada à superfície do objecto. Esta reacção ocorre por contacto do objecto com materiais contendo enxofre, como por exemplo ovos, maionese ou mostarda. Mas ocorre também, embora mais lentamente, por contacto com o ar que contém pequenas quantidades de sulfureto de hidrogénio, H_2S , proveniente da queima de combustíveis fósseis e de produtos de uso corrente em casa, como borrachas, carpetes e algumas tintas. A reacção envolvida é descrita por:



Interesse da actividade

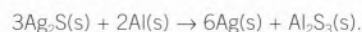
A limpeza de objectos de prata pelo método aqui proposto pode ser usada para explorar diversos aspectos básicos da química: acerto de reacções químicas, metais, electroquímica, reacções redox e reacções de precipitação. Cada um destes tópicos pode ser mais ou menos aprofundado, acertando simplesmente as reacções químicas globais, descrevendo a reactividade da prata

Acerca da actividade

Esta actividade envolve o uso de um método electroquímico para limpar pratas ou casquinhas enegrecidas como alternativa aos usuais métodos abrasivos. Tem as vantagens de ser mais rápido e mais barato e de não ir removendo a prata em cada limpeza efectuada, antes repondo-a de novo à superfície do objecto. Tem algumas desvantagens, como a necessidade de recipientes de vidro onde caibam os objectos a limpar e o de não ser efectivo para enegrecimentos muito antigos e profundos.



O método mais comum para limpar pratas ou casquinhas faz uso de produtos comerciais que funcionam com base em material abrasivo e envolvem o polimento do objecto, com remoção mecânica da camada de Ag_2S . No entanto, sendo o processo corrosivo uma reacção de oxidação da prata, um método de limpeza alternativo será o uso de compostos que transformassem a prata no Ag_2S em prata elementar. O alumínio tem um potencial redox adequado para esta reacção:



O alumínio reage também com a água, libertando hidrogénio e formando $\text{Al}(\text{OH})_3$ que se depositaria à superfície da folha de alumínio impedindo a reacção acima. Para evitar isso, usam-se soluções básicas que dissolvem o $\text{Al}(\text{OH})_3$ sob a forma de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ deixando a alumínio livre para reagir com o Ag_2S .

e fazendo referência ao seu uso no dia-a-dia (em fotografia, por exemplo), ou calculando detalhadamente os potenciais redox das reacções parciais e globais a partir dos valores de E° tabelados e dos valores de K_s dos precipitados envolvidos.

Este tipo de actividade pode ainda despertar interesse junto dos alunos por fazer uso de objectos e material existentes em casa.

A actividade pode ser desenvolvida em casa ou em laboratório. Em qualquer dos casos, ela pode ser explorada em diversas vertentes, como por exemplo, usando outras soluções básicas (amónia, NaOH), soluções neutras (água e soluções salinas) ou ácidas (vinagre, HCl), comparando os resultados e interpretando. Na figura, apresenta-se uma bandeja de prata que foi limpa do lado esquerdo com NaOH a 15% (p/v) e, do lado direito, com uma solução de Na_2CO_3 , sendo claramente visível a diferença em relação à parte central, que ficou por limpar.

Resposta às perguntas

- O escurecimento da prata pelo ácido sulfídrico é descrito por:

$$2\text{Ag}(s) + \text{H}_2\text{S}(g) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(s) + \text{H}_2(g).$$
- A reacção global para a remoção do sulfureto de prata é:

$$3\text{Ag}_2\text{S}(s) + 2\text{Al}(s) \rightarrow 6\text{Ag}(s) + \text{Al}_2\text{S}_3(s).$$
- Todos os procedimentos descritos envolvem compostos com enxofre, podendo por isso escurecer a prata através da formação de Ag_2S .

- O cheiro faz lembrar ovos podres ou bombinhas de mau cheiro do Carnaval e deve estar associado a compostos com enxofre que apresentam comumente mau cheiro.
- A limpeza da prata por método electroquímico é menos moroso, pode ser mais barato, e não gasta a prata porque não é abrasivo; tem ainda a vantagem de limpar melhor partes do objecto de difícil acesso quando se usa material abrasivo.

Outras experiências e referências

Limpeza electroquímica da prata: H. W. Roesky, K. Möchel, *Chemical Curiosities*, Wiley-VCH, 1996, p. 86

Conservação da prata: <http://www.bishopmuseum.org/research/cultstud/conservation.html>

Como limpar a prata sem a gastar

Desde tempos antigos que a prata é usada no fabrico de variados objectos, geralmente decorativos. Para isso contribui, quer a facilidade em trabalhar este metal (a prata é um metal macio), quer o brilho e a beleza da cor apresentados pelo objecto final. A prata pura é demasiado macia para ser usada em objectos de uso corrente, sendo comum combiná-la com uma pequena percentagem de outros metais, obtendo ligas um pouco mais resistentes. A prata esterlina, por exemplo, é uma liga contendo 92,5 % de prata e 7,5 % de cobre. Apesar de ser um metal macio e, por isso, ter o inconveniente de ser facilmente riscado, a prata é considerada um metal precioso, durável, no sentido de não se oxidar facilmente ($E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$). No entanto, os objectos de prata não são tão resistentes à oxidação como os de ouro ($E^{\circ}(\text{Au}^+/\text{Au}) = +1,69 \text{ V}$) ou de platina ($E^{\circ}(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = +1,20 \text{ V}$), podendo sofrer um processo de corrosão ao longo do tempo que leva ao escurecimento do objecto (*tarnish*, em inglês). Esta corrosão é provocada pela reacção de certos compostos químicos (existentes no ar ou nos alimentos em con-



tacto com o objecto), sendo o ácido sulfídrico (H_2S) um dos mais agressivos. Assim, objectos em salas muito húmidas, onde a pequena percentagem de enxofre no ar origina algum H_2S , ou em contacto com alimentos contendo proteínas (que contém algum enxofre através do aminoácido cisteína), como por exemplo, maionese, estão mais susceptíveis ao processo de escurecimento da superfície.

A remoção da camada escura dos objectos de prata é geralmente feita por processos abrasivos, o que tem o inconveniente de ir removendo, limpeza a limpeza, alguma prata do objecto (e que se nota, particularmente, nos objectos de casquinha). Mas uma vez que o processo de corrosão envolve a oxidação da prata, uma alternativa à limpeza por abrasivos será um processo de oxidação-redução que reduza a prata ao estado elementar, redepositando-a no objecto. O que se propõe nesta actividade é precisamente a limpeza de objectos de prata por um processo electroquímico que envolve o alumínio como redutor da prata.

Experimente

1. Para estas experiências necessita do seguinte material: um objecto de prata ou casquinha escurecido, bicarbonato de sódio (pode ser fermento), folha de papel de alumínio, recipiente de vidro pyrex onde caiba o objecto a limpar e uma fonte de calor (fogão ou micro-ondas).

- Examine o objecto de prata e registre as suas observações. Pode fotografá-lo.
- Deite no recipiente a água necessária para cobrir o objecto a limpar, medindo o volume utilizado, e aqueça-a até ferver.
- Após retirar o recipiente da fonte de aquecimento, adicione o bicarbonato de sódio, com cuidado e sob agitação, na proporção de 0,6 g por cada 100 ml de água utilizada.
- Envolve metade do objecto a limpar com folha de papel de alumínio e mergulhe essa parte na solução preparada anteriormente. Espere cerca de 15 min.

- Retire o objecto da solução e remova a folha de alumínio com cuidado. Nota algum odor particular que emane da folha e da solução? Registe essa observação. Passe o objecto por água.
 - Como compara a parte que foi tratada com a parte que ficou fora da solução? Registe. Pode fotografar.
- 2.** Se não dispuser de nenhum objecto de prata ou casquinha escurecido pelo tempo ou pelo uso, pode tentar enegrecê-lo de uma das seguintes formas: (i) coza um ovo, descasque-o e mergulhe o cabo de uma colher de prata na amarela do ovo durante uma noite; (ii) coloque o objecto em contacto com maionese durante uma noite; (iii) se dispuser de enxofre, polvilhe o objecto com ele e coloque durante uma noite ou mais num local muito húmido.
- 3.** Se tiver acesso a um laboratório de química, pode experimentar limpar do mesmo modo que em **1.** mas usando uma solução de NaOH 15 % (p/v) durante 5 a 10 min (cuidado: usar luvas!). Registe as diferenças.

Para responder

1. Escreva a equação química que traduz a formação do composto negro resultante da reacção da prata com o ácido sulfídrico.
2. Escreva a reacção química que traduz o processo de limpeza da prata (*i. e.*, a decomposição do produto negro) utilizando folha de alumínio em meio básico.
3. Justifique os procedimentos descritos em **2.** para escurecer os objectos de prata.
4. Descreva o odor emanado da folha de alumínio e da solução após o processo de limpeza. Que tipo de compostos químicos lhe associa?
5. Quais as vantagens do método aqui descrito em relação aos produtos comerciais usados na limpeza da prata?

Para consulta:

Sobre o mineral prata: <http://www.minerals.net>

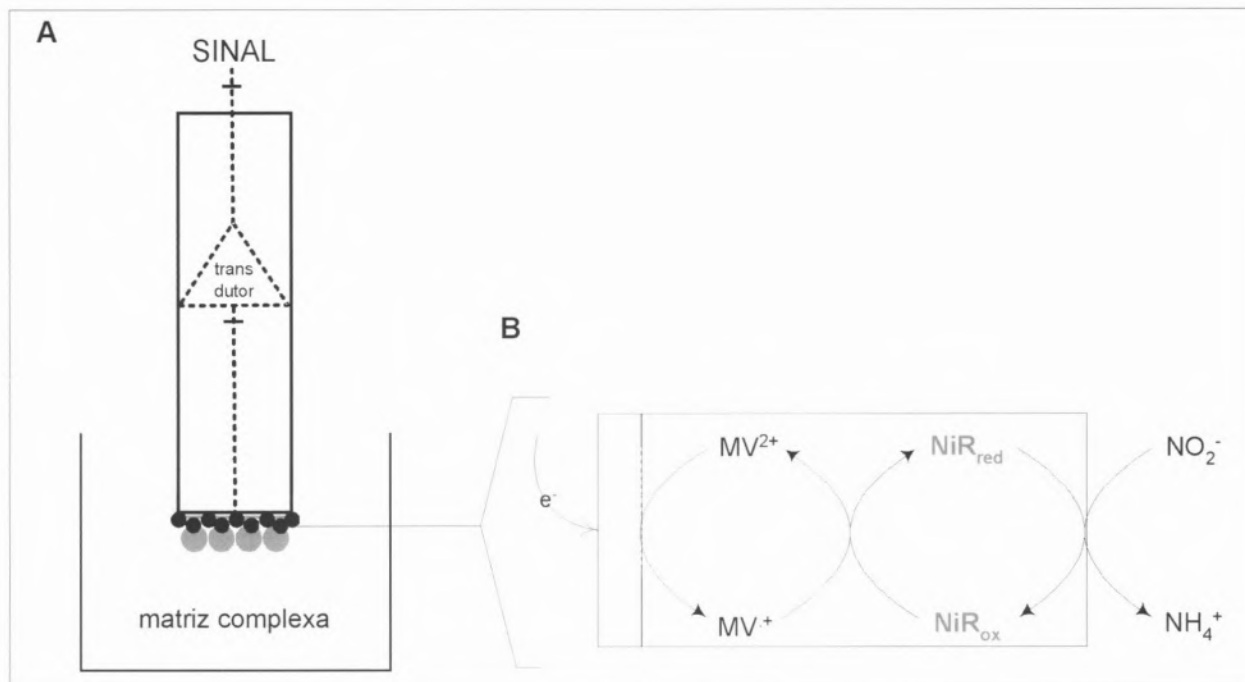
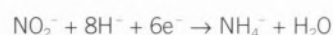


figura 1 A) Um biossensor é um dispositivo analítico baseado na associação estreita entre um componente biológico e um transdutor físico-químico. O elemento biológico (bioreceptor) está imobilizado sobre um suporte, numa forma apta a catalisar reacções químicas (enzimas, células ou organelos) ou a reconhecer especificamente (anticorpos) a espécie a analisar. Quando tal acontece, desenvolve-se um sinal (bio)químico que é convertido pelo transdutor numa grandeza mensurável (sinal eléctrico). Os biossensores electroquímicos constituem um grupo particularmente interessante, onde se conjugam oxidoreductases com eléctrodos quimicamente modificados [10,11]. B) Representação esquemática do eletrodo modificado Nafion/NiR/mediador, evidenciando o mecanismo EC [4].

A enzima redutase do nitrito (NiR) é uma proteína multihémica do tipo c, isolada a partir das membranas da bactéria redutora de sulfato *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774. Na presença de um doador electrónico apropriado (por exemplo, viologénio de metilo reduzido MV⁺) catalisa a conversão directa do nitrito a amónia, num único passo envolvendo seis electrões [12]:



Estudos anteriores de voltametria cíclica com enzima em solução mostraram que, na presença do seu substrato (NO₂⁻), o comportamento da NiR pode ser descrito pelo mecanismo electrocatalítico (EC); (figura 1B), a densidade da corrente catalítica que se estabelece é função da concentração do nitrito em solução e segue uma dependência do tipo Michaelis-Menten. É uma enzima estável, relativamente fácil de purificar o que, em combinação com a sua elevada selectividade e actividade específica, a torna extremamente interessante do

ponto de vista de construção de um biossensor electroquímico para a determinação analítica de NO₂⁻ em amostras de natureza complexa [4].

No presente trabalho [13], propomos um método simples e rápido de imobilização da NiR sobre um eléctrodo de carbono vítreo, por co-deposição a partir de uma solução diluída de Nafion, um polímero perfluorsulfonado, bastante estável química e mecânica e que está disponível comercialmente. A natureza membranar da NiR leva a que apresente uma forte tendência para formar, quando em solução, agregados de alto peso molecular [12]. É assim facilmente retida à superfície do eléctrodo por oclusão no filme de Nafion. Por seu turno, o carácter aniónico deste polímero torna-o num bom permutador catiónico e, como tal, capaz de acumular localmente o mediador químico viologénio de metilo, em ambos os estados de oxidação (MV²⁺/MV⁺) em que se apresenta. O eléctrodo assim modificado dispensa a adição de mediador ao electrólito suporte, podendo ser classificado como um dispositivo de terceira geração [14].

Este biossensor pode ser usado em amostras túrbidas e de concentrações salinas elevadas, com o mínimo de (ou mesmo sem) tratamento prévio. Os únicos interferentes conhecidos são os típicos dos citocromos c (azida, cianeto) [13].

2. Protocolo Experimental

2.1. Reagentes e soluções stock

Solução de Nafion, 117 (5% m/v).

Extracto enzimático contendo a enzima redutase do nitrito purificada de *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774.¹

Solução 0,06M de viologénio de metilo²; solução padrão 0,50M de nitrito de sódio em 1mM NaOH; electrólito suporte constituído por 100mM KCl em 50mM Tris-HCl, pH 7,6.

O Nafion, e o viologénio de metilo foram adquiridos à *Sigma* e os restantes reagentes à *Merck*.

Nota: Usar água desionizada em todos os passos.

2.2. Equipamento

Polarógrafo Radiometer Pol110 e programa de controlo e aquisição de dados TraceFile 10 (v1.05).

Célula polarográfica de vidro (Radiometer).

Sistema de 3 eléctrodos (Radiometer) composto por: eléctrodo de carbono vítreo ($\phi = 3\mu\text{m}$), eléctrodo saturado de calomelanos ESC (referência) e eléctrodo de platina (contra-eléctrodo).

2.3. Preparação do eléctrodo

Polir a superfície do eléctrodo de carbono vítreo com alumina $0.3\mu\text{m}$ durante cerca de 5 minutos. Lavar o eléctrodo alternadamente com água desionizada e etanol. Sonicar em água desionizada entre 3 a 5 minutos.

Diluir 1:10 a solução comercial de Nafion, com o extracto enzimático, de modo a obter uma concentração final de 0,5% de Nafion.

Aplicar cuidadosamente, sob a superfície do eléctrodo de carbono vítreo, uma gota de $7\mu\text{L}$ da mistura anterior. A superfície de carbono deve ficar completamente coberta e não se deve deixar formar bolhas (caso tal aconteça, podem ser rebentadas com o auxílio de uma agulha fina). Deixar secar ao ar (30-45 minutos).

2.4. Incorporação do mediador no filme de NiR/Nafion

Colocar 50mL do electrólito suporte na célula polarográfica. Adicionar $250\mu\text{L}$ da solução de viologénio de metilo. Desarejar a solução com Ar ou N_2 . Registrar 10 a 15 voltamogramas cíclicos (VC) consecutivos, nas condições abaixo indicadas (figura 2):

- Tempo de electrólise: 5s;
- Potencial inicial: -0,4V;
- Potencial de inversão: -0,9V;
- Potencial final: -0,4V;
- Velocidade de varrimento: 50 mV/s.

Remover a solução e lavar a célula e os eléctrodos (o biosensor deve ser lavado suavemente com um esguicho de água desionizada).

2.5. Avaliação da resposta do biosensor à concentração de nitrito.

Colocar novamente 50mL da solução electrólito na célula polarográfica e adquirir novo VC, nas mesmas condições descritas no ponto anterior³. Adicionar sucessivamente os seguintes volumes da solução de nitrito: 5, 10, 25, 25, 50, 50, 100, 100, 200 μL . Agitar entre cada adição e registar o VC.

3. Tratamento dos Resultados

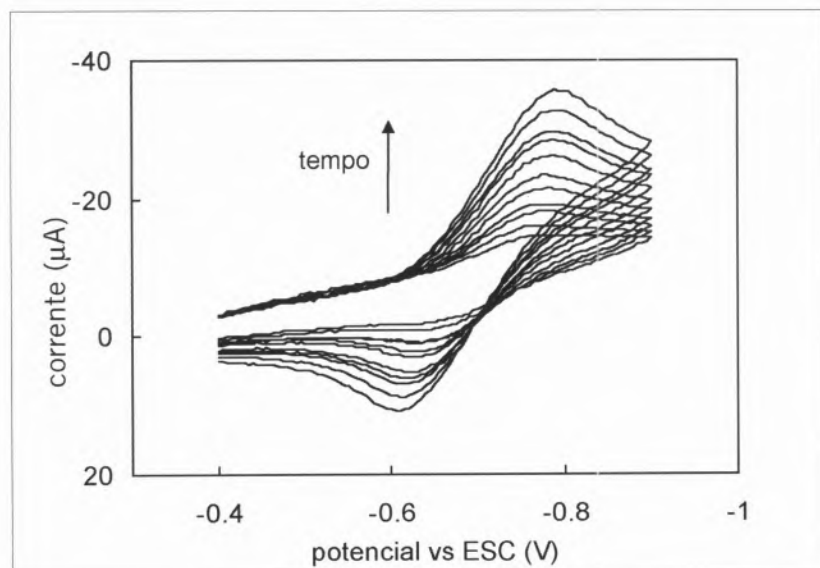
A apresentação do trabalho poderá ser feita tanto na forma clássica de relatório como em painel. Alternativamente, poderá apenas ser pedida a resposta a um questionário. Em qualquer dos formatos, recomendamos que o tratamento dos resultados obedeça à seguinte orientação:

- avaliar o VC do viologénio de metilo. Qual o potencial de oxidação-redução? O que se pode concluir quanto à reversibilidade da reacção de redução do MV^{2+} ?
- traçar o gráfico corrente catalítica vs concentração de nitrito (ver exemplo na fig. 3). Determinar qual a gama de concentrações de nitrito em que se verifica uma resposta linear do biosensor.
- verificar se a resposta do biosensor é do tipo Michaelis-Menten. Explicar porquê.
- dependendo do âmbito da disciplina, poderá também ser pedida a simulação dos VC. Para tal, sugere-se a utilização de um livro de texto que descreva quer a teoria envolvida, quer a estratégia de programação necessária [15]. Com base nesta teoria, pode-se facilmente constituir uma folha de cálculo de modo a explicar a forma dos voltamogramas obtidos [16]. Existem ainda alguns programas de simulação que também permitem a correcta interpolação dos dados obtidos. Um bom exemplo é o programa de distribuição gratuita *Electrochemical Simulation Package* (ESP, vs2.4), escrito por Carlo Nervi [17] e que permite, recorrendo a um computador pessoal em ambiente MS-DOS, simular virtualmente qualquer mecanismo obtido por voltametria cíclica ou por outra técnica electroquímica.

4. Comentários Finais

O equipamento requerido para a execução deste trabalho é comum a qualquer laboratório de electroquímica e todos os reagentes necessários estão disponíveis no mercado. A única eventual dificuldade em instalar este trabalho incide na obtenção do extracto de NiR ou de NiR purificada. Contudo, o protocolo de pu-

figura 2 Incorporação do viologénio de metilo no filme de NiR/Nafion.



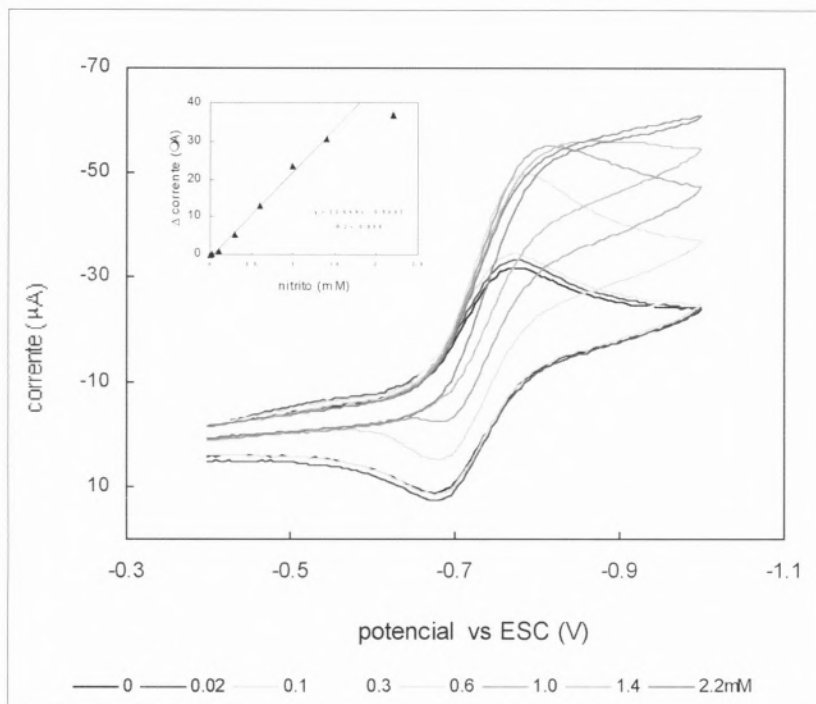


figura 3 Resposta do biosensor à adição de nitrito: a corrente catalítica aumenta linearmente num intervalo dinâmico de 0.02 a 1.4mM (vd inserção).

rificação está estabelecido e o seu rendimento é bastante elevado [12]. Além disso, o funcionamento do biosensor não requer enzima completamente pura e a nossa experiência mostra que a NiR se mantém activa durante vários anos, bastando para isso congelá-la a -20°C .

Outra simplificação deve-se ao facto do sistema não necessitar do desarejamento prévio das soluções pois os VC não são afectados pela presença do oxigénio. No entanto, o desarejamento pode substituir a agitação, caso a célula utilizada não permita a utilização de um agitador mecânico ou magnético.

Agradecimentos

Ao Programa Praxis XXI, pelo apoio financeiro.

Referências

- 1- <http://www.deco.proteste.pt/>
- 2- <http://www.nitrate.com/nitrate1.htm>

3- Girotti S., Ferri E.N., Fini F., Ruffini F., Budini R., Moura I., Almeida G., Costa C., Moura J.J.G., Carrea G. (1999) *Anal. Lett.* **32**, 2217-2227.

4- Mauro S., Moreno C., Costa, C., Van-Dijk C., Payne W.J., LeGall J., Moura I., Moura J.J.G. (1995) *Biochem. Biophys. Research Comm.* **209**, 1018-1025.

5- Ellis G., Adatia I., Yazdanpanah M., Makela S.K. (1998) *Clin. Biochem.* **31**, 195-220.

6- Viinikka L. (1996) *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* **56**, 577-81.

7- Moshage H., Stegeman C.A., Jansen P.L.M. (1998) *Clin. Chem.* **44**, 1780-1781.

8- Scheller F., Schubert F. "Biosensors", Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1992.

9- Alvarez-Icaza M., Bilitewski U. (1993) *Anal. Chem.* **65** (11), 525-533.

10- Rebelo M.J.F. (1994) *Química*, **53**, 43-45.

11- Kauffmann J.M., SAC99 ANALYTICAL SCIENCE INTO THE NEXT MILLENIUM, 25-30 July 1999, Dublin, Ireland.

12- Liu M.C., Costa C., Moura I. (1994) *Meth. Enz.*, **243**, 303-319.

13- Almeida G., Tavares P., Lampreia J., Moura J.J.G., Moura I. (2001) *J. Inorg. Biochem.* **86** (1), 121.

14- Brown R.S., Luong J.H.T. (1995) *Anal. Chim. Acta* **310**, 419-427.

15- Gosser D.K. Jr., "Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms", Wiley-VCH, 1993.

16- <http://www.dq.fct.unl.pt/statt/PABT/MIAII>

17- <http://chpc06.ch.unito.it/chemistry/index.html>

Notas

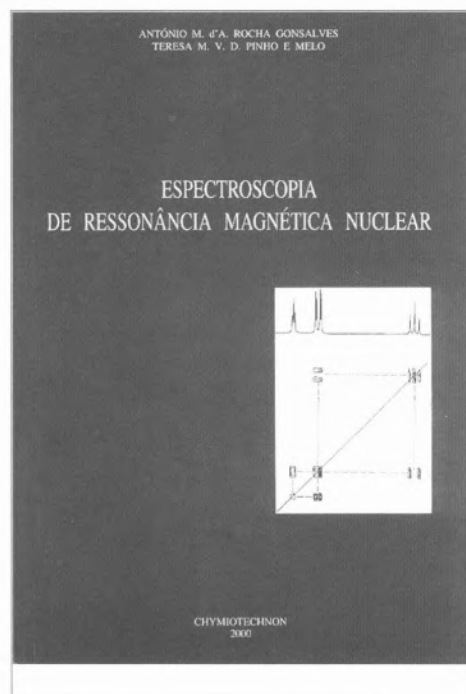
¹ Manter sempre o extracto enzimático em gelo.

² Preparar de fresco.

³ Alguns grupos de alunos poderão ensaiar outras velocidades de varrimento (10, 20 e 100mV/s) e comparar entre si os resultados obtidos.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

ANJOS L. MACEDO*



A ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA nuclear, RMN, é actualmente uma técnica indispensável em qualquer laboratório de Química devido à sua potencialidade e versatilidade no estudo dos aspectos estruturais e dinâmicos de moléculas. O livro 'Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear' de António M. d'A. Rocha Gonsalves e Teresa M. V. D. Pinho e Melo, editado por Chymiotecnnon, Coimbra, em 2000, à semelhança dos 'Oxford Chemistry Primers', faz uma introdução aos princípios básicos da RMN de líquidos, bem como às interações que dão origem ao espectro de RMN, através de uma explicação simples e

concisa. Desta maneira o livro poderá ser consultado por qualquer químico que pretenda iniciar o seu estudo nesta área, bem como por estudantes não graduados que comecem a utilizar a técnica nos seus trabalhos de licenciatura.

Numa edição concisa de 99 páginas, os autores introduzem num primeiro capítulo o fenómeno de ressonância magnética nuclear, a representação vectorial da magnetização e sua perturbação, e a relaxação como aspecto básico, bem como as técnicas de determinação de T1 e T2. Faz-se também referência à instrumentação utilizada na RMN.

O segundo capítulo é dedicado ao 'desvio químico' e ao seu fundamento físico. Dão-se alguns exemplos em tabelas de correlação para ressonâncias dos núcleos de ^1H e ^{13}C .

No terceiro capítulo é tratado o acoplamento dos spins nucleares, suas consequências e informação transmitida através da análise espectral. É feita uma abordagem prática da técnica de desacoplamento de spins.

No capítulo seguinte o efeito Overhauser nuclear é discutido com algum pormenor e são dados exemplos de aplicação.

O capítulo 5 introduz as técnicas de múltiplos impulsos, dando o exemplo da técnica de transferência de polarização (DEPT) como um modo de obter informação estrutural acerca de determinada molécula.

As técnicas bidimensionais são tratadas de um modo resumido no capítulo 6, dando-se exemplos de experiências com correlações escalares, COSY e HECTOR, e correlações espaciais, NOESY.

O livro tem a preocupação de valorizar os aspectos práticos: no último capítulo são apresentados alguns exercícios de aplicação da espectroscopia de RMN na elucidação estrutural de compostos orgânicos.

Este livro é certamente mais uma contribuição da Universidade de Coimbra para a disseminação do conhecimento nesta área. Será que podemos contar com a versão 'RMN bidimensional'?

* Dep. Química, FCT-UNL

The whole world of

CHEMISTRY

Chemistry – A European Journal is the fastest growing international forum for the publication of the most innovative full papers from all areas of chemistry and its related fields.

Its success has come from attracting first-rate full papers from international top authors together with great features such as "Concepts", which provide a useful insight to new areas of chemistry and new angles on familiar problems.

Chemistry – A European Journal is a collaboration of 14 national chemical societies.

A comparison of the page prices and Impact Factors of similar journals underlines that *Chemistry – A European Journal* gives you excellent value for money. This journal belongs in every chemistry library.

every two weeks

2002 Volume 8
24 issues per year
ISSN Print 0947-6539
ISSN Electronic 1521-3756
www.wiley-vch.de/home/chemistry



The place to be in chemistry:

- The ISI measured Impact Factor is at 4.698
- Full-text online access through *Wiley InterScience* for subscribing institutions and members of the owner societies included in subscription rate
- *EarlyView*: Issues appear online prior to print distribution
- *Virtual Sample Copy*: FREE online access to full text of sample copy: www.interscience.wiley.com

2002

Please send me a free sample copy

Please enter our/my 2002 subscription to:
Chemistry – A European Journal
at the institutional rate*:

	print	electronic
Europe	<input type="checkbox"/> € 1958	<input type="checkbox"/> € 1958
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 3338	<input type="checkbox"/> SFr 3338
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$2418	<input type="checkbox"/> US\$2418

* For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

for members of the owner societies from Austria, Belgium, Czech Republic, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Poland, Portugal, Spain and Sweden at the personal rate:

	print
Europe	<input type="checkbox"/> € 168
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 278
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$258

Prices include postage and handling charges.

Please tick: home business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.


Date/Signature

Please return this order form to your local bookseller or to:

WILEY-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172

John Wiley & Sons, Ltd. • Journals Administration Department
1 Oldlands Way • Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

John Wiley & Sons, Inc.
605 Third Avenue • New York, NY 10158-0012, USA
Fax: +1 212-850 6088

 WILEY-VCH

