

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA 85
Publicação trimestral Abril - Junho 2002



**XVIII ENCONTRO NACIONAL DA SPQ,
A AVENTURA DA QUÍMICA, EM AVEIRO**

PROF. RIBEIRO DA SILVA, PRÉMIO FERREIRA DA SILVA 2002

PONTOS DE VISTA:

O ENSINO SUPERIOR E A CIÊNCIA

GLOBALIZAÇÃO E GOVERNO DAS UNIVERSIDADES

**GEORGES URBAIN (1872-1938)
E A QUÍMICA DAS TERRAS RARAS**

Um livro teórico para as aulas práticas

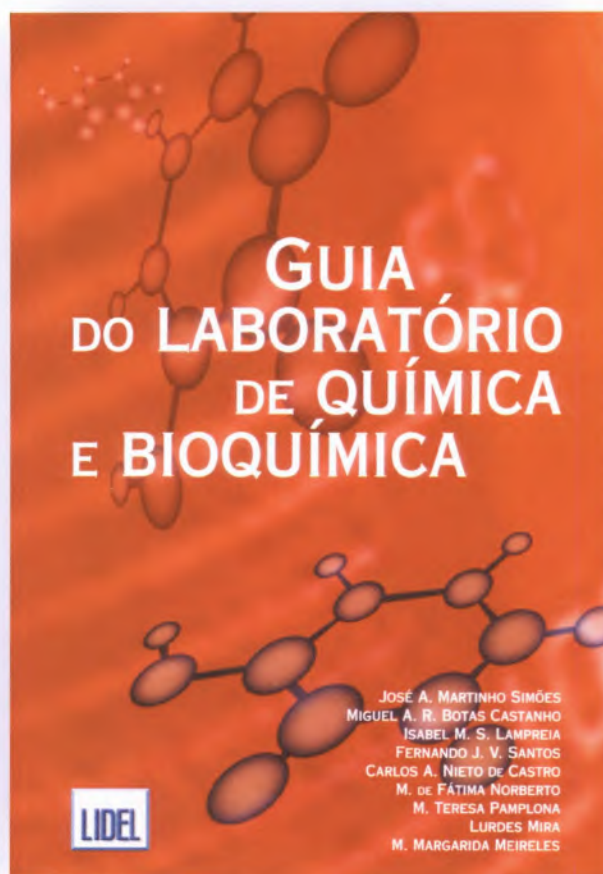
Porque é que este livro é único?

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 85, Abril-Junho 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)
Mária 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

2750 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

Apoio do Programa Operacional Ciência, Tecnologia, Inovação do Quadro Comunitário de apoio III

Editorial	2
Noticiário SPQ	2
Noticiário Geral	
Actualidades Científicas	5
Prémio Ferreira da Silva 2002	8
Links Recomendados	9
Pontos de Vista	
Globalização e Governo das Universidades <i>Alberto Amaral</i>	10
Novo ou velho? O ensino superior e a Ciência <i>João Caraça</i>	12
Olhares Quirais	
George Urbain e a química das Terras Raras <i>José Claro-Gomes</i>	15
Química e Sociedade	
A grande aventura da Química <i>Pierre Laszlo</i>	23
Desventuras Químicas <i>Jorge Calado</i>	30
Os exames nacionais e as Escolas: um <i>ranking</i> de interrogações <i>Paulo Saturnino de Matos</i>	39
Artigos	
A Química dos Insecticidas (parte I) <i>Susana Pina dos Santos</i>	43
Cancro - uma patologia tão antiga quanto o homem <i>Paula S. Branco</i>	49
As Aminas Aromáticas no contexto da Carcinogénese Química <i>Luísa Gonçalves</i>	54
Complexos Metálicos na terapêutica do Cancro <i>Marta Norton de Matos</i>	61
Actividades na sala de aula	68a
Actividades no Laboratório	
Síntese e análise estrutural de um suporte mesoporoso: MCM – 41 <i>Carla Nunes, Anabela Valente, Martyn Pillinger, Isabel Gonçalves</i>	69
Química e Ensino	
HO ⁻ ou OH ⁻ <i>Carlos Corrêa</i>	72
O livro branco da Física e Química <i>Anabela Martins</i>	73
Entrevista na Escola Secundária de Vouzela	77

É certo que em todos os tempos as sociedades procuraram os caminhos do progresso através de espesso nevoeiro, de armadilhas, de incertezas, erros, guerras, etc... O período em que vivemos está cheio de tudo isso, e concertiza de esperança, que essa não deve morrer jamais. Ademais, com a chamada globalização, os problemas de uns passam de certo modo a ser os problemas de todos.

No que respeita às questões da ciência e do ensino, que são o nosso mote privilegiado, este número conta com duas importantes contribuições na rubrica pontos de vista: uma do Prof. Alberto

Amaral, ex-Reitor da Universidade do Porto e outra do Prof. João Caraça, Director do Serviço de Ciência da Fundação Calouste Gulbenkian.

O Encontro Nacional de Química que teve lugar em Aveiro terá um lugar de destaque. Os nossos leitores vão poder deliciar-se com a "A Grande Aventura da Química" e com as "Desventuras Químicas" respectivamente da autoria dos Professores Pierre Laszlo e Jorge Calado, assim como de um artigo de opinião "Os exames nacionais e as Escolas: um ranking de interrogações" escrito pelo Dr. Paulo Saturnino de Matos.

Outros motivos de leitura não faltam, uma entrevista aos Professores de Química da Escola Secundária de Vouzela, artigos científicos, as secções habituais e uma notícia sobre o Prémio Ferreira da Silva, atribuído ao Prof. Ribeiro da Silva.

A comissão editorial do boletim da SPQ congratula-se por poder publicar opiniões diversificadas que permitam uma reflexão serena sobre os problemas da Ciência e da Química em particular. A diferença e a diversidade são um bem se não forem tomadas como desculpa para a intolerância.

NOTICIÁRIO SPQ

Sob o tema "A Aventura da Química", decorreu de 25 a 27 de Março passado, na Universidade de Aveiro, o XVIII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química.

Logo na 1.ª circular, ficou definido: "O XVIII Encontro da SPQ tem como tema unificador "A Aventura da Química" e procurará identificar os caminhos que o Químico percorre, os desafios que tem de enfrentar e vencer, as suas motivações e recompensas intelectuais, a sua cultura." Fiel a este objectivo, foi preocupação da Comissão Organizadora convidar um conjunto de conferencistas que pudesse transmitir não só a aventura da investigação em química, mas também outras aventuras da química e dos químicos, procurando-as onde elas se possam encontrar: nas escolas, na indústria, no jornalismo, na política... E daqui resultou um programa que foi recebido com agrado por inúmeros sócios (ainda disponível em www.dq.ua.pt/xviii_spq).

Assim, o Encontro abriu com a conferência intitulada "The Great Adventure of Chemistry", proferida por aquele que seria porventura o conferencista mais conhecido do Encontro, o professor Pierre Laszlo, autor de diversos livros de divulgação já publicados no nosso país. Pierre Laszlo surpreendeu os presentes ao apresentar uma comunicação integralmente em português, cujo texto cedeu para publicação no Boletim da SPQ. Aqueles que não tiveram possibilidade de estar presentes no auditório da reitoria da Universidade de Aveiro poderão assim contactar com "A Grande Aventura da Química" nestas páginas.

O programa destacava dois momentos particulares: a entrega do prémio Ferreira da Silva, que tradicionalmente ocorre no final do primeiro dia do Encontro, e o Simpósio Luso-Brasileiro de Química, que passou a ser parte integrante dos Encontros Nacionais, em resultado de um protocolo de intercâmbio com a Sociedade Brasileira de Química ("Química", nº 80). Coube ao premiado deste ano, Prof. Doutor M. Ribeiro da Silva, a tarefa de partilhar com os presentes a

sua aventura de uma carreira em química, na Conferência Ferreira da Silva. A SBQ fez-se representar pelos Prof. Eliezer Barreiros (Presidente da SBQ) e Carlos Alberto Filgueiras (ambos da Universidade Federal Rio de Janeiro), que ligaram naturalmente as suas comunicações ao tema do Encontro, contribuindo para coerência temática deste.

Sem menosprezar os restantes conferencistas convidados, que proporcionaram o necessário equilíbrio entre as componentes de investigação e de divulgação, merecem ainda referência neste curto relato as comunicações apresentadas por aqueles que vivem outras aventuras da química, fora dos tradicionais meios universitários, e com presença menos assídua nestes eventos.

Estão entre estas as comunicações apresentadas pelos colegas professores do ensino secundário, Otilia Barreira, Lília Pinto e Amélia Chaves da ES Fernão de Magalhães, Chaves (A Aventura do Ensino da Química numa Escola de Interior) e Paulo Saturnino de Matos, da ES Mouzinho da Silveira, Portalegre (Os

exames nacionais e as Escolas: um *ranking* de interrogações), curiosamente as únicas comunicações do Encontro a merecer espaço nas páginas do jornal O Público (Quinta-feira, 28 de Março de 2002, secção Educação). E ainda a comunicação "Jornalistas e Cientistas: Água e Azeite?", por António Granado (Jornalista de Ciência / O Público), uma clara e divertida exposição sobre dois mundos que aprendem a conviver (Como seria a história do "Capuchinho Vermelho" num relatório científico, com introdução, material e métodos, resultados, discussão? Um jornalista começaria assim: "Dois lenhadores retiraram da barriga de um lobo uma avózinha ainda viva"...).

No que respeita a comunicações apresentadas em painel, foram submetidas 226 (com duas delas a chegarem *muito depois do prazo*, contrastando com a maioria, que chegou apenas *depois do prazo*...). Dado o elevado número, a apresentação dos painéis foi dividida em duas sessões de um dia, por manifesta falta de espaço para uma sessão única. As áreas mais representadas foram a Química Inorgânica (49), Química-Física (45) e Química Orgânica (41), seguindo-se Bioquímica (29), Educação (20), Catálise (16), Analítica (15) e Outros (11). Quanto à origem destas comunicações, o Departamento de Química da Universidade de Aveiro destacou-se naturalmente (69), seguida da Universidade do Porto/CEQUP (28), Departamento de Bioquímica da Universidade de Lisboa *ex-aequo* com o Instituto Tecnológico Nuclear (19). Apesar das comunicações em painel não estarem condicionadas pelo tema geral do encontro, foram vários os participantes que usaram "a aventura da química" como mote das suas comunicações.

Aqueles que receavam que os diversos encontros sectoriais das (muito activas) divisões da SPQ conduzissem ao esvaziar do Encontro Nacional, puderam constatar a adesão dos sócios ao actual modelo. De facto, o XVIII Encontro Nacional teve a participação de 484 congressistas, incluindo os 19 convidados, os 16 membros das comissões organizadoras e científica e os 31 representantes das 11 empresas presentes. A estes números devem ainda ser acrescentados os vários colegas que participaram nos trabalhos sem que o seu nome constasse na lista dos inscritos, elevando o número real de participantes acima dos 500. A opção pela participação "clandestina" é um pouco surpreendente no caso dos sócios oriundos das universidades (80 \approx não são certamente incomportáveis para os respectivos orçamentos), mas já encontra alguma justificação no caso dos colegas das escolas secundárias: devido à sobreposição de datas com as reuniões de avaliação nas respectivas escolas, muitos professores do ensino secundário, não puderam participar no Encontro e alguns optaram então por visitas breves.

A sobreposição de datas mereceu críticas dos vários sócios que se viram assim impossibilitados de participar no Encontro anual da sua sociedade, e penalizou a comissão organizadora que planeou o programa a pensar (também) neles. Embora este ano não tenha sido possível evitar a situação – a marcação da data do Encontro, porque está sujeita a muitas condicionantes, ocorreu cedo, antes da marcação das reuniões de avaliação –, o assunto foi já comunicado à direcção da SPQ e deverá ser tido em conta pela organização do XIX Encontro, que poderá arrancar com renovada ambição. De facto, o XVIII En-

contro chegou perto dos 500 participantes mesmo com a falta dos sócios das escolas secundárias... se recordarmos que poucos meses antes, o II Encontro de Ensino e Divulgação da Química contou com a participação de cerca de 300... é possível ambicionar para o XIX Encontro – com um programa cativante e datas apropriadas – um número de participantes próximo do milhar.

Este Encontro contou com o apoio indispensável da Reitoria e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, a primeira pela disponibilidade dos espaços e equipamentos, o segundo pela disponibilidade de meios e dos seus membros. Para além disso, há que agradecer o financiamento da FCT, e o patrocínio das empresas Dias de Sousa, Soquímica, Únitica, Elnor, Químigal, Gravimeta, J. Logrado de Figueiredo, José M. Vaz Pereira, Lidel, M. T. Brandão, Merck Eurolab, Plátano Editora, Porto Editora, Praxair Portugal Gases e VidroLab2.

É o espírito aventureiro que faz o Químico largar amarras e partir à descoberta das maravilhas da Natureza. A grande Aventura Química é também intelectual: o Químico busca a compreensão do Mundo, procurando extrair sentido das observações que faz. A Aventura Química é, ainda, uma aventura íntima: obriga-nos a reconhecer que o nosso conhecimento da Natureza é provisório e que, vezes sem conta, estamos errados. [Texto de apresentação do XVII Encontro Nacional da SPQ]

Paulo Ribeiro Claro

Membro da Comissão Organizadora

Biblioteca da SPQ

Foram adquiridas as seguintes obras, todas da IUPAC:

- *Compendium of Chemical Terminology* (1997). (the gold book)

- *Principles of Chemical Nomenclature* (1998).

- *Compendium of Terminology and Nomenclature of Properties in Clinical Laboratory Sciences* (recommendations 1995). (the silver book)

- *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* (1993). (the green book)

- *Compendium of Analytical Nomenclature* (1997). (the orange book)

- *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (recommendations 1990). (the red book)
- *Nomenclature of Inorganic Chemistry II*, (recommendations 2000). (the red book)
- *IUPAC Nomenclature of Organic Compounds* (recommendations 1993). (the blue book) (disponível, conjuntamente com as recomendações de 1979, em <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/>)

A tradução para português da Nomenclatura de Compostos Orgânicos (recomendações de 1993), por iniciativa da Divisão de Química Orgânica da SPQ, encontra-se em fase final de revisão de provas, prevendo-se a sua publicação pela Editora Lidel nos próximos meses.

Eleições nas Delegações da SPQ

Dando cumprimento ao disposto nos Estatutos, realizaram-se no passado

mês de Abril eleições em todas as Delegações da SPQ. Foram eleitos os seguintes Presidentes de Delegação: Prof. Carlos C. Romão (ITQB-UNL), por Lisboa; Prof. José Luís Figueiredo (FEUP), pelo

Porto; Prof. Sérgio Seixas de Melo (FCTUC), por Coimbra; Prof.ª Maria Clara F. Magalhães (DQ-UA), por Aveiro; e Prof. Hernani L. S. Maia (DQ-UM), por Braga.

NOTICIÁRIO GERAL

Presidência e Secretariado da EURACHEM são Portugueses

Decorreu em Nicosia-Chipre, a 16 e 17 de Maio 2002, a Assembleia Geral da EURACHEM, sob a Presidência da Professora Associada com Agregação em Química Doutora Maria Filomena G. F. C. Camões/CECUL-DQB-FCUL, que após dois anos de vice-presidência da EURACHEM, assumiu a Presidência pelos próximos dois anos, sucedendo ao anterior Presidente, actual Director do Instituto Nacional de Metrologia da Holanda (NMI). Esta nova situação, de grande responsabilidade, é, no entanto, extremamente honrosa, pois reflecte o reconhecimento internacional pelo trabalho desenvolvido na área da Qualidade em Química Analítica.

Também, desde o princípio deste ano de 2002, o Secretariado, anteriormente assumido pela instituição alemã BAM, passou a estar sob a responsabilidade portuguesa, num esforço tripartido entre a FCUL, o IPQ e a RELACRE. O Secretariado Administrativo é garantido pela Snra. D. Leonor Rodrigues/CECUL-DQB e o Secretariado Técnico pela Snra. Eng.ª Maria do Céu Ferreira/IPQ, cabendo à Relacre a gestão de algumas infra-



estruturas, nomeadamente a gestão orçamental e a edição da Newsletter. O Editor indigitado para esta última é o Snr. Eng.º Leopoldo Cortez/IPQ. A gestão da página da EURACHEM na Internet é assegurada pelo Mestre Ricardo J. Bettencourt da Silva, aluno de Doutoramento do DQB-FCUL.

Fundada em 1998, a EURACHEM constitui o foco para a abordagem das questões europeias em termos da qualidade das medições em Química Analítica. É uma rede de organizações europeias de mais de 30 países, que têm como objectivo estabelecer um sistema de rastreabilidade internacional dos resultados das medições químicas e a promoção de práticas de boa qualidade. Constitui um fórum para a discussão dos problemas comuns e propicia o desenvolvi-

mento de uma abordagem informada das questões técnicas pertinentes e de política científica.

A EURACHEM está aberta à participação dos países da EU e da EFTA, à Comissão Europeia e aos países em processo de adesão. Outros países ou organizações europeus poderão participar como associados ou observadores. A todos é reconhecida a possibilidade de participar activamente nos projectos e actividades dirigidas quer a instituições de ensino e investigação, quer a laboratórios de calibração e laboratórios de análise, de institutos metrológicos, ou de laboratórios de serviços, públicos ou privados. A maioria dos países-membro, Portugal incluído, estabeleceram comités nacionais EURACHEM. Uma das principais funções da EURACHEM é, portanto, a promoção e coordenação das actividades nacionais.

As actividades da EURACHEM cobrem diversas áreas, algumas das quais são desenvolvidas em grupos de trabalho, que funcionam em complementaridade com outras organizações a fim de atingirem, em termos práticos, os objectivos da EURACHEM. Tal inclui a produção de Guias, a organização de Workshops, a

identificação de áreas de acção prioritárias e a ligação a outras organizações cujas actividades digam respeito à comunidade analítica. Da já longa lista de Workshops temáticas organizadas em vários países, consta uma sobre AMOS-TRAGEM ("SAMPLING") que teve lugar em Lisboa em Novembro de 2001, com a participação de cientistas nacionais e estrangeiros; salienta-se a participação como Plenarista, do Professor Doutor Dinis Pestana, da FCUL.



Informação detalhada sobre as actividades da EURACHEM, bem como sobre outras actividades internacionais de interesse, são regularmente divulgadas na EURACHEM Newsletter que é publicada duas vezes por ano. A edição impressa pode ser solicitada ao Secretariado ou consultada na Internet, <http://www.eurachem.ul.pt>, onde pode ser encontrada mais informação sobre a EURACHEM, sua constituição, objectivos e actividades.

First International Postgraduate Course in Photodynamic Therapy

Universidade do Minho, Braga, Portugal, 12-13 September 2002

Aim:

To provide basic principles of photodynamic therapy and its applications in clinical medicine and research.

Topics:

- Photofrin and the need for new sensitizers
- Light sources for PDT
- Photosensitizers in or approaching clinical application
- Clinical Applications of PDT (oncological and non-oncological)
- PDT in dermatology
- PDT in prostate and pancreas cancers
- PDT in oesophageal cancer and dysplasia
- PDT in oftalmology
- PDT in arterial disease

There will be oral presentations and the language of the meeting will be English.

For further details, please contact:

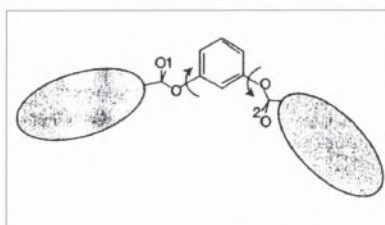
João Moura
Departamento de Química
Universidade do Minho
Largo do Paço
4700-320 Braga
Portugal
tel.: +351 253 604370
fax: +351 253 678983
e-mail: jmoura@quimica.uminho.pt
website: www.uminho.pt/ecsaude/InternationalPostgraduate

Actualidades Científicas

1.

Uma questão-chave para a compreensão da origem da vida é a de saber se **uma mistura racémica de moléculas** pode reagir e formar polímeros quirais. H. Zepik *et al.* [1] estudaram três análogos da lisina e do ácido glutâmico, modificados para terem uma natureza anfifílica e depositados em monocamadas racémicas sobre uma superfície de água. Monocamadas desordenadas formaram oligómeros com distribuições

aleatórias ou binomiais. No entanto, em monocamadas ordenadas, um racemato, onde os vizinhos mais próximos eram de configuração oposta, favorecia os oligómeros alternados e os racematos, com vizinhos mais próximos de mesma



configuração, favoreciam os oligómeros homocirais. Esta descoberta é um pouco surpreendente considerando que a difusão das moléculas dentro da monocamada de superfície é lenta e que o oligómero que está a crescer tem de caber dentro da estrutura cristalina da monocamada.

2.

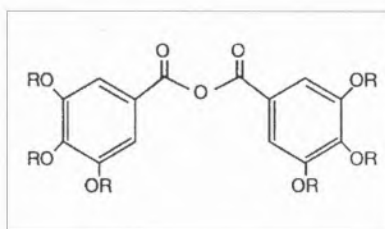
Quando um **crystal líquido** é constituído **por moléculas quirais**, as próprias moléculas não só se orientam em relação umas às outras, mas para além disso

adoptam uma disposição helicoidal. Seria de esperar que a adição de moléculas quirais diminuisse (ou diluísse) o poder de torção do nemático quiral e aumentasse a disposição helicoidal. J. Thisayukta *et al.* [2] examinaram o que acontecia quando eram adicionadas a um nemático quiral linear, moléculas em forma de banana, com terminações semelhantes mas com diferentes grupos centrais. Surpreendentemente, observaram um aumento do poder de torção do nemático quiral e uma diminuição do passo. Os cristais líquidos feitos de moléculas em forma de banana (onde falta um átomo de carbono assimétrico) são conhecidos para formarem fases esmécticas quirais. Acredita-se que estas fases formam-se devido à deposição em camadas das moléculas, uma torção inerente dos braços laterais, ou uma rotação helicoidal das moléculas à volta do centro. Neste caso, os autores concluem que a quiralidade não vem da maneira como as moléculas se arrumam mas que é causada pela torção dos seus braços laterais.

3.

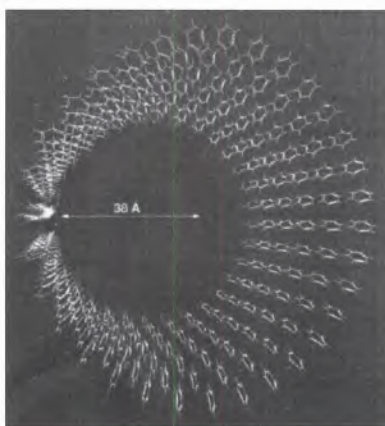
Muitos **cristais líquidos** são baseados em moléculas de forma cilíndrica, mas moléculas em forma de disco podem também formar mesofases **com estruturas colunares**. As moléculas constitutivas podem mesmo ser metades de discos, mas, nestes casos, as moléculas estão ainda amontoadas uma acima da outra como moedas num jarro, e o empilhamento está estabilizado ou por fortes ligações metálicas ou por ligações de hidrogénio. K. Kishikawa *et al.* [3] sintetizaram uma série de moléculas meiodisco contendo uma forte ligação dipolar central. Embora em colunas, as moléculas empilham-se de maneira anti-paralela com sobreposição mínima entre elas, criando, portanto, uma estrutura interdigitada. O aumento do tamanho dos grupos laterais (R) fortalece as interações intermoleculares da parte central, o que é compatível com observações de outros sistemas em forma de disco. Quando foi utilizado um alceno como grupo lateral,

as colunas interdigitadas adoptaram uma estrutura helicoidal com um grande período de rotação dos meiodiscos em torno do eixo colunar.



4.

Os **materiais mesoporosos** apresentam poros uniformes de diâmetro entre 2 e 50 nm regularmente distribuídos. As suas grandes áreas específicas fazem deles úteis adsorventes e catalisadores. Os materiais mesoporosos convencionais têm geralmente paredes porosas amorfas, o que limita as aplicações. Portanto, métodos introduzindo cristalinidade nas paredes porosas são avidamente procurados. Uma nova estratégia para criar materiais mesoporosos, proposta por S. Inagaki *et al.* [4], através da auto-organização de organossilanos assistida por tensio-activos, resulta numa matéria híbrida de benzeno-silicato possuindo uma estrutura ordenada de tipo cristalino em paredes porosas. O material pode ser funcionalizado pelo ácido sulfónico e pode vir a ser um catalisador sólido ácido bem como um electrólito para células de combustível.



5.

Pode-se **perceber a formação de vidros e de cristais** a partir de moléculas pelo

estudo e pela manipulação de processos semelhantes em partículas coloidais, que podem ser mais facilmente visualizadas. Diferentes estados amorfos dum matéria com diferentes densidades podem ser observados como foi o caso para a água. K. N. Pham *et al.* [5] confirmam através de uma mistura de simulações, teoria e experiências, que duas fases vítreas distintas de um colóide se podem formar dependendo da natureza das atracções interpartículas. Para concentrações elevadas de colóides, as partículas apertam-se umas contra as outras e produzem um vidro baseado em interações repulsivas. A adição de um polímero não interactivo faz, de preferência, fundir o vidro pela criação de interações repulsivas que abrem a estrutura. No entanto, a adição de mais polímero produz uma fase vítrea diferente que se forma através de interações atractivas entre as partículas coloidais. Entre cristais binários de grandes (G) e pequenos (P) colóides, podem ser obtidas estruturas cristalinas análogas às estruturas atómicas, como, por exemplo, GP₂, de estrutura análoga à de AlB₂. Considerando sistemas concentrados e uma gama estreita de quocientes de tamanhos P/G, K. P. Velikov *et al.* [6] criaram cristais coloidais através de uma técnica de deposição camada por camada. Não só, replicaram as estruturas GP₂ e GP, mas também conseguiram obter a estrutura GP₃, que não tem um análogo atómico. Construindo o cristal a partir de dois materiais, puderam remover selectivamente as pequenas partículas coloidais e deixar um cristal hexagonal não compacto.

6.

As sílicas gel são tecnicamente interessantes porque são estruturas extremamente porosas com grandes áreas de superfície interna e porque podem ser preparadas como monólitos. Os géis são tipicamente formados a partir de um material precursor que se hidrolisa em solução aquosa para formar as partículas de sílica. À medida que os géis envelhecem, têm tendência para se encolher porque as partículas de sílica são forte-

mente atraídas umas pelas outras e se aproximam. M. Meyer *et al.* [7] mostram que se se incorporar uma pequena quantidade (0,1 a 1 % em massa) de precursor catiónico, o gel resultante não encolhe, provavelmente porque a carga iónica residual das partículas de sílica as mantém afastadas. Quando os géis sofrem uma pancada, ouve-se um barulho; o módulo de armazenamento é suficientemente elevado para produzir vibrações na gama do audível (200 a 1100 hertz), e o módulo de perda é suficientemente baixo pelo que a energia vibracional precisa de um tempo longo para se converter em calor. Variando as fracções de precursor catiónico altera o quociente entre o módulo de armazenamento e o de perda e modifica a altura do som.

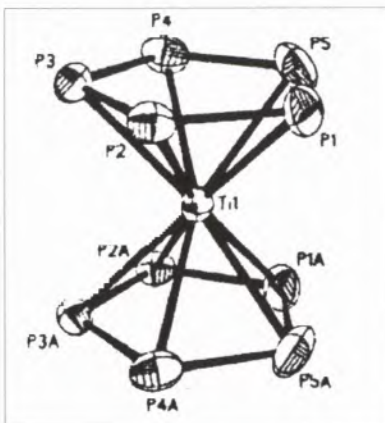
7.

Os **metais nobres resistem** à oxidação pelo ar e à corrosão pela água. Com efeito, estudos estruturais da primeira etapa da adsorção da água sobre superfícies limpas de metais, como o ruténio, mostram a formação de meras bi-camadas, semelhantes ao gelo. Outros resultados espectroscópicos parecem contradizer estas estruturas. P. J. Feibelman [8] apresenta cálculos de DFT (cálculo de densidade funcional) que indicam que as moléculas de água da 1.ª camada adsorvidas sobre a superfície densa (0001) do Ru se dissociam verdadeiramente. As estruturas calculadas mostram como os átomos de oxigénio da primeira camada podem ser coplanares e sugerem mais geralmente que a dissociação pode ser necessária para a água molhar a superfície metálica.

8.

O ferroceno é um composto “sandwich” onde o átomo de Ferro está ligado a dois anéis ciclopentadienilo aromático (C₅H₅⁻). O **ferroceno e vários outros metalocenos** evidenciam uma estabilidade térmica e uma reactividade lembrando o benzeno, tendo algumas utilizações, como catalisadores de polimerização. A capacidade desta estrutura de estabilizar espécies aromáticas permitiu a síntese de compostos de fósforo aromáticos onde um

anel C₅H₅⁻ está substituído por P₅⁻ (sendo isoelectrónico com o CH). E. Urnēzius *et al.* [9] relatam agora a síntese num só recipiente do [(η⁵-P₅)₂Ti]²⁺ a partir de complexos muito reduzidos de Titânio e de Fósforo branco. Apesar do facto de ser deficiente em electrões, os sais deste composto mostram uma notável estabilidade ao ar e ao calor.



9.

Catalizar reacções em solventes fisiológicos parecia estar **reservado para** as proteínas e **as enzimas** de ARN, mas T. J. Dickerson e K. D. Janda [10] mostram que um metabolito - neste caso, um derivado da nicotina que pode persistir no sangue de grandes fumadores - também o pode fazer. A normicotina pode acelerar a reacção de condensação de aldol para uma variedade de substratos em soluções tampão de fosfato com pH próximo do fisiológico. No mecanismo proposto pelos autores, que é semelhante ao da aldolase de tipo I, os produtos de condensação formar-se-ão logo que a formação das ligações carbono-carbono possa competir com a rápida hidrólise de um intermediário de enamina. Embora as velocidades globais sejam ainda baixas, a acção de tais compostos poderia afectar a glicólise e o metabolismo de compostos contendo grupos cetona.

10.

A substituição de solventes orgânicos voláteis por líquidos iónicos reduziria as emissões de produtos químicos no am-

biente assim como promoveria as separações eficientes em energia. Existe, no entanto, a preocupação com o facto das interacções do solvente num meio iónico poderem modificar o mecanismo (e, portanto, o resultado) de reacções orgânicas clássicas. S. Csihony *et al.* [11] examinaram uma reacção penosa, a acetilação do benzeno de Friedel-Crafts, no líquido iónico, o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, por espectroscopia infra-vermelha *in situ*. Observaram um acordo temporal e espectral das bandas de absorção associadas aos intermediários esperados desta reacção, como o ião acetilílo CH₃CO⁺ complexado com o catalisador AlCl₄⁻, para o solvente iónico e um solvente orgânico convencional, o 1,2-dicloroetano.

Bibliografia

1.H. Zepik, E. Shavit, M. Tang, T. R. Jensen, K. Kjaer, G. Bolbach, L. Leiserowitz, I. Weissbuch, M. Lahav, *Science* **295** (2002) 1266.
 2.J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 3354.
 3.K. Kishikawa, S. Furusawa, T. Yamaki, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 1597.
 4.S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **416** (2002) 304.
 5.K. N. Pham, A. M. Puertas, J. Bergehnoltz, S. U. Egelhaaf, A. Moussaïd, P. N. Pusey, A. B. Schofield, M. E. Cates, M. Fuchs, W. C. K. Poon, *Science* **296** (2002) 106.
 6.K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, A. van Blaaderen, *Science* **296** (2002) 104.
 7.M. Meyer, A. Fischer, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1528.
 8.P. J. Feibelman, *Science* **295** (2002) 99.
 9.E. Urnēzius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von Ragué Schleyer, *Science* **295** (2002) 832.
 10.T. J. Dickerson, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 3220.
 11.S. Csihony, H. Mehdi, I. T. Horvath, *Green Chem.* **3** (2001) 307.
 Olivier Pellegrino, revisão de A. M. Botelho do Rego

Anúncio

O Programa de Interação Científica entre Países Lusófonos (PICPL) é uma organização de jovens cientistas que fomenta a actividade científica na área das Ciências da Vida, na perspectiva de um desenvolvimento sustentado em países em via de desenvolvimento. O PICPL foi criado em 2000 por ex-alunos do Programa Gulbenkian de Doutoramento em Biologia e Medicina (Instituto Gulbenkian de Ciência) e presentemen-

te engloba coordenadores de várias áreas científicas e de vários países, incluindo países em vias de desenvolvimento. O PICPL desenvolve iniciativas destinadas a fomentar a interação e a colaboração entre jovens investigadores, entre as quais o apoio a estágios de curta duração. Este intercâmbio dirige-se preferencialmente a investigadores ou estudantes originários de países lusófonos em vias de desenvolvimento actualmente a desenvolver uma actividade de pesquisa no seu país de origem.

Apela-se à comunidade científica portuguesa que auxilie o PICPL na identificação de laboratórios interessados em receber estagiários na modalidade acima descrita. Se o seu laboratório estiver interessado em receber um estagiário PICPL, por favor indique uma breve descrição do projecto de investigação, a duração pretendida e o perfil desejado do estagiário. Todos os comentários e sugestões deverão ser remetidos a Dra. Ana Paula Coutinho (acoutin@igc.gulbenkain.pt, Fax: 21-440 7970).



Prémio Ferreira da Silva 2002

O Prémio Ferreira da Silva foi este ano atribuído ao Professor Ribeiro da Silva. A cerimónia de entrega decorreu durante o último encontro Nacional da SPQ que teve lugar em Aveiro.

O Professor Ribeiro da Silva é catedrático de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, desde Dezembro de 1979. Licenciado em ENGENHARIA QUÍMICO-INDUSTRIAL, em 1964/65, na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, doutorou-se em QUÍMICA, pela Universidade de Surrey, Inglaterra, em Janeiro de 1974. O seu trabalho de investigação centra-se na área da termoquímica, cujo grupo de investigação, o primeiro no País, foi por ele criado. Actualmente, o seu laborató-

rio dispõe de equipamento para trabalho em calorimetria de solução, calorimetria de combustão (bombas de combustão estáticas, rotativas e microbomba rotativa), microcalorimetria Calvet de Altas Temperaturas, medições de pressões de vapor de sólidos a diferentes temperaturas pelo método de efusão de Knudsen, calorimetria de vaporização, e DSC (macro e micro).

A sua actividade científica versa temas como Termoquímica de complexos metálicos, compostos aromáticos e heterociclos azotados. Tem mantido inúmeras colaborações com outros grupos de investigação dentro e fora do País. Foi orientador de quatro Teses de Mestrado e oito Teses de Doutoramento. É autor de 136 publicações em revistas da especialidade.

Para além da sua actividade científica o Professor Ribeiro da Silva tem dado muito do seu tempo e saber a actividades de gestão. De salientar entre outros cargos o de Presidente do Conselho Pedagógico da Faculdade de Ciências do Porto (1974/75), Presidente do Conselho Pedagógico do Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto (1974/75), Membro da Comissão Instaladora e, posteriormente, da Comissão Directiva do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (desde 1975), Secretário do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (desde 1979), e Presidente do Conselho Directivo da Faculdade de Ciências do Porto (1986 a Junho 1998).

A Sociedade Portuguesa de Química também lhe deve um grande contributo, através dos encontros que organizou e dos cargos que exerceu. Presidente da Delegação do Porto de 1978 a 1989, Vice-Presidente da Direcção Nacional de 1978 a 1984, Presidente da Direcção Nacional, desde 1985 a 1989 e Editor da Revista Portuguesa de Química, de 1984 a 1991.

Em resumo, uma vida dedicada à causa pública, à Universidade e à Investigação, cujo trabalho foi justamente reconhecido neste Prémio.

Organic Chemistry Resources Worldwide

www.organicworldwide.net

Resultado do trabalho do investigador belga Koen Van Aken, este portal tem como objectivo apresentar, de uma maneira organizada, uma colecção de endereços relacionados com Química Orgânica. Com uma interface muito simples, está dividido em várias secções – bibliografia, laboratório, conferências, emprego, por exemplo – de modo a facilitar a consulta. O autor preocupa-se em ter a informação actualizada, pelo que todos os que se interessam por esta temática aqui encontrarão um bom ponto de partida para outros sites. Para aqueles que não consigam encontrar o que procuram, o autor apresenta ainda uma lista de motores de pesquisa e directórios de química que completam a informação disponível.



ChemSpy

www.chemspy.com

Um dos mais recentes portais genéricos de química (completou há pouco, um ano de vida) *ChemSpy* apresenta-se como um guia para a indústria química, sendo embora muito mais do que isso. Com uma programação exemplar, encontram-se as secções habituais neste tipo de sites. A principal vantagem é que cada página pode ser configurada de modo a apresentar desde logo as secções mais utilizadas e remeter para o fundo da página as menos usadas. Uma das mais interessantes secções é a referente a Tutoriais. É objectivo dos autores construir a lista mais completa de tutoriais de química presentes na Internet. A lista disponível é já enorme. No entanto, quem quiser contribuir com sugestões pode fazê-lo facilmente indicando o endereço respectivo.

A Dictionary of Units

www.ex.ac.uk/cimt/dictunit/dictunit.htm

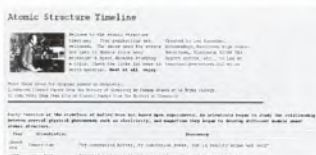
Alojado no *Centre for Innovation in Mathematics Teaching* da Universidade de Exeter, este dicionário online, compilado por Frank Tapson, é muito mais do que uma simples colecção de unidades (já de si exaustiva). É possível encontrar uma história breve da medição, descrições dos vários sistemas de unidades, indicação de outros sites (recomenda-se a visita ao "site oficial do Sistema Internacional de Unidades" www.bipm.fr/enus/3_SI/si.html). Para além disto o autor fornece uma lista de calculadoras para os mais diversos fins e uma FAQ contendo uma lista de unidades muito específicas e, por isso, raramente usadas.



Atomic Structure Timeline

www.watertown.k12.wi.us/hs/teachers/buescher/atomtime.asp

A Internet oferece tremendas possibilidades a quem deseje construir sites sobre História. Neste caso, trata-se da evolução da teoria da estrutura atômica. O autor construiu uma tabela com as datas mais relevantes para o desenvolvimento da teoria, usando sugestões dos leitores e ligações para conteúdos noutros sites. Deste modo, consegue uma abordagem muito completa, que termina em 1950. A partir daqui sugere-se a consulta do site *The Particle Adventure* (particleadventure.org/particleadventure/index.html), que tem uma versão em português (do Brasil). Para os mais interessados, sobretudo para os professores, recomenda-se também uma visita à página pessoal do autor, Lee Buescher. (www.watertown.k12.wi.us/hs/teachers/buescher/buescher.htm).



Creative Chemistry

www.creative-chemistry.org.uk/index.htm

Embora possa ser utilizado por todos, este projecto de Nigel Saunders, professor na *Harrogate Granby High School*, parece ser especialmente destinado a professores de Química elementar. É apresentado um conjunto de actividades pensadas para serem exploradas na sala de aula. Experiências de laboratório, folhas de trabalho, animações com moléculas, testes, tudo isto pode ser aqui encontrado, com descrições muito detalhadas. Existe ainda uma secção de lazer com vários tipos de jogos e uma lista de links que o autor aconselha para estudantes e professores.



Chemist's Art Gallery

www.csc.fi/chem/gallery.phtml

Chemist's Art Gallery é uma colecção de imagens e animações organizada pelo centro de computação científica, instituição pertencente ao Ministério da Educação da Finlândia. Algumas das imagens não são especificamente de química mas todas são de grande qualidade e algumas mesmo espectaculares. São apresentadas, em primeiro lugar, algumas animações produzidas no centro de computação e, de seguida, ligações para outros sites. Recomenda-se especialmente: *ChemGallery* (www.chemgallery.com), *Mysteries of Water* (www.psc.edu/MetaCenter/MetaScience/Articles/Jordan/Jordan.html) e *Educational Materials for Organic Chemistry* (www.cem.msu.edu/~parrill). Deve notar-se que para uma perfeita visualização de algumas destas imagens é necessário software adicional.



Jorge Marques Gonçalves
jgoncalv@fc.up.pt

Globalização e Governo das Universidades

ALBERTO AMARAL*

NAS DUAS ÚLTIMAS DÉCADAS, A GLOBALIZAÇÃO das economias e a transformação do conhecimento num factor essencial de competitividade económica, associadas à emergência do neo-liberalismo provocaram uma alteração significativa das funções sócio-económicas da Universidade com uma mudança do equilíbrio das funções sociais e económicas da universidade a favor destas últimas.

O Estado quer agora forçar as Universidades a serem "relevantes", a aumentarem a sua sensibilidade ao mundo exterior, a estabelecerem ligações com o sector empresarial, no sentido em que isso significa um reforço da função económica da Universidade. Ao mesmo tempo, a forma tradicional de governo participativo da governação universitária tornou-se alvo de críticas ferozes, sendo considerado alternadamente ou em simultâneo como ineficiente, corporativa, insensível às necessidades da sociedade e incapaz de evitar a diminuição da qualidade do ensino e da investigação.

Os sectores neoliberais criticam o Estado providência dizendo que as agências públicas são ineficientes e produzem desperdícios, quer devido a sobreprodução, quer devido a produção ineficiente, a que se junta a crença de que os subsídios vão muitas vezes parar aos bolsos de quem não os merece. Os serviços públicos, vistos como incapazes, cedem o passo ao sector privado visto como mais apto para resolver os problemas de forma mais eficiente. Por exemplo, assistiu-se em Inglaterra a uma onda de privatizações que atingiu servi-

ços que eram tradicionalmente públicos, como os caminhos de ferro, os serviços de saúde, o ensino e os serviços prisionais.

A globalização crescente da economia tem um efeito negativo sobre a segurança de emprego e a capacidade reivindicativa dos trabalhadores, gerando um fenómeno de incerteza sobre os padrões de emprego e afectando, de forma significativa, os padrões económicos que permitiram o crescimento e consolidação do que Stephen Ball (1998) chama "a nova classe média." Segundo Jordan (1994), os "futuros imaginados da classe média e dos seus descendentes" estão a desfazer-se em fumo devido ao congestionamento não planeado das profissões e dos lugares de gestão.

Um dos efeitos perversos deste fenómeno tem sido a diminuição do apoio dado pela nova classe média às medidas de democratização das políticas sociais da educação. Neste processo, as escolas e os seus professores tornam-se os bombos da festa, perante o gáudio de uma classe política que há muito esqueceu que a massificação se fez com diminuição sustentada dos financiamentos por aluno, em nome de mais do que duvidosos ganhos de produtividade, e que muitos dos problemas existentes derivam da sua incompetência como legisladores.

As iniciativas no sentido dos *rankings* de escolas e da promoção da escolha das escolas pelos pais enquadram-se neste tipo de movimentações, e procuram dar

uma nova vantagem competitiva às classes média e superior. Estudos feitos sobre o sistema inglês mostram que a promoção da escolha parental se traduziu na defesa das classes mais favorecidas, uma vez que as outras não têm conhecimentos, cultura ou mesmo capacidade para beneficiar plenamente das novas políticas. Na Nova Zelândia, outra vítima recente da fúria neoliberal, o novo Ministro da Educação, Steve Maharey, proclamou a falência do modelo de mercado para o ensino terciário já que os seus efeitos tinham sido catastróficos.

Nos EUA, alguns estados têm feito experiências com modelos de *vouchers* para o ensino secundário - algo que o sector privado reclama para o nosso ensino superior, numa tentativa de defesa dos seus interesses. Algumas daquelas iniciativas têm sido declaradas inconstitucionais com base na Constituição Americana determinar a separação entre Igreja e Estado, pelo que os *vouchers* podem ser vistos como uma forma de transferir dinheiro dos impostos para escolas de origem religiosa. Um primeiro caso acaba de chegar ao Supremo Tribunal, sendo curioso saber qual será a decisão final.

Tudo isto veio a afectar fortemente as universidades. O ensino passou de constituir um direito a ser um serviço e as universidades as fornecedoras desses serviços, ao passo que os alunos assumem, de forma crescente, o papel de clientes. Por outras palavras, a Universidade perdeu a sua condição de instituição social para se transformar numa

* Faculdade de Ciências. Universidade do Porto

mera organização social ou numa entidade administrada.

Do que não há dúvida é de que as Universidades enfrentam hoje um desafio muito complexo, não sendo possível prever em que forma encontrarão uma nova conformação estável. Mas será a via neoliberal a solução para os problemas da gestão e eficiência do sector público começa a ser aparente que os resultados não corresponderam às ex-

pectativas. As consequências das privatizações dos caminhos de ferro britânicos, do fornecimento de água e de energia na Califórnia e dos serviços de educação na Nova Zelândia, ou os resultados em termos de custo e de qualidade da privatização de serviços de saúde na Austrália e no Reino Unido dão que pensar. No início do novo milénio crescem as interrogações sobre se esse será o caminho que levará a um mundo melhor, e se essas reformas resultaram de opções técnicas racionais ou de mera ideologia. E a própria con-

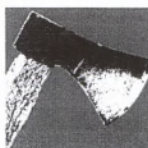
fiança (ou fé) na superioridade dos mecanismos de gestão do sector privado foi recentemente abalada por episódios como a espetacular falência da ENRON, ou o papel pouco claro da Arthur Andersen na auditoria das contas.

Parafraseando uma antiga anedota a propósito do comunismo responderei à pergunta Quem inventou o neo-liberalismo, os políticos ou os cientistas? dizendo que foram certamente os políticos, pois os cientistas teriam experimentado primeiro em animais de laboratório.

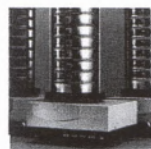
Retsch



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>

Novo ou velho ? O ensino superior e a Ciência*

JOÃO CARAÇA

SALDOU-SE POR UM SUMÁRIO DESAPARECIMENTO político a experiência de colocação da ciência como sector vertical (como ministério) do executivo. Saudada por alguns como uma autêntica «revolução na ciência» (manchete de um dos jornais diários de grande circulação na altura) no entanto, será que este arranjo governativo terá conduzido a uma alteração radical na percepção dos portugueses quanto à necessidade e ao valor da ciência?

Quando se falou de um ministério para a ciência, em 1994 e 95, era com a ideia de se conseguir reestruturar o sistema de ciência e tecnologia em Portugal, isto é, de reforçar as instituições nos sectores públicos, dotá-las de novas missões e de novos quadros, adequados aos tempos de globalização que vivemos, ligá-las e forçar a sua interacção com as actividades económicas, com a sociedade, com a educação e com a cultura.

Pensou-se que era tempo – duas décadas depois do 25 de Abril e dez anos após a integração no quadro das instituições europeias – de tornar a ciência no nosso país pertença colectiva e, portanto, que era tempo de introduzi-la como assunto da agenda política.

Se a modernização, a produtividade e a competitividade, chaves do desenvolvimento económico e social dos nossos parceiros no mundo ocidental, tinham como base a ciência e a sua eficaz contribuição para a produção de novas tecnologias, então, era preciso que também no nosso país semelhantes

atitudes, preocupações e procedimentos, fossem acarinhados e promovidos.

Pensou-se que finalmente se ia valorizar a ciência como uma actividade comunicacional alargada, fundamento de uma cultura viva e confiante no futuro, elemento essencial de uma visão do mundo construtiva e solidária, base de um progresso económico norteado por saudáveis princípios de sustentabilidade.

Para isso, precisávamos de uma sólida e forte comunidade científica, segura da sua identidade, debatendo os seus problemas e as questões de soberania nacional, reconhecendo as especificidades do quadro académico e da investigação científica básica, as necessidades da aprendizagem da ciência nas escolas, bem como o quadro operativo da investigação e das aplicações tecnológicas nas empresas, as grandes linhas da discussão pública internacional sobre ciência e tecnologia e os contornos da organização e gestão das actividades científicas.

Isto é, teria que ser feita uma verdadeira “cruzada” pela, e com, a ciência, afirmando que fazer ciência não é só investigar, mas também aplicar, ensinar, divulgar e gerir. Esclarecendo que a ciência só pode viver neste mundo alargado, globalizado e comunicacional, se a circulação de conhecimentos for intensa e sistemática entre estas várias formas complementares e articuladas da actividade científica. Em suma, reconhecer que fazer ciência é tudo isto: investigar; aplicar; comunicar, transferir e

divulgar; ensinar e aprender; gerir e administrar.

Só assim, com uma comunidade de praticantes entendendo o objectivo estratégico do seu esforço diário, se conseguiria que a ciência chegasse aos que diariamente contactam com os seus membros nas mais diversas instituições que integram a sociedade moderna, da economia às instâncias políticas, dos serviços às entidades do foro cultural. Só deste modo haveria a possibilidade de colectivamente se entender o papel e o contributo da ciência para as trajectórias societárias que se fossem percorrendo rumo ao futuro.

Era para fazer vingar esta perspectiva de longo prazo da actividade científica que se tornava necessário instituir um ministério. Porque se o objectivo fosse essencialmente afirmar a qualidade da investigação universitária que se pratica em Portugal, então outras estruturas governativas mais eficazes e adequadas estavam disponíveis como modelo, tanto cá, como por essa Europa fora.

Do ponto de vista político muito pouco mais se viu para além do interesse na relação da ciência com o ensino, conforme algumas vozes, raras, cedo alertaram. Apesar do apoio e dos recursos comunitários, a verticalização governativa da ciência não favoreceu que os outros sectores se empenhassem na sua promoção e desempenho.

De facto, qual o conhecimento que temos quanto ao nível de participação da ciência portuguesa na agricultura? ou nas pescas? nos transportes? na in-

* Texto publicado no Jornal de Letras, Artes e Ideias de 17 de Abril de 2002

dústria? nos serviços? nas obras públicas? nas telecomunicações? no ambiente? na habitação? na cooperação internacional?

Apenas na área do ensino superior temos indicadores sólidos e claros dos progressos havidos nos últimos anos.

Por este motivo não nos devemos admirar com o facto de a ciência aparecer associada ao ensino superior no governo que acaba de ser empossado. O ensino superior é o único sector de actividade em Portugal que, no seu todo, entende e precisa do contributo da actividade científica.

Não tendo sido demonstrada publicamente mais nenhuma virtude para a ciência no nosso país durante o período em que o mundo furiosamente se globalizou, a ciência recolhe ao seio universitário para se recompor.

Então, e o Ciência Viva e a "sociedade da informação"? Acções meritórias, sem dúvida, mas que escondem a falta de apoio a outras iniciativas emanadas da sociedade civil nestes domínios; para escolher um exemplo: porque razão a ACTD, depois transmutada em ADCT (Associação para a Difusão da Ciência e Tecnologia) se extinguiu sem qualquer rumor, nem mais tentativas para gerar outras actividades de teor semelhante?

Ombreando e escondendo a acção positiva de divulgação científica e de apoio ao ensino experimental do Ciência Viva e do seu Pavilhão do Conhecimento

avulta a inoperância dos órgãos consultivos para a ciência, em particular a do CSCT (o Conselho Superior de Ciência e Tecnologia). Nos últimos seis anos, nunca o CSCT reuniu, nem emitiu qualquer parecer. Nem sequer foi nomeado um presidente.

É evidente que esta situação não aconteceu por acaso. Nem por distração dos responsáveis a nível governamental. O Conselho não reuniu porque houve vontade política de que não reunisse. Quis-se que não houvesse outros pareceres nem opiniões para além dos emitidos pelos órgãos oficiais da administração. E, assim, a sociedade civil portuguesa continuou a olhar para a ciência como uma curiosidade, nalguns casos como um divertimento e noutros, mesmo, como uma maldição (parafraseando o título de uma conhecida reflexão sobre a relação da ciência com a sociedade). Enquanto o mundo, lá fora, se transformava; para melhor e para pior, como é habitual.

Não se preparou, pois, a sociedade civil nem aquela que é o seu reflexo, a sociedade política, para os aspectos negativos, conflituais, perversos, que o desenvolvimento das aplicações tecnológicas da ciência foi dando lugar. Ou seja, o que é ainda pior, deixou-se que os cidadãos se desembrulhassem, como de costume, pelos seus próprios meios, isto é, recorrendo aos media.

Não houve nenhum grande debate nacional sobre política científica, nem

sobre o papel da ciência nos domínios da defesa, da energia, do desenvolvimento sustentável, da regulação ou da administração pública. Nas campanhas eleitorais, autárquicas, legislativas ou europeias, a ciência nunca surgiu como tema.

Ao contrário do que se passa na Europa a que nós pertencemos. A revista *Futuribles* publica no seu número de Março deste ano uma lista de doze questões maiores a colocar aos candidatos à próxima eleição para presidente da República Francesa. Doze questões que a comissão de redacção da revista considera essenciais para o futuro daquele país, um país que vive num regime quase presidencial.

Uma dessas doze questões é a de que tipo de política para a investigação científica é defendida pelo candidato, e nela perpassam os problemas que se põem a uma sociedade europeia avançada que se vê envolta nos turbilhões da globalização financeira e dos mercados: como mobilizar os recursos necessários para estimular os agentes inovadores a garantir o futuro.

Como se mostra, o mundo dos outros (que, afinal, é o nosso) não pára. Urge, pois, atribuir à ciência o seu papel real na sociedade. Sob pena de não conseguirmos ser mais do que figurantes de uma peça escrita numa língua que não falamos. Sob pena de continuarmos amarrados, engranitados, nas soberbas dos séculos passados.

"These chemicals we desire and fear (chemists call them compounds or molecules, once they are reasonably pure) are not the largest (the realm of astronomy), nor the smallest (part of physics). They are squarely, nicely, in the middle, on our human scale. Which is why we care about them, not as distanced, hypothetical constructs, but in this world. Those molecules, of pharmaceutical or pollutant, are of just the right size to interact, for better or for worse, with the molecules of our bodies.

That a reasonable human being can be ambivalent about chemicals, seeing in them both harm and benefit, is not a sign of irrationality but of humanity. Utility and danger are two poles of a duality. Any fact in our world is evaluated, often subconsciously, by our wonderfully rational and irrational mind, in terms of such polarities. Only if one is dead to experience does one fail to ask the dual question - "Can it help me?" / "Can it hurt me?" Asking that question endows the object of the query,

the "it", with a kind of life. It is linked to you. The tension of the object being harmful, or harmless, or maybe both, makes it interesting. The etymology of "interest" is from inter and esse, to be inbetween. The tension of asking the question and struggling with the answer links the material and spiritual worlds."

do Prefácio de *The Same and Not the Same*, Roald Hoffmann

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
 Europe € 1868 € 1868
 Switzerland sFr 3258 sFr 3258
 All other countries US\$ 2308 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
 Europe € 218
 Switzerland sFr 458
 All other countries 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**

GEORGES URBAIN (1872-1938) e a Química das Terras Raras

JOSÉ CLARO-GOMES*

1. Introdução

Georges Urbain é um químico francês do início do século XX, cuja obra constitui um caso bastante interessante de analisar no sentido de avaliar os estilos nacionais de investigação no período até ao início da primeira grande guerra mundial (1900 – 1914). Pouco conhecido do público em geral, ele é por vezes mencionado pelos seus trabalhos no campo das Terras Raras, elementos que isolou com um grau de pureza nunca antes obtido e que inseriu correctamente na Tabela Periódica. As suas longas investigações são ainda coroadas pela descoberta de um novo elemento : o Lutécio. Entre 1900, um ano após a sua defesa de tese de doutoramento, e 1914, data da sua mobilização como químico de guerra, Urbain repete milhares de vezes as cristalizações fraccionadas dos sais das Terras Raras, introduz novos métodos que permitem separar estes elementos das suas misturas iniciais e caracterizar as suas propriedades físicas. Esta busca dum elevado grau de pureza é do domínio da ciência pura. Como Marie Curie, de quem é grande amigo e colaborador, Georges Urbain tem um objectivo principal : preencher as casas vazias da Tabela Periódica. As trocas de aparelhos e de amostras de minerais entre Urbain e Marie Curie levam-nos a elaborar um programa de investigação em comum. A convivência é de tal ordem que, em 1929, concorrem em conjunto a fim de angariar fundos, para a criação de dois



Figura 1 Georges Urbain

laboratórios contíguos, o laboratório do Rádio e o Laboratório das Terras Raras.

Nascido em Paris a 12 de Abril de 1872 no rescaldo da guerra franco-prussiana, Urbain entra para a Ecole supérieure de physique et de chimie industrielles (ESPCI), segundo a vontade do seu pai, Victor Urbain, onde termina os estudos superiores em 1894 como o melhor aluno. Em seguida, obtém nesta escola a posição de assistente do laboratório de Química Mineral. As investigações conduzidas neste laboratório permitem-lhe não só entrar em contacto com Pierre Curie, que era então aí professor, mas

igualmente reforçar a sua amizade com o físico Paul Langevin que ele conheceu na Ecole Lavoisier, durante os seus estudos secundários. Os dois cientistas demonstrarão ao longo de toda a vida uma amizade profunda como testemunha a correspondência entre Georges Urbain et Arrhénius aquando do escândalo Langevin-Curie.

Em 1895, ao mesmo tempo que exerce as suas funções na ESPCI, Urbain trabalha ainda no laboratório de química orgânica da Faculdade de Ciências dirigido por Charles Friedel ao mesmo tempo que é professor de física e de química

* Université Paris X, Nanterre

na Ecole alsacienne de Paris. Friedel é um antigo aluno do célebre químico francês Charles Adolphe Wurtz que fazia parte da rede de químicos alsacianos que haviam migrado para Paris depois da invasão da Alsácia pelo império prussiano. Tal como o seu mestre, Friedel é um químico atomista e embora as suas investigações se concentrem sobretudo em química orgânica, ele acolhe no seu laboratório jovens investigadores que trabalham em campos tão diversos como a piezo electricidade (caso de Pierre Curie) ou das Terras Raras (caso de Georges Urbain). É no laboratório de seu mestre Charles Friedel que Urbain prepara a sua tese de doutoramento sobre as Terras Raras defendida em 1899.

Depois da defesa da tese, Urbain entra para o laboratório de investigação da Compagnie générale de l'électricité, onde permanece até 1904. De retorno à vida académica, Georges Urbain é nomeado sub-chefe de trabalhos em electroquímica na Ecole supérieure de physique et de chimie industrielles e, em 1906, obtém o cargo de professor de Química Analítica na Sorbonne. Dois anos mais tarde, é nomeado Professor de Química Mineral, posto que ocupará até falecer.

Urbain tem sem dúvida um início de carreira promissor. Bem aceite pela comunidade científica francesa, ele é posteriormente galardoado com títulos e cargos. Contudo, a honra maior é sem dúvida o reconhecimento pela comunidade científica internacional como um dos grandes especialistas no domínio das Terras Raras. A sua reputação internacional é ainda acrescida pelas várias nomeações ao prémio Nobel de Química.

O Panorama das Terras Raras por volta de 1895

As primeiras investigações no domínio das Terras Raras foram efectuadas pelos químicos mineralogistas suecos com o objectivo de desenvolver a extracção minéria nesse país. Desde meados do século XVIII até 1840, só cinco Terras Raras haviam sido identificadas graças aos trabalhos de Klaproth, Ber-

zelius, Hisinger, Gadolin e Mosander : os óxidos de Ítrio, de Cério, de Tércio, de Érbio e de Lantânio, obtidos com alguma impureza. A procura de um maior grau de pureza mobiliza todas as técnicas existentes na Química Analítica. Decompor, identificar, denominar e classificar passam a ser as palavras de ordem nos grandes centros de investigação por toda a Europa.

A dificuldade da separação dos elementos das Terras Raras reside no facto possuírem propriedades muito similares o que implica uma separação extremamente difícil, por vezes mesmo impossível. Por essa razão, muitos elementos descritos na literatura química foram mais tarde reconhecidos como sendo misturas de elementos. O isolamento das Terras Raras só pôde ser realizado graças à persistência dos químicos que lhes consagraram milhares de horas a recrystalizar as misturas contendo vários elementos. Contudo, este método sofria ainda de uma deficiência : apesar dos elementos poderem ser isolados devido às suas diferenças de solubilidade, a sua verdadeira identificação e caracterização correcta só era possível através do desenvolvimento de métodos espectroscópicos e de medidas de pesos atómicos precisas.

Uma outra dificuldade relativamente às Terras Raras foi a integração destes elementos nos sistemas de classificação dos elementos químicos por ordem crescente de pesos atómicos. Estes corpos encontrando-se em misturas inextricáveis, tinham ainda a particularidade de existirem na Natureza em quantidades ínfimas que, por vezes, só traços da sua presença eram detectáveis¹. Ora, esta característica implica uma dificuldade suplementar para efectuar medidas dos pesos atómicos. Daí que integrá-los nos sistemas de classificação baseados nos pesos atómicos foi uma tarefa muito difícil, quase impossível. Mendeleev (1834-1907), como outros químicos, hesitou em colocar estes elementos na Tabela Periódica.

A questão das Terras Raras representava, nesta época, um problema extremamente complexo. Na História dos elementos químicos poucas investigações

se demonstraram tão longas e tão confusas que requereram não só muitas tentativas falhadas assim como exigiram uma grande obstinação por parte dos químicos. Por exemplo, entre a descoberta da primeira e da última Terra Rara decorreram 112 anos e o Didímio, por exemplo, foi considerado durante 46 anos como sendo um elemento, quando na realidade era uma mistura de Neodímio e de Praseodímio.

A espectroscopia entra em cena

Um avanço decisivo nesta longa marcha produz-se entre 1880 e 1890 graças ao controle de uma nova técnica de análise : a espectroscopia, que veio oportunamente permitir observar a evolução dos fraccionamentos das misturas naturais contendo estes elementos. A História das Terras Raras é portanto inseparável do desenvolvimento da análise espectral.

O recurso à espectroscopia utilizada com o objectivo de estudar as Terras Raras aparece apenas quando os princípios desta nova técnica foram bem aceites pela comunidade dos químicos, o que levou ainda algumas décadas. A novidade desta técnica, a falta de teoria explicativa e a enorme quantidade de riscas observadas experimentalmente ao espectroscópio alimentavam o ceticismo. Além disso, grande era a panóplia de falsos elementos descobertos pelos espectros: por exemplo, Marc Delafontaine anuncia, em 1878, a descoberta de um novo elemento, o Decépio, aquando de uma das suas experiências no espectro de absorção do Didímio, quando constata que, neste último, havia uma parte que absorvia e outra que não revelava qualquer absorção.

Os interesses comerciais ligados às Terras Raras são de importância secundária, por volta de 1900. As motivações que inspiram as primeiras investigações sobre as Terras Raras parecem estar directamente associadas com os objectivos da química analítica, ao contrário de certos outros elementos para os quais os objectivos comerciais ou militares eram primordiais. No relatório de Albin Haller sobre a secção de química da Exposição Universal de 1900 em Paris, os

cristais das Terras Raras só são referenciados como curiosidades científicas e mostrados ao público pela sua beleza e sua raridade.

São estes problemas tortuosos que Urbain vai tentar resolver com uma coragem surpreendente. Consciente das deficiências dos tratamentos que se usavam no momento em que inicia as suas investigações e das imprecisões dos métodos gerais de trabalho associados à falta de clareza quanto à definição experimental de elemento químico, Urbain demonstra um enorme talento de experimentador que lhe permite inovar nas técnicas de separação dos elementos das Terras Raras. Posteriormente, entre as duas guerras mundiais, Urbain desenvolve uma reflexão profunda, quer filosófica quer científica, sobre a noção de elemento químico directamente proveniente das suas investigações sobre estes elementos.

Em seguida, pretendemos descrever concisamente o procedimento das experiências de Georges Urbain a fim de caracterizar um estilo de química que lhe é particular e que resulta nomeadamente do seu conhecimento tácito adquirido do contacto diário com estes elementos.

As primeiras investigações

Os primeiros trabalhos de Georges Urbain realizados no domínio das Terras Raras são inspirados pela publicação de um artigo publicado por Paul Schützenberger e Octave Boudouard sobre uma substância indecomponível, cujo peso atómico era próximo de 97.

Urbain recusa-se a aceitá-la como sendo uma nova substância argumentando que as provas fornecidas pela espectroscopia e a constância do peso atómico não poderiam de forma alguma, por si só, considerar esta substância como um corpo simples. Mais ainda, na sua reflexão sobre os limites de fraccionamento, Urbain concluiu que uma fracção inseparável que permite manter constante o seu peso atómico não pode ser considerado como um critério suficiente para admitir a existência de uma nova Terra.

No seu primeiro trabalho, Urbain utiliza a mesma técnica e idênticas areias monazites que as de Schützenberger e Octave Boudouard. Urbain confirma os resultados destes químicos. Durante as suas investigações, Georges Urbain descobre que entre os muitos sais utilizados, os sulfatos de etilo formam sais eficazes para o fraccionamento das Terras Raras. Estes sais obtinham-se facilmente pela decomposição dupla entre os sulfatos ítricos e o sulfato de etilo de Bário. Urbain começa então a trabalhar sobre esta substância. O seu objectivo era descobrir a sua natureza e verificar se o peso atómico era de facto 97. Foi nesta altura que Urbain começou a pensar em realizar a separação da série das Terras Raras.

Urbain passa a aplicar os sulfatos de etilo às Terras ítricas das areias monazitadas. Os resultados obtidos por este método de fraccionamento são bastante superiores aos resultados de Schützenberger e Boudouard obtidos pela pirogenação dos nitratos ou ainda dos acetilacetatos utilizados também por Urbain.

Segunda etapa – o elemento separador : o trunfo de Georges Urbain

Os fraccionamentos permitem obter os sais isomorfos puros das terras raras, mas não impedem a formação de fracções intermediárias que têm de ser desperdiçadas devido à persistência da contaminação de umas terras pelas outras. Por essa razão, as separações não podem ser quantitativas. Isto significa que era impossível determinar a quantidade de um elemento numa mistura antes de se efectuar a separação. Urbain e Lacombe inventam então uma estratégia para transformar, em alguns casos, os métodos aproximativos em métodos quantitativos e portanto obter separações rigorosamente quantificadas.

Se pretendemos separar dois sais de elementos e se intencionalmente juntarmos um terceiro sal cuja solubilidade seja intermédia, ter-se-á no final dos fraccionamentos dois tipos de misturas : umas fracções contêm o sal menos solúvel e o elemento separador e as outras

contêm o sal mais solúvel e vestígios do elemento separador. Por conseguinte, não teremos isolados os dois sais que nos propomos separar. Todavia a estratégia consiste em recorrer a um procedimento que permita retirar facilmente o sal adicionado à mistura inicial que se encontra agora a contaminar os sais das terras raras já separados. No final, obtém-se deste modo uma grande quantidade dos dois sais separados sem estarem contaminados um com a presença do outro. Se, posteriormente, se dispuser de um método que permita facilmente remover o elemento separador, obter-se-ão no final dos fraccionamentos, os dois sais isentos de contaminantes.

Os sais que Urbain utiliza como elemento separador são os sais de sulfato e de nitrato de bismuto. Estes sais isomorfos dos sulfatos ou dos nitratos das Terras Raras, intercalam-se precisamente entre o Samário e o Európio, o que permite uma separação quantitativa destes dois elementos.

Porém, a utilização deste modo operativo para a separação dos sais das Terras Raras – elemento separador – era bastante longo e fastidioso: era necessário não só adicionar uma grande quantidade de nitrato duplo de magnésio e de bismuto à mistura de nitratos duplos de magnésio das Terras Raras como também várias cristalizações fraccionadas repetidas dia após dia, muito lentas, o que requeria alguns meses de trabalho.

Terceira etapa : A fosforescência catódica das Terras Raras : outra técnica utilizada ao serviço das Terras Raras

A fosforescência das Terras Raras foi decisiva para determinar se o elemento detectado se encontrava no estado puro ou se se encontrava contaminado pela presença de traços de outros elementos. Se o elemento não emitia fosforescência, poderia ser considerado como puro. Urbain utiliza frequentemente esta técnica para avaliar a pureza dos elementos obtidos através dos seus fraccionamentos, uma técnica que podia ser utilizada uma vez que se solucionara a polémica sobre o fenómeno relativo à fosforescência que havia oposto W.

Crookes e Lecoq de Boisbaudran. Crookes defendia que a fosforescência era característica de um elemento enquanto que Lecoq de Boisbaudran defendia que a fosforescência caracterizava a existência de misturas. Esta questão estava resolvida para as soluções mas continuava a levantar problemas quando se tratava de misturas de sólidos.

Urbain encarrega-se então do estudo da fosforescência das misturas sólidas. Ele pôde assim completar a obra de Lecoq de Boisbaudran graças à riqueza dos corpos que isolou pelos seus próprios meios. Ele conseguiu, por exemplo, simular o fenómeno da contaminação. Misturando convenientemente vários corpos puros de modo a reproduzir as misturas intermediárias dos fraccionamentos, enuncia a lei empírica do óptimo da fosforescência, verificada com vários fosforogénios simultâneos. Este trabalho só foi possível graças à colaboração com Scal.

Este estudo sobre a fosforescência das Terras Raras desacreditou definitivamente a teoria de Crookes dos meta-elementos. Por outro lado, o estudo também demonstrou que o elemento Victório proposto por Crookes era o Gadolínio, um elemento já conhecido e não um elemento novo.

Urbain concluiu igualmente que as Terras Raras em estado de pureza têm fosforescências extremamente baixas e que o fenómeno da fosforescência se deve sempre à presença de um fosforogénio existente em pequena quantidade.

A aplicação desta lei às Terras Raras constitui um teste de pureza para os elementos isolados.

Quarta etapa : o magnetismo das Terras Raras

Na época de Urbain, dispunham-se de espectros e de medidas de pesos atômicos para identificar os elementos das Terras Raras, bem como dos elementos em geral. Urbain, que colaborava com Paul Langevin e Pierre Curie, conhecia os trabalhos sobre o magnetismo deste último e teve a brilhante ideia de utilizar o magnetismo como novo meio de identificação dos referidos elementos. Ur-

bain e Jantsch, um dos seus colaboradores, mostraram, em 1908, que a susceptibilidade magnética dos óxidos das Terras Raras à temperatura ambiente pode ser representada em função do peso atômico destes elementos, através de dois ciclos bastante acentuados. O paramagnetismo das Terras Raras constatado por Urbain, levou-o a estudar esta propriedade. Um elemento paramagnético pode porém reagir e formar uma



Figura 1 Balança magnética utilizada por Georges Urbain para medição dos coeficientes de magnetismo das terras raras

molécula que não seja paramagnética. Todavia, as Terras Raras apresentam geralmente um paramagnetismo mesmo nos sais onde elas se encontram.

As hipóteses de Urbain sobre as medidas de paramagnetismo das Terras Raras procedem directamente dos trabalhos de Pierre Curie e de Stephen Meyer. Este último descrevera como os coeficientes de magnetização para cada elemento são facilmente mensuráveis. Dispondo então do aparelho de medição que havia sido construído por Pierre Curie e por Cheveneau, Urbain decidiu aplicar esta nova técnica às Terras Raras. Cheveneau era um excelente

construtor artesanal de aparelhos de medições físicas.

Os resultados destes trabalhos levaram, contudo, a uma controvérsia com Stephen Meyer, físico em Viena. Com a ajuda de um dos seus alunos, Urbain obtém com elevada precisão valores de coeficientes de magnetização das Terras Raras e constata então que nem todas as Terras Raras são paramagnéticas como Stephen Meyer havia enunciado, mas que algumas eram diamagnéticas. Esta nova técnica revela-se de uma enorme utilidade no estudo das Terras Raras. A diferença de valores entre os parâmetros em estudo – coeficientes de magnetização e pesos atômicos – de duas Terras Raras é enorme. Por exemplo, enquanto que para as duas Terras Raras, a relação entre os valores de dois coeficientes de magnetização podem ser da ordem de 1 para 6, as diferenças de valores de medidas de pesos atômicos de dois elementos contíguos na Tabela Periódica podem variar de cerca de 1 u.m.a., o que é extremamente pouco sensível para determinar o grau de pureza de um elemento.

Este novo método de análise é muito vantajoso uma vez que é simples e rápido. Enquanto que a determinação do peso atômico requer cerca de uma dezena de dias de intenso trabalho, a determinação de um coeficiente de magnetização leva somente cerca de um quarto de hora. Esta nova técnica apresentava ainda outra vantagem de um ponto de vista prático : além de permitir medir os coeficientes de magnetização dos fraccionamentos à medida que estes se efectuavam, esta técnica permitia saber quais os elementos que se encontravam misturados, já que as propriedades magnéticas dos elementos são aditivas. Assim, a descoberta do magnetismo das Terras Raras permitia realizar medidas quantitativas devido a este fenómeno. Foi assim aliás que Urbain suspeitou da existência do Céltio². De facto, um exame minucioso ao espectro de arco deste elemento revelou a existência de um conjunto de linhas finas que Urbain não pôde associar a nenhum elemento previamente descrito na literatura.

Conclusão

Através dos seus trabalhos, Georges Urbain impôs-se como o “papa” da química das Terras Raras. Tais fastidiosos trabalhos realizados durante mais de 15 anos, permitiram-lhe isolar o Lutécio, o Itérbio e, segundo Urbain, o Céltio. Porém, teve de enfrentar várias querelas com alguns cientistas seus contemporâneos: por exemplo, com Auer von Welschbach, a polémica incidiu sobre a descoberta do Lutécio enquanto que com D. Coster e Von Hevesy a disputa centrou-se sobre a descoberta do Háfnio.

A separação dos elementos das Terras Raras permitiu-lhe ainda descrever todas as características do Európio, do Gadolínio, do Disprósio e do Térbio e simultaneamente medir os pesos atómicos destes elementos com uma precisão nunca obtida anteriormente. Deste modo os elementos foram imediatamente inseridos na Tabela Periódica o que lhes conferiu finalmente um estatuto oficial no quadro da ciência internacional.

Os trabalhos de Georges Urbain e o tipo de química realizado estão sem dúvida circunscritos na grande tradição da química dos elementos enquadrada nos programas de investigação do século XIX. É uma química experimental que exige grande destreza e perícia manual por parte dos químicos, dando assim ênfase às aptidões dos químicos como experimentadores em detrimento das especulações teóricas.

A química das Terras Raras desenvolvida por Urbain mobiliza imenso o *savoir-faire*, muita destreza e habilidade. É um tipo de química que impõe uma repetição infinita dos mesmos procedimentos, exige uma paciência extraordinária e uma vontade infalível. Como vimos, era necessário ter uma espécie de sensibilidade e de habilidade manual, uma vez que o controle dos fraccionamentos entravam em jogo com a intuição do autor. Deste ponto de vista, uma ressalva deve ser feita entre as técnicas de fraccionamento e as de controle dos mesmos. Enquanto que o método de fraccionamento tem as suas raízes no século XVIII, o controle, implicando a utilização das medidas dos pesos atómicos e da es-

pectroscopia, obriga ao recurso de técnicas recentes. Urbain pode ainda ser considerado como um maestro na inovação experimental: concebeu aparelhos como a balança para efectuar medidas de pesos atómicos; aperfeiçoou os métodos de separação por cristalização fraccionada; «domou» a espectroscopia, inventou a técnica astuciosa do elemento separador; e soube mobilizar o magnetismo e os instrumentos disponíveis a seu redor. Este tipo de trabalho não conduz certamente a resultados teóricos fundamentais explicativos de fenómenos mas antes permite uma crítica sobre as vantagens e os inconvenientes da utilização de cada método, enfim um tipo de química que conduz à formação de uma cultura de experimentação.

Mas quem pode afinal beneficiar desta cultura experimental?

Os trabalhos de Georges Urbain inscrevem-se no quadro de trabalhos meramente académicos e de investigação fundamental. No início do século XX, as Terras Raras não parecem representar grande interesse para a Indústria. Às pequeníssimas quantidades disponíveis destes elementos na Natureza, juntava-se ainda o facto de não haver aplicações industriais. À excepção do Tório utilizado na iluminação, embora ambíguo relativamente à sua inserção na família das Terras Raras, estes elementos inicialmente só interessavam à indústria devido ao facto de acompanharem sistematicamente os minérios ricos em Tório e de constituírem um problema para a purificação deste elemento. Só passados alguns anos é que certas ligas utilizadas na iluminação começaram a empregar os elementos das terras raras, verificando-se que aumentavam a duração da incandescência das ligas e, conseqüentemente, aumentavam o rendimento da iluminação.

O paradoxo associado aos elementos das Terras Raras reside no facto que a aplicação destes elementos está relacionada com as impurezas nelas contidos, enquanto que os trabalhos de Urbain visam precisamente o desembaraço dessas impurezas destes elementos, ou seja, os trabalhos de Urbain inserem-se

numa visão de «química de pureza», tal como os trabalhos de Marie Curie.

Mais tarde, durante os anos 1930, Urbain será em França, tal como o físico Jean Perrin, um dos grandes defensores da química pura contra a química aplicada. Se a química pura visa a obtenção de conhecimento científico sem ter em perspectiva as aplicações imediatas, a química aplicada visa, por seu lado, que todos os programas de investigação devem ter um objectivo de aplicação concomitante. Contudo, o aspecto contraditório da política defendida por Georges Urbain reside no facto de que foi nesta década que começou a aplicação industrial das Terras Raras. Urbain virá posteriormente a dirigir a produção metalúrgica destes elementos em estado metálico puro.

O que é que este tipo de química traz então à ciência académica? A química dos elementos, tal como Urbain a pratica, mobiliza pouca teoria. O único guia teórico das suas investigações é a lei periódica de Mendeleev e quanto à teoria atómica necessária para os seus trabalhos, o peso atómico é suficiente. O único resultado teórico que Urbain obtém a partir das suas investigações é uma lei geral – a lei de seriação – que obtém a partir dos milhares de fraccionamentos efectuados. Esta lei pode assim ser considerada como um instrumento de trabalho que permite antecipar o reconhecimento de um elemento mesmo antes dos fraccionamentos, ou seja, só tem um carácter de previsão.

Pontos de vista sobre a filosofia da ciência

A obra de Georges Urbain suscita uma verdadeira reflexão epistemológica sobre os conceitos de elemento químico e de corpo simples. Neste sentido, a investigação sobre as Terras Raras completa a obra de Mendeleev. Para o químico russo, o conceito de elemento distingue-se do conceito de corpo simples devido ao carácter abstracto do primeiro. Enquanto que ao elemento se associava a concepção metafísica de espécie química à qual correspondia um peso atómico para o individualizar,

ao corpo simples correspondia a molécula real. Para os corpos simples é necessário atribuir uma característica física: os espectros, segundo Urbain, são característicos da existência dos corpos simples. A distinção entre estes dois conceitos, aliás o único eco de Mendeleev em França, enriquece o trabalho experimental de Urbain. A utilização de novas estratégias como a do elemento separador ou mesmo as novas técnicas que permitiam seguir a evolução dos fraccionamentos, como é o caso da espectroscopia e do magnetismo, produzem e reforçam esta distinção. Urbain insere-se nesta corrente de filosofia da química e a sua reflexão renova a distinção entre o elemento químico e o corpo simples.

II

No intuito de isolar, caracterizar e inserir os elementos na Tabela Periódica de Mendeleev, Urbain recorre à instrumentação e técnicas disponíveis no meio académico onde estava inserido. Uma característica dos trabalhos de investigação de Georges Urbain é a mobilização da comunidade científica local. O mundo da ESPCI é um terreno favorável à troca de ideias, de equipamentos ou ainda de reagentes entre os investigadores. Neste sentido, a ajuda que Georges Urbain concede a Marie Curie, quando lhe empresta as amostras puras das suas Terras Raras, é mais tarde retribuída por esta, pelo empréstimo da balança magnética concebida pelo casal Curie. A balança servia para medir os coeficientes magnéticos das Terras Raras, como já foi mencionado. O estilo de química de Georges Urbain é muito similar ao trabalho de investigação de Marie Curie. Ambos utilizaram recristalizações fraccionadas para isolar os elementos e os espectros para verificar a presença e a pureza desses elementos no decurso dos fraccionamentos. A utilização das mesmas técnicas ilustra bem um estilo francês de química do início do século XX, centralizado no conhecimento dos elementos e mobilizando os recursos da física e da instrumentação posta ao serviço da Química. O elemento é mais importante do que o átomo, não só porque deste modo se

preenchem as casas vazias da Tabela Periódica e, portanto, se completava o conhecimento das entidades materiais do programa Mendeleeviano, mas também porque se previam eventuais utilizações destes elementos na indústria.

III

Iniciados no Laboratório de Friedel na Sorbonne e continuados durante uma boa parte da sua vida, os trabalhos de investigação de Georges Urbain têm sentido num quadro académico ainda mais vasto. Urbain encontra-se inserido numa rede internacional de químicos que têm a preocupação de isolar ou de caracterizar os elementos. Os exemplos são múltiplos: as análises de espectros de arco realizadas por Eberhard em Potsdam, os espectros de raios X obtidos por Moseley em Oxford das amostras das Terras Raras de Urbain ou ainda a utilização de sais de nitratos e de sulfatos de bismuto como sais isomorfos dos sais das Terras Raras, como Böldman preparara em Uppsala. A medição dos coeficientes magnéticos utilizados por Urbain é uma técnica inspirada nas medidas que Stephen Meyer efectuava em Viena sobre as amostras de Rádio para detectar o seu nível de pureza.

É devido à cooperação neste programa de investigação de dimensão internacional que Urbain adquire a reputação e legitimidade para as controvérsias que terão lugar posteriormente. Urbain inicia os seus trabalhos de investigação por volta de 1896, no quadro da química experimental do século XIX. Esta química bastante preocupada com o desenvolvimento de técnicas experimentais que permitissem o isolamento, a classificação dos elementos ou ainda a síntese de novos compostos, não dispunha de meios teóricos eficazes para conceber teorias sólidas que explicassem bem os fenómenos químicos. Em química mineral, a teoria de coordenação de Werner e a teoria da dissociação electrolítica de Arrhenius constituíam os grandes suportes teóricos da química inorgânica nessa época. Com a chegada das novas teorias da física e nomeadamente com o desenvolvimento da física quântica, novas teorias vão surgir na

Química. Até cerca de 1920, químicos como Lewis e Langmuir vão desenvolver o conceito de ligação química covalente, com grande utilidade para o estudo dos mecanismos das reacções químicas durante os anos trinta. Também nesta época, a escola de Bohr em Copenhaga desenvolve o modelo da estrutura atómica com base nas interpretações quânticas de Planck e de Einstein. Para a distribuição dos electrões nas orbitais atómicas recorreu-se aos trabalhos de Moseley sobre o núcleo atómico para determinar o número de electrões de um átomo. É também devido aos trabalhos de Moseley que os elementos passam a ser inseridos na Tabela Periódica pelo número atómico e não pela massa atómica.

Esta profunda revolução, que se fez sentir primeiro na Física e depois na Química, implicou a substituição dos velhos paradigmas da ciência do século XIX pelos novos paradigmas científicos da ciência do século XX. Assim, «a química de pureza», tal como os químicos do século XIX a desenvolveram e praticaram, deixou de ser suficiente para interpretar os novos fenómenos físicos. A radioactividade, a espectroscopia e a descoberta do electrão necessitaram de hipóteses audaciosas subjacentes ao desenvolvimento das teorias de estrutura atómica e da reactividade química. Se a química de «pureza» se revelou um programa de investigação bastante fecundo, o facto é que no início do século XX eram as novas teorias da física quântica que passaram a constituir o núcleo duro da ciência normal realizada em Química.

Mas como é que Urbain vai reagir a toda esta revolução científica que alterava por completo os fundamentos teóricos em que se apoiava para realizar os seus trabalhos científicos? Como é que interpreta a chegada das novas teorias químicas que implicam novos programas de investigação caracterizados pela concepção de novas teorias químicas?

IV

Se os trabalhos de Urbain foram reconhecidos internacionalmente como demonstram as várias nomeações para o

prémio Nobel, inúmeras eleições para academias científicas ou ainda os múltiplos convites para proferir palestras quer em França quer no estrangeiro, o facto é que Urbain permaneceu sempre como sendo considerado um químico do século XIX. Até à sua morte em 1938, e durante a década dos anos trinta, altura em que vai conceber a sua teoria de coordenação, Urbain não aceitou nem a moderna teoria atómica nem o papel do electrão na ligação química. As hipóteses teóricas sobre a estrutura atómica levaram Urbain a considerar o modelo atómico como fruto da imaginação dos cientistas e a designar o átomo como sendo uma obra de arte. Esta atitude singular desperta um vivo interesse para a História da Química, uma vez que tal atitude reflecte a sua concepção de ciência adquirida no decurso dos seus trabalhos sobre as terras raras e reflecte também a sua concepção filosófica sobre a ciência. Vejamos então como é que podemos interpretar a atitude tão *suis generis* de Urbain.

Em primeiro lugar, Urbain é um químico mineralogista. Na química inorgânica como se sabe a explicação das ligações químicas através das ligações iónicas é muito frequente. Por outro lado, a teoria de coordenação dos complexos de Werner permitiu um enorme progresso explicativo na química inorgânica através do desenvolvimento de conceitos tais como a valência primária e secundária. Além disso, nesta teoria, a formulação de conceitos de estereoquímica foi ainda muito importante para explicar certos fenómenos de isomeria. Numa época em que a unificação das doutrinas existentes vai ser feita a partir da química orgânica, a posição antinómica de Urbain em pretender constituir uma química monolítica a partir da química inorgânica parece justificar-se pela sua formação neste domínio. Todavia, a recusa de Urbain em aceitar a estrutura interna do átomo e o papel do electrão na ligação química, é muito mais difícil de interpretar.

Urbain não trabalhou numa época de ciência normal no sentido kuhniano do termo. As alterações profundas que caracterizavam as teorias em física e em

química constituíam um problema para os cientistas devido à época de crise e à grande incerteza das hipóteses.

A recusa de Urbain em aceitar as novas teorias resulta do aparecimento de várias contradições internas à própria teoria e que para ele eram inconcebíveis. Os postulados de Bohr, por exemplo, encontravam-se no centro da argumentação de Urbain para não aceitar a validade da nova teoria atómica já que achava inopinável admitir-se que os electrões circulavam à volta do núcleo atómico sem lhe caírem em cima.

Mas se, no início do século, a recusa em aceitar as novas teorias podia estar relacionada com o facto delas serem consideradas como incipientes e ineficazes, mais tarde, durante a sua carreira universitária, esta rejeição parece revelar-se mais do ponto de vista da subjectividade que da incomensurabilidade do novo paradigma da ciência. A teoria atómica de Bohr não tinha invalidado por completo os conhecimentos herdados do século XIX. Ao contrário, a adequação a teorias de valência ou da ligação química ou ainda a predição de resultados experimentais a partir da teoria de Bohr acentuaram a validade do novo paradigma da química que resultava desta teoria.

Pouco depois do seu aparecimento em 1913, a teoria da estrutura atómica de Bohr começou a dar provas da sua validade devido à enorme capacidade em interpretar os fenómenos espectrais. Contudo, o objectivismo irrefutável desta teoria só aparece no início dos anos 1930, depois da querela entre a escola de Copenhaga e a escola de Urbain relativamente à descoberta do Háfnio. A partir de resultados empíricos, Urbain defende ter descoberto um novo elemento, o Céltio, que é preterido pela escola de Copenhaga. A previsão da descoberta deste elemento nos minérios de Zircónio e não nos minérios ricos em elementos das terras raras é quase sempre utilizada pelos adeptos da escola de Bohr para demonstrar a validade da teoria em detrimento das concepções empíricas da escola de Urbain. A previsão da descoberta deste elemento conferiu um elevado grau de veracidade à teoria

de Bohr. Além disso, o princípio de emparelhamento dos electrões (*aufbau*) nas orbitais atómicas revelou-se ainda mais revolucionário porque implicou uma redefinição dos elementos pertencentes à família das terras raras. O Céltio [Háfnio], que Urbain pensara ter descoberto, foi refutado pela teoria de Bohr como elemento não pertencente às Terras Raras, ao contrário do defendido por Urbain. Foi nesta altura que os elementos das Terras Raras passaram a ser designados de Lantanídeos devido à semelhança da estrutura atómica e das propriedades físico-químicas com o átomo de Lantânio. Porém, a não aceitação desta teoria revela a incongruência do pensamento de Urbain. Uma vez que, para Urbain, a previsão é o carácter mais nobre de uma teoria, a descoberta do Háfnio revela um aspecto paradoxal no pensamento deste cientista.

Em segundo lugar, o estudo deste caso deve ser acompanhado de uma análise do estatuto de ciência, de teoria e de hipótese, por parte de Urbain. As suas concepções filosóficas sobre a ciência parecem ser uma razão importante para a não aceitação das novas teorias. Se, como já se disse, o trabalho realizado por Urbain requeria muito pouca teoria explicativa, na verdade, Urbain atribuía pouco valor às teorias científicas levando-o mesmo a desconfiar destas.

Tal como para Pierre Curie, Duhem ou Poincaré, as teorias são consideradas como meros instrumentos de trabalho. Elas servem para aliviar o esforço intelectual e para acomodar o máximo de resultados experimentais sob um mínimo de leis possíveis. Além disso, o valor das teorias era estimado em função do grau de previsão das mesmas. Numa época de grandes revoluções científicas, caracterizada por um elevado grau de incerteza associado às teorias químicas, Urbain adopta uma atitude de legítimo cepticismo. Do ponto de vista epistemológico, Urbain não procura a explicação última dos fenómenos. As teorias para ele não têm um valor explicativo; elas são consideradas como ferramentas de trabalho utilizadas na investigação. As teorias são modelos que nos dão uma descrição racional do mundo inteligível,

mas não nos permitem ter um acesso à verdade devido ao aumento de dados contingentes obtidos a partir da observação e da experiência. Para Urbain, o valor das teorias científicas é muito próximo do de Feyerabend : Tudo é bom! Desde que as teorias se articulem bem com os dados de observação, no sentido mais indutivista e que as previsões de novos fenómenos resultem dessas mesmas teorias, no sentido mais dedutivista, então não há qualquer incoerência nem conflito que levem o indivíduo a rejeitar essa teoria. Quanto às hipóteses, elas são consideradas necessárias pois só elas conseguem renovar a ciência através do seu carácter ousado e impulsivo: evitam a caducidade da ciência regenerando-a com novas expectativas. Porém, é preciso precaver o carácter utopista das hipóteses e ter presente que as teorias científicas não são definitivas. Esta concepção sobre a ciência associada ao projecto científico pessoal de Georges Urbain parece estar subjacente às suas tomadas de atitude relativamente às novas teorias da química.

Do ponto de vista dos critérios da falsifiabilidade popperiana, os trabalhos de Urbain tiveram algumas contribuições nesse sentido. Para Popper, a ciência avança cada vez que uma teoria é considerada falsa e é substituída por uma nova teoria que, durante um certo intervalo de tempo é aceite como verdadeira. A falsifiabilidade dum conhecimento científico corresponde à propriedade de o podermos invalidar. A substituição da teoria dos meta-elementos de Crookes pela teoria do Ótimo da fosforescência elaborada por Urbain corresponde ao critério de falsifiabilidade de Popper. Urbain demonstra que, com a sua lei do Ótimo da fosforescência, os meta-elementos de Crookes são na verdade misturas de dois ou mais corpos. Estes trabalhos porém não permitiram distinguir entre elemento e corpo simples. Esta incapacidade é inerente aos próprios problemas de falsifiabilidade que permitem refutar uma conjectura, como era o caso

dos meta-elementos, mas que não permitem confirmar se a nova conjectura é ou não verdadeira.

Do ponto de vista social, apesar dos programas científicos franceses não terem incidido num novo campo que se mostrava altamente fecundo, o facto é que não são conhecidas oposições à aceitação das novas teorias quânticas. Bem pelo contrário, físicos como Paul Langevin, Marcell Boll ou ainda Louis de Broglie tiveram uma contribuição importante quer no campo da divulgação quer no campo da investigação, como foi o caso deste último. A singularidade de Urbain parece então ter fundamento numa prática social da ciência. Urbain era um químico bastante reputado no contexto académico quer francês quer internacional. Os mais de trinta anos ao serviço da química francesa na escola das terras raras e as suas funções administrativas e posteriormente políticas, facilitavam-lhe o angariamento de fundos para financiar as suas investigações. A atitude refractária de Urbain seria então justificada segundo Locke e Hume, pelo subtil contrato social que os indivíduos estabelecem com a sociedade onde estão inseridos. O indivíduo não é livre e o seu grau de liberdade decresce em função do seu grau de inserção na sociedade ou no ambiente académico. O estado ideológico de Urbain impossibilitava-o de reagir contra o método, à maneira defendida por Feyerabend. Prisioneiro das velhas estruturas psicológicas desenvolvidas durante a sua maturação, Urbain demonstrará uma enorme inércia na aceitação das novas teorias.

Contudo, os trabalhos de investigação de Urbain estão longe de ser um programa de investigação degenerescente, no sentido de Lakatos. Suplantada pela chegada da química atómica e electrónica, a química experimental foi produtiva como demonstra o número de novos elementos descobertos e os sucessos científicos subjacentes. As aplicações do Rádio em Medicina foram imediatas o que suscitou um grande in-

teresse por parte da comunidade científica francesa no que respeita ao conhecimento das propriedades químicas e físicas deste elemento. A comunidade industrial, bastante interessada por estas novas descobertas, estabelece os primeiros elos com a Indústria do Rádio.

Os trabalhos de Urbain devem antes inserir-se numa heurística positiva, no sentido filosófico de Lakatos. Isto é, as poucas contribuições teóricas de Urbain ocorrem no corpo teórico susceptível de ser alterado, uma vez que ele só trabalhou com hipóteses da cintura protectora desse corpo teórico. Urbain nunca ousou formular hipóteses audaciosas que pudessem modificar profundamente a teoria atómica da sua época. Não que a sua reflexão sobre a distinção entre elemento e corpo simples seja superficial, mas não é uma reflexão que possa alterar o núcleo duro de hipóteses científicas admitidas pelos químicos da época como era o caso da teoria de Bohr que, posteriormente, vem proporcionar e precisar esta distinção. A teoria de Bohr, por exemplo, encontra-se ao centro do corpo teórico da química da época ou seja no designado núcleo duro teórico Lakatiano. Qualquer alteração nesta teoria seria então revelador dum programa de investigação inserido numa heurística negativa. Mas se os trabalhos de Urbain se inserem implicitamente no quadro de filosofias da ciência do século XX, explicitamente, a referência que Urbain privilegia e enuncia durante toda a sua reflexão epistemológica sobre o seu projecto pessoal para a Química é a do *Cours de philosophie positive* de Auguste Comte.

Notas

1 Actualmente as técnicas de prospecção de elementos na natureza demonstram que alguns destes elementos são muito abundantes em certos minérios .

2 Hoje este elemento figura na Tabela Periódica sob o nome de Háfnio.

A Grande Aventura da Química

Lição plenária proferida no XVIII Encontro Nacional da SPQ, Universidade de Aveiro, 25-27 Março 2002

PIERRE LASZLO*

Ciência é sinónimo de aventura, pelo menos em dois aspectos significados: no que diz respeito ao espírito de aventura que instiga muitas descobertas das maravilhas da Natureza; e também à aventura intelectual de dar um sentido convincente, coerente às observações. Uma vez que a química é uma das ciências, partilha de tal ousada curiosidade.

Mas não será a química especial? Não haverá razões para que a ciência da transformação da matéria possa implicar ainda mais audácia do que, digamos, a astronomia ou a antropologia?

A palestra levantará esta questão e outras relacionadas, tais como: proliferação de novos produtos químicos e riscos associados; capital de risco e indústria química; grandes aventureiros da química do passado, tais como Russell Marker, o fundador da Syntex; que viagens de descoberta poderemos nós actualmente aconselhar um jovem a realizar?

A palestra evitará tecnicismos e evidenciará a dimensão cultural, essencial da química.

Introdução

Por acordo com o Professor João Rocha, escolhi a aventura de química como tema da minha exposição de hoje, introdutória ao conjunto desta reunião da Sociedade Portuguesa de Química. Começarei por vos fazer lembrar o que significa a palavra "aventura".

O espírito de aventura poderia ser definido como um traço de carácter que nos empurra para fora do nosso ambiente usual, das nossas coordenadas culturais e educativas, e que nos incita a descobrir **algures** o que é **diverso**. O espírito de aventura, no investigador científico é sobretudo saber não virar as costas e, pelo contrário, acolher o imprevisto, o estranho, o bizarro e o extravagante (o *Unheimlich*, para utilizar o termo freudiano). Muitas descobertas foram, portanto, o resultado do espírito de aventura dum investigador confrontado com um achado imprevisto, como seja o *teflon* por Plunkett da firma Dupont de Nemours ou o aspartame por James M. Schlatter da G.D. Searle.

A aventura intelectual é a transposta, no mundo do espírito, no da razão pura, deste espírito de aventura. Reenquadrar conceitos define esta aventura intelectual, que se identifica com uma mudança de paradigma, no sentido que Thomas Kuhn lhe deu. A aventura intelectual é sinónimo de abertura. O espírito abre-se subitamente a toda uma gama de possibilidades, inéditas e inebriantes. A descoberta dos fulerenos é um belo exemplo de aventura intelectual. As regras de simetria de Woodward-Hoffmann são outro belo exemplo. Pode dizer-se que se abriram novos capítulos da química, a partir de qualquer destas aventuras intelectuais.

A particularidade da química

Terá a química, mais do que outras ciências tais como a biologia, a astronomia ou a antropologia, uma dimensão aventureira, uma vocação para a aventura? A resposta, se não é evidente, não é menos afirmativa. Vejo duas razões principais para que o ofício de químico seja intrinsecamente aventureiro. Um

dos factores é prático, o outro é epistemológico.

O primeiro provém da nossa herança de feiticeiros, de ferreiros e de alquimistas. Nós temos gosto pelo risco, porque aprendemos a dominar os perigos inerentes ao trabalho de laboratório. O químico é, entre os cientistas, a pessoa que trabalha com uma bata, com óculos de segurança, numa "hotte", com um extintor ao seu lado. Qualquer laboratório de química tem um duche, para acudir ao desafortunado em vias de pegar fogo. Conheço um químico que viu o seu próprio irmão falecer num acidente de laboratório, onde se incendiou.

Nós, químicos, somos mestres do fogo. Irmãos e irmãs dos alpinistas, dos trepadores, somos também familiares do imprevisto e do acidental. É preciso coragem para manipular certos reagentes, certos substratos que nós sabemos perigosos. Para citar casos concretos, o sulfureto de carbono é um solvente perigoso, pela sua toxicidade à respiração e pelo seu ponto de deflagração, à temperatura ambiente. Um outro exemplo

*Professor *Emeritus* de Química, École polytechnique, Paris e Université de Liège, Bélgica

seria o diazometano. Mas não insisto mais neste ponto: na longa lista dos produtos químicos perigosos e, por isso, de manipulação delicada, nós conhecemos bem todos os que nos dizem respeito.

O segundo factor, de tipo epistémico, é a atitude forçosamente lúdica do químico ou da química no seu corpo-a-corpo com a matéria. O químico é a pessoa que mistura coisas "para ver o que dá". O químico organiza, com efeito, encontros, interacções, ou colisões entre os corpos, a fim de obter o espectáculo dum resultado, que nunca é totalmente previsível. Assim, o químico procura constantemente obter o espectáculo dum imprevisto. Dito doutro modo, a ciência química abre-se permanentemente a novos territórios, graças a esse carácter intrinsecamente aventuroso dos químicos.

A química podia então definir-se como sendo a sua própria transcendência. De entre as ciências, a química é a que não só não fica dentro das suas fronteiras, mas que vai constantemente para além dessas fronteiras. A boa química, a grande química é a da excursão para fora das fronteiras, a da transgressão das normas. Não é surpreendente que toda uma química se tenha construído sobre a investigação deliberada do anormal; e que a construção de arquitecturas *a priori* patológicas, pela sua instabilidade ou pela sua bizarria, é uma constante do pensamento químico. Darei, como exemplo, a síntese do cubano por Philip E. Eaton e a, relativamente recente, do octanitrocubano que é, se não me engano, uma das moléculas mais explosivas jamais elaboradas.

Os Descobrimentos e o nascimento da química

A química constituiu-se, nos séculos de zassete e dezoito, durante o grande período dos Descobrimentos, depois do período inaugurado pela primeira viagem de Cristóvão Colombo ao Mundo Novo, em 1492, de Vasco da Gama à Índia, em 1498 e de Pedro Álvares Cabral ao Brasil, em 1500. Por um lado, sucederam-se as explorações geográficas por todos os *azimutes* (John Cook,

Bougainville, La Pérouse, Kotzebue, etc.) e, por outro, a colonização e a exploração comercial.

As naus retornavam à Europa carregadas de ouro e de prata. Mas não traziam só metais preciosos. Traziam também substâncias naturais orgânicas, também elas preciosas; daí a sua análise, daí as aplicações diversas que marcaram os começos da química e a tornaram, subitamente, numa ciência das substâncias da natureza e das suas imitações artificiais.

Os navios espanhóis e portugueses transportavam todas estas mercadorias exóticas. Foram necessários dois ou três séculos para que a civilização europeia integrasse dezenas, centenas de novos produtos de consumo, de espécies novas de animais e de plantas, provenientes do resto do planeta, sobretudo das Índias e das Américas. Lembremos o peru, as batatas, o milho e o tomate – para citar apenas alguns dos numerosos alimentos que foram desde logo aclimatados à Europa.

Para além de géneros alimentares, os negociantes também traziam madeiras de cor para tingir estofos, como o pau brasil, que deu o nome ao Brasil, ou a madeira de Campèche. Introduziram perfumes exóticos, como o patchuli, das Índias, perfume por que os britânicos são doidos ainda hoje. Puseram no mercado bálsamos, como o bálsamo de benjoim, que nós devemos, como tantos outros produtos do Oriente, aos navegadores árabes; e daí deriva o composto químico e o nome do nosso moderno benzeno. Porque os químicos, desde o século XVII, e manuais como o de Lémery, descreviam, estudavam e analisavam todas estas novas substâncias.

Durante a mesma época, a farmacopeia da Europa enriquecia-se de poderosos medicamentos de importação, frequentemente de origem indiana e sul-americana. No primeiro caso é de citar a contribuição do médico e naturalista português Garcia de Orta, que foi viver para Gôa no século XVI. Através do seu livro 'Colóquios dos Simples e Drogas Medicinais da Índia', obra pioneira da ciência experimental moderna, deu a

conhecer à Europa culta a riqueza e os múltiplos segredos da flora indiana. No segundo caso, citarei somente a quinina (ou quina), que nós devemos à condessa espanhola de Chinchón, mulher do vice-rei do Perú. E o curare que foi trazido por La Condamine, um académico francês membro da expedição de medida do meridiano terrestre na vizinhança do equador, da descida do curso integral do Amazonas que ele fez no regresso. Foi também La Condamine que trouxe do Brasil amostras de caucho, o que iniciou, após Pierre-Joseph Macquer ter encontrado solventes que o dissolviam, a era moderna de utilização deste extraordinário material elástico. Outra substância natural, igualmente importada da América, também ela revolucionária para a civilização europeia, foi o café.

Depois deste rápido sobrevo do impacto das viagens de descoberta na sua metrópole de origem, gostava de aprofundar um pouco a história dum destes produtos vindos de longe, o vermelho de cochililha, de origem mexicana. O insecto *Dactylopius coccus* vive em cactos do género *Opuntia*. O abdómen das fêmeas contém um poderoso corante vermelho. Os cadáveres de dois mil insectos fornecem um grama de vermelho de cochililha. Desde a conquista do México que este corante foi importado pela Europa, onde tomou o lugar do carmim, proveniente do quermes, uma vez que o vermelho de cochililha continha uma concentração dez vezes maior do corante. Esta importação prosseguiu pelo menos durante dois séculos. Recordo-me, pessoalmente, da utilização do vermelho de cochililha pela Madame Nellie Bramwell, em Southwell, nas Midlands, nos finais dos anos quarenta. Ela utilizava-o para decorar os bolos que fazia.

Em 1710, Herr Diesbach, um fabricante berlinense de corantes, manipulava o vermelho de cochililha. Com o fim, assim parece, de o purificar decidiu precipitá-lo. Para isso, juntou potassa. E ficou estupefacto com o resultado que observou, o vermelho tinha-se metamorfoseado de azul intenso. Diesbach acabara de descobrir o azul da Prússia.

Diesbach tentou compreender a razão desta descoberta fortuita e interrogou o seu fornecedor de potassa. Apercebeu-se de que esta estava contaminada com vitriolo de mar, isto é, sulfato de ferro. Diesbach conservou o seu procedimento secreto até 1724, ano em que Woodward descobriu uma outra via de acesso ao mesmo azul da Prússia.

Woodward fez deflagrar quatro onças de salitre com quatro onças de tártaro. Depois misturou o produto, que suponho ser carbonato de potássio, com quatro onças de sangue de boi. Após calcinação, adição de duas onças de vitriolo verde e de oito onças de alunite em solução alcalina, isolou o cobiçado precipitado azul. No mesmo ano de 1724, Brown também conseguiu fabricar o azul da Prússia, substituindo o sangue por carne. No ano seguinte, em 1725, Geoffroy preparou o azul da Prússia a partir, quer de lã, quer de cornos de veado.

Em 1752, Macquer, que mencionei atrás a propósito do caucho, observou o azulamento do ferro em contacto com uma solução alcalina, devido a uma substância trazida ou retirada pela base. Nos anos 1780, Guyton de Morveau, e independentemente, Carl Scheele, constataram a formação dum ácido, quando tratavam o azul da Prússia com ácidos, que foi desde logo denominado ácido prússico. Em 1815, Gay-Lussac conseguiu identificar o ácido prússico com aquilo a que chamamos desde então ácido cianídrico. Finalmente, em 1936 Keggins e Miles determinaram por meio de raios X a estrutura cristalográfica do azul da Prússia e de complexos similares. Estes compostos têm em comum uma estrutura cúbica, na qual os vértices adjacentes são átomos alternativamente de ferro (II) (dois) e ferro (III) (três), sendo as arestas ocupadas por grupos cianeto, enquanto que iões potássio e moléculas de água alternam nos centros dos cubos.

Mas que aventura! Que extraordinário romance de aventuras é a história do azul da Prússia. Ela ilustra bem um aspecto do meu argumento, as viagens das descobertas, nas quais tantos portugueses se tornaram ilustres, foram

responsáveis pela introdução de milhares de substâncias novas que era necessário estudar e elucidar nos laboratórios da química nascente. E, notem bem, dezenas de milhares de compostos químicos tiveram histórias assim animadas, pitorescas e ricas em desenvolvimentos e aplicações imprevistas como o azul da Prússia.

E passo agora a apresentar-lhes um confrade de Diesbach, um outro aventureiro da química. Escolhi um aventureiro do século vinte, para vos convencer que a aventura química continuou para além do século dezoito.

Um aventureiro da química, Russell Marker

Conheço pessoalmente, tanto na Bélgica como em França, muitos químicos que são verdadeiros prospectores. Partem à aventura pelo mundo fora, até partes remotas de África, de Madagáscar, das ilhas de Sonda e daí trazem plantas que lhes parecem prometedoras pelas substâncias naturais que escondem, e que os feiticeiros locais lhes indicam. Deixem-me lembrar-lhes agora somente a nossa dívida colectiva para com o criador da síntese industrial das hormonas esteróides, Russell Marker.

No início dos anos 1930, os químicos, à semelhança dos insectos, fabricavam moléculas de esteróides hormonais a partir do colesterol ou do estigmasterol. Os rendimentos eram maus e, por isso, o preço de custo era elevado, mil dólares por grama para a progesterona.

Russell Marker era um químico que trabalhava no domínio dos esteróides, primeiro no Instituto Rockefeller, e depois, a partir de 1934, no Pennsylvania State College. Ele procurava fontes vegetais ricas em esteróides. Decidiu explorar as possibilidades da diosgenina. Durante uma estadia que fez no Texas, no fim do ano 1942, Marker apercebeu-se da existência de uma dioscoreácea mexicana com tubérculos gigantes, com peso que podia atingir uma centena de quilogramas, o que lhe pareceu uma fonte prometedora de diosgenina.

Partiu para o México. Em Janeiro de 1942, a embaixada dos Estados Unidos no México pôs Marker em contacto com um botânico mexicano. Puseram-se a caminho para fazer a colheita destas plantas, conhecidas localmente pelo nome de *cabeza de negro*, no Estado de Veracruz. Marker alugou um camião. O botânico chegou ao encontro na companhia da sua namorada, da sua mãe a servir de *chaperon* e de um intérprete. Recusou-se a avançar enquanto Marker não aceitou esta equipa heteróclita, na sua totalidade.

Esta primeira expedição revelou-se um fiasco. Cinco dias mais tarde voltaram ao México de mãos vazias. Não tinham encontrado a *cabeza de negro*. Sem se sentir desencorajado, Marker tornou a partir, sozinho, para o campo mexicano, num autocarro. Regressou a Penn State trazendo na mala uma amostra desse inhamo. Em Outubro de 1942, Marker – que entretanto tinha conseguido convencer o presidente-director geral da empresa farmacêutica Parke-Davis do interesse deste empreendimento – voltou a partir para o México, com metade das suas economias.

Quando regressou de novo a Penn State, trazia consigo o extracto de cerca de dez toneladas de tubérculos de *cabeza de negro* (*Dioscorea composita* e *Dioscorea terpinapensis*). No laboratório de um colega, converteu este extracto em progesterona. Obteve cerca de três quilogramas. O colega em questão, a quem tinha cedido um terço como retribuição pela utilização do laboratório, vendeu-a a oitenta dólares o grama.

Durante a sua estadia no México, Marker tinha concluído um acordo com o proprietário dos Laboratórios Hormona para fundar uma firma, denominada Syntex, fabricante de esteróides a partir das *cabezas de negro*, igualmente conhecidas na América Latina por *barbasco*. Em 1944, com os métodos que tinha afinado, Marker já fabricava anualmente trinta quilogramas de progesterona e dez quilogramas de desidro-isoandrosterona.

O seguimento da história é mais sórdido. Marker viu-se espoliado da sua

parte (40%) de fundador da Sintex. Tentou fundar uma sociedade rival mas foi rapidamente obrigado a fechar a loja. Nos princípios de 1949, Marker abandonou a química. Ainda hoje, os métodos de Marker continuam a ser aplicados a 60000 toneladas de dioscoreáceas mexicanas por ano.

Uma aventura química contemporânea

Os salsicheiros há muito que utilizam os nitritos, como conservantes e para manter a carne vermelha. Ora, nos anos 60 os nitritos foram considerados tóxicos. Com efeito, o estômago transforma-os noutras moléculas, denominadas nitrosamidas, que são cancerígenas.

Durante a década que se seguiu aos anos 70, Steven Tannenbaum, um toxicólogo do MIT, estudou os efeitos de nitritos e de nitratos no organismo. Descobriu que bactérias da nossa saliva transformavam nitratos em nitritos. Mas teve uma grande surpresa quando constatou que a urina dos seus pacientes continha mais nitratos do que aqueles que tinham entrado no seu sistema digestivo. A aventura química reserva pois surpresas, observações muito surpreendentes.

Depois de se ter assegurado de que não cometera qualquer erro, o Doutor Tannenbaum decidiu seguir esta nova pista. A via que o conduziu a uma solução foi iniciada com uma das suas pacientes que, no decurso de uma experimentação sofreu uma infecção intestinal. Ficou estupefacto porque a urina desta senhora continha uma quantidade monumental de nitratos!

Experiências posteriores mostraram ao Doutor Tannenbaum que essa quantidade anormalmente elevada de nitratos, que também se apresentava no sangue, era uma consequência duma resposta do sistema imunitário – que protege o organismo das agressões bacterianas e cujas reacções são por vezes tão fortes que o próprio organismo sofre com isso.

Conversou com um colega bioquímico, o Doutor Michael Marletta, com o qual mantinha o excelente hábito de tomar

regularmente o café. E porque a aventura química se enraíza na interdisciplinaridade, Marletta identificou as células produtoras dos nitratos excedentários como sendo macrofagos, que são células do sangue semelhantes aos glóbulos brancos. Eles têm um papel-chave contra as invasões bacterianas, exterminando-as com armas químicas, entre as quais se encontra a água oxigenada. Marletta mostrou que os macrofagos transformam um dos aminoácidos provenientes da alimentação, a arginina, num composto chamado citrulina, acompanhado de nitritos e de nitratos. A produção de nitratos, em consequência de uma infecção intestinal, foi assim elucidada, mas alguma coisa dizia ao Doutor Marletta que faltava o elo de ligação.

A peça que faltava neste puzzle veio de um sector a todos os títulos inesperado. O Doutor Robert Furchgott, de Nova Iorque, tinha descoberto em 1980 uma substância que denominou EDRF, que actuava sobre os músculos lisos, provocando em particular a dilatação dos vasos sanguíneos. Assim que leu o artigo de Furchgott, Salvador Moncada, um investigador dos laboratórios farmacêuticos da empresa Wellcome, em Inglaterra, convenceu-se que o tal factor misterioso, com a sigla indecifrável EDRF, podia muito provavelmente identificar-se com o óxido nítrico NO. Ele tinha em mente uma outra publicação, de autores alemães que tinham mostrado que o óxido nítrico é o princípio activo da nitroglicerina, que os cardíacos tomam com o nome de trinitrina. Ferid Murad tinha demonstrado em 1977 a libertação de NO pela nitroglicerina.

Moncada demonstrou então um "desenrascanço" digno dum habilidoso: ele precisava de desear o óxido nítrico produzido pelas células dos vasos sanguíneos. Ora, os motores de explosão, como os dos automóveis e dos camiões, produzem uma mistura de óxidos de azoto, tóxica. É uma das grandes causas da poluição atmosférica nas cidades. Assim, ele adaptou às suas necessidades um dispositivo de medida do conteúdo dos gases de escape em óxidos de azoto. A 'bricolage' é um dos ingre-

dientes activos da aventura química! Moncada demonstrou então que as células que se encontram nas paredes dos capilares sanguíneos libertam de facto óxido nítrico. Ele publicou este resultado. Luis Ignarro, da Universidade da Califórnia em Los Angeles, publicou também, em 1986, independentemente de Furchgott, a paridade absoluta do EDRF e do NO.

Entretanto, o Dr. Marletta tinha começado a transportar a mobília para o seu novo laboratório, na Universidade de Michigan, em Ann Arbor, no estado do mesmo nome. Numa das viagens, ele aproveitou uma mudança de avião no aeroporto de Denver e algumas horas de espera para reduzir o atraso de leitura da sua documentação bibliográfica. Que bem lhe fez! Deste modo descobriu o artigo de Moncada. O acaso, como este da escala em Denver, é um outro factor determinante da aventura química.

Foi o acaso que deu a Marleta o elo que faltava. Precipitou-se para o MIT. Ao fim de apenas uma semana, ele e o seu amigo Tannenbaum tinham demonstrado que também os próprios macrofagos eram capazes de produzir o óxido nítrico NO. Isso serve-lhes, em particular, para envenenar e destruir as células, em proliferação rápida, dum tumor canceroso.

Uma outra porta que se abriu com estudos recentes, que não posso desenvolver aqui, mostra que o óxido nítrico, sempre ele, tem um papel fundamental no cérebro: é um neurotransmissor, isto é, um dos mensageiros químicos, viajantes ao longo dos neurónios e responsáveis pela actividade cerebral e nervosa.

Assim, o óxido nítrico assegura sozinho desempenhos fisiológicos tão diversos e dispares como a inibição da contracção (e portanto a dilatação) dos músculos lisos, uma acção anti-tumoral e a mediação química da actividade cerebral! Ele intervém também no choque séptico, pela sua libertação maciça. É a mesma molécula de NO que explica a acção do Viagra como remédio para a impotência masculina. Este medicamento liberta NO, cuja acção vasodilatadora se traduz, entre outras, por uma

erecção. E terá também um papel olfactivo...

Esta versatilidade do NO só foi possível ser estabelecida graças a investigadores de países e horizontes diversos. Viva a pluridisciplinaridade, criadora, com a literatura científica em aberto, numa manifestação conceptual tão magnífica, que se pode gozar antecipadamente numerosas aplicações benéficas. É, desde já, claro que o óxido nítrico não é só utilizado pelos organismos animais. Nas plantas, funciona como um sinal para se iniciarem as reacções de defesa contra diversos patógenos, como investigadores americanos acabaram de o demonstrar (*Nature*, 6 Agosto 1998).

A toda a volta...

A aventura tem uma dimensão ética. A ela consagrarei toda a segunda parte desta palestra. Considerada dum aspecto normativo, qualquer aventura humana se enquadra, com efeito, entre dois limites, uma permissividade excessiva e outra igualmente extrema *frilosité*. Começamos pela primeira, uma vez que ela prejudica a profissão no seu todo. Ela dá-nos uma imagem de marca detestável, a do químico-poluidor. Refiro-me à proliferação dos produtos químicos em constante aceleração. É suficiente para tomarmos consciência, lembrarmos-nos do número de produtos químicos actualmente referenciados nos *Chemical Abstracts*. Este número aproxima-se de 26 milhões. Quando em 1960 me iniciei na carreira de químico, esse mesmo número era cerca de 10 milhões. Cresceu, portanto, duzentos e sessenta por cento em 40 anos. Será isto um progresso? Ou será antes uma regressão, uma vez que ignoramos quase todo o impacto biológico das novas moléculas que sintetizamos?

A fábula do aprendiz de feiticeiro é pertinente. Conhecemos também o logotipo dos dicionários Larousse, com a divisa "Je sème a tout vent", qualquer coisa como "Semeio a toda a volta": por uma dessas ironias de que a História não é parcimoniosa, o que no século XIX significava disseminação do saber em todas as camadas da sociedade meta-

morfoseou-se, de boa fada em bruxa, em poluição do ambiente, quer dizer, em disseminação da ignorância e em compostos químicos nocivos injectados no oceano e na atmosfera. Como é que chegámos a isto?

Quais são as justificações avançadas que apoiam uma tal proliferação? A primeira é a inovação. Demasiados colegas confundem de boamente, a produção dum novo composto químico ainda não descrito, inédito portanto, com uma verdadeira inovação, criadora de saber e prenhe de potencialidades benéficas para a humanidade. Culpados desta assimilação lexical, tomam-na como desculpa para sintetizar com toda a força séries de moléculas ("metilo – etilo – propilo – butilo – futilo", como dizia o outro) que não interessam a ninguém.

Este comportamento cego é uma perversão (i) do trabalho científico (qual é afinal o problema a resolver?); (ii) do financiamento da investigação (haverá algum benefício para a colectividade?); (iii) da publicação dos periódicos científicos (porque abater árvores para imprimir textos que ninguém lerá?).

Respondemos habitualmente a estes argumentos: "isto servirá para qualquer coisa ou para qualquer pessoa, um dia destes". Esta resposta hipócrita corresponde à abdicação de responsabilidade. Eu pretendo com efeito que, à imagem da paternidade dum criança, sejamos cada um de nós integralmente responsáveis por qualquer molécula nova posta no mundo e, portanto, introduzida na quimiosfera em que o planeta se tornou doravante.

Uma outra linha de defesa é estatística. Sabe-se que é preciso sintetizar 10000 moléculas diferentes para se obter um medicamento útil. Esta justificação é a do utilitarismo, acoplada ao empirismo dum "investigação" edisoniana, por tentativa e erro. É o caso da química combinatória – note-se de passagem o pleonasma – quer dizer, o obscurantismo, que é um insulto a qualquer trabalho intelectual, guiado em princípio pela razão e não pelo acaso. Fazer não importa o quê, não importa como, isto não é verdadeiramente a aventura química!

No outro extremo, dizia eu, encontra-se uma *frilosité* excessiva. Esta esterilização do gosto e do sentido de aventura é a acção, sobretudo, dos organismos de gestão da investigação científica. Esta última, por necessidade intrínseca, é imprevisível, caótica, vai em todos os sentidos. É rebelde a uma boa organização, como a entendem os burocratas. Estes preferem essencialmente uma investigação, por um lado, repetitiva e, por outro, enclausurada em alvéolos de especialização. Encorajam a pluridisciplinaridade, mas de maneira formal. Eles entendem-na como colaboração – vós conheceis isto tão bem como eu – entre um industrial de Parma, um físico-químico de Reading, um analista de Lisboa e um modelizador de Toulouse. Trata-se dum polvilhação de créditos obedecendo a critérios políticos; e isto não tem nada a ver com a realidade da investigação científica.

Bandidos e piratas da química

Vou agora evocar rapidamente o negativo da imagem da química, vivida como uma bela aventura, que lhes apresentei até aqui. Como qualquer profissão, a nossa tem uma fracção da sua população constituída por pessoas pouco escrupulosas, algumas mesmo criminosas. Estou a pensar nos químicos que trabalham nas oficinas da multinacional da droga a fabricar opiáceos, anfetaminas ou esteróides anabolisantes. Lembremos o Professor Lester Friedman, da Universidade Case-Western Reserve, em Cleveland. Era um dos grandes nomes da síntese orgânica. Foi preso no aeroporto JFK de Nova Iorque, disfarçado com uma falsa barba e transportando na sua mala o fornecimento anual de LSD para o território americano, que ele e os seus associados fabricavam clandestinamente para a Máfia, no parque industrial da Universidade Louvain-la-Neuve (Laboratórios Le Clocheton).

Há nisto uma actividade inegavelmente criminosa. Mas quase todos nós cometemos actos repreensíveis na nossa prática quotidiana. O perigo mais insidioso provém da investigação de imitação, a *me-too chemistry*, como a denominaram. Muitos colegas, em vez de fazerem

um esforço de imaginação, contentam-se em seguir o movimento, como carneiros de Panurge, e transpõem as realizações para a moda. É muito mais fácil. E muito tentador, pois a ciência química presta-se particularmente bem a estas práticas. Por exemplo, tira-se partido do sucesso dos fulerenos e dos nanotubos; e lança-se um projecto de investigação onde os átomos de carbono serão substituídos, em todos os lugares, por átomos de silício. Este género de "avançadas" da ciência agradam, vejam lá, a muitos dos gestores da investigação.

E, neste mesmo território cinzento e crepuscular, separando uma prática responsável, seguindo as regras da deontologia e da ética, duma prática irresponsável e criminosa, permitam-me que lhes recorde alguns comportamentos mais ou menos delituosos: o colega que rouba bibliografia, fazendo um *copy-paste* no computador, reproduzindo com todo o detalhe os erros de teclagem e de ortografia, sem nunca ter lido qualquer das referências que cita como base do seu trabalho. É plágio; e todos nós temos na cabeça exemplos doutros plágios.

Conhecemos também os abusos de avaliação dos pares. Que dizer do avaliador que arrasta, tanto quanto pode, a escrita do seu comentário subjectivo, abusando da sua notoriedade, para impedir um concorrente de publicar o seu trabalho, ou retardá-lo o mais possível.

E terminaria este capítulo triste com um aspecto da ciência química, também tão frequente que se tornou banal, a desnaturação da investigação e da tese de doutoramento, em proveito do empresariado e da exploração. Quantos laboratórios se tornaram em fábricas de fazer teses! Contentar-me-ei em recordar que, por definição, um doutor é capaz, em princípio, de animar e dirigir um grupo de investigação. Recordarei também que, em princípio, qualquer signatário duma publicação é capaz de responder a qualquer questão que diga respeito a qualquer aspecto dessa publicação – e não somente ao assunto da sua própria contribuição.

O investimento na indústria química

E a indústria? Qual é o seu lugar nesta aventura? Terá ela de facto um lugar nesta aventura? Ou desconfiará ela de temperamentos aventureiros?

Pareceria que a aventura teria a sua presença no meio industrial, a ter em conta as monumentais guerras comerciais – as únicas que conhecem actualmente os países mais ricos – a que se entregam as grandes multinacionais. A todo o momento, estão em guerra aberta ou intermitente: os geniozinhos do *marketing* – já nem se contam os seus erros – preparam ao intento dos comerciantes argumentações prendendo com alfinetes qualidades e defeitos dos produtos da concorrência. E, no laboratório, entregam-se a uma investigação qualificada de defensiva: trata-se, sem nada modificar no produto em que se investiu, de se tornar capaz de intervir contra o produto do concorrente. No caso deste se ter apoderado duma parte do mercado demasiado grande, então teremos armas para lutar, por meio dum produto semelhante ao seu e que apresente melhores resultados – quer seja por uma inovação do produto, quer seja por uma inovação do processo.

Estas guerras industriais e comerciais são extremamente estimulantes para a investigação. O mais frequente, com efeito, é o estado-maior da corporação pedir aos seus investigadores que encontrem um defeito na coiraça do inimigo – e creio que isto consiste na parte maior do trabalho dos analistas, tão numerosos na indústria – ou, então, elaborar um produto melhorado. Fui eu mesmo testemunha privilegiada, há alguns anos, como consultor de uma das partes, de uma destas "guerras das líxivias" a que se entregam periodicamente as três ou quatro grandes corporações que partilham o mercado dos detergentes. Estou, portanto, em condições de exprimir a minha admiração pela química ultra-sofisticada, engenharia genética e química bioinorgânica aí compreendida, que sustenta as subtis formulações que nós metemos dentro das nossas máquinas de lavar.

Consequentemente, a aventura industrial é, acima de tudo, uma aventura guerreira, de regimentos, de brigadas e de divisões, que tenta aumentar o território comercial de uma firma e, portanto, os seus benefícios.

Mas a aventura industrial, igualmente desligada do laboratório, encontra-se maioritariamente em acções de comando, na tentativa de conquistar terras nunca antes exploradas. A investigação alveja então um produto inteiramente novo, definindo uma ameaça ainda inexistente. Entre os produtos recentes que mexem com a química, lembrei apenas nesta categoria os blocos-notas "amarelinhos", as fraldas descartáveis Dodot, os lípidos comercializados sob o nome genérico de Olestra, o tecido GoreTex, impermeável mas que deixa passar o vapor de água, e as aramidas, portanto, o Kevlar.

Impõe-se aqui uma observação irónica: à mínima provocação, cantam-nos as loas do liberalismo integral. O mercado leva a palma: e, por definição, o mercado é irrefutável, o seu julgamento é definitivo, dizem-nos. O paradoxo, bem real, é que as indústrias estão constantemente em busca de uma situação de monopólio não-concorrencial, de tal modo que lhes permita arrecadar lucros colossais, pois, a partir daí, podem fixar os preços de venda no nível que lhes for mais vantajoso. Cantam-nos as virtudes do mercado e da concorrência; mas todos os seus esforços visam subtrair-se a ele!

Uma vez que estou com veia satírica, permitam-me focar dois outros pequenos pontos de oposição à filosofia capitalista. O primeiro consiste numa observação de pouca monta. O gosto da aventura, para muitos industriais, deve ser entendido como gosto e incentivo do lucro. Ora o lucro é, pelo aspecto dos dividendos e do valor da cotação das acções na Bolsa, o que dá satisfação aos accionistas. Estes últimos são jogadores, como no casino; mas estes jogadores têm eles próprios a ilusão condescendente de que vão ganhar num instante. No entanto, qualquer probabilista nos dirá que, em todos os jogos de soma nula, haverá necessariamente ga-

nhadores e perdedores. Assim, o gosto da aventura confunde-se vezes de mais, na indústria, com o seu próprio oxímoro, o ganho assegurado. É uma das razões pelas quais as empresas, procurando precaver-se em relação a um risco demasiado grande, unem parceiros entre si, o que se designa pela expressão inglesa *joint ventures*.

Vejamos agora o segundo ponto: a indústria, a indústria química em particular, vê com bons olhos a sua investigação ser subsidiada pelo poder público, pelos laboratórios do Estado, como o CNRS em França. Deste modo, os contribuintes, isto é, o conjunto da nação, financiam os accionistas das grandes sociedades que embolsarão os benefícios, tornados possíveis pela investigação fundamental efectuada a montante, com longos anos de antecedência. A Comunidade Europeia encoraja fortemente, na hora actual, tais mecanismos de assistência à investigação aplicada – mesmo que acabem estrangulando a investigação pura.

Eu tinha de fazer estas pequenas rectificações, a fim de contrariar aquela noção demasiado espalhada, segundo a qual não há qualquer risco na investigação universitária, enquanto que, pelo contrário, a investigação aplicada implica uma permanente tomada de riscos.

Conclusão

O que se deve reter desta exposição? Uma vez que a aventura tem um papel tão importante no nosso ofício, como fazê-la estabelecer-se, prosperar e frutificar? Pelo exemplo. Com efeito, nós temos, nós podemos estar orgulhosos da nossa tradição, que remonta à alquimia, duma transmissão do saber dum mestre para um discípulo, ou um aprendiz. Como melhor inculcar o espírito de aventura, o gosto pela exploração fora dos atalhos batidos, do que tirando partido desta relação privilegiada? Incumbe-nos, pois, no ensino laboratorial que nos é próprio, velar pela preservação da parcela do imprevisto, a da curiosidade

em todos os azimutes. Estou convencido de que a aptidão para o deslumbramento é inseparável do espírito de aventura. Conhecem a palavra de Diaghilev **espanta-me!** Devia ser esta a nossa frase-mestra perante qualquer jovem cujo trabalho supervisionamos.

A aventura química é também o respeito pelo inconformismo e pelos inconformistas. Na prática, se é bem verdade que actualmente o futuro e o horizonte da química está na biologia, isto não significa, de forma alguma, que nós devêssemos refrear as investigações em qualquer outro domínio. Não será necessário que a química biológica se torne um novo conformismo, a *priori* esterilizante.

Terminarei citando a frase do revolucionário Danton, que podem ver inscrita no pedestal da sua estátua, na praça do Odéon, em Paris: **audácia, ainda audácia, sempre audácia!**



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrífugas - 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

Desventuras Químicas

Lição plenária proferida no XVIII Encontro Nacional da SPQ, Universidade de Aveiro, 25-27 Março 2002

J O R G E C . G . C A L A D O *

1. Introdução

O título, **Desventuras Químicas**, pode parecer uma provocação num Encontro dedicado à Aventura da Química. Deriva, todavia, da convicção de que a verdadeira atitude científica está, “à *rebours*”, no remar contra a maré. Não se progride confirmando a teoria, mas sim mostrando que ela está errada. O genuíno critério científico é – uso um neologismo – a “falseabilidade”, isto é, a possibilidade de provar que algo é falso. Por outro lado, é preciso não esquecer que o erro pode ser portador de muitas verdades. O exemplo clássico é dizer que “Hoje é 5.^a Feira”. (Não é, é 4.^a Feira!) Mas segue-se daí que não é 6.^a, nem Sábado, nem Domingo, nem 2.^a, nem 3.^a Feira, que são todas afirmações certas. Cinco conclusões certas para uma errada é, nesta época de sondagens e conhecimento probabilístico, bastante razoável.

Percebe-se que, do ponto de vista pedagógico, é atraente pintar a química como a ciência de todas as aventuras. Serve, entre outras coisas, para atrair estudantes. Mas será que isso funciona? Duvido... *No news is good news*, diz o ditado. Julgo, todavia que o (quase) – converso é que é verdadeiro: *Good news is not news*, como se vê quotidianamente nos telejornais (já ninguém lê jornais e poucos ouvem rádio). O crime e a desgraça são o que está a dar. Ora talvez a ‘desventura’ sirva também para “vender” a química, isto é, seja uma forma mais eficaz de fazer o marketing da química (tanto junto dos estudantes como

dos políticos; e também – porque não? – junto dos candidatos a professores).

É apropriado falar de desventura no que respeita à química, tanto mais que o seu fundador, Lavoisier, foi uma das vítimas dos excessos da Revolução Francesa – a mesma que nos deu a Liberdade, a Igualdade e a Fraternidade. Houve ainda, ao longo dos tempos, casos de censura, tentativas de controle pelo poder político, etc que coarctaram a criatividade dos químicos, atrasando o desenvolvimento da ciência. Noutros casos, cientistas triunfaram apesar de obstáculos terríveis, desde deficiências físicas à passagem por campos de concentração. E é preciso não esquecer que, para uma boa parte da comunidade, a desventura maior era ter nascido mulher. À mulher estava vedado o acesso à universidade e portanto a carreira científica (embora Mme Lavoisier tenha sabido superar tais obstáculos com outros predicados). É dum pouco disto tudo que esta palestra trata. Espera-se que os exemplos sejam isso mesmo – exemplares.

2. Antecedentes

Toda a gente sabe que a química levou tempo a afirmar-se como ciência independente. A física nasceu na noite estrelada de 9 de Dezembro de 1609, no momento em que Galileu Galilei apontou o seu telescópio à Lua; a química veio à luz mais de 160 anos depois (o dia exacto não está determinado). Depois da Alquimia (séculos IV-XVI), preocupada com o enobrecimento dos me-

tais, que durou quase doze séculos, veio a Iatroquímica (séculos XVI e XVII), considerada como mero auxiliar da medicina. São exemplos maiores de iatroquímicos Paracelso (c. 1490-1541) e Jan Baptista Van Helmont (1577-1644).

Paracelso teve uma vida errante e agitada e veio a morrer em Salzburgo em resultado duma bebedeira debochada ou talvez por ter sido atirado para uma ribanceira por médicos e boticários invejosos. O túmulo está junto ao claustro da Igreja de São Sebastião, no sopé do Kapuzinerberg – Fig. 1. (No mesmo cemitério estão sepultados alguns parentes chegados de Mozart, como o pai, Leopold, e a mulher, Konstanze.) Diga-se, de passagem, que Arthur Schnitzler (1862-1931) dedicou uma das suas peças ao famoso iatroquímico. Em “**Paracelsus**” (1899), o protagonista é visto como um praticante do hipnotismo terapêutico, interessado na interpretação dos sonhos e, como tal, antecessor de certas figuras cimeiras do modernismo científico como Sigmund Freud (1856-1939). O seu cepticismo está, porém, mais próximo do relativismo moral de filósofos como o físico Ernst Mach (1838-1916). Para o Paracelso de Schnitzler não há verdade nem absolutos. As suas últimas palavras na peça são: “Sonhar e acordar, verdade e mentira misturam-se. Não há certezas. Nada sabemos a respeito dos outros ou de nós próprios. Estamos sempre a jogar. Sábio é o homem que sabe isto.”

Quanto a Van Helmont, de Bruxelas, descobriu a existência dos gases (inventou o nome, que vem do grego, $\chi\alpha\omicron\zeta$,

* Complexo Interdisciplinar, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa

ou caos), identificou o dióxido de carbono (a que poeticamente chamou gás ou “espírito silvestre”). Era um cientista no limiar da modernidade: por um lado, perseguia a pedra filosofal e acreditava no poder do sobrenatural; por outro, conhecia a filosofia experimental de Francis Bacon (1561-1626) e deixou-se influenciar pelas descobertas de Harvey e Galileo. Viveu numa das épocas de ouro das ciências e artes europeias, uma época em que coexistiram, além de Harvey (que descobriu a circulação do sangue) e Galileo, gênios tão díspares como Napier, Kepler, Shakespeare, Rubens. (Descartes, Milton e Boyle pertenceriam à geração seguinte.)

O que atrasou a emergência daquilo que seria a química moderna foi o desconhecimento desses fluidos elásticos e subtis que são os gases, e a sua confusão com o ar. Van Helmont começou, Robert Boyle (1627-1691) continuou e Joseph Black (1728-1799) já distinguia os gases uns dos outros. Mas foram verdadeiramente o abastado aristocrata Henry Cavendish (1731-1810), o pastor dissidente Joseph Priestley (1733-1804) e o boticário Carl Scheele (1742-1786) que prepararam e identificaram vários gases – hidrogénio, oxigénio, cloro, amoníaco, óxidos de azoto, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, metano, fluoreto de hidrogénio, etc (com outros nomes, claro).

O conhecimento da diversidade do estado gasoso era essencial para o entendimento dessa reacção primária que é a verdadeira semente da química: a combustão ou oxidação. Em certo sentido pode dizer-se que o primeiro químico foi o titã Prometeu, e que a civilização começou com a química – uma proto-química – a descoberta do fogo. Vejam, porém, o que aconteceu a Prometeu por ter roubado o fogo aos deuses: acorrentado a um rochedo no Cáucaso, com um abutre (ou águia) a roer-lhe o fígado que diariamente se renovava – a desventura do primeiro químico! (Mais tarde, Hércules convenceu Zeus a libertar Prometeu, mas este teve de usar um anel de metal para sempre, em sinal do seu agrilhoamento. É esta a origem dos anéis!) Mas o fogo – simbolizado por um

dos sólidos platónicos, o tetraedro – vinha dos gregos. Era, com a terra, a água e o ar, um dos quatro elementos. A química moderna nasce com a descoberta do oxigénio. (A confusão dualista fogo-oxigénio, tem um paralelo na física óptica com a dualidade cor-luz. É a teoria da luz que explica a côr, e não o inverso; Newton estava certo, Goethe estava errado.)

3. Os oxigénios

A descoberta do oxigénio, que está na origem da química moderna, foi um dos vários casos (comuns em ciência) de descoberta simultânea e despontou em três sítios: em Inglaterra, por decomposição do zarcão Pb_3O_4 graças à acção duma faísca eléctrica, ou separando o óxido mercúrico HgO (Joseph Priestley, 1774); na Suécia, também por calcina-



figura. 1 Igreja de São Sebastião, Salzburgo, com os túmulos de Paracelso (esquerda) e da Família Mozart (direita)

ção do óxido mercúrico ou por reacção do ácido sulfúrico com óxido de manganês, MnO_2 (Carl Wilhelm Scheele, 1771); e em França, por Antoine Lavoisier (1743-1794). É por isso difícil estabelecer, com exactidão, a data de nascimento da química moderna. Repare-se, todavia, no papel que um composto de mercúrio teve na descoberta. A “prata movediça” dos alquimistas, facilmente oxidada para dar o vermelho “mercurius calcinatus” dos iatroquímicos (usado no tratamento de doenças venéreas), veio possibilitar a resolução do puzzle da combustão e dar assim origem à química verdadeira.

As circunstâncias de cada protagonista eram diferentes. Isso nota-se até nos nomes com que cada um baptizou o “novo” gás: “*eldsluft*” (em sueco) ou

“*Feuerluft*” (em alemão), isto é, “ar de fogo”, para Scheele; “ar deflogisticado”, para Priestley; “ar vital”, para Lavoisier. (Mais tarde, Lavoisier viria a baptizá-lo com o nome – errado – de **oxigénio**, que significa “gerador de ácidos”.) A verdade é que três quartos do século XVIII (1700-75) são atravessados por uma construção admirável – mas errada – que foi, de facto, o primeiro corpo de doutrina a sistematizar os mais variados conhecimentos químicos: a teoria do flogisto (a “matéria do fogo”), devida a Georg Stahl (1660-1734). Um bom exemplo de como o erro – um erro de longa duração – pode ser fundamental para o desenvolvimento da ciência. Stahl, professor de medicina e primeiro médico de Frederico, O Grande (da Prússia), dedicou-se principalmente ao estudo da combustão. A ideia era que por combustão as substâncias perdiam flogisto – o tal espírito ou matéria do fogo. Ora todos nós sabemos que a combustão – a oxidação em geral – não é uma perda, é um ganho; é uma combinação (com oxigénio) e não uma decomposição. A perda de flogisto é, afinal, um ganho de oxigénio. Não há massas negativas!

A oxidação é uma reacção envolvendo gases – oxigénio, sempre; dióxido de carbono, muitas vezes – difíceis de contabilizar. Só o uso sistemático da balança – e duma balança de precisão – poderia esclarecer o fenómeno. Foi esse o génio de Antoine Laurent Lavoisier, um químico que, no dizer do seu primeiro biógrafo, tinha a paixão das medidas. Para mais, as suas balanças, construídas por Fortin, eram obras-primas de precisão. Foram os trabalhos de Lavoisier que levaram à destruição da teoria do flogisto, e permitiram a unificação de fenómenos tão diversos como a combustão, o enferrujamento, a respiração dos animais. Pelo contrário, Priestley e Scheele morreram convencidos da perfeita validade do conceito de flogisto.

4. O Julgamento de Paris

Dois grandes químicos contemporâneos, Roald Hoffmann (químico teórico aplicado, professor da Universidade de Cornell, Prémio Nobel da Química,

1981) e Carl Djerassi (professor da Universidade de Stanford, inventor da pílula contraceptiva e laureado com a Medalha Priestley) escreveram e publicaram recentemente uma peça em dois actos, “Oxygen”, sobre um encontro fictício entre os três putativos descobridores do oxigénio (e respectivas mulheres) em Estocolmo, 1777. Reinava então Gustavo III (1746-1792), grande patrono das ciências e das artes, que viria a ser assassinado num baile de máscaras na Ópera (Auber e Verdi compuseram óperas sobre o assunto). Priestley, grande admirador da Revolução Francesa – e Americana – viajou até Paris e conheceu Lavoisier; Scheele, que nunca saiu da Suécia, limitou-se a escrever a Lavoisier (sem nunca obter resposta).

O pretexto para a liberdade dramática do encontro dos três químicos do século XVIII é a “decisão” (também fictícia) da Academia Sueca de atribuir um Retro-Nobel da Química. (O Prémio Nobel não pode ser atribuído a título póstumo.) Um pequeno comité de quatro membros vai ter de decidir qual dos três foi quem primeiro descobriu – e percebeu o que descobriu – o oxigénio. Na altura do encontro fictício (1777), Lavoisier tinha 34 anos (a mulher, 19); Priestley tinha 44 (a mulher, 35) e Scheele 35 (Fru Pohl, 26; Scheele só casaria com ela dois dias antes de morrer). Enquanto os maridos discutiam ciência e repetiam experiências, as mulheres encontravam-se num sauna. A peça oscila entre os dois tempos: 1777 e a actualidade.

“Oxigénio” levanta a questão da prioridade da descoberta e do comportamento ético dos cientistas no que respeita à difusão de informação, problemas hoje tão actuais como o eram nos tempos de Lavoisier. Esse é o verdadeiro tema da peça de Hoffmann e Djerassi. Scheele foi indubitavelmente o primeiro a preparar o oxigénio (1771), mas os resultados só foram escritos em 1775 e publicados em 1777 (“Estudos químicos do ar e do fogo”); Priestley foi o primeiro a publicar (1774) e a comunicar pessoalmente a Lavoisier a sua descoberta; Lavoisier foi o primeiro a perceber o que aquilo significava, a intuir que o oxigénio não pre-

cisava de ser preparado porque era um dos componentes do ar. O que é perturbante é que Lavoisier nunca citou os seus colegas, nem respondeu à carta de Scheele, escrita a 30 de Setembro de 1774, onde este lhe pedia para repetir a sua experiência.

“Oxygen” toma assim a forma dum moderno Julgamento de Paris, com Lavoisier, Priestley e Scheele nos papéis de Afrodite, Atenas e Hera. Ou, talvez melhor, com Mme Lavoisier no papel de Afrodite, capaz de subornar os juizes com uma Helena de Tróia qualquer. O I



figura. 2 Jacques-Louis David, *Lavoisier e sua Mulher* (1789)

acto termina com uma “masque”, “A Vitória do Ar Vital sobre o Flogisto”, na qual Lavoisier e mulher destronam a velha teoria de Stahl, e o II começa com os três químicos a realizar as experiências cruciais. A propósito: a peça trata ainda da matemática dos sistemas de votação.

O Julgamento de Paris (que deu origem à Guerra de Tróia) inspirou muitas pinturas, a mais célebre das quais é talvez o **Paris e Helena**, pintado por Jacques-Louis David em 1788, por encomenda de irmão do rei (e futuro Carlos X), o Comte d’Artois. Como notou Anita Brookner, o quadro pode ter duas leituras: uma fortemente erótica, acentuada no primeiro plano pelas quatro bicas ejaculatórias na fonte rectangular; ou outra, mais clássica, reflexo do preceito

de Winckelmann de que a verdadeira beleza “deve ser como a água límpida da nascente; quanto menos sabor tiver, mais saudável é”. O exemplo não é escolhido por acaso. É que a pose do par Paris-Helena serviu de modelo quando, no ano seguinte, David pintou uma das suas obras-primas – o retrato de Lavoisier com a mulher, Marie Anne.

Aqui está o retrato dum cientista do século XVIII, de peruca polvilhada, redingote (sobrecasaca) de seda, bofes (peitilho) de renda e perna tão bem torneada como o globo de vidro que, em primeiro plano, mansamente repousa numa sogá de crina de cavalo. Como era moda, a mulher, quinze anos mais nova, aparenta um ar mais desmazelado, com a capa e um portfólio de desenhos, abandonados num cadeirão na rectaguarda. Notar ainda as cores predominantes, de fortes conotações políticas: vermelho, azul e branco e preto (Fig. 2). Marie Anne era prendada, tinha estudado pintura com David, e encarregara-se das ilustrações do famoso “**Traité élémentaire de chimie**” (1789) do marido. Era também uma das mulheres mais fascinantes do seu tempo, que despertou (e fruiu) muitas paixões. Benjamin Franklin ficou derretido com ela, e há provas que teve um caso sério e longo com Pierre Samuel Du Pont (pai do primeiro grande industrial americano, Eleuthère Irénée Du Pont, fundador da empresa com o mesmo nome). Marie Anne veio a casar, em segundas núpcias, com o Conde Rumford, o grande cientista-aventureiro, fundador da Royal Institution (e do enorme Jardim Inglês de Munique).

5. O pai da revolução química

Lavoisier começara a sua carreira na ciência aos 24 anos (como mineralogista), e aos 26 já era sócio efectivo da Academia das Ciências de Paris. Mas Lavoisier era mais do que um cientista – era também um gestor, funcionário público e político (um pouco à semelhança dos ministros de educação portugueses...). Exercia a profissão de “*Fermier Général*” ou arrendatário do estado, isto é, era membro duma poderosa sociedade de financeira que cobrava os impostos



figura. 3 Máscara de protecção de Lavoisier

indirectos em nome do Rei (retendo uma generosa comissão). Esta experiência financeira em equilibrar as contas deve ter sido útil à formulação da primeira grande lei de conservação – a da massa. Não é por acaso que dinheiro e “massa” são sinónimos no imaginário popular!

Alem de “*Fermier Général*”, Lavoisier desempenhava ainda as funções de “*Régisseur des Poudres*” ou Administrador Real das Pólvoras e Salitres. Não lhe faltava trabalho. Passava as manhãs na “*Ferme Générale*”, e as tardes dividia-as entre a Academia e a Administração das Pólvoras. A química ficava para as horas vagas: das 6 às 9 da manhã e das 19 às 22. Mas não havia nada de amadorístico na sua relação com a química. Usava o melhor equipamento (frequentemente de grandes dimensões) no seu laboratório no Arsenal (da pólvora) e tomava os maiores cuidados no que respeita à segurança, como se pode verificar pela sua máscara de protecção (hoje no Museu Nacional de Técnicas, em Paris), Fig. 3.

Em 1771 Lavoisier casou com Marie Anne Pierrette Paulze, uma menina de 13 anos, filha dum “*Fermier Général*”, acentuando-se assim a sua ligação à extremamente poderosa (mas corrupta e impopular) “*Ferme Générale*”. Sabe-se, todavia, que sogro e genro exerceram a profissão com grande probidade, demonstrando, não raro, uma certa gene-

rosidade para com os contribuintes mais pobres. A Régie das Pólvoras era igualmente detestada pelo povo, que via as suas terras escavadas e as propriedades destruídas, em nome dum direito central de recolha de terras salitrosas, essenciais ao fabrico da pólvora negra. Por outras palavras, o casal Lavoisier não era, propriamente, popular. Foram estas, talvez, as razões que levaram David a não apresentar o retrato duplo de M e Mme Lavoisier no Salon de Pintura de 1789.

Ao contrário de Priestley, que era cientificamente conservador mas politicamente revolucionário (Edmund Burke chamava-lhe, apropriadamente, o “gás selvagem”), Lavoisier, que revolucionou a química, era politicamente conservador. No segundo aniversário da queda da Bastilha (14 de Julho de 1791), uma multidão enfurecida com as ideias progressistas de Priestley incendiou-lhe a casa, laboratório e igreja em Birmingham. (A seu tempo, Priestley emigraria para a América.) Lavoisier ainda se entusiasmou com os novos ideais de liberdade. Foi eleito deputado à Assembleia Comunal em representação dum dos bairros de Paris, e chegou a ser convidado (1792) por Luís XVI para Ministro das Contribuições Públicas. (Não aceitou.) Entretanto tinha participado, a pedido da Assembleia Nacional, na comissão que estabeleceu o novo sistema de pesos e medidas (1790). Coube-lhe estudar as melhores ligas para construir o

metro-padrão. Fez também parte da Comissão Consultiva das Artes e Ofícios, criada pela Assembleia Nacional, tendo aí defendido uma instrução primária universal e gratuita.

Foram o ódio generalizado aos “*fermiers généraux*” e uma certa arrogância científica que deitaram Lavoisier a perder. Não tolerava arrivistas, muito menos os ignorantes. Jean-Paul Marat (1743-93), seu exacto contemporâneo, tornou-se célebre como jornalista e agitador virulento. Era também médico de renome (exercera a profissão em Londres, recebera um grau de doutor *honoris causa* em medicina pela Universidade de St Andrews), com pretensões a químico e ansiava entrar na Academia das Ciências. Lavoisier, com quem travou várias polémicas científicas, vetou-o sistematicamente. Tanto bastou para arranjar um inimigo figadal.

Para Marat, os sábios e cientistas constituíam uma aristocracia (ou um clero) a destruir. “Os académicos são os cônegos das ciências, das literaturas e das artes”, escreveu. Em 1793 a Convenção suprimia todas as Academias. Entretanto tinham começado as perseguições aos arrendatários do estado. Tal como seu sogro e mais de uma vintena de outros rendeiros, Lavoisier foi preso, sumariamente julgado e condenado à morte pela guilhotina. Foi a quarta vítima nesse desventurado dia 8 de Maio de 1794. Na véspera de morrer, escreveu: “Nem o exercício de todas as virtudes sociais, nem serviços prestados à pátria, nem uma carreira utilmente dedicada ao progresso das artes e conhecimentos humanos, bastam para evitar um fim sinistro e morrer como culpado”. Entre as provas de culpa (traição), estavam as cartas que trocara com Priestley, Black e o industrial Josiah Wedgwood. Ninguém se dera ao trabalho de as traduzir! À excepção da mulher, poucos ou nenhuns o defenderam, e muitos o atacaram, mesmo colegas académicos e discípulos como Gaspard Monge (1746-1818), o inventor da Geometria Descritiva, e o químico (e vira-casacas) Fourcroy (1755-1809). Coube a Lagrange proferir, mais tarde, o epitáfio perfeito: “Bastou-lhes um momento para

fazer cair esta cabeça e cem anos talvez não cheguem para produzir outra igual". Parafraçando o "**Romeu e Julieta**" de Shakespeare, "não há história de maior desventura do que esta" de Lavoisier.

6. O Amigo do Povo

Foi Goethe quem mostrou que as relações pessoais são como as reacções químicas – combinações de átomos que se fazem e desfazem. É tudo uma questão de "afinidades electivas". David, o casal Lavoisier e Marat formam, deste ponto de vista, um quarteto interessante. David, mestre de Marie Anne e pintor do casal; David apoiante de Marat (ambos tinham os seus diferendos com as Academias); Marat inimigo de Lavoisier.

Jacobino, Marat teve uma vida agitada, interpolada por exílios vários. Nos tempos do Terror, foi o terrorista número um. O seu veículo era o jornal *Ami du Peuple* (1788-92), que usou frequentemente para insultar e denunciar Lavoisier, a quem chegou a chamar "corifeu dos charlatães". Num panfleto publicado em 1790, Marat dirigiu-se ao povo, apelando à violência generalizada: "500 ou 600 cabeças cortadas assegurar-vosiam tranquilidade, liberdade e felicidade. Um humanitarismo falso atou-vos os braços e suspendeu os vossos socos. Custar-vos-á as vidas de milhões dos vosso irmãos". Não lhe serviu de muito. Nas eleições de 1791 apenas teve dois votos!

Talvez em consequência de longos períodos na clandestinidade e passagem por abrigos insalubres, Marat contraiu uma medonha doença de pele, caracterizada por pústulas supurantes. Para alívio, recorria a frequentes banhos tépidos de imersão. Foi numa dessas ocasiões que veio a ser assassinado por Charlotte Corday, uma Girondina. O corpo foi imediatamente embalsamado e exposto em câmara ardente num estrado, por cima da banheira e do caixote que servia de secretária. David pintou o amigo moribundo naquela que é, talvez, a sua pintura mais religiosa (Fig. 4). (Por coincidência, Marat fora médico das tropas do Conde d' Artois, o mesmo que encomendara o quadro de **Paris e**

Helena a David.) A pose sugere uma "Pietà", ou melhor, a cena do sepulcro. Aí está Marat de pena na mão, turbante ensopado em vinagre, protegido por um lençol (para evitar o contacto das lesões de pele com o cobre da banheira). Na mão, a carta que Corday lhe entregara com os nomes de pretensos inimigos; em primeiro plano, em cima do caixote-secretária, uma admirável e chardinesca natureza morta com pena, tinteiro e papel. Quando David apresentou o quadro à Convenção, propôs que Marat fosse sepultado no Panteão.



figura. 4 Jacques-Louis David, Marat assassinado (1793)

7. O químico músico

Lavoisier não foi o único grande cientista a dividir o tempo entre a química e outros afazeres. Na Rússia de Dostoievski e Mendeleev, houve um químico que é hoje injustamente mais conhecido como compositor do que como químico orgânico: Aleksandr Porfir'e-vitch Borodin (1833-1887). Começo com um apontamento pesoal. Há meses, ao remexer numa velha arca, fui descobrir uma verdadeira cápsula do tempo: um documento escrito por mim aos dez anos em que declarava para a posteridade que a minha peça de música favorita era o poema sinfónico de Borodin, **Nas Estepes da Ásia Central** (1880). E acrescentava, para que não restassem dúvidas, que tinha a certeza que essa predilecção permaneceria para o resto da minha vida!

Não me recordo qual era a fase que eu então atravessava, no que respeita à profissão a escolher (a resposta à esta-fada pergunta de "O que é que quero ser quando for grande?"). Certamente já tinha ultrapassado a ambição de ser pastor de ovelhas, possivelmente também a de ser médico (então, como hoje, desmaiava se via sangue...); devia andar na fase de querer ser astrónomo. Hoje leio a minha devoção a Borodin como uma premonição da minha queda para químico.

Há três vectores fundamentais na vida e carreira de Borodin: a música, a química e a educação feminina, em particular o acesso das mulheres aos estudos universitários. Eram actividades distintas que ele levava muito a sério, sem perder tempo. Como escreveu, "Nós, os pecadores, rodopiamos, como sempre, num redemoinho quotidiano de azáfamas oficiais, académicas, científicas e artísticas. Corremos para todo o lado e nunca temos tempo: o tempo voa como uma locomotiva a alta velocidade".

Borodin fez parte daquela elite de químicos que, em circunstâncias particularmente adversas, colocaram a ciência russa no panorama internacional. Químicos como Nikolai Zinin, Dmitri Mendeleev, Nikolai Menshutkin, Valdimir Markovnikov, Aleksandr Butlerov, etc. Embora filho ilegítimo (Borodin era o apelido do mordomo do pai), teve uma educação primorosa e cedo mostrou notável talento musical. O seu instrumento era o violoncelo, mas tocava também piano e flauta. Falava alemão, francês, inglês e italiano. Aos 9 anos compôs uma polka, **Hélène apaixonada**, e aos 14, um complexo concerto para flauta e piano. Pintava aquarelas, fazia esculturas de pasta de papel e, ainda adolescente, começou a interessar-se por química. Uma das suas curiosidades era perceber porque é que uma substância cristalina branca – para um jovem, o cúmulo da estabilidade – podia explodir. A mãe deixou-o montar um laboratório em casa e espalhar retortas por todo o lado; ao entrar, as visitas notavam logo o cheiro a produtos químicos.

Aos 17 anos entrou para a Academia Medico-Cirúrgica de São Petersburgo,

que viria a ser a sua casa para toda a vida (fig. 5). Foi o melhor aluno do curso, mas rejeitou uma carreira de médico (desmaiava se via sangue, e contraiu uma perigosa infecção ao dissecar um cadáver) em favor da química. Contribuiu o facto de ter sido aluno do grande químico orgânico Nikolai Zinin, que se celebrizara com a síntese da anilina. Facto inédito na escola, Borodin começou a trabalhar com Zinin ainda antes de acabar o curso. A sua tese doutoral (1858) foi "Sobre a analogia entre o ácido arsénico e o ácido fosfórico no comportamento químico e toxicológico". Pela primeira vez na história da Academia, uma dissertação fora escrita e publicamente discutida em russo.



figura. 5 A. P. Borodin

Embora fosse profundamente nacionalista, Borodin nunca hesitou em estabelecer contactos (científicos e musicais) com o estrangeiro. Em 1857 foi ao Congresso Internacional de Oftalmologistas em Bruxelas, e aproveitou para prolongar a viagem até Paris para visitar o laboratório de Berthelot. Como bolsheiro da Academia passou três anos (1859-62) no estrangeiro – a maior parte do tempo em Heidelberg, no laboratório de Emil Erlenmeyer (onde estudou os derivados da benzidina), mas também em Paris (derivados bromados dos ácidos carboxílicos) e em Pisa (fluorinação de compostos orgânicos).

Heidelberg era então uma meca para os químicos russos. Mendeleev (1834-1907), por exemplo, tinha ido para lá

para trabalhar com Robert Bunsen, mas ao verificar que pouco poderia aprender (achava os estudantes alemães pouco motivados), resolveu montar um laboratório em casa e prosseguir investigação independente. Borodin visitou-o logo no dia de chegada a Heidelberg. Ficaram grandes amigos (fig. 6) e viriam a viajar juntos pela Europa. Mendeleev contaria mais tarde como ele e Borodin foram até Itália apenas com uma pequena maleta de mão para os dois (para não dar nas vistas), e como resolveram vestir blusas para parecerem artistas, "o que trazia muitas vantagens em Itália". No auge da fama, Mendeleev costumava dizer que nas suas viagens ao estrangeiro a primeira coisa que lhe pediam eram notícias sobre as últimas investigações de Borodin.

Borodin publicou oito trabalhos durante os três anos no estrangeiro. Em 1860, juntamente com Zinin e Mendeleev, participou no célebre Congresso Internacional de Química em Karlsruhe. Foi aí que Stanislao Cannizzaro (1826-1910) destruiu a Teoria Dualística de Berzelius, provando a superioridade da Teoria Unitária de Gerhardt e Laurent. Cada substância deve ser considerada como uma entidade própria, sujeita às regras da substituição de átomos. De regresso à Rússia em 1862, Borodin foi logo nomeado professor assistente de química da Academia Medico-Cirúrgica, passando a professor catedrático em 1864. É então que inicia os seus trabalhos sobre a condensação de aldeídos, que o levaram à descoberta da função aldol. São particularmente notáveis as suas investigações sobre o valeraldeído, C_4H_9CHO , que conduziram à descoberta dum novo ácido gordo, o ácido "isocáprico" (8-metilnonanóico), $(CH_3)_2CH(CH_2)_6COOH$.

Uma boa parte dos seus estudos sobre a condensação de aldeídos foi retomada por August Kékulé (1829-96), com quem Borodin teve uma polémica por questões de prioridade. De igual modo, a sua descoberta do aldol colidiu com investigações paralelas de Charles-Adolphe Wurtz (1817-84). Borodin publicava não apenas em revistas russas, mas também em revistas alemãs e francesas

(em forma resumida ou desenvolvida), para tornar conhecidas as suas investigações. Mesmo assim, era um realista; ao aperceber-se que nunca poderia competir com os recursos (laboratoriais e humanos) de Wurtz, abandonou os seus trabalhos sobre o aldol.

No princípio da sua carreira Borodin tinha sido alertado por Zinin para o facto de não se poderem "caçar duas lebres ao mesmo tempo". Borodin considerava-se um químico profissional e apenas um "compositor de Domingo". A música era para as horas vagas. Em 1862 conheceu o compositor e virtuoso do piano Mily Balakirev (1837-1910), à volta do qual se começara a formar um grupo de jovens e talentosos compositores, segui-



figura. 6 Membros do Círculo de Heidelberg: Zhitinskii, Borodin, Mendeleev, Olevinskii

dores da música nacionalista de Mikhail Glinka (1804-57): Cesar Cui (1835-1918), Nikolai Rimsky-Korsakov (1844-1908) e o já amigo de Borodin, Modest Mussorgsky (1839-81). O crítico musical Vladimir Stassov chamou-lhes (1867) "Moguchaia Kuchka" (Pequeno Mas Poderoso Grupo) conhecido, no resto da Europa, por Grupo dos Cinco.

O tempo livre podia escassear, mas Borodin tomava o seu passatempo muito a sério. Nas idas a congressos de química no estrangeiro aproveitava para contactar compositores. Franz Liszt (1811-86), que visitou por três vezes em Weimar, e a quem dedicou **Nas Estepes da Ásia Central**, foi um dos seus apoiantes; Liszt admirava, em particular, a originalidade das duas sinfonias. De saúde débil, Bo-

rodin aproveitava para compor quando a doença o retinha em casa. “Quando estou muito doente, fico em casa; quando não posso fazer nada eficientemente, quando me dói a cabeça, e os olhos estão inflamados, quando tenho de procurar o lenço no bolso de dois em dois minutos – então escrevo música”. Resultado: os amigos – e não só os do círculo musical – chegavam a desejar que ele adoecesse para poder compor. Mesmo à bancada do laboratório estava sempre a cantarolar.

8. A educação das mulheres

Não menos notável foi a acção desenvolvida por Borodin em prol da educação feminina e do acesso das mulheres aos estudos terciários. Como no resto da Europa, também na Rússia era vedado às raparigas frequentar as universidades; quando muito podiam assistir a algumas lições abertas ao público em geral. Borodin lutou activamente por alterar esta situação, conseguindo finalmente em 1872 que fossem criados cursos só para mulheres na sua Escola Medico-Cirúrgica. Foram os primeiros cursos universitários femininos no mundo. Teve a seu favor os argumentos da elevada mortalidade infantil e de epidemias frequentes. Mesmo assim, os cursos eram nominalmente de Obstetrícia, estando todos os outros vedados às mulheres. Particularmente, Borodin encarregou-se de oferecer disciplinas de cultura e ciências fundamentais, e também não hesitou em chamar as estudantes mais talentosas para o seu laboratório e de lhes dar co-autoria nos trabalhos publicados. Eram todas decisões revolucionárias, à época.

São desta altura os seus estudos dos derivados iodados do fenol, bem como as pesquisas sobre a conversão do azoto nos organismos vivos. Deve-se a Borodin o estabelecimento (1876) dum método de dosagem da ureia no sangue (ataque da urina com soda cáustica e bromo e medição do volume de azoto libertado), que viria a ser conhecido como método de Ambard (1920).

Borodin era um homem corajoso e académico empenhado. Teve papel impor-

tante na fundação da Sociedade Russa de Química, tentou que Mendeleev fosse nomeado professor de física da Academia Medico-Cirúrgica, e protestou publicamente quando Mendeleev foi vetado pela Academia de Ciências. O “establishment” da ciência russa era profundamente conservador e perseguia os cientistas mais activos e inovadores. Os anos 1880s foram particularmente difíceis. A instabilidade política seguiu-se a repressão universitária. Os professores passaram a ser nomeados pelo governo (em vez de serem escolhidos pelas escolas dentro dum regime de autonomia). A admissão das mulheres à universidade terminou em 1882. A investigação passou a ser olhada com desconfiança, como se fosse uma actividade subversiva. Cortes financeiros impediam a renovação do equipamento ou a compra de consumíveis. Até o gás foi cortado. Nos últimos anos de vida (1880-87) Borodin não publicou praticamente nenhum artigo científico. Mais uma desventura química.

Entretanto dedicava-se à composição da sua ópera épica, **Príncipe Igor** (que deixaria incompleta). Morreu, de ataque cardíaco, durante uma festa da faculdade. Tinha 53 anos. Foi sepultado no cemitério do Mosteiro de Aleksandr Nevski, ao lado de Mussorgsky. Apropriadamente, o túmulo foi decorado com uma mistura de fórmulas químicas e de compassos das suas composições mais célebres. Rimsky-Korsakov e Aleksandr Glazunov (1865-1936) encarregaram-se da edição do espólio musical. Foram eles que terminaram a partitura da ópera com base nos esboços encontrados (e do que tinham ouvido Borodin tocar ao piano), bem como de duas partes da **3.ª Sinfonia**. O exame detalhado das partituras de Borodin inspirou Rimsky-Korsakov a compor o seu célebre poema sinfónico **Schéherazade** (1888).

9. A mulher esquecida

Nos tempos em que Lise Meitner (1878-1968) cresceu e estudou em Viena, as únicas mulheres que entravam na universidade eram as da limpeza. Nem sequer podia fazer o liceu que dava acesso ao ensino superior – os chamados

preparatórios. A lei só foi mudada em 1899, já Lise tinha atingido a maioridade. Determinada a seguir uma carreira nas ciências físicas, Meitner fez os oito anos do secundário em dois e entrou na universidade em 1901. Tinha 23 anos!

Mulher pioneira, teve de enfrentar a discriminação toda a vida. O seu consolo era a música – principalmente as canções de Brahms, que cantava acompanhando-se ao piano. Na universidade teve a sorte de ser aluna de Ludwig Boltzmann (1844-1906), um professor de temperamento emocional, capaz de galvanizar os alunos. Lise Meitner, estudante madura, não perdeu tempo: em 1905 estava doutorada em física. No princípio do século, não era fácil a uma mulher prosseguir uma carreira de investigação científica, muito menos fazer um percurso académico. As hipóteses não eram muitas: Marie Curie (1867-1934) rejeitou-a; Max Planck (1858-1947), pelo contrário, arranjou-lhe um lugar em Berlim. A vocação de Meitner era, porém, experimental. Aconteceu que Otto Hahn (1879-1968), recém-chegado do laboratório de Ernest Rutherford (1871-1937) em Cambridge, e já a trabalhar no Instituto Químico de Berlim do Professor Emil Fischer (1852-1919), procurava um colaborador. Fischer, que tinha ganho o Prémio Nobel da Química em 1902 graças ao seu trabalho sobre os açúcares, recusava-se, porém, a empregar mulheres no seu Instituto. Foi só depois da intercessão de Rutherford que Fischer autorizou a entrada de Lise Meitner.

A história é incrível e merece ser contada e recontada. O laboratório atribuído a Meitner era uma antiga oficina de carpintaria na cave do edifício, com entrada própria. Estava-lhe vedado o acesso ao resto do instituto. Para ir à retrete tinha de sair à rua e andar dois quarteirões até um hotel próximo. (Só em 1908 foi instalado um lavabo para senhoras no Instituto.) Hahn tinha o seu laboratório num andar superior que era, portanto, inacessível à sua colaboradora. Para discutir os trabalhos, Meitner tinha de esperar que Hahn a visitasse na cave; as experiências eram planeadas sem ela poder observar o equipamento ou verifi-

car como as coisas funcionavam. Mesmo assim, Meitner conseguiu frequentar algumas aulas e ouvir seminários graças a um estratagema: esconder-se por debaixo dos degraus do anfiteatro!

Gradualmente as condições melhoraram e foram-se abrindo portas às mulheres. Em 1912 Hahn e Meitner mudaram-se para o departamento de radioquímica do recém-criado Instituto do Kaiser Wilhelm (mais tarde conhecido como Instituto Max Planck). Em 1926 Lise Meitner tornou-se na primeira mulher professora de física em toda a Alemanha. Tinha 48 anos. A parceria Meitner-Hahn foi uma das mais bem sucedidas da história da ciência. De certo modo, os dois completavam-se – Hahn, o homem espontâneo e intuitivo, mais químico que físico; Meitner, a mulher crítica e racional, mais física que química. As suas contribuições mais importantes foram a descoberta do protactínio e da fissão nuclear.

Nos anos 1930s uma das linhas de investigação mais populares em física nuclear era a produção de elementos transurânicos. Enrico Fermi (1901-54) em Itália, Irène Joliot-Curie (1897-1956) em Paris e Hahn e Meitner em Berlim, todos tentaram produzir núcleos mais pesados bombardeando o urânio com neutrões. Os resultados, porém, eram esquisitos e pouco reprodutíveis. Tratava-se dum caso exemplar de mentes toladas por idéias preconcebidas. Como não estavam à espera daquilo que realmente acontecia – a fissão nuclear – não a encontraram imediatamente (embora houvesse indícios de formação de bário ou mesmo lantânio, ambos átomos mais pequenos que o urânio). Foi realmente Meitner quem percebeu o que estava a acontecer, mas nessa altura já ela estava a centenas de milhas de distância de Berlim. De facto, a 13 de Julho de 1938, a judia Lise Meitner fugia da Alemanha e do nazismo, deixando ficar no laboratório de Berlim – para não levantar suspeitas – toda a sua documentação científica.

Após curtas passagens pela Holanda e Dinamarca, Meitner acabou por se estabelecer em Estocolmo, no laboratório de

Kai Manne Siegbahn, o construtor do primeiro ciclotrão europeu (e que viria a receber o Prémio Nobel da Física em 1981). Otto Hahn fora também galardoado com o Prémio Nobel da Química em 1944 (atribuído só em 1945), “pela sua descoberta da fissão dos núcleos pesados”. Lise Meitner, mulher, foi completamente ignorada.



figura. 7 Henry Moore, Desenho das mãos de Dorothy Hodgkin (1978)

10. As mãos de Dorothy

Quando, em 1966, cheguei a Oxford para preparar o doutoramento no Inorganic Chemistry Laboratory, havia uma famosa inquilina no rés-do chão (o meu laboratório era no 1.º andar, o primeiro à direita ao virar da escada). Sozinha, Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-94) ganhara em 1964 o Prémio Nobel da Química pela sua descoberta, usando a difracção de raios-X, das estruturas do colesterol, penicilina, vitamina B12 e insulina. Era uma modesta mulher de sorriso doce, admirada e amada por todos. Lembro-me do meu supervisor e querido mestre, Lionel Staveley (1914-1996) me dizer que, na sua experiência, a atribuição do Nobel a Hodgkin seria o único caso em que tal galardão não suscitara controvérsia ou inveja. Por outras palavras, toda a comunidade científica reconhecera que ela merecera o Nobel e merecera-o sozinha!

Quando a conheci, era uma mulher precocemente envelhecida, de cabelo grisalho e mãos muito deformadas. Julgava eu que tal se devia a uma longa vida de exposição aos raios-X. Só mais tarde vim a saber que Dorothy tinha sido vítima, aos 24 anos, duma artrite reumatóide aguda que lhe deformara o carpo e

metacarpo e transformara as articulações dos dedos em enormes nódulos protuberantes. O escultor Henry Moore (1898-1986) viria a fazer (1978) um belo desenho das mãos de Hodgkin que ela considerava como o seu melhor retrato – fig. 7! (Talvez porque o seu trabalho dependia muito da destreza de mãos.) Pois bem, apesar destas dificuldades, contava-se que Hodgkin nunca tinha deixado cair um cristal!

Dorothy Crowfoot sempre soube que queria ser química e muito cedo começou a interessar-se por e a coleccionar cristais – nessa altura um passatempo feminino muito comum. Adolescente, montou um laboratório no sótão de sua casa (tal como Borodin), e aos 16 anos recebeu de presente um livro sobre cristais, escrito por William Bragg (1862-1942), para jovens. (Bragg recebera o Prémio Nobel da Física em 1915, precisamente pelos seus estudos da estrutura cristalina por difracção de raios-X.) Dorothy formou-se em química em Oxford, e passou depois dois anos em Cambridge (1932-4), a trabalhar com o famoso John Desmond “J. D.” Bernal, especialista de estruturas. JD tinha a alcunha de “Sage” porque sabia muito de muitos assuntos. Dele se dizia também que era pálido por fora mas vermelho por dentro (era membro do partido comunista). Era também um homem com uma complicadíssima vida sentimental: casado, tinha duas amantes por conta (“teúdas e manteúdas”, como diria Fernando Lopes) e alimentava ainda uma série de casos extra-maritais.

A influência – científica e política – de J. D. em Dorothy Crowfoot foi enorme. Foi, toda a vida, uma mulher de esquerda, directamente envolvida em causas pacifistas (mas nunca discutia política com os alunos!). Em 1937 casou com Thomas Hodgkin, um historiador que tinha aderido ao partido comunista. Se os seus primeiros artigos científicos tinham sido escritos por Dorothy Crowfoot, agora passou a assiná-los como Dorothy Hodgkin. Levou tempo até que a comunidade científica percebesse que a Dorothy que tinha investigado a estrutura da penicilina era a mesma que tinha descoberto a estrutura da vitamina B12!

Em 1934 voltou para Oxford, como “fellow” de química do Sommerville College. Sommerville era, e continuou a ser durante cerca de quatro décadas, um colégio só para mulheres (tal como muitos outros eram só para homens). Até o clube de química da universidade era só para homens (embora o dos estudantes, o famoso Alembic Club, admitisse mulheres). Em Oxford, colégios e universidade são, de certo modo, instituições independentes (embora só se possa ser membro da universidade através dum colégio). Dorothy ensinava (sistema tutorial) em Sommerville, mas fazia a investigação num laboratório da universidade. Sendo mulher, foi parar à cave do University Museum, um edifício neo-gótico em Parks Road, muito admirado por John Ruskin (1819-1900), o controverso artista e crítico que fora professor Slade de Belas-Artes em Oxford.

Margaret Thatcher foi sua aluna, e as duas ficaram amigas para a vida. A nós, portugueses, habituados à promiscuidade do pessoal com o profissional e de ambos com o político, pode parecer extraordinário que duas mulheres, situadas cada uma em seu extremo do espectro político, se entendessem tão bem. A verdade é que as duas gostavam muito uma da outra. Mesmo quando chegou a primeiro-ministro, Thatcher continuou a convidar os Hodgkins para fins-de-semana em Chequers. Diz-se que foi Dorothy que convenceu Thatcher a encetar contactos com Mikhail Gorbachov, mesmo antes de este ascender a Secretário-Geral do Partido Comunista da União Soviética, e assim começar uma relação política que teve enormes consequências no redesenho do mapa da Europa.

11. Coda

Há ainda aqueles que transformaram as suas fraquezas, desventuras e horrores em forças. Um exemplo maior é o do químico industrial Primo Levi (1919-87), que sobreviveu a Auschwitz. Foi esta tragédia que fez dele um escritor, dos maiores da literatura italiana do século passado. “**Se questo è un uomo**” (1948) é o

comovente testemunho dessa experiência e de como é possível passar das trevas à luz (Nelson Mandela viria a percorrer caminho semelhante). A sua modéstia e reticência eram proverbiais. Um dia, um químico jugoslavo de visita à fábrica perguntou-lhe se ele era o autor dum livro célebre. Levi não se desmanchou e respondeu: “Há um Primo Levi que escreveu um livro famoso e também é pintor; talvez se esteja a referir a ele.”

A vida dum químico na fábrica é uma raoteira de desastres potenciais. Levi viveu obcecado por explosões, incêndios e outros perigos químicos, e incorporou-os na sua ficção (quase sempre autobiográfica). Na sua obra-prima mais conhecida, “**Il sistema periodico**” (1975), três dos capítulos tratam destes desastres: o do Hidrogénio acaba com uma explosão, o do Potássio num incêndio, e o do Enxofre constrói-se à volta de fogo e explosão. Muita da sua experiência fabril na SIVA (ou Società Industriale Vernici Affini, uma firma dedicada à produção de vernizes e resinas), desastres incluídos, foi incorporada em “**La chiave a stella**” (1978). Foi na SIVA que Levi desenvolveu o PVF (polivinilformal), a base da fortuna da empresa. Quando se reformou em 1977, ofereceram-lhe uma colecção de tubos de ensaio com todas as resinas e vernizes isolantes produzidos pela firma – um dos tubos vinha todo rachado, com o conteúdo negro e carbonizado, lembrança viva duma explosão!

Levi criava literatura com os materiais mais comuns. Uma das suas histórias mais apreciadas, “Stabile/Instabile”, diz respeito à madeira. O autor e cientista vê-a como um material forte e leve, mas de grande instabilidade química. “A madeira está ansiosa por se oxidar”, escreve. E assim voltamos ao princípio deste artigo, ao papel do oxigénio na combustão...

O professor de química é, por natureza, um simplificador que valoriza a simetria e a ordem. Gosta de lembrar que a molécula do metano forma um tetraedro perfeito, que os electrões deslocalizados do benzeno desenhavam um hexágono regular, que a baixa pressão um gás obedece à equação dos gases perfeitos,

que a massa se conserva (muito útil no acerto de equações). No entanto, a realidade – isto é, a vida – é complexa, assimétrica e caótica. A visão simplificada imposta pelo modelo e pela teoria é, quase sempre, uma mentira. Para o docente, o problema está em tornar toda esta complexidade pedagogicamente acessível. Sugiro que a solução está na narrativa, na velha tradição oral das grandes culturas. Um sábio chega a um povoado e conta uma história – assim começa o teatro. Tanto o sábio como a audiência podem ser analfabetos. Pouco importa. As histórias encadeiam umas nas outras, à semelhança das d’**“As Mil e Uma Noites**” e o resultado é magia. A química – toda a ciência – é igualmente mágica.

Executamos uma experiência; analisamos os resultados; avançamos com hipóteses; construímos conjecturas; tecemos teorias; procuramos provar que as teorias estão erradas para descobrirmos outras melhores. Pelo caminho vamos lembrando as desventuras do passado e contando histórias. Querem aprender química? **Sim, Eu Conto** (que é o título dum livro bonito que eu li quando andava na Escola Primária).

Bibliografia

- As Comemorações do Segundo Centenário de Lavoisier*, Academia das Ciências de Lisboa, Lisboa, 1944.
- Anita Brookner, *Jacques-Louis David*, Harper & Row, New York, 1980.
- Carl Djerassi e Roald Hoffmann, *Oxygen*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- N. A. Figurovskii e Yu. I. Solov'ev, *Aleksandr Porfir'evich Borodin – A Chemist's Biography*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- Sharon Bertsch McGrayne, *Nobel Prize Women in Science*, Birch Lane Press, New York, 1993.
- Georgina Ferry, *Dorothy Hodgkin – A Life*, Granta Books, London, 1998.
- Carole Angier, *The Double Bond: Primo Levi – A Biography*, Viking, London 2002.

Os exames nacionais e as Escolas: um ranking de interrogações*

PAULO SATURNINO DE MATOS

BOM DIA A TODOS. GOSTARIA DE COMEÇAR por agradecer – não sei, a bem da verdade, se agradeça, se maldiga – o convite que o professor Paulo Ribeiro Claro me formulou para estar aqui. Acrescentaria que nada me qualifica de modo especial para me encontrar “deste lado” – eu, que sempre estive desse –, a não ser a vontade de um dos organizadores deste fórum em elevar a *vox populi* à prestigiada tribuna académica. Foi na sequência de uma conversa informal com o Professor Ribeiro Claro sobre a publicitação dos resultados dos exames nacionais do 12º ano, cujo fragor foi audível em planos diversos da Sociedade Portuguesa, que lhe surgiu a ideia de procurar o testemunho de um professor de uma escola secundária – no caso em apreço, a Escola Secundária Mouzinho da Silveira (Portalegre). Mas esta, devido ao “pouco honroso” posicionamento nos diversos rankings mediaticamente construídos, estará longe de constituir um caso eventualmente susceptível de emulação por outras organizações educativas – na retórica ministerial, não constituirá, em definitivo, um caso de “boas práticas”. Foi, então, o convite justificado como uma tentativa para perceber o modo como aqueles resultados teriam sido apropriados pelos professores da minha escola, e em que medida condicionaram ou alteraram as respectivas práticas. Confesso que, a esta narrativa particularmente localizada, preferi devolver para a generalidade do campo educativo a discussão sobre os exames nacionais. Faço-o sob a forma de algumas interrogações que povoam o meu –

e provavelmente o vosso – quotidiano profissional, cujas respostas apenas procurarei esboçar, enquadrar, e não formular em definitivo. Faço-o de um modo que não é neutro, assepticamente neutro, mas a partir de uma visão que assume a Escola Pública, e para todos os públicos (universal, portanto), como um modelo fecundo que, longe de esgotado, aguarda apenas adequada revitalização.

Uma primeira questão, que me parece óbvia, é *para que servem os (estes) exames?* Mais do que a certificação de saberes ou o estímulo da confiança que os actores sociais devem depositar nas organizações educativas, os exames nacionais cumprem a primordial missão de escalonar os alunos que a eles se sujeitam, o que se obtém pela (presumida) aferição dos conhecimentos detidos pelos alunos em áreas disciplinares específicas. Está, então, em causa a vertente instrutiva do processo educativo que tem lugar em contexto escolar, omitindo-se todas as outras que, na retórica normativa, se posicionam como nucleares.

Sendo verdade que a vocação instrutiva, que acompanha a Escola desde a sua fundação, é, ainda hoje, de enorme importância, as múltiplas aprendizagens que aos alunos são facultadas transcendem-na largamente. Mesmo o “simples acto de assimilar o que é transmitido” – a que alguns gostariam, ainda hoje, de reduzir a missão da Escola – vem sendo (mais normativamente do que na prática, a bem da verdade) substituído pela aquisição, por parte dos alunos, de um conjunto de competências essenciais,

relativamente à qual os conteúdos programáticos são essencialmente instrumentais. Uma das razões que vem contribuindo para que esta intenção, reiteradamente legislada, não seja apropriada pelos professores para definitivamente transformar a sua prática pedagógica é a existência, com a importância, que se lhes reconhece, dos exames nacionais, *destes exames nacionais*. Essa ausência de transformação é visível não só no ensino secundário, mas também, por um efeito de contaminação (“licealização”), no ensino básico – basta verificar a não observância do disposto no Despacho Normativo 98-A/92 (recentemente revogado), em que a principal modalidade de avaliação, a formativa, vem sendo sistematicamente preterida pela avaliação sumativa. Imagine-se que efeito teria a implementação da peregrina ideia de estender a avaliação sumativa externa aos anos terminais dos três ciclos do ensino básico, que, neste momento pré-eleitoral, é, por alguns, prometida!

Mas que fazer se os exames nacionais – ora tão exaltados como instrumentos objectivos e fiáveis para medir o que é apreendido pelos alunos – efectivamente não avaliam a capacidade de um aluno se relacionar com os outros, de ser solidário, de cooperar, de ser autónomo, de ser honesto, de criticar, de ser civicamente responsável, tudo finalidades educativas plasmadas nos mais diversos documentos legais que regulam a vida das Escolas e dos seus alunos? Substituir duas horas de Educação Física por duas horas suplementares de

*Comunicação apresentada no XVIII Encontro Nacional da SPQ, Aveiro, Março de 2002

Matemática ou Química, como a Fenprof sugere que algumas instituições educativas particulares fazem no 12º ano (“Jornal da Fenprof”, nº. 175, p. 20)? Atribuir uma hora suplementar às disciplinas de Matemática, Física e Química e aulas práticas de preparação para os exames nacionais desde Outubro, como faz o Externato Ribadouro, recordista de colocação de alunos no curso de Medicina (“Público”, 20/10/2001)? Eliminar, como fez George W. Bush, do currículo americano a disciplina de “Educação Ambiental” por a considerar “apenas eficaz em propaganda ambientalista”, reinvestindo o dinheiro nas áreas da Matemática e da Língua Materna?

Parecendo-me, então, assente que os exames nacionais pouco ou nada medem do que de nuclear se passa, ou deveria passar de acordo com o imaginário normativo, nas organizações educativas, na medida em que reduzem a avaliação à classificação e seriação (de modo, aliás, algo arbitrário), surge como indispensável repensar a existência dos exames nacionais, *pelos menos destes exames nacionais*.

Uma segunda questão que me parece pertinente é *a quem aproveitou a divulgação dos resultados dos exames nacionais do 12º ano?* No pretérito dia 27 de Agosto de 2001, o jornal “Público” apresentava, em tom eufórico (“salto civilizacional” nas palavras do seu director, “momento fundador” segundo António Barreto), os resultados generalizados dos exames nacionais do 12º ano. Mas quem exigiu tal divulgação? Os principais intervenientes no processo educativo, como os professores, os alunos ou os pais (vide posição crítica da CONFAP, amplamente difundida)? Não! O que é verdadeiramente espantoso é que ela foi induzida por uma auto-reclamada elite, aconchegada às colunas dos principais periódicos do país, onde mantêm, de há muito, avença certa, que produz, nas palavras de António Nóvoa, o “imaginário dominante”, investida de um mandato social que ninguém lhe atribuiu! É curioso verificar que, recentemente e ao arripio deste entusiasmo, o País de Gales e a Irlanda do Norte aban-

donaram a divulgação de rankings, pois aquela não só não produziu as melhorias esperadas no sistema educativo (através da potencial emulação das escolas que apresentavam melhores resultados), como induziu naquele efeitos perversos, criando um pouco saudável clima de concorrência entre Escolas (“Jornal da Fenprof”, nº. 175, p. 20).

Enquanto professor – e apesar da opinião que já expendi sobre os exames, não ignoro a sua existência – admito que será relevante reflectir com os restantes elementos da Comunidade, em sede, por exemplo, de Assembleia de Escola, sobre os resultados dos nossos alunos nas provas nacionais, eventualmente enquadrados por dados regionais ou nacionais. Mas a sua divulgação generalizada, descontextualizada, “liofilizada” (como lhe chamou Joaquim Azevedo), a quem aproveitou?

Alguns dos que exigiram ou se congratularam com a publicitação dos resultados dos exames – como Pedro Arroja, João Carlos Espada ou Mário Pinto – são, de há muito, arautos do fim do monopólio estatal da educação. Fazem-no não só em nome do “direito que assiste às famílias de escolherem a melhor escola para os seus filhos”, mas também em nome da “superior capacidade de gestão do sector privado” – nas palavras de Mário Pinto (“Público”, 3/09/2001), “as escolas privadas comprovam a tese de que a iniciativa privada, ou social, ganha à iniciativa do Estado em excelência”, ou, nas de Pedro Arroja (citando Milton Friedman, em Arroja, P. (1998). “Ensino Básico e Financiamento: a solução dos cupões de educação”. In *Colóquio/Educação e Sociedade*, nº. 4 da Nova Série, pp. 96-106), “aquilo que custa 3 no sector público custa 1 no sector privado”!

É, no entanto, necessário esclarecer que a promoção do mercado não implica, necessariamente, a privatização do sistema (cf. Dale, R. (1994). “A promoção do mercado educacional e a polarização da educação”. In *Educação, Sociedade e Culturas*, nº. 2, pp. 109-139; Whitty, G. (1996). “Autonomia da Escola e a escolha parental: direitos do consumidor versus direitos do cidadão

na política educativa contemporânea”. In *Educação, Sociedade e Culturas*, nº. 6, pp. 115-139; Estêvão, C. V. (1998). “Políticas de privatização e educação”. In *Educação, Sociedade e Culturas*, nº. 9, pp. 69-94). Tentando enquadrar esta posição internacionalmente (cf. Barroso, J. (1998). “Descentralização e autonomia: devolver o sentido cívico e comunitário à escola pública”. In *Colóquio/Educação e Sociedade*, nº. 4 da Nova Série, pp. 32-58; Barroso, J. (1999). “Regulação e autonomia da escola pública: o papel do Estado, dos Professores e dos Pais”. In *Inovação*, nº. 12, pp. 9-33), recorda-se que data dos finais dos anos oitenta, nomeadamente em países anglo-saxónicos (Austrália, Nova Zelândia e Reino Unido), uma alteração qualitativamente importante do papel do Estado no sector da Educação, com a delegação de poderes da administração central nos níveis regional e local. O conseqüente aumento de autonomia das escolas foi acompanhado por novas práticas de gestão, consubstanciadas no modelo designado por “self/local management school”. Formas mais radicais de gestão autónoma das escolas foram, no Reino Unido, as “grant-maintained schools” (escolas autónomas subvencionadas) que se caracterizavam por, após votação dos pais, haverem abandonado a dependência das autoridades locais, passando a ser financiadas e controladas por uma agência central. Dado que tais alterações se processaram em Escolas Públicas, é, para Roger Dale, cada vez mais inadequada a distinção público-privado, preferindo, a esta antinomia, a designação de “quase-mercado”. Dois dos elementos estruturantes deste “quase-mercado” são a livre matrícula, já citada, e o financiamento por aluno (“Quanto custa um aluno?”, titulava João Carlos Espada um artigo no “Expresso”, de 26/01/2002). A este é possível associar a proposta, ora muito actual, do “cheque-educação” (ou “voucher”, ou “cupão-educação”), que consiste numa verba que o Estado atribuiria à família do aluno para ser utilizada na escola pública ou privada da sua preferência. O risco de, por esta via, se estar a efectivamente a subsidiar a frequência das

mais procuradas escolas privadas por parte dos filhos-família não é virtual. De acrescentar, ainda, que o estudo que Martin Carnoy (citado por António Nóvoa, em artigo do “Correio da Educação”, de 19/11/2001) fez da realidade chilena, onde há mais de vinte anos há um plano nacional de “vouchers”, não evidencia qualquer efeito positivo de tal política no rendimento escolar dos alunos – é bom recordar que um dos argumentos frequentemente aduzidos por quem defende um mercado da educação é o pressuposto de que a concorrência entre escolas gera necessariamente melhoria na qualidade do ensino! Outra questão que também não pode ser escamoteada é a possibilidade que, num mercado aberto, (pelo menos) as escolas privadas teriam – se é que não têm já – de seleccionar os seus alunos com base em critérios de natureza social (não aceitação de alunos que potencialmente possam perturbar a ordem instituída) ou meritocráticos (instituição de provas de acesso, de modo a eliminar aqueles que fariam baixar os padrões médios de desempenho da Escola).

Creio, pois, que é perceptível que o ruído subsequente à publicação dos rankings das escolas gerou na sociedade portuguesa expectativas que tenderão a estimular a liberalização do sector da educação; aliás, o discurso que é já audível sobre a necessidade de restringir os gastos na área social, pela difícil condição das contas públicas, poderá legitimar tal decisão. Consequências diversas são possíveis: contratação de uma série de serviços ao sector privado (“outsourcing”); expansão dos contratos de associação com instituições educativas de direito privado – só na Região Centro, no ano de dois mil, tais contratos custaram ao erário público mais de treze milhões de contos (“Público”, 10/10/2001); um novo modelo de gestão da Escola Pública ou, na sequência do processo de desacreditação que a Escola Pública vem sofrendo (e para o qual a publicitação dos rankings também contribuiu), modos mais radicais de organizar a escolarização como o “homeschooling” (que representa nos E.U.A. perto de um milhão de alunos) ou

escolas confessionais que reclamam programas que respeitem integralmente as respectivas crenças religiosas (é conhecida a decisão de algumas escolas americanas, com estas características ultra-conservadoras, de retirarem dos programas de Ciências a darwinista “teoria da evolução das espécies”, por contrariar a letra bíblica, ou a recente proibição da leitura dos livros de Harry Potter que sessenta escolas australianas “Adventistas do 7.º Dia” fizeram aos seus alunos, por, supostamente, encorajarem as crianças a iniciar-se no mundo da magia negra!).

Para ilustrar as actuais tendências nos países anglo-saxónicos, três exemplos parecem-me, ainda, pertinentes. Em Inglaterra, o trabalhista Tony Blair, apostado em ver melhorado o desempenho de trinta escolas “más”, convidou empresas privadas a “assessorarem” a sua gestão (“Público”, 3/01/2002). Nos E.U.A., na sequência da aprovação da que é tida como a maior reforma educativa das últimas décadas, estabelecimentos de ensino que apresentem recorrentemente maus resultados correm o risco de sofrer fortes sanções, que podem incluir a substituição total do pessoal docente (“Público”, 20/12/2001)! No Estado de Filadélfia (E.U.A.), o governador quer entregar a gestão de um elevado número de escolas problemáticas (envolvendo cerca de 210.000 alunos, maioritariamente pobres) à Edison Schools Inc., de modo a elevar a “performance” do Estado. Em causa poderá estar um contrato da ordem de 100 milhões de dólares (“Público”, 30/12/2001), o que vem confirmar a tese de que o sector da Educação é um “mercado apetecível”!

Uma última interrogação: *como reagir a esta aragem liberalizadora?*

No pressuposto, que é meu, de que o Ensino deve continuar essencialmente na esfera pública, assumindo os outros sub-sistemas um papel supletivo, parece-me essencial organizar um movimento de resistência. Neste, um papel insubstituível deverá caber aos professores que, numa postura de maior entrega profissional, de maior exigência para com a tutela e maior abertura à Comunidade, **deverão contribuir para a**

demonstração de que a Escola Pública ainda é viável. Atrevo-me a deixar algumas sugestões para atingir tal desiderato:

- exigir à administração educativa que crie condições para a existência de Escolas com maior autonomia (fazendo sair esta do normativo onde tem permanecido anestesiada), sem se demitir das obrigações que tem para com aquelas. Isto é, mantendo uma função reguladora do sistema educativo (fundamental para evitar/minimizar o surgimento de situações de desigualdade, potenciadas pela crescente intervenção do mercado neste sector) e não desinvestindo nele (situação típica de sistemas mais “liberalizados”), deve acreditar que os professores, os alunos, os pais e outros elementos das Comunidades em que as Escolas se inscrevem são capazes de assegurar melhor muitas das actuais atribuições da administração educativa;
- para tal, também é necessário que nas Escolas se criem condições para o aparecimento de verdadeiras comunidades educativas, de parcerias várias, de projectos de Escola construídos e depois apropriados pelos vários actores que nela evoluem, que não resultem prenes de intenções e vazios de sentido;
- apostar numa formação de professores inicial e contínua substancialmente diversa da que existe, de modo que, a par da competência científica e pedagógica, se estimule o carácter cooperativo do trabalho docente e se sensibilize aqueles para as dimensões organizacionais da Escola;
- exigir aos professores dedicação profissional exclusiva à escola onde trabalham, acreditando e demonstrando que aquela constitui o espaço onde os problemas de aprendizagem dos alunos se podem, efectivamente, resolver – tal implica recusar e combater o recurso dos nossos alunos às iníquas explicações, que mais não são do que uma forma subtil de privatizar o ensino, até pelo descrédito

em que mergulham a instituição escolar;

- reformular a carreira docente, em que o único critério para atingir o topo daquela não seja o de gozar de suficiente saúde. Esgotado o modelo generoso de que todos os professores são bons – ou, mais exactamente,

que *satisfazem* –, urge a discussão sob o modo de encontrar uma avaliação do trabalho docente, que passe sobretudo pelo trabalho realizado na Escola, desejavelmente cooperativo, e não, como afirmava recentemente Miguel Santos Guerra, pela “dimensão da pasta de diplomas que o professor acumula”.

É que uma Escola Pública melhor – e cuja imagem que projecta seja, necessariamente, melhor – necessita urgentemente de melhores e mais empenhados professores, de melhor e mais empenhado Estado, de melhor e mais empenhada Comunidade!...

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)
Estirar 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

A Química dos Insecticidas (parte I)

SUSANA PINA DOS SANTOS*

1. Introdução

O maior desafio para o Mundo no próximo milénio é, sem dúvida, produzir alimentos suficientes para se sustentar sem, contudo, destruir o ambiente. Com a previsão de que em 2040 a população mundial ascenda a 8500 milhões de pessoas os dirigentes políticos questionam-se sobre o melhor caminho a seguir. Os ambientalistas advogam que a agricultura biológica sem recurso a pesticidas deve ser intensificada. No entanto este caminho pode ser traiçoeiro, já que colheitas com menor rendimento conduzem a maiores áreas de cultivo para se obter a mesma quantidade de alimento, o que pode pôr em causa as florestas selvagens e pastos que ainda cobrem cerca de um terço da superfície da Terra. É contudo óbvio, que a utilização crescente de pesticidas tem que ser profundamente ponderada, já que acarreta consigo efeitos indesejados, tanto para o Homem, através da contaminação ambiental ou de acidentes, como para a vida selvagem.

Embora em última análise caiba aos governos a decisão última do tipo de escolhas a fazer, é fundamental que a população esteja esclarecida sobre o que são realmente os pesticidas, para posteriormente poder avaliar de modo correcto os riscos e benefícios do seu uso. A política de utilização de pesticidas deve ser regulamentada com base em factos racionalmente analisados, e não em falsas percepções e pânico generalizado.

2. Breve história dos pesticidas

O termo **pesticida** advém da palavra peste, a qual se aplica a qualquer animal, planta ou micro-organismo que vive onde não é desejado, sendo geralmente aplicado a uma substância ou mistura de substâncias que anula, destrói, repele ou diminui a capacidade de uma peste competir com outros organismos [1].

A utilização de pesticidas é quase tão antiga como a agricultura. As antigas civilizações grega, romana e chinesa já conheciam, três mil anos atrás, a capacidade do pó de enxofre controlar insectos e do sal matar ervas daninhas [2]. Os historiadores atribuem ao tempo de Homero (1000 AC) as primeiras utilizações de insecticidas, mas foi Plínio (23-79 DC) na sua História Natural que registrou pela primeira vez a sua utilização [1]. Mais tarde encontrou-se uma grande variedade de materiais usados com resultados questionáveis, como extractos de pimenta e tabaco, água com sabão, cal, vinagre etc. O primeiro grande marco na história dos pesticidas sintéticos foi a descoberta no século XIX, do Kerosene e "Verde de Paris" para combater o escaravelho da batata. No início da Segunda Guerra Mundial a selecção de insecticidas limitava-se a diversos compostos com arsénico, a produtos de origem natural como a rotenona, as piretrinas e a nicotina, o enxofre e pouco mais [2]. Foi de facto o esforço da guerra, que introduziu o conceito de controle químico das pestes, com o reconhecimento das proprieda-

des insecticidas dos hidrocarbonetos clorados, dos quais o DDT [1,1,1-tricloro-2,2-bis (*p*-clorofenil) etano], é o mais conhecido [3]. O DDT, sintetizado pela primeira vez em 1874 pelo químico alemão Zeidler, permaneceu guardado num frasco durante sessenta e cinco anos (felizmente que era suficientemente estável!) até as suas propriedades insecticidas serem conhecidas em 1939. Sendo actualmente um pesticida proscrito devido aos seus devastadores efeitos ambientais, o DDT salvou milhões de italianos da febre tifóide e é o responsável pela irradiação da malária na Europa e América do Norte. Estes factos valeram ao suíço Paul Herman Müller a atribuição, em 1948, do Prémio Nobel da Medicina [1]. No esforço de produzir armas químicas poderosas durante a segunda guerra mundial, surgiram duas das grandes classes de insecticidas utilizados hoje em dia: os carbamatos e seus tio-análogos e os organofosfatos. Os carbamatos foram desenvolvidos por cientistas aliados enquanto que na Alemanha o cientista Gerhard Schrader desenvolveu em 1943 uma das mais poderosas armas químicas de então, os organofosfatos ou "gás dos nervos", que teve efeitos devastadores nas tropas aliadas. O famoso *gás sarin*, um organofosfato, é bem conhecido de todos, tendo ainda há bem pouco tempo provocado onze mortes e cinco mil e quinhentos feridos num atentado no metro-politano de Tóquio.

Foi com a introdução maciça no mercado dos insecticidas organofosfatados e carbamatos, que começaram a surgir os

*DQB, CECUL, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande Bloco C-1, 1749-016 Lisboa, Portugal, E-mail: spina@fc.ul.pt

primeiros sinais de alarme quanto à sua toxicidade. No final do século passado os esforços começaram a centrar-se no desenvolvimento de novos tipos de pesticidas, menos agressivos para o Homem e o ambiente. Actualmente, estão a ser exploradas intensamente novas áreas, entre as quais se incluem o controle biológico, genético ou a própria produção de plantas.

3. Classificação dos insecticidas

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com três critérios, que são o alvo de acção, a acção química e a formulação. Consoante o organismo alvo que se pretende atingir, os pesticidas podem ser classificados em **insecticidas**, **herbicidas**, **fungicidas** e **antibacterianos** [1].

Como o próprio nome indica os **insecticidas** são efectivas contra insectos podendo subdividir-se em **insecticidas sintéticos orgânicos**, **insecticidas sintéticos inorgânicos**, **insecticidas botânicos** e **agentes biológicos** [4]. Dada a extensão do tema, neste primeiro trabalho iremos focar apenas alguns aspectos dos insecticidas sintéticos orgânicos e inorgânicos, reservando uma segunda abordagem para os insecticidas botânicos e biológicos bem como algumas considerações finais.

3.1. Insecticidas sintéticos orgânicos

3.1.1. Organoclorados

Como o próprio nome indica este tipo de insecticidas, que foi o primeiro a ser desenvolvido, possui na sua composição carbono, hidrogénio e cloro. Todos eles são caracterizados por alta lipofilicidade e estabilidade química, e podem subdividir-se em três grupos. O primeiro grupo, e também o mais antigo, é o dos *difenilalifáticos*, de que o DDT é o exemplo mais representativo. Derivados deste composto incluem DDD, "methoxychlor" e "dicofol" (figura 1) [1,5,6].

Pensa-se que o modo de acção destes compostos se baseie na destruição do delicado balanço entre os iões sódio e

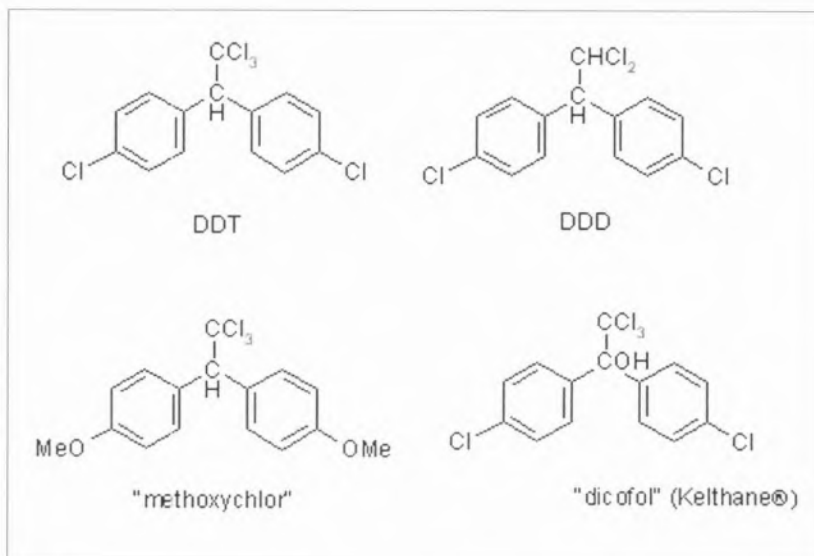


figura 1 Estrutura do DDT e seus derivados

potássio nos neurónios, de uma forma que evita a normal transmissão dos impulsos nervosos, tanto nos insectos como nos mamíferos [1,7]. Aparentemente, sob a sua acção os neurónios disparam impulsos espontaneamente, provocando torção dos músculos, convulsões e eventualmente morte. Curiosamente, nos insectos quanto mais baixa a temperatura maior o efeito letal. A toxicidade para os mamíferos é no entanto relativamente baixa, principalmente se comparada com a geração de insecticidas que lhe sucedeu.

Estes compostos foram na sua quase totalidade abandonados como pesticidas devido aos efeitos sobre o meio ambiente. Dada a sua alta estabilidade, eles não são rapidamente degradados pelos organismos alvo ou outros micro-organismos, água, calor ou luz. A sua lipofilicidade permite-lhes acumularem-se nos tecidos gordos dos organismos vivos e passarem através da cadeia alimentar. O período de semi vida do DDT é de cerca de dez anos, e um dos seus metabolitos de degradação, o DDD, persiste durante décadas [4], tal como outros organoclorados. Mesmo que utilizado em doses limitadas e controladas, as quantidades residuais provenientes dos campos introduzem-se nos rios ou lagos, ocorrendo um fenómeno que se denomina bioampliação [1,5]. O DDT passa através da cadeia alimentar até ao predador final, que pode ser o Homem

ou outra espécie animal, acumulando-se em concentrações cada vez maiores. A exposição crónica ao DDT e insecticidas afins traduz-se em problemas de reprodução da espécie, já que aqueles compostos se vão ligar aos receptores de estrogénio. Embora alguns estudos apontem igualmente para a possibilidade dos insecticidas clorados serem carcinogénicos, muitos dos resultados não são convincentes [4]. Não há no entanto dúvidas de que o DDT foi um insecticida revolucionário, de moderada toxicidade, que salvou a vida a milhões de pessoas e que revolucionou o conceito de agricultura.

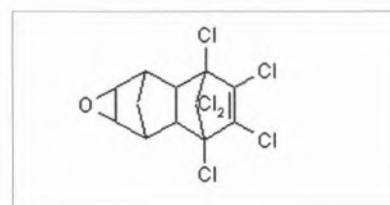


figura 2 Estrutura do ciclodieno "dieldrin"

O segundo maior grupo de insecticidas organoclorados é o dos **ciclodienos**, dos quais o "dieldrine" (figura 2) surgido no mercado em 1948 é um dos exemplos mais conhecidos. Devido à sua alta estabilidade no solo, e resistência à acção do sol ou água, compostos deste tipo foram fundamentalmente utilizados como termiticidas, sendo os mais efecti-

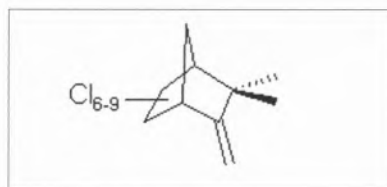


figura 3 Estrutura do "toxaphene"

vos, duradouros e económicos termiticidas desenvolvidos até agora.

Embora o seu modo de acção não esteja completamente percebido, sabe-se que este tipo de compostos actua num mecanismo inibitório chamado receptor GABA (ácido gama aminobutírico) [1,7]. Este receptor actua aumentando a permeabilidade dos neurónios aos iões sódio. Os ciclodienos evitam a entrada destes mesmos iões nos neurónios, antagonizando os efeitos do GABA. Todos os animais incluindo o Homem são afectados do mesmo modo pelos ciclodienos, primeiro manifestando uma actividade nervosa, depois tremores, convulsões e prostração.

O terceiro grupo de organoclorados, constituído por **polichloroterpenos**, dos quais o "toxaphene" (figura 3) é o mais bem sucedido, foi introduzido no mercado em finais dos anos cinquenta. Quimicamente o "toxaphene" é uma mistura complexa mas reprodutível, de pelo menos 175 derivados clorados do canfeno [1], não podendo por isso atribuir-se-lhe uma fórmula química própria.

O seu modo de acção é semelhante aos dos ciclodienos com a vantagem da sua metabolização por mamíferos e aves ser bastante rápida [1]. No entanto, a sua utilização também foi suspensa em 1983, já que se verificou que os peixes eram particularmente susceptíveis a envenenamentos com este pesticida.

3.1.2. Organofosfatados

Esta é uma designação genérica que inclui todos os insecticidas que contêm fósforo e que surgiram, como foi dito atrás, da tecnologia química utilizada para produzir os "gases de nervos" utilizados na Segunda Grande Guerra [1]. Quimicamente são ésteres do ácido fosfórico ou do ácido fosforotióico podendo ser subdivididos em diferentes classes:

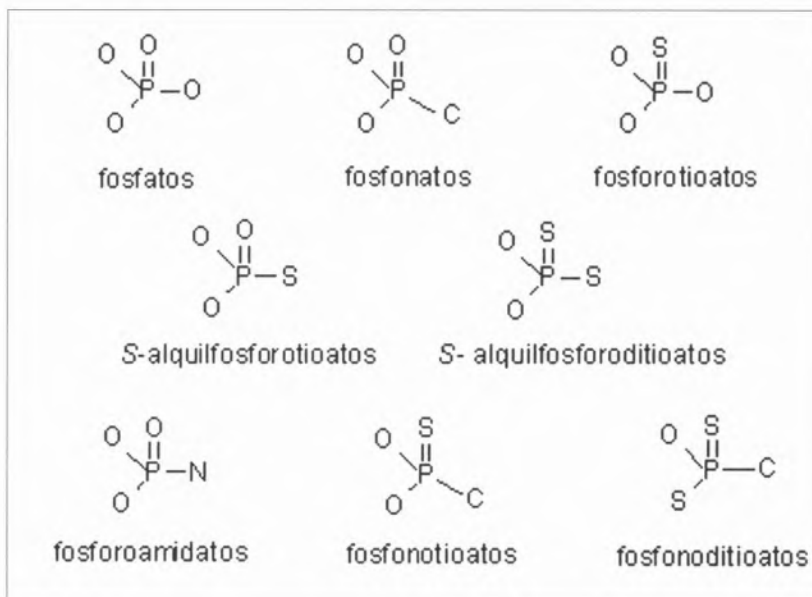


figura 4 Esquema geral dos principais grupos de insecticidas organofosfatados

fosfatos, fosfonatos, fosforotioatos, fosforoditioatos, fosforotiolatos e fosforoamidatos [6,8] (figura 4).

De um modo geral os organofosfatados (figura 5) são mais tóxicos para os vertebrados do que os insecticidas organoclorados mas mais instáveis quimicamente e não persistentes no meio ambiente [1]. Foi aliás, esta sua última característica que levou à sua utilização generalizada na agricultura em substituição dos organoclorados.

Estima-se que ao longo dos anos se tenham sintetizado e testado como insecticidas mais de 100 000 compostos or-

transmissor acetilcolina, denominadas colinesterases, parecendo claro que o mesmo acontece nos insectos [1,2,7]. A acetilcolina é o transmissor dos impulsos nervosos nos insectos e mamíferos, sendo necessária em determinadas doses para a transmissão sináptica. Se as acetilcolinesterases, as enzimas responsáveis pela sua hidrólise forem de algum modo bloqueadas, haverá uma acumulação de acetilcolina nas juntas nervosas, que provocará uma grande interferência na coordenação da resposta muscular de órgãos vitais, que entre outros sintomas pode provocar a morte. Os insecticidas organofosfatados actuam

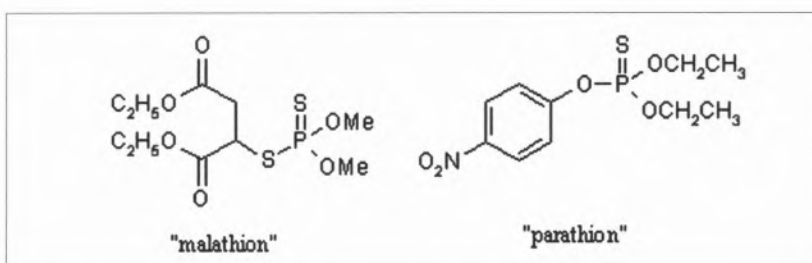


figura 5 Estrutura de alguns insecticidas organofosfatados

ganofosfatados. Presentemente cerca de quarenta são sucessos comerciais de utilização em grande escala [9,10,11].

Nos mamíferos o alvo de acção destes compostos é um sistema de enzimas intervenientes na degradação do neuro-

precisamente por inibição da actividade da acetilcolinesterase com as consequências atrás descritas. Alguns insecticidas como o "parathion" e o "malathion" possuem fraca actividade anticolinesterásica sendo aparentemente

convertidos nos insectos em poderosos inibidores, ou seja activados [6].

3.1.3. Carbamatos

Os carbamatos constituem o grupo mais versátil de pesticidas, podendo encontrar-se compostos deste tipo que funcionam como insecticidas, herbicidas, fungicidas e até anti-bacterianos [2,8,9,10].

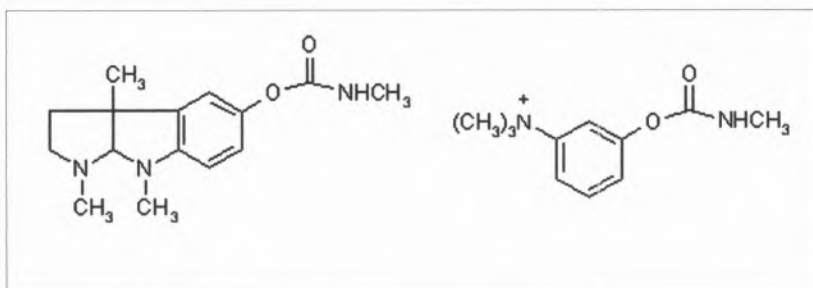


figura 6 Estrutura da eserina e neostigmina

Ao contrário dos insecticidas organofosfatados, os carbamatos foram desenvolvidos a partir de "produtos naturais". De facto, em 1925 foi determinada a estrutura do princípio activo dos sementes de Calabar (*Physostigma venenosum*), utilizadas em tribos da África ocidental em "julgamentos por prova", onde os suspeitos eram forçados a ingeri-las. A substância era um carbamato denominado "physostigmine" vulgarmente conhecido por eserina [11] (Figura 6). Após a elucidação da sua estrutura foram sintetizados análogos com actividade tanto do ponto de vista farmacêutico (caso da neostigmina) como do ponto de vista agro-químico.

De um modo geral os carbamatos insecticidas subdividem-se em N- metil-

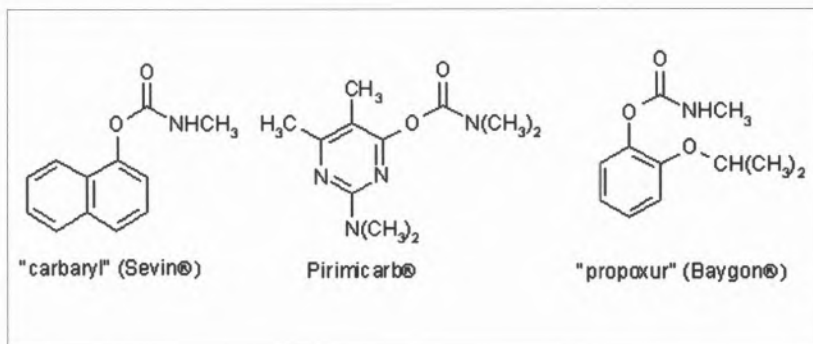
carbamatos e N,N- dimetilcarbamatos, podendo ambos estar associados a heterociclos aromáticos ou a funções oxima sendo então conhecidos por carbamatos heterociclicos e carbamatos de oxima [6].

A companhia suíça Geigy (mais tarde Ciba- Geigy) sintetizou em 1947 o primeiro N,N- dimetilcarbamato, o Pirimi-

carb®, (figura 7), um aficida ainda muito utilizado na actualidade [11]. Dez anos depois, e com base em estudos de estrutura/ actividade a firma Union Carbide desenvolveu o primeiro e também um dos insecticidas de maior sucesso, um N- metilcarbamato- o carbaril ou Sevin®, (figura 7).

Trinta e cinco anos de pesquisa de novos carbamatos não se reflectiram, contudo, na entrada maciça de carbamatos no mercado. Os que entraram são no entanto muito bons produtos, com excelentes resultados insecticidas, sendo um dos princípios activos do conhecido Baygon® na sua formulação insectos rastejantes [2] exemplo disso (figura 7).

figura 7 Estrutura de alguns N- metil e N,N- dimetilcarbamatos de sucesso



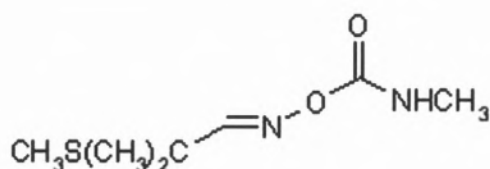
Com base no conhecimento do mecanismo de acção dos carbamatos, cientistas da DuPont e Union Carbide desenvolveram um novo tipo de insecticidas com estrutura semelhante à acetil colina, o alvo último deste tipo de compostos, os carbamatos de oxima, que se incluem entre os pesticidas mais tóxicos. O "aldicarb" (Temik®) é um exemplo de carbamato de oxima bem sucedido [2](figura 8).

O modo de acção dos carbamatos é semelhante à dos insecticidas organofosfatados com a vantagem de serem mais rapidamente degradados o que diminui a sua toxicidade para os mamíferos [1,2,7,11].

4. Insecticidas inorgânicos

Os primeiros insecticidas sintéticos foram de origem inorgânicos, já que estes elementos existem em abundância em minas. Muitos materiais inorgânicos foram usados como insecticidas, incluindo enxofre, cobre, mercúrio, boro, arsénico, antimónio, selénio, etc [1,2]. O único destes elementos que ainda hoje é utilizado em grande escala é o arsénico que, na forma de arsenato de chumbo é ainda hoje um insecticida comum. Existem diversas formas de insecticidas de arsénico devido às suas múltiplas possibilidades de formar sais. O "verde de Paris" o primeiro insecticida sintético que se conhece, é um composto cristalino de acetato e arsenito de cobre, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ [2], mas cuja alta fitotoxicidade limita muito a sua utilização. O púrpura de Londres era uma mistura de arsenato e arsenito de cálcio, e alguns produtos colaterais da indústria das tintas, como o violeta de genciana. Embora menos fitotóxico, era muito mais difícil de usar devido à sua composição variável. Comparado com os outros sais de sódio, o arsenato de chumbo é um veneno pouco potente, mas bastante estável e muito insolúvel em água, o que o torna relativamente seguro para a planta.

O modo de acção dos insecticidas de arsénico não está ainda completamente definido, podendo actuar em três vias: evitando fosforilação oxidativa, combi-



"aldicarb" (Temik®)

figura 8 Estrutura de um carbamato de oxima

nando-se com alguns enzimas com grupos SH, inactivando-os, especialmente a oxidase pirúvica, e provocando a precipitação de proteínas [1,2].


De entre os sais de outros elementos, o fluoreto de sódio, altamente tóxico para os insectos, é utilizado principalmente como barreira para insectos rastejantes, como baratas e formigas. O ácido bórico é também largamente utilizado contra baratas, sendo muito efectivo [1].

(Continua).

Bibliografia

- [1] G.W.Ware (1983). *Pesticides-Theory and application*. W. Freeman &Company, New York.
- [2] K. S. Delaplane Pesticide Usage in the United States: History, Benefits, Risks, and Trends. Web Abril 2001 <http://www.ces.uga.edu/pubs/PDF/B1121.pdf>
- [3] D. E. Stevenson (2001) Physician's desk reference to pesticides health hazards. Web Abril 2001 <http://www-aes.tamu.edu/doug/MED/PGPHH.HTM>
- [4] J. E. Chambers "Toxicity of pesticides". In "Basic environmental toxicology" (1994) Ed. L. G. Cockerham , B. S. Shane, CRC Press, Boca Raton.
- [5] C.Potter & P.R.Chadwick (1987). *Classical pesticides*. In "Integrated Pest Managements. Protection Integree. Quo Vadis?", Ed. Parasitis, Geneve.

- [6] B. D. Siegfried (2000).Web Maio 2001 <http://entomology.unl.edu/toxicology/> 2000
- [7] J.R. Corbett, K. Wright & A.C. Baillie (1984). *The biochemical mode of action of pesticides*. Academic Press, 2end. edition, London.
- [8] N. N. Melnikov (1971). *Chemistry of pesticides*. Springer Verlag, New York, USA.
- [9] Douglas Hartley Ed. (1987). *The Agrochemicals Handbook*. Royal Society of Chemistry second edition. Nottingham (UK)
- [10] C. Tomlin Ed. (1994). *The pesticide manual. A world compendium incorporating the agrochemicals handbook*. British Crop Protection Council. Tenth edition. Surrey, UK.
- [11] T. A. Miller (1998).Web Maio2001 <http://wcb.ucr.edu/wcb/schools/CNAS/entm/tmiller/1/>



APCER
Certificado
de Conformidade

Certificate of Registration

Endereço Principal
R. de São Santos 157-159 Ex. 119
1500-207 LISBOA Portugal
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
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipments, meets the requirements of

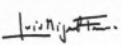
NP EN ISO 9002:1995

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



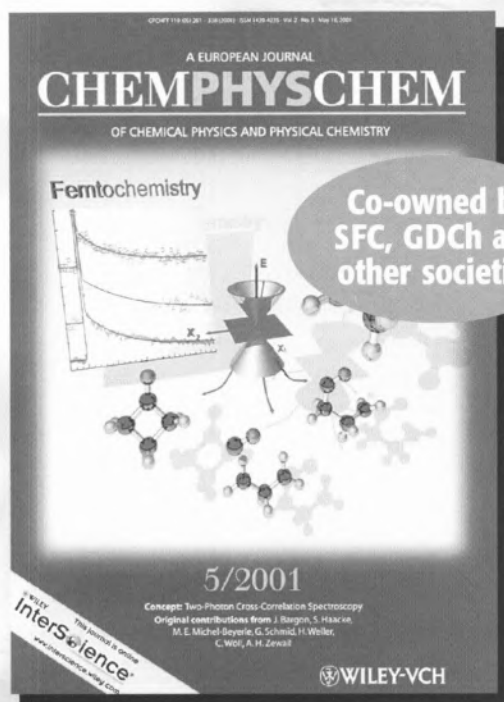
Luis Fonseca
Director Geral/General Director



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

Subscribe Now!



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

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

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*:

print

€ 598,-

sFr 1028,-

US\$ 648,-

electronic

€ 598,-

sFr 1028,-

US\$ 648,-

At the personal member rate:

print

€ 148,-

sFr 248,-

US\$ 158,-

Europe

Switzerland

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

Cancro – uma patologia tão antiga quanto o homem.

PAULA S. BRANCO

Resumo

O desenvolvimento de um tumor é um processo em várias etapas, que ainda não está suficientemente compreendido para permitir o desenvolvimento de tratamentos que possam aumentar significativamente a esperança de cura. Sabe-se hoje que o passo inicial no desenvolvimento da doença é uma lesão que ocorre no ADN, podendo por isso afirmar-se que qualquer agente capaz de modificar quimicamente o ADN das células pode ser cancerígeno. Com este artigo pretende-se dar

uma visão geral sobre o cancro, sendo apresentada e discutida uma selecção de dados estatísticos sobre as causas, principalmente ambientais, que estão na origem da doença. São também apresentados dois outros artigos mais específicos, o primeiro sobre o poder cancerígeno das aminas aromáticas, em relação às quais há uma significativa exposição humana através do fumo do cigarro, e um segundo artigo sobre o uso de complexos metálicos no tratamento do cancro.

Ambiente e cancro

Cancro é o nome atribuído a mais de duas centenas de doenças que se caracterizam por um crescimento anormal das células provocado por alterações no seu material genético. A ideia de que o cancro é uma doença a ser evitada é agora universalmente aceite e poucos podem negar que é possível reduzir riscos específicos principalmente associados à meia idade e velhice. Tal redução advem da modificação de comportamentos pessoais, do controlo do balanço hormonal e da prevenção de infecções virais. No entanto, a exposição a factores ambientais é mais difícil de controlar e o cancro atribuído a estas causas ambientais, com ou sem predisposição genética é responsável por 60 a 90% de todos os tipos de cancros. Das centenas de compostos químicos que se verificou em experiências laboratoriais serem capazes de provocarem esta doença, apenas ca de 20 são hoje, indubitavelmente considerados cancerígenos no Homem. Isto é o resultado da grande dificuldade que existe na quantificação da dose mínima a partir da qual há um risco sério de se provocar uma lesão no ADN (ácido desoxirribonucleico) do ser humano, visto que estu-

dos envolvendo um aumento intencional de exposição são eticamente inaceitáveis.

Alguns cancerígenos ambientais derivam de escolhas individuais como são exemplo o tabaco, o álcool e até mesmo a exposição solar. Outros há, que nos são impostos pela sociedade em que vivemos tais como, os poluentes do ar e da água, as drogas, os aditivos alimentares, certos insecticidas entre muitos outros. Segundo diversos autores, o estilo de vida incluindo os hábitos alimentares e o fumo do tabaco são os principais responsáveis pela incidência de cancro no homem.

O cancro afecta todos os grupos populacionais sem excepção, embora de forma desigual, surgindo diferenças de incidência dos vários tipos de cancro entre países ou mesmo dentro destes, entre sexos, raças ou etnias. As populações migrantes são de especial interesse. Por exemplo, a incidência de cancro na população negra dos Estados Unidos é comparável à da população branca, mas completamente diferente dos negros de África. Também, muitos japoneses, que emigraram para os Estados Unidos, apresentam um padrão de

doenças por cancro semelhante aos americanos com um aumento do cancro da mama e intestino quando comparado com os japoneses do continente asiático, onde é alta a incidência de cancro do estômago.

A quantidade de químicos em uso nos dias de hoje é assustadora: há cerca de 1.500 pesticidas activos, 4.000 ingredientes activos de drogas terapêuticas, 2.000 estabilizantes alimentares, 2.500 aditivos com valor alimentar, 3.000 aditivos alimentares para prolongar o tempo de validade dos produtos e cerca de 50.000 químicos de uso comum. Várias experiências mostraram que alguns desses químicos, apesar de não serem tóxicos salvo ao serem ingeridos em grandes quantidades, podem ser cancerígenos e mutagénicos como resultado da exposição crónica a doses mínimas. Para proteger a saúde humana é necessário determinar se os compostos aos quais as pessoas estão expostas diariamente ou periodicamente (tais como cosméticos, alimentos e pesticidas) não causam cancro após exposição por longos períodos de tempo. O poder cancerígeno de alguns químicos foi estabelecido através de estudos epidemiológicos. No entanto, devido ao

longo período de latência do cancro, estes estudos exigem anos para serem conclusivos. Outro método que pode ser usado é o de bio-ensaios com animais. No entanto é um método muito dispendioso em termos de tempo e dinheiro para ser considerado em larga escala. Por esta razão ensaios não dispendiosos e de tempo curto são necessários e urgentes para a avaliação primária de potenciais cancerígenos e mutagénicos.

A tabela 1 lista alguns cancerígenos ambientais não radioactivos e o tipo de cancro a que dão origem. Foram excluídos aqueles cuja evidência possa ser questionada.

De acordo com dados da Organização Mundial de Saúde, em Portugal, na última década, o tipo de cancro que mais mortes provocou em indivíduos do sexo masculino com idades compreendidas entre os 35 e 70 anos foi o cancro do pulmão (apenas ultrapassado pelo cancro da próstata a partir desta idade), seguido pelo cancro do estômago, intestino, da cavidade bucal e faringe (figura 1).

Este resultado não é surpreendente, tendo em conta que o cancro poderá ter um período de latência de 20 anos ou superior, e que, por esta razão, o aumento de mortalidade devido aos produtos existentes no fumo de tabaco aparece em indivíduos com idade superior a 45 anos. Por exemplo, em 1999, mor-

reram nos hospitais mais de 6500 portugueses que sofriam de patologias do aparelho respiratório, nomeadamente pneumonias e cancro do pulmão, e prevê-se nos próximos anos um aumento da mortalidade provocada por estas doenças. Isto é devido sobretudo à propagação da infecção pelo vírus HIV e ao aumento da mortalidade por doenças relacionadas com o consumo do tabaco, como o cancro do pulmão e a bronquite crónica. O cancro do pulmão é de resto a causa de morte mais comum de cancro em todo o mundo com cerca de 900.000 mortes por ano, seguido do cancro gástrico com cerca de 600.000 mortes e do cancro do fígado e colórectal com cerca de 400.000 mortes cada. Prevê-se também que o número de mortes por cancro relacionadas com o consumo de álcool e tabaco vá aumentar drasticamente em vários países da Europa Central nos próximos dez anos. Isto não é de estranhar tendo em conta que o hábito de fumar está bastante enraizado em vários países do Leste da Europa, regiões onde o consumo do tabaco é ainda bastante elevado nos dias de hoje. É de salientar que o risco de se morrer de cancro é mais elevado na Europa de Leste, com cerca de 205 mortes por 100.000 habitantes, quando comparado com a taxa das regiões mais desenvolvidas que rodam as 108 mortes por 100.000 habitantes. Em Portugal o

cancro da mama liderou a taxa de mortalidade nas mulheres devida a neoplasias malignas (Figura 1). Em segundo e terceiro lugar e, com muito menor incidência, aparece o cancro do estômago e intestino, seguidos pelo cancro do pulmão. A região do mundo onde, para as mulheres, o risco de se morrer de cancro é maior situa-se no Norte da Europa (125,4 mortes por 100.000 habitantes) seguida pela América do Norte, África do Sul e América Tropical. A média mundial para as mulheres é de 90 mortes por 100.000 habitantes.

Os constituintes do tabaco e do fumo do tabaco têm sido estudados com pormenor. Cerca de 3800 compostos estão presentes no fumo, incluindo muitos cancerígenos conhecidos de várias classes de compostos químicos. Alguns, tais como as nitrosoaminas, estão presentes em grandes concentrações no fumo emitido da ponta incandescente do cigarro (corrente secundária) comparativamente com as concentrações na corrente primária inalada pelos fumadores. Por isso se usa muito hoje em dia a designação de fumador passivo para o indivíduo que não sendo ele próprio fumador acaba, por razões ambientais, por inalar o fumo do cigarro em atmosferas carregadas de fumo. Vários estudos têm indicado um aumento de infecções respiratórias neste grupo de pessoas. Apesar de nos países desenvolvidos o consumo do tabaco estar a diminuir, há uma grande preocupação com os países em desenvolvimento onde o fumar está a ser bastante promovido, e onde o consumo tem aumentado em média 21 % anualmente. São por isso alarmantes as implicações que se esperam a médio prazo a nível da saúde pública nestes países.

Estudos epidemiológicos mostraram que dietas ricas em gorduras associam-se ao cancro da mama, colórectal e próstata. A razão pela qual o cancro da mama está associado à gordura está ainda um pouco obscura mas pode estar relacionado com o equilíbrio do balanço hormonal. As elevadas taxas de cancro do estômago que se verificam em países tais como o Japão, têm sido associadas com o consumo regular de comida pre-

Tabela 1. Químicos ambientais que são conhecidos por provocar cancro no homem

Químicos	Tipo de cancro produzido
Arsénio	Pele, pulmão
Asbestos	Pulmão, pleura
Benzeno	Leucemia
Éter bisclorometílico	Pulmão
Crómio	Pulmão
Erionite	Pleura
2-Naftilamina	Bexiga
Cloreto de vinilo	Fígado (angiosarcoma)
Produtos de combustão do carvão	Pele, pulmão, bexiga
Produtos de combustão do tabaco	Pulmão, boca, faringe, laringe, esófago, pâncreas, bexiga, fígado

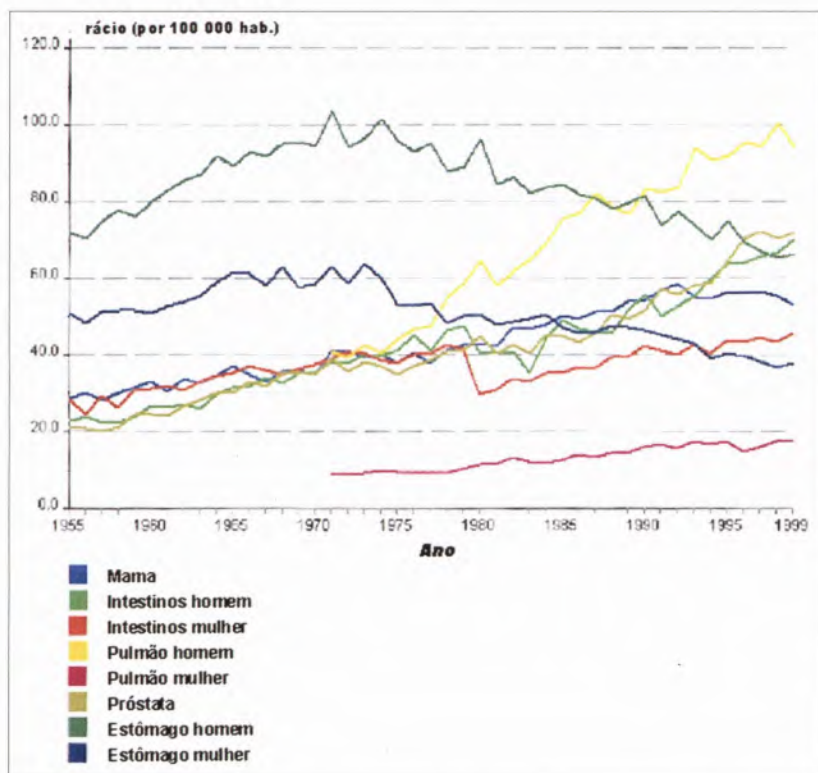


Figura 1 Portugal, dados referentes a mortalidade por cancro em homens e mulheres com idade superior a 35 anos.

servada em sal. Ao provocar atrasos na renovação do epitélio do estômago, o sal em excesso pode promover os efeitos cancerígenos de, por exemplo, formação de compostos do tipo nitrosamida, pela interação de constituintes da comida com os nitritos derivados de nitratos presentes no sal. Também no nosso país se observa uma elevada taxa de cancro do estômago, cólon e intestino, o que está essencialmente associado aos hábitos alimentares.

São várias as origens dos compostos cancerígenos que se podem encontrar numa dieta normal, desde plantas que contêm cancerígenos nos seus constituintes naturais, passando pelos aditivos que frequentemente são utilizados nos produtos alimentares para os preservarem, até aos compostos cancerígenos que se formam como resultado da confecção dos alimentos. O cancro do cólon e intestino está essencialmente associado a uma dieta rica em fritos, grelhados e assados na brasa, da qual os portugueses são grandes adeptos, e onde o principal responsável são as partes mais queimadas dos alimentos assim confecionados.

No ano de 1975 Ames e colaboradores desenvolveram um teste que permite detectar a actividade mutagénica de compostos, tendo sido posteriormente utilizado por vários autores para demonstrar a presença dessa actividade nas partes queimadas de carne e peixe. Desde então tem sido identificada e isolada uma variedade enorme de compostos denominados por aminas aromáticas heterocíclicas, resultantes da pirólise de aminoácidos e proteínas. Sabe-se hoje que uma dieta rica em fibras pode proteger contra o cancro do cólon e intestino devido à possibilidade que as fibras têm de absorver os cancerígenos diminuindo assim a sua acção.

Está provado que cerca de 20% de todos os cancros (aproximadamente 1 milhão/ano) podem ser prevenidos pela eliminação do fumo de tabaco. Já os agentes infecciosos são responsáveis por cerca de 16% das mortes por cancro.

Lesões mutagénicas

O ácido desoxirribonucleico (ADN) é o "armazém" molecular da informação genética. Esta informação deve ser co-

piada ou transcrita para a cadeia do ácido ribonucleico mensageiro (m-ARN) o qual dirige a síntese de proteínas. Sempre que uma célula se divide, as duas cadeias do ADN actuam como templat a partir das quais novas cadeias complementares são copiadas. O mecanismo molecular de replicação, pelo qual uma cadeia de ADN actua como templat para dirigir a síntese de uma nova cadeia foi determinado em 1953 por Crick e Watson. Neste modelo as duas cadeias de ADN possuem polaridade oposta e são mantidas unidas por ligações de hidrogénio entre as bases (adenina emparelha com a timina e a guanina com a citosina). Esta associação não é no entanto suficientemente forte para manter a integridade genética. Este processo de replicação não é perfeito. O genoma humano tem aproximadamente 3×10^9 pares de bases. O copiar de tal quantidade enorme de informação é uma tarefa gigantesca e inevitavelmente alguns erros podem ocorrer. Uma mutação simples (figura 2) que altere um triplete de informação codificando um aminoácido levará a uma proteína contendo um outro aminoácido incorrecto. Algumas alterações de aminoácidos não afectam a função da proteína enquanto que outras há que poderão levar a proteínas com actividade reduzida, à morte da célula, a doenças genéticas ou à carcinogénese.

Sabe-se hoje que esta primeira lesão que ocorre no ADN é o passo inicial da carcinogénese e, deste modo, pode ser dito que qualquer agente capaz de modificar quimicamente o ADN das células pode ser cancerígeno. Em particular, pensa-se que danificações em genes que têm um papel maior no desenvolvimento do cancro (*i.é.* oncogenes e genes supressores de tumor) provocam alterações no processo que regula a divisão celular e o crescimento dos tecidos.

Adutos de ADN e carcinogénese

A carcinogénese química foi reconhecida no Homem há mais de 2 séculos pelas descobertas de Hill em 1761 quando observou o aumento de incidência de polipos nasais e cancro após prolongada inalação de tabaco.

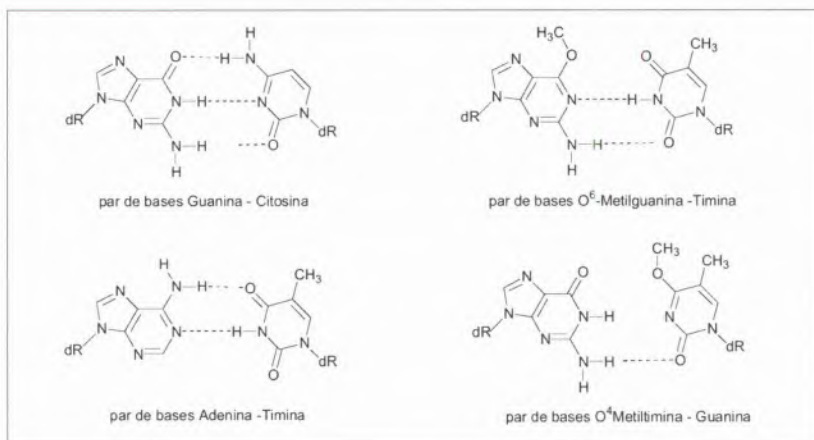


Figura 2 Emparelhamento normal das bases pelo modelo de Watson-Crick e emparelhamento errado causado pela formação de O^6 -metilguanina e O^4 -metiltimina. A metilação na posição O^6 da guanina e O^4 da timina resulta na formação de um tautómero em oposição à forma normal, cetônica.

Muitos cancerígenos não são biologicamente activos como tal, mas requerem activação metabólica a uma forma mais reactiva (cancerígeno final). Esta activação metabólica pode levar a produtos de detoxificação inactivos, assim como a espécies electrófilas altamente reactivas, capazes de se ligarem covalentemente ao ADN. A elucidação estrutural da forma activa do cancerígeno e do aduto ADN-cancerígeno, mais precisamente, o local específico de reacção destes compostos químicos no ADN é de extrema importância para compreender, em termos moleculares, como é que este tipo de compostos são capazes de exercer os seus efeitos biológicos. Certas substituições são muito mais prováveis de resultarem em codificações erradas do que outras. Para além disso, bases substituídas em determinados locais do ADN são mais rapidamente excisadas do que são essas mesmas bases substituídas noutras locais. No ADN as bases guanina são os locais preferenciais de ataque por cancerígenos. Em que posição da guanina é que um cancerígeno se ligará, é ditado essencialmente pela sua natureza química (figura 3).

O isolamento e identificação dos produtos obtidos na reacção de um cancerígeno activado com uma molécula nucleófila complexa, tal como o ADN, é um desafio enorme. Os adutos que se formam estão presentes em muito pequenas quantidades (1 em 10^5 - 10^6 pares de bases) de tal modo que apenas quantidades picomolares de material

estarão disponíveis para análise. Para a elucidação estrutural destes adutos pelos métodos disponíveis (ensaio imunológicos, técnicas de fluorescência, espectrometria de massa e marcação isotópica) é de crucial importância a disponibilização de padrões representativos de diferentes classes de compostos químicos, os quais são obtidos por reacções *in vitro* entre o cancerígeno final e o ADN.

Estas 3 últimas décadas de estudos intensivos quer *in vitro* quer *in vivo* levaram à identificação de compostos químicos, ligados a locais específicos do ADN, tais como 4-aminobifenilo e benzo[α]pireno os quais são actualmente, e sem margem para dúvidas, compostos cancerígenos conhecidos do fumo do tabaco e da combustão incompleta de combustíveis fósseis (petróleo e carvão).

Deste acontecimento inicial na indução da neoplasia (formação da lesão primária no ADN) resultam alterações na es-

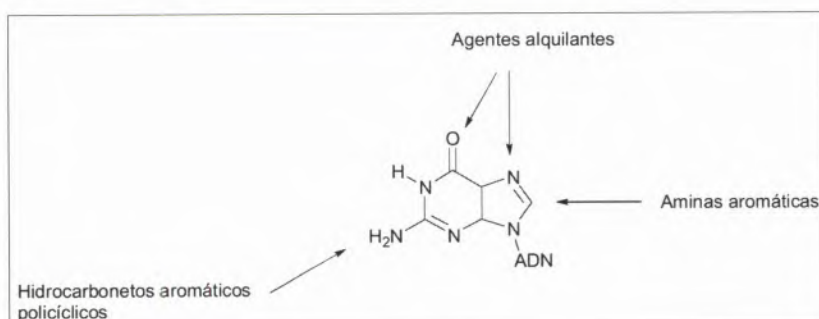
trutura molecular do ADN, que são posteriormente transmitidas às células descendentes das inicialmente alteradas. A célula cancerosa formada possui uma velocidade de divisão celular diferente da célula normal. Com esta mutação há também perda total ou parcial de funções específicas da célula, podendo ainda ocorrer migração da célula para outros órgãos (metástase).

Iniciação e promoção

Estudos laboratoriais levaram ao desenvolvimento do presente conceito de iniciação e promoção do cancro. A iniciação é causada pela interacção do composto genotóxico (são designados genotóxicos porque têm a capacidade de alterar o código genético) com o ADN celular. Desde que esta lesão, que ocorreu no ADN, não seja reparada, a célula está permanentemente alterada. Esta célula pré-maligna latente pode ficar no animal durante quase toda a sua vida sem nunca dar origem ao crescimento do tumor. No Homem o período de latência pode ser de 20 anos ou mais. A exposição desta célula maligna a um promotor, mesmo com um atraso de um ou mais anos, converte a célula a um estado maligno irreversível, isto é, a célula cancerosa. A promoção é um processo lento, e a exposição ao promotor deverá ser mantida durante um certo período de tempo (figura 4).

Isto explica o facto de o risco de contrair cancro diminuir rapidamente quando se deixa de fumar, dado que tanto o iniciador como o promotor parecerem estar ambos presentes no fumo do tabaco. Alguns promotores foram já extensivamente estudados como é o caso dos é-

Figura 3 Local preferencial de ligação na guanina de várias classes de compostos químicos



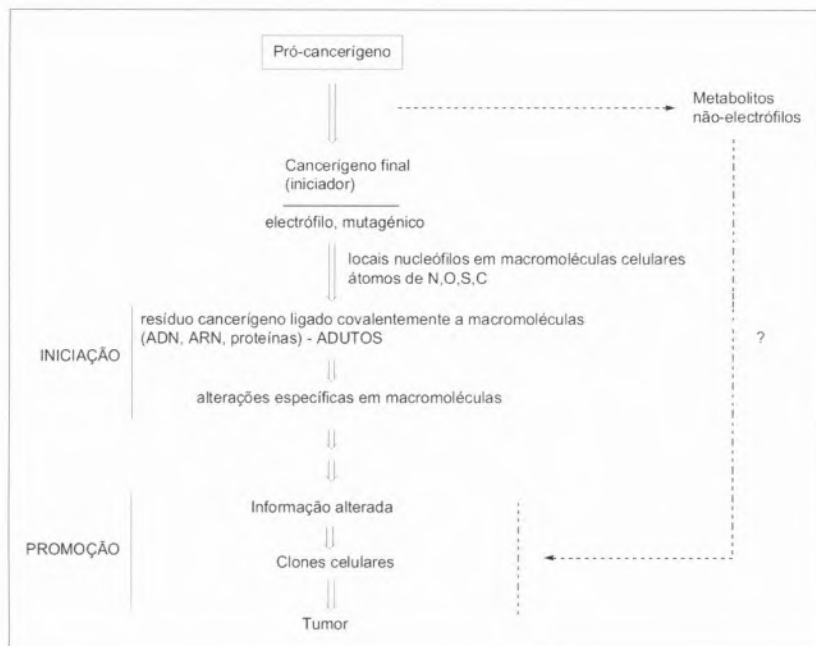


Figura 4 Uma visão simplificada dos acontecimentos moleculares e celulares na carcinogénese química

teres forbol contidos no óleo de cróton. O álcool também actua como um promotor em pessoas expostas aos cancerígenos presentes no fumo do tabaco. Os fumadores raramente desenvolvem cancro no tracto gastrointestinal superior ou na cavidade bucal. No entanto, fumadores que também bebam álcool, desenvolvem frequentemente este tipo de patologia.

A prudência sugere que deverá ser evitado o contacto com um composto químico o qual demonstre ter actividade cancerígena. No entanto em alguns casos, onde não há substituto adequado disponível, os benefícios do uso podem ultrapassar o risco de aparecimento de cancro uma década ou mais depois. O uso de agentes quimioterapêuticos poderá ser um exemplo. O tamoxifen é um anti-estrogéneo não esteroide, utilizado na quimioterapia do cancro da mama. É actualmente a droga mais prescrita no mundo, estando a ser testado como agente profilático. No entanto, é grande a controvérsia, visto que parece aumentar significativamente o risco de cancro do endométrio.

Conclusões

No século passado doenças infecciosas bastantes graves tais como a tuberculo-

se, a cólera, a difteria e o tifo foram controladas, com a mudança de hábitos higiénicos, sem na verdade estarem completamente compreendidas.

Não restam dúvidas de que uma grande variedade de doenças, onde se inclui o cancro, derivam directa ou indirectamente de fumar e hábitos dietéticos. Estes hábitos, bastante enraizados nas populações, podem ser muito difíceis de mudar, mas antes de se reclamar por mais investigação sobre as causas de cancro há um passo a tomar que é actuar para prevenir esta patologia, alterando este tipo de comportamento.

A disponibilização de padrões de adutos de ADN-cancerígenos e a procura intensiva que se verifica nos dias de hoje por um método experimental extremamente sensível que nos permita a monitorização da formação de adutos *in vivo* no homem, poderá num futuro próximo prever o risco humano de contrair a doença. Esta é uma nova aproximação à monitorização do risco humano baseado em adutos ADN-cancerígenos como biomarcadores moleculares.

Sabe-se hoje em dia que aproximadamente 50% de todos cancros podem ser curados: 35% por cirurgia, 10% por radioterapia e 5% envolvendo tratamentos quimioterapêuticos. Com este último

dado, se vê que há ainda um longo caminho a percorrer na procura de novas drogas para o tratamento desta doença. Na comunicação social somos de vez em quando alertados para o aparecimento de novas drogas, desenvolvidas para o tratamento destas doenças, sem que verdadeiras curas estejam já disponíveis.

A mudança de muitos dos nossos hábitos assim como o diagnóstico precoce, parecem ser neste momento os meios mais importantes para o combate a esta doença que, detectada no seu início, pode ser em muitos controlada, se não mesmo curada.

Leitura recomendada

S.F. Zakrzewski, "Principles of Environmental Toxicology". Ed. ACS, Am. Chem. Soc., **1991**, 67 e 270.

R. Doll, *Chem. in Brit.*, **1987**, 847.

F. A. Beland, M. C. Poirier, DNA Adducts and Carcinogenesis em. *The Pathobiology of Neoplasia* (Ed. Sirica, A. E.), **1989**, 57, Plenum Publishing Corp., New York.

C. E. Searle, O. J. Teale, Occupational carcinogens. *Handbook of Experimental Pharmacology. Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis* (Ed. C. S. Cooper, e P. L. Grover) **1990**, Vol. 94/1, 103, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany.

B. N. Ames, J. McCann, E. Yamasaki, *Mutat. Res.*, **1975**, 31, 347.

R. Doll, *Cancer Res.*, **1992**, 52, 2024.

Fred. F. Kadlubar, *Nature*, **1992**, 360, 189.

E. C. Miller, James A. Miller, *Cancer*, **1981**, 2327.

Organização Mundial de Saúde. Dados disponíveis em <http://www-depdb.iarc.fr/who/menu.htm>. em 15-5-2002.

C. E. Searle, *Chem. in Brit.*, **1986**, 211.

T. Sugimura, *Science*, **1986**, 233, 312.

B. Ames, *Science*, **1983**, 221, 1256.

J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature*, **1953**, 171, 737.

J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature*, **1953**, 171, 964.

S.F. Zakrzewski, "Principles of Environmental Toxicology". Ed. ACS, Am. Chem. Soc., **1991**, 270.

IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Antiestrogenic compounds. Tamoxifen. **1996**, Vol 66, 253, International Agency for Research on Cancer, Lyon.

As Aminas Aromáticas no Contexto da Carcinogénese Química

LUÍSA M. L. GONÇALVES^{1,2}

Resumo

Os estudos efectuados em animais, incluindo os seres humanos, têm salientado a importância de alguns factores na etiologia de uma grande variedade de cancros. Entre eles, destacam-se os factores ambientais como as radiações ionizantes e ultra-violeta e a exposição a certas classes de compostos, associados, ou não, a um efeito sinérgico entre estes e a predisposição genética de certos indivíduos.

Embora o reconhecimento do potencial genotóxico das aminas aromáticas date do século XIX, foi somente a partir da segunda metade do século XX que a comunidade científica conseguiu demonstrar, de forma inequívoca, a sua acção mutagénica e carcinogénica no homem e em algumas espécies animais. Apesar de, *in vivo*, a formação

de adutos covalentes com o ADN ser um acontecimento dependente de factores como o grau de exposição, tipo de composto, fenótipo dos indivíduos, entre outros, a sua capacidade de induzir alterações permanentes e hereditárias no conteúdo genético celular está largamente comprovada.

Neste artigo, far-se-á referência às consequências biológicas resultantes da exposição exógena dos seres humanos às aminas aromáticas. Contudo, os princípios e os mecanismos descritos são, de um modo geral, extensíveis a outras classes de compostos orgânicos genotóxicos. Serão ainda abordados, de uma forma sucinta, os principais percursos subjacentes à sua activação metabólica, a formação de adutos covalentes e o tipo de lesões/mutações induzidas no ADN.

Introdução

Os resultados experimentais acumulados ao longo das últimas décadas têm demonstrado que os efeitos biológicos de certas classes de compostos estão intimamente relacionados com a formação de adutos covalentes*. As características estruturais destes adutos, e em especial o tipo de perturbações conformacionais que a sua presença pode provocar na estrutura tridimensional da dupla hélice do ADN, são factores considerados determinantes no tipo de mutações por eles produzido. Muito embora a activação de sequências de ADN específicas (designadas proto-oncogenes) como resultado da exposição *in vivo* a

agentes químicos cancerígenos tenha sido estabelecida, as razões associadas a esta activação preferencial permanecem obscuras.

Os trabalhos pioneiros de Elizabeth e James Miller, na área da carcinogénese química, vieram dar um contributo significativo para o reconhecimento da importância da activação metabólica na formação de adutos covalentes envolvendo ácidos nucleicos e proteínas¹. Em testes realizados em roedores com algumas aminas aromáticas, aqueles autores observaram que a indução de tumores era um acontecimento independente do local de aplicação/administração do cancerígeno, facto que veio

dar consistência à hipótese de certas classes de compostos necessitarem ser previamente activadas a metabolitos mais reactivos. O 2-aminonaftaleno (1a) (*fig. 1*), por exemplo, que induz cancros na bexiga de cães revelou ser totalmente inócuo quando implantado cirurgicamente no epitélio da bexiga².

A maioria dos compostos orgânicos genotóxicos são activados metabolicamente a espécies reactivas com características electrófilas, vulgarmente designadas por "espécies cancerígenas finais". Admite-se, assim, que uma das primeiras etapas da iniciação de um processo cancerígeno esteja associada à reacção de uma espécie electrófila, directa ou

¹ Instituto Superior de Ciências da Saúde – Sul, Campus Universitário – Quinta da Granja, 2825-511 Caparica.

² Departamento de Química, Centro de Química Fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL, 2829-516 – Caparica (luisa.lima@dq.fct.unl.pt).

* *Aduto* é, no sentido lato da designação, uma entidade molecular resultante da formação de uma ligação covalente entre uma espécie electrófila e um dos centros nucleófilos presentes nas macromoléculas biológicas (ADN, ARN, etc.).

formada por activação metabólica, com o ADN/ARN. Sabe-se, actualmente, que nesta activação metabólica estão envolvidas quase todas as enzimas implicadas na metabolização de xenobióticos³. Têm sido propostos vários modelos ou vias de activação metabólica promovida pelo sistema enzimático dependente do citocromo P₄₅₀, localizado na fracção microsomal do retículo endoplasmático. A maioria das etapas envolvidas neste processo de activação são reacções de oxidação e podem ser catalisadas por desidrogenases, mono-oxigenases e peroxidases^{4,5}.

Reconhecimento das aminas aromáticas como cancerígenos químicos

A indução de tumores a partir desta classe de compostos foi originalmente atribuída à actividade profissional por *Ludwig Rehn*⁶, em 1895, ao observar um índice elevado de cancro da bexiga em trabalhadores da indústria de corantes derivados da anilina (2a) (fig. 1). Verificou-se, mais tarde, que a indução de tumores naquele órgão era devida ao 2-aminonaftaleno (1a), um contaminante presente naqueles corantes. Outros autores, relacionaram também o aumento da incidência deste tipo de cancro, em trabalhadores de fábricas de corantes e borracha, com a exposição crónica a aminas poliaromáticas como o 4-aminobifenilo (3a) e a benzidina (4,4'-diaminobifenilo, (3b))⁷ (fig. 1).

A confirmação inequívoca dos danos provocados por estes compostos surgiu na década de 30, após se ter verificado, em experiências realizadas com cães e macacos, que estes contraíam doenças do foro oncológico depois de terem sido submetidos a doses elevadas de 2-aminonaftaleno (1a) (fig. 1), na sua dieta⁸.

Uma vez que a utilização deste tipo de compostos tem vindo a ser drasticamente reduzida na indústria, o fumo do tabaco passou a ser, actualmente, uma das principais fontes de exposição do

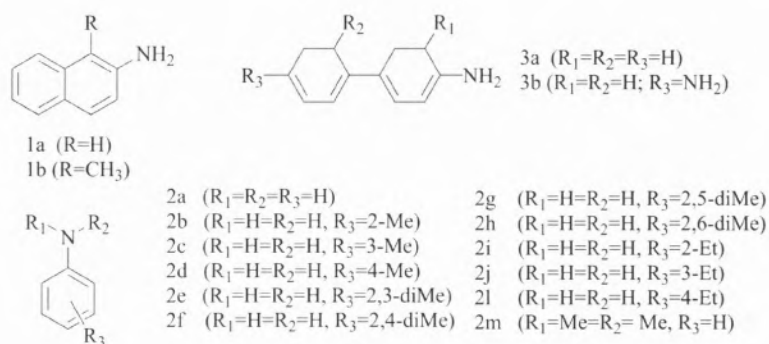


Figura 1 2-aminonaftaleno (1a), 2-amino-1-metil-naftaleno (1b), anilina (2a) e derivados alquilados (2b-m) (Me=metilo, diMe=dimetilo), 4-aminobifenilo (3a) e benzidina (3b).

homem a aminas primárias mono-[anilina, metil- e etil-anilinas, (2a-m)] e poliaromáticas [4-aminobifenilo (3a), por exemplo]. Estes compostos encontram-se distribuídos na folha e no fumo, predominando neste último e, em particu-

lar, na corrente secundária* (Cfr. tabela 1)⁹⁻¹¹. Na origem da sua formação poderá estar a pirólise de aminoácidos e/ou proteínas e a redução de nitroarenos policíclicos na zona de queima do cigarro que é deficiente em oxigénio.

Tabela 1 Principais aminas aromáticas existentes na corrente principal e secundária do fumo do tabaco¹⁰⁻¹¹.

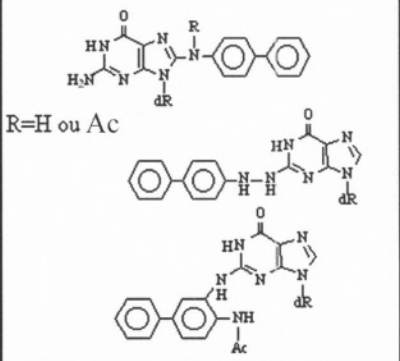
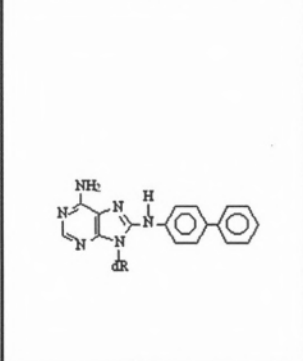
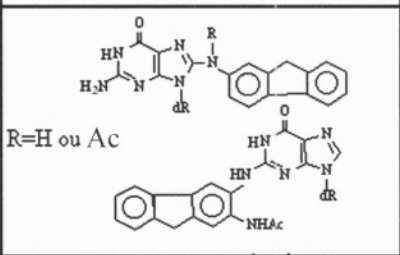
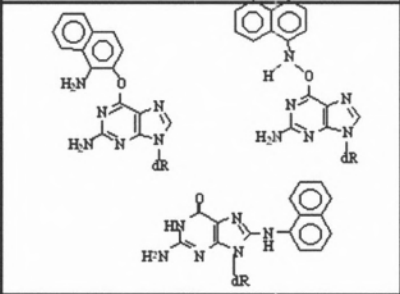
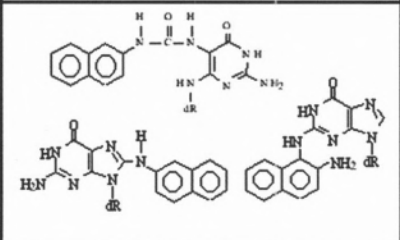
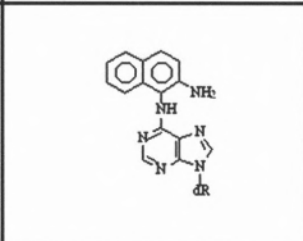
Composto	Corrente Secundária ^a (ng/cigarro)	Corrente Principal ^a (ng/cigarro)
Anilina	10800	364
2-Metilnilina	3030	162
3-Metilnilina	2080	30,4
4-Metilnilina	1730	33,8
2-Etilnilina + 2,6-Dimetilnilina	1240	54,2
2,5-Dimetilnilina	2370	87,2
3-Etilnilina + 2,4-Dimetilnilina	1200	56,7
4-Etilnilina + 2,3-Dimetilnilina	494	27,3
1-Aminonaftaleno	103	2,5
2-Aminonaftaleno	67	1,7
2-Aminobifenilo	110	3,0
3-Aminobifenilo	132	5,0
4-Aminobifenilo	143	4,6
2-Metil-1-aminonaftaleno	117	3,6

^acigarro comercial sem filtro (comprimento 70 mm)

Corrente Secundária – fumo que é libertado da ponta incandescente e através do papel do cigarro durante o intervalo entre cada aspiração do fumo pelo fumador.

Corrente Principal – fumo que é aspirado pelo fumador.

Tabela 2 Alguns exemplos dos principais adutos ADN-arilamina/arilamida detectados *in vivo*^{4,5}.

Aminas e Amidas Aromáticas	Adutos Maioritários	
	2'-dG	2'-dA
<i>N</i> -acetil-4-aminobifenilo*, 4-aminobifenilo		
<i>N</i> -acetil-2-aminofluoreno*, 2-aminofluoreno		— nd
1-aminonaftaleno		— nd
2-aminonaftaleno		

* A razão adutos não-acetilados/*N*-acetilados é maior ou igual a 3; dR – desoxirribosilo; Ac – grupo acetilo; nd – não detectado.

Outros poderão, ainda, ser transferidos da folha para o fumo¹⁰.

As aminas aromáticas parecem estar associadas à etiologia do cancro em órgãos como o fígado, mama, pulmões, esófago, rins e bexiga, variando o órgão afectado com o tipo de composto. O 2-aminonaftaleno (1a) e o 4-aminobifenilo (3a) cuja acção carcinogénica e mutagénica foi comprovada em roedores e humanos, são frequentemente apontadas como as principais aminas respon-

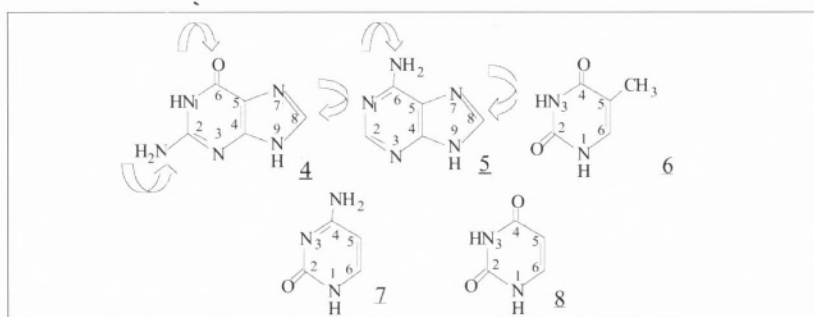


Figura 2 Bases do ADN e ARN (guanina 4, adenina 5, timina 6, citosina 7, e uracilo 8) e principais alvos de ataque de metabolitos electrófilos derivados de arilaminas.

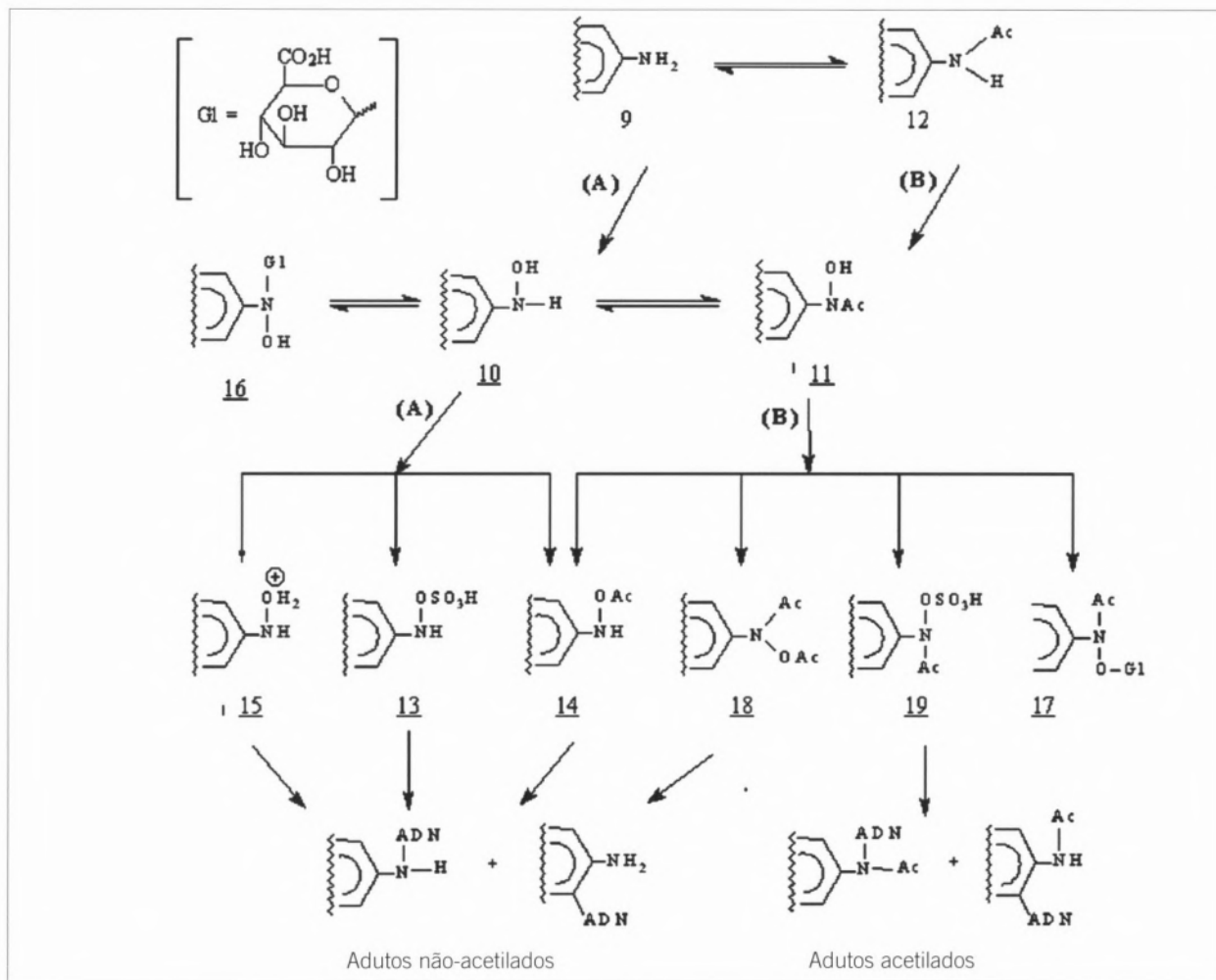


Figura 3 Vias de activação metabólica de aminas e amidas aromáticas (Ac=acetilo)⁴.

sáveis pela relação entre o consumo de tabaco o aumento da incidência de cancro da bexiga. De facto, as aminas aromáticas são, até hoje, a única classe de compostos químicos, presentes no fumo do tabaco, que foi inequivocamente implicada na indução do cancro da bexiga no homem¹².

Os fumadores, comparativamente aos indivíduos não-fumadores, têm um risco 2 a 10 vezes superior de contrair cancro da bexiga, dependendo desse risco do consumo diário e cumulativo de cigarros¹³. A corroborar com esta hipótese está o elevado número de adutos covalentes destas aminas com a hemoglobina encontrado no sangue de fumadores. Foram detectados, em média, 154 pg de 4-aminobifenilo (3a) por grama de hemoglobina no sangue de fumadores contra 28 pg por grama de hemoglobina no sangue de não-fumadores¹⁴. Os adutos com a hemoglobina são frequente-

mente utilizados, em estudos epidemiológicos, como biomarcadores da exposição das populações a este tipo de compostos.

É possível, também, que para além do tabaco, o consumo de medicamentos e a dieta alimentar possam constituir outras fontes de exposição importantes às

aminas aromáticas. Num estudo realizado com várias aminas (incluindo várias aminas poliaromáticas e 21 monoarilaminas) em populações de fumadores e de não-fumadores¹⁵, verificou-se que todas as amostras de sangue apresentavam adutos de vários daqueles compostos com a hemoglobina. A 2,6-dimetilanilina (2h) (fig 1), por exemplo, que se

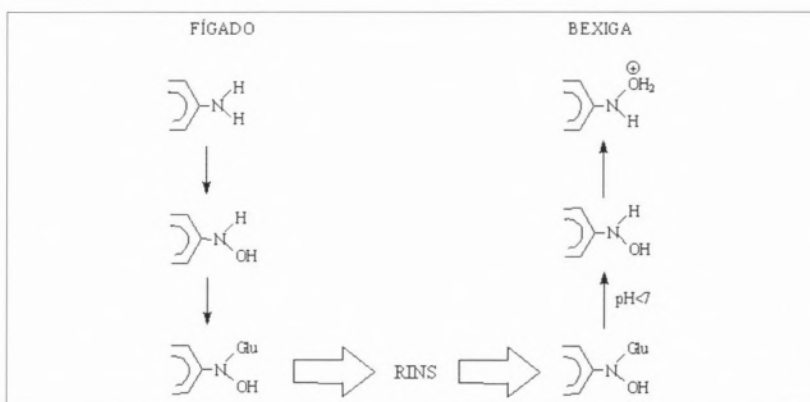


Figura 4 Função dos N-glucuronídeos no transporte de N-aryl-hidroxilaminas a longas distâncias⁵.

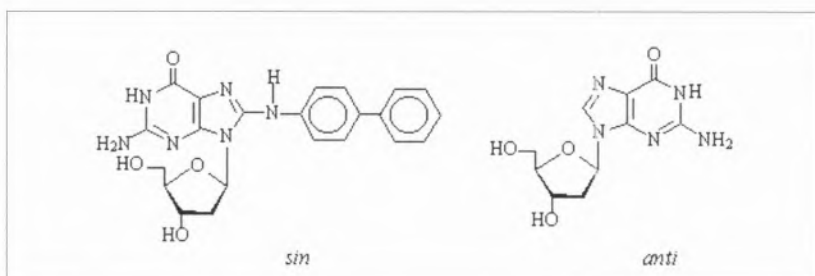


Figura 5 Conformações *syn* e *anti* adoptadas, respectivamente pelo aduto N-(desoxiguanosin-8-ii)-4-aminobifenilo e pela 2'-desoxiguanosina.

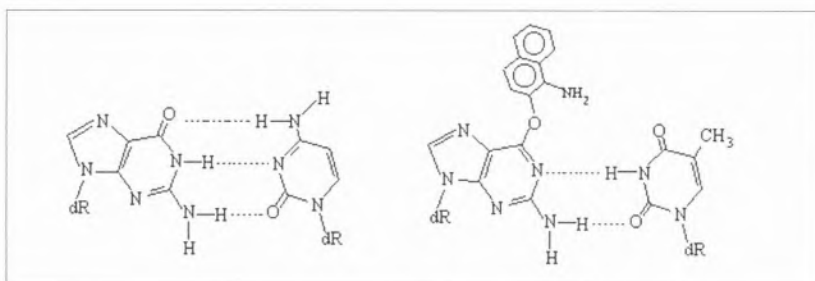


Figura 6 Emparelhamento normal de Watson-Crick (G:C) e emparelhamento errado de bases causado pela formação de um aduto no átomo de oxigénio 6 da guanina (O6-aryl-G:T).

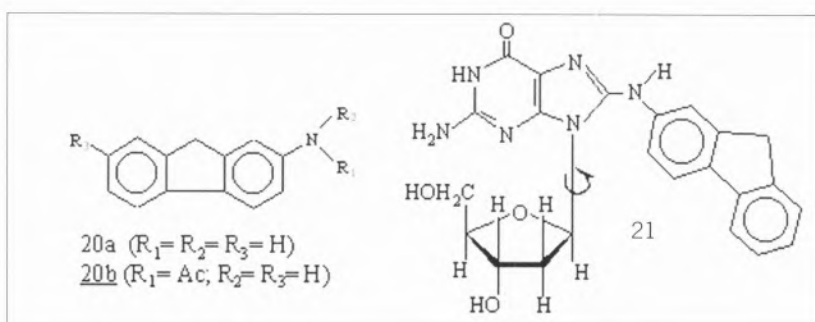


Figura 7 2-aminofluoreno (20a), 2-acetaminofluoreno (20b, Ac=acetilo) e estrutura de adutos desacetilados do tipo 2'-dG-C8-arilamina(21), resultante da reacção entre derivados activados do 2-acetaminofluoreno e a 2'-desoxiguanosina.

encontra no fumo do tabaco, é também um dos principais metabolitos da lido-caína, uma substância utilizada com frequência como anestésico e na terapêutica de arritmias cardíacas¹⁶.

Interacção de aminas aromáticas com o ADN: formação de adutos covalentes

Dada a sua importância, a identidade dos adutos covalentes tem sido exaustivamente estudada quer através da realização de reacções modelo reproduzindo condições fisiológicas *in vitro*, quer através de estudos *in vivo*^{4,5}. A maioria

dos resultados publicados refere-se a adutos com bases do ADN e ARN, dado o seu papel crucial no armazenamento e transmissão da informação genética. Adicionalmente, ambos são considerados bons nucleófilos devido à existência de heteroátomos nas suas bases purínicas [guanina (G) 4 e adenina (A) 5, fig. 2] e pirimidínicas [(timina (T) 6, citosina (C) 7 e uracilo (U) 8, (fig. 2)].

Devido ao facto de uma quantidade considerável de compostos pré-cancerígenos poder ser metabolizada a mais de uma espécie electrófila e à variedade de centros nucleófilos nas macromoléculas, o número de adutos ADN-arilamina

é, consequentemente, extenso e a sua estrutura variável (*vide*, por exemplo, as estruturas apresentadas na tabela 2).

Tipicamente, os adutos persistentes mais abundantes encontrados após administração *in vivo* de aminas mono- e poliaromáticas, resultam da ligação entre o átomo de azoto da amina e o carbono C8 da 2'-desoxiguanosina (Cfr. tabela 2)^{5,17}. Apesar deste padrão de comportamento consistente, arilaminas diferentes induzem toxicidades distintas em modelos animais e as eficiências mutagénicas associadas aos respectivos adutos com a desoxiguanina em C8 variam também consuante a natureza da arilamina⁵.

Apesar de, como foi referido, os adutos em C8 serem os mais abundantes, foram também identificados adutos minoritários da 2'-desoxiguanosina nos átomos N² e O⁶ e nos átomos C8 e N⁶ da 2'-desoxiadenosina com aminas poliaromáticas iso- e heterocíclicas^{5,17-18}.

Activação metabólica de aminas aromáticas

As aminas aromáticas podem ser metabolizadas às denominadas espécies "cancerígenas finais" através de percursos metabólicos alternativos. A maioria destes compostos exerce os seus efeitos biológicos na sequência de *N*-oxidação enzimática a *N*-aril-hidroxilaminas e/ou *N*-aril-hidroxi-amidas^{4,5}. Assim, considera-se que o primeiro passo no processo de activação metabólica de aminas aromáticas primárias (9) (fig.3) envolve a oxidação a *N*-aril-hidroxilaminas (10) (percurso A) e *N*-acetil-*N*-aril-hidroxilaminas (11) (percurso B), catalisada pelo sistema enzimático dependente do citocromo P₄₅₀. Tal como acontece com os compostos *N*-hidroxilados 10 e 11, os respectivos precursores 9 e 12 são passíveis de interconversão através da acção de *N*-acetilases e *N*-desacetilases. Dependendo do percurso metabólico dominante (A ou B), alguns indivíduos, onde a *N*-acetilação ocorre mais rapidamente, contraem mais facilmente cancro de fígado, enquanto que a bexiga parece ser um alvo preferencial em indivíduos onde o percurso A é favoreci-

do. As *N*-aril-hidroxilaminas (9) podem ser subsequentemente metabolizadas às espécies reactivas finais 13 e 14 por esterificação, catalisada, respectivamente, pela acção de sulfotransferases hepáticas e da acetil-coenzima A. Uma via alternativa às duas anteriormente descritas parece ser a da obtenção da *N*-aril-hidroxilamina protonada 15, (fig. 3) por catálise ácida não enzimática, reacção que ocorre normalmente em meios onde o pH é predominantemente ácido (p. ex. na bexiga).

Alternativamente, os *N*-glucoronídeos (16 e 17), apesar de serem considerados metabolitos de destoxificação celular e serem relativamente estáveis a pH neutro, podem regenerar as *N*-aril-hidroxilaminas em meios moderadamente ácidos, como por exemplo na bexiga. Assim, as *N*-aril-hidroxilaminas podem posteriormente ser convertidas em espécies electrófilas do tipo 15, por protonação e ligarem-se covalentemente ao ADN (fig. 4).

Conformação de Adutos ADN-arilamina e potencial mutagénico

A formação de um aduto covalente poderá constituir a primeira etapa do processo de iniciação de uma transformação neoplásica*. Um princípio conceptualmente aceite é o de que um tumor se forma a partir de células que sofreram alterações permanentes e hereditárias no seu material genético. Esta hipótese que terá tido a sua origem na observação de que as células tumorais apresentam mecanismos de replicação alterados, é reforçada pelo facto da maioria dos tumores induzidos quimicamente serem monoclonais⁴. Assim, e em linhas gerais, se durante o processo de replicação do ADN, a ADN-polimerase encontrar um aduto e o erro não for reparado, podem observar-se mutações pontuais por *substituição*, *adição* ou *supressão* de uma base. Dependendo do tipo e/ou do local de ocorrência dessas alterações (proto-oncogene), a mutação poderá ser silenciosa ou dar início a um processo cancerígeno.

Alguns estudos têm sugerido que a eficiência mutagénica (n.º de mutações / aduto) e o tipo de mutações induzidas pela presença de adutos covalentes no ADN estão intimamente relacionados com factores estruturais, isto é, com o tipo e estrutura destes adutos quando inseridos na dupla hélice do ADN^{19,20}.

Entre os factores estruturais mais relevantes encontrados entre os adutos derivados de amins aromáticas constam o tamanho do sistema aromático (número de anéis fusionados) e a presença de substituintes alquilo (número e posição dos mesmos). Assim, esta variedade estrutural poderá ter como consequência a possibilidade destes adutos adoptarem uma conformação do tipo *sin* em torno da ligação glicosilica, em oposição à conformação *anti* adoptada normalmente pela 2'-desoxiguanosina quando incorporada no ADN (fig. 5).

Um dos erros provocados pela alteração da conformação das bases é a perda do emparelhamento de Watson-Crick (fig. 6) entre bases complementares na dupla hélice do ADN. Convém relembrar que somente a planaridade e a forma tautomérica correcta permitirão, respectivamente, um empilhamento e um emparelhamento correcto das bases.

As distorções locais observadas na dupla hélice do ADN poderão estar também relacionadas com o número e tipo de confórmeros que são energeticamente acessíveis a cada um dos adutos formados. Com dois compostos pertencentes à classe das amins aromáticas, o 4-aminobifenilo (3a), (fig. 1) e o 2-acetilaminofluoreno (2Ob, fig. 7), verificou-se, por exemplo, que apesar de ambos originarem adutos estruturalmente idênticos no fígado de ratos (adutos desacetilados do tipo 2'-dG-C8-arilamina, 21, fig. 7), o primeiro é cerca de duas vezes mais eficiente na indução de tumores hepáticos^{21,22}. Os estudos de ressonância magnética nuclear efectuados com oligonucleótidos modificados com o 2-aminofluoreno (20a) e com o 4-aminobifenilo (3a)^{23,24}, (fig. 1), revelaram que os adutos derivados daquelas amins apresentavam predominantemente duas

conformações, numa das quais a 2'-dG modificada se encontrava na conformação *anti*. Na outra, a 2'-dG apresentava uma conformação do tipo *sin*, o que fazia com que o fragmento aromático do aduto se intercalasse entre bases adjacentes de uma das hélices do ADN. Dado que a percentagem de confórmeros *sin* era substancialmente superior para o aduto derivado do 2-aminofluoreno comparativamente ao do 4-aminobifenilo, foi sugerido que esta conformação poderia estar na origem do acréscimo observado nas propriedades mutagénicas do primeiro composto.

Também a presença e posição de substituintes alquilo no resíduo aromático das amins parecem influenciar a sua eficiência mutagénica. As amins aromáticas metiladas em posição *orto* relativamente ao grupo -NH₂ são, em geral, mais mutagénicas que as suas congêneres não metiladas. Como exemplo ilustrativo cita-se, entre muitos outros, o caso do 2-amino-1-metil-naftaleno (1b), (fig. 1) que é 3 vezes mais mutagénico em bactérias *Salmonella typhimurium* TA100 que o seu homólogo não-metilado - o 2-aminonaftaleno (1a)²⁴. Comportamentos semelhantes foram também observados com derivados *N*-hidroxilados de amins monoaromáticas alquiladas em várias posições do anel aromático, onde a introdução de um grupo alquilo em posição *orto* induzia, comparativamente aos restantes isómeros, maiores respostas mutagénicas¹⁹.

Tem-se verificado, também, que o tipo de mutações induzidas por esta classe de compostos depende do tipo de aduto. Uma boa percentagem das mutações associadas a amins que promovem, fundamentalmente, a formação de adutos derivados da 2'-desoxiguanosina em C8 e N⁶, originam, com maior frequência, substituições de uma base purínica por uma pirimidínica (G→T e/ou G→C). Este tipo de mutação foi encontrado no ADN de células de tumores extraídos de ratos aos quais foi administrado 2-aminonaftaleno (3a) e benzidina (3b).

* **Transformação neoplásica** - Crescimento autónomo de tecido num organismo sem função fisiológica aparente (tumor).

Considerações Finais

Os estudos realizados no âmbito da carcinogênese química têm reforçado a ideia de que a exposição crônica a certas classes de compostos possa ser a causa primária da iniciação e desenvolvimento de um processo cancerígeno. Adicionalmente, e como resultado dos numerosos ensaios realizados, *in vitro* e *in vivo*, tem-se verificado que os compostos cancerígenos são, na sua maioria, mutagênicos; que as propriedades mutagênicas e carcinogênicas de muitos compostos dependem da sua conversão *in vivo* a derivados com características electrófilas capazes de reagir com os centros nucleófilos das macromoléculas biológicas; que a extensão de modificação química do ADN é, em muitos casos, correlacionável com as respostas mutagênicas e carcinogênicas observadas e que o aparecimento de lesões químicas em determinadas posições do ADN é responsável pela activação de sequências específicas, denominadas por proto-oncogenes.

Convém salientar, que paralelamente à exposição a electrófilos exógenos, o genoma humano e dos mamíferos, de um modo geral, é susceptível de ataque por substâncias reactivas endógenas^{26,27} que não necessitam sofrer activação metabólica. Alguns tipos de danos endógenos observados no ADN resultam de condições de stress oxidativo das suas bases ou da formação de adutos derivados de produtos resultantes da peroxidação lipídica.

Para além dos testes de genotoxicidade (que utilizam uma variedade de organismos como bactérias, fungos e linhas celulares de mamíferos), a contribuição das amins aromáticas para a etiologia do cancro humano envolve, necessariamente, a quantificação e identificação estrutural dos adutos do ADN detectados em amostras de tecidos de animais e humanos. Os métodos de detecção e

análise de adutos do ADN [como por exemplo, a marcação isotópica com carbono-14 ou trítio, a pós-marcação com fósforo-32, os imunoenaios (RIA e ELISA)* e a espectrometria de massa], associados à síntese de padrões de nucleótidos e nucleósidos modificados, têm contribuído decisivamente para uma maior compreensão da base molecular da carcinogênese química.

Agradecimentos

A autora agradece à Professora Doutora M. Matilde Marques pelo incentivo, apoio e meios de trabalho concedidos no seu grupo de investigação no Centro de Química Estrutural do IST.

Bibliografia

1. Miller, E.C. (1978) *Cancer Res.* **38**, 1479-1496.
2. Hathway, D.E. (1986) em *Mechanisms of Chemical Carcinogenesis*, 1.ª Ed. (Butterworth & Co. Ltd. Ed.), cap. **2**, 14-46.
3. Guengerich, F.P. (2001) *Mut. Res.* **488**, 195-209.
4. Beland, F.A., Poirier, M.C. (1989) em *The Pathobiology of Neoplasia*, (Sirica, A.E., Ed.) cap. **3**, 57-80, Plenum Publishing Corp., New York.
5. Beland, F.A., Kadlubar F.F. (1990) em *Handbook of Experimental Pharmacology Carcinogenesis and Mutagenesis* (Cooper, C.S. e Grover, P.L., Ed.) Vol. **94/1**, 267-325, Springer-Verlag, Heidelberg.
6. Rehn, L. (1895) *Arch. Klin. Chir.* **50**, 588-600.
7. Case, R.A.M., Hosker, M.E. (1954) *Br. J. Prevent. Soc. Med.* **8**, 39-50.
8. Hueper, W.C., Wiley, F.H., Wolfe, H.D. (1938) *J. Ind. Hug. Toxicol.*, **20**, 46-84.
9. Stedman, R.L. (1968) *Chem. Rev.* **68**, 153-207.
10. Schmeltz, I., Hoffmann, D. (1977) *Chem. Rev.* **77**, 295-311.
11. Patrianakos, C., Hoffmann, D. (1979) *J. of Anal. Toxicol* **3**, 150-154.
12. Vineis, P., Caparoso, N. (1995) *Env. Health Perspectives* **103**, 156-160.
13. Bartsch H., Caparoso, N., Coda, M., Kadlubar, F., Malaveille, C., Skipper, P., Talaska, G., Tannenbaum, S.T., Vineis, P. (1990) *J. Nat. Cancer Inst.* **82**, 1826-1831.
14. Bryant, M.S., Skipper, P.L., Tannenbaum, S.R., Maclure, M. (1987) *Cancer Res.* **46**, 602-608.
15. Sabbioni, G., Beyerbach, A. (1995) *J. Chromatogr. B.* **667**, 75-83.
16. Narang, P. K., Crouthamel, W. G., Carliner, N. H., Fisher, M. L. (1978) *Clin. Pharmacol. Ther.* **24**, 654-662.
17. Marques, M.M., Beland, F.A. (1994) em *DNA Adducts: Identification and Biological Significance*. IARC Sci. (Hemminki, K., Dipple, A., Shuker, D.E.G., Kadlubar, F.F., Segeberbäck, Bartsch, H., Ed.), Vol. **125**, 453-456, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
18. Turesky, R.J., Lang, N.P., Butler, M.A., Teitel, C.H., Kadlubar, F.F. (1991) *Carcinogenesis* **12**, 1839-1845.
19. Beland, F.A., Melchior Jr., W.B., Mourato, L.L.G., Santos, M.A., Marques, M.M. (1997) *Mutation Res.* **376**, 13-19.
20. Seo, K.Y., Jelinsky, S.A., Loechler, E.L., (2000) *Mut. Res.* **463(3)**, 215-246.
21. Poirier, M.C., Fullerton, N.F., Kinouchi, T., Smith, B.A., Beland, F.A. (1991) *Carcinogenesis* **12**, 895-900.
22. Poirier, M.C., Fullerton, N.F., Smith, B.A., Beland, F.A. (1995) *Carcinogenesis* **16**, 2917-2921.
23. Cho, B.P., Beland, F.A., Marques, M.M. (1992) *Biochemistry* **31**, 9587-9602.
24. Cho, B.P., Beland, F.A., Marques, M.M. (1994) *Biochemistry* **33**, 1373-1384.
25. El-Bayoumy, K., La Voie, E.J., Tulley-Freiler, L., Hecht, S.S. (1981) *Mut. Res.* **90**, 345-354.
26. Cavalieri, E., Frenkel, K., Liehr, J.G., Rogan, E., Roy, D. (2000) *J. Natl. Cancer Inst. Monogr.*, **27**, 75-93.
27. Phillips, D.H., Farmer, P.B., Beland, F.A., Nath, R.G., Poirier, M.C., Reddy, M.V., Turteltaub, K.W. (2000) *Environ. and Molecular Mutagenesis* **35**, 222-233.

* RIA, do inglês – radioimmunoassay; ELISA, do inglês – enzyme-linked immunosorbent assay.

Complexos Metálicos na terapêutica do Cancro

MARTA R. P. NORTON DE MATOS*

1. Introdução

1.1. Complexos metálicos em medicina

Os elementos inorgânicos e em particular os metais, apesar de constituírem menos de 1% dos átomos dos organismos vivos, são essenciais à vida, pela sua participação em numerosos processos bioquímicos vitais. No entanto, muitos metais são tóxicos e mesmo aqueles que são essenciais tornam-se tóxicos quando em excesso.^{1a} Durante muito tempo os cientistas mostraram pouco interesse no desenvolvimento de aplicações terapêuticas de complexos metálicos, devido em parte ao conhecimento da sua toxicidade, agravada pela existência de numerosos casos de envenenamentos, especialmente com metais pesados.^{1a}

Apesar do conhecimento, desde há longa data, das propriedades terapêuticas de alguns metais, o reconhecimento da sua eficiência farmacológica foi um processo lento. Apenas no início do século XX surgiram os primeiros medicamentos contendo metais: o salvarsan (1910), um medicamento de arsénio particularmente eficiente no tratamento da sífilis e os medicamentos contendo mercúrio, novasural (1910) e saligran (1924), usados como agentes diuréticos.² Apesar destes medicamentos terem sido posteriormente substituídos por compostos orgânicos, existem actualmente numerosos medicamentos inorgânicos com um papel específico e relevante no tratamento de algumas doenças. Por exemplo, a auranofina (fi-

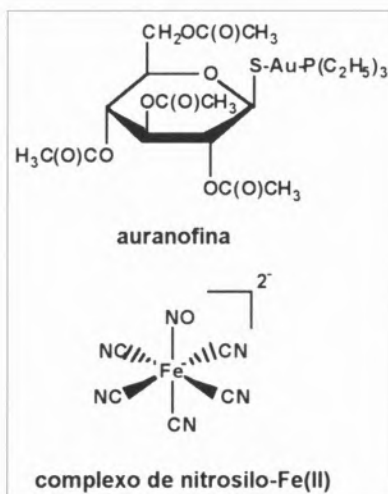


Figura 1 Exemplos de medicamentos contendo metais

gura 1) é utilizada no tratamento da poliartrite crónica;³ o complexo de nitrosilo-Fe(II) (figura 1) é utilizado como um medicamento de emergência em crises de elevada tensão arterial; os sais de lítio são usados em psiquiatria para tratamento da depressão; o bismuto é utilizado no tratamento de úlceras e muitas preparações de zinco e ferro são utilizadas para aplicações em dermatologia.^{3,4}

Finalmente, a descoberta da actividade anti-tumoral da cisplatina há cerca de 30 anos atrás,⁵ provou ser possível encontrar novos complexos metálicos com propriedades terapêuticas excelentes e constituiu um grande incentivo para o desenvolvimento e procura de novos complexos metálicos com actividade semelhante. Nos últimos 25 anos, os medicamentos de platina nomeadamente a cisplatina e a carboplatina, trouxeram

um benefício terapêutico significativo no tratamento do cancro. O desenvolvimento de novos complexos de platina tem continuado, numa tentativa de melhorar as características de resistência e toxicidade da cisplatina. Actualmente, cerca de 10 novos complexos deste metal contendo as estruturas mais variadas, encontram-se em diferentes fases de avaliação clínica.⁶ Paralelamente ao desenvolvimento dos complexos de platina assistiu-se à exploração da actividade anti-tumoral de outros metais, com o objectivo de alargar o espectro de acção terapêutica da cisplatina. Têm sido preparados e testados numerosos complexos metálicos, muitos dos quais apresentam características que poderão ser úteis na terapêutica do cancro e dos quais se destacam os complexos organometálicos de ciclo-pentadienilo, o budotitânio e os complexos de ruténio.²

Um dos principais objectivos a ter em conta na procura de um novo medicamento anti-tumoral, diz respeito à sua selectividade no ataque às células do carcinoma. Neste contexto, tem-se assistido ao desenvolvimento de complexos metálicos com actividade citostática, direccionados exclusivamente para as células tumorais. Esta especificidade é conseguida através da ligação dos agentes metálicos a biomoléculas transportadoras com uma afinidade específica para as células tumorais.

Adicionalmente, alguns metais possuem isótopos radioactivos e esta propriedade tem sido explorada em medicina nu-

* Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química, Monte da Caparica, Portugal

clear que estuda a utilização in vivo de compostos contendo átomos radioactivos. A emissão de radiação γ ou β por parte de alguns metais, localizados nas células tumorais, permite a sua utilização no diagnóstico e terapêutica do cancro, respectivamente.⁷

1.2. O Cancro; desenvolvimento e avaliação de novos medicamentos

Desde o início do século XX até aos dias de hoje tem-se assistido no mundo ocidental, a um aumento progressivo da mortalidade causada pelo cancro, que da sétima posição passou a ocupar a segunda. Números mais altos só são ultrapassados pelas doenças do coração e sistema circulatório.²

O cancro não é uma única doença, mas várias. As células tumorais caracterizam-se por um crescimento invasivo e descontrolado, causado pela desregulação dos processos bioquímicos normais, originando um novo tecido designado por neoplásico.^{1a} Se o cancro é descoberto a tempo, a cirurgia e a radioterapia, poderão ser suficientes para o seu tratamento mas os estágios mais avançados da doença requerem a quimioterapia.

Num esforço de desenvolvimento de novas terapias para o cancro é fundamental um melhor entendimento da doença, dos seus processos celulares e biologia tumoral. Estes conhecimentos deverão acompanhar a procura de novas soluções de terapia. No entanto, esta interacção tem sido normalmente um acontecimento posterior ao processo de descoberta e o desenvolvimento de novos compostos anti-tumorais está ainda dependente de muito trabalho preparativo, sujeito ao estabelecimento de relações empíricas estrutura-actividade e sujeito às deficiências dos métodos de avaliação.^{1a}

As relações estrutura/actividade de um agente citostático são extremamente complexas e até hoje, não se encontram nenhuma relação que possa ser generalizada. Isto não é surpreendente se considerarmos os numerosos factores que podem influenciar a actividade de um medicamento, como sejam as reacções que se podem dar antes da entrada na

célula, a velocidade e mecanismo de entrada na célula, a velocidade de ligação ao DNA, o tipo e proporção dos aductos formados e a probabilidade de reparação destes aductos.⁸ Todos estes factores têm o potencial de afectar profundamente a actividade citostática. Adicionalmente, para um mesmo medicamento, o mecanismo de resposta pode variar drasticamente, dependendo do tipo de tumor.⁸

1.3. Mecanismo de acção dos complexos metálicos

A reactividade química particular dos complexos metálicos oferece oportunidades de interacção biológica, como a participação em reacções redox ou a substituição de ligandos por moléculas biológicas. A previsão do sucesso terapêutico de um novo complexo metálico será orientada pelo conhecimento da sua química particular e dos seus "alvos" moleculares.^{9a}

A química particular ou reactividade de um determinado complexo metálico é determinada pelo estado de oxidação do metal e pelos seus ligandos fixos e lábeis. A activação de um complexo metálico poderá requerer a substituição de um ou mais ligandos lábeis por água, que será facilmente substituída por uma biomolécula nucleofílica, por exemplo, um nucleótido ou um aminoácido contendo enxofre, e assim causar uma lesão biológica. Os ligandos fixos influenciam o alvo molecular e a reactividade do metal, através das suas interacções com o meio fisiológico. Por exemplo, a possibilidade de um complexo entrar num ambiente hidrofóbico como as membranas, aproximar-se de biomoléculas carregadas como o DNA ou encaixar-se num receptor de uma proteína, pode ser programada pela natureza destes ligandos.^{9a}

Sobre os "alvos" moleculares conhece-se ainda muito pouco. A natureza e propagação dos efeitos iniciados pela coordenação de um metal a certas biomoléculas permanece um mistério. O DNA é considerado o alvo mais provável da acção anti-tumoral dos metais, mas não deve ser excluída a possibilidade de existirem outros alvos, concretamente a

membrana celular. Esta contém "antenas celulares" para comunicação intercelular e serve como "ponto de ancoragem" para adesão intra e extracelular de moléculas. Pensa-se que estas duas funções possam estar relacionadas com o mecanismo de crescimento tumoral e metástase.^{9a}

Existem evidências experimentais para a existência de mecanismos de transporte que levam os metais do plasma sanguíneo às moléculas-alvo: as propriedades de ligação de um substrato são controladas por gradientes naturais que existem nos diferentes compartimentos celulares (p.e., pH, ATP ou gradientes iónicos). Estes gradientes poderão também alterar as afinidades relativas dos metais para as diferentes moléculas ou compartimentos celulares, facilitando a ligação do metal ao seu centro activo.²

2. Complexos de Platina com Actividade anti-tumoral

2.1. Descoberta e desenvolvimento da cisplatina

A cis-diaminodichloroplatina(II) (cisplatina) (figura 2) foi o primeiro complexo metálico a ser utilizado na terapêutica do cancro. Foi descoberto em 1844 por Michele Peyrone,^{9b} mas só um século mais tarde se descobriria, acidentalmente, a sua actividade anti-tumoral. Em 1969, Barnett Rosenberg examinou a influência de um campo eléctrico no crescimento de bactérias, usando electrodos de platina submergidos numa solução contendo cloreto de alumínio.^{9b} Nestas condições experimentais formase o complexo cis-diaminotetracloroplatina(IV) (Pt(NH₃)₂Cl₄). Rosenberg observou o crescimento das bactérias em cerca de 300 vezes o seu comprimento, sem no entanto observar divisão celular. A influência selectiva na divisão celular, juntamente com o crescimento desregulado, levou Rosenberg a pensar que os complexos de platina poderiam ser capazes de inibir o crescimento de tumores. Intuitivamente Rosenberg decidiu sintetizar alguns complexos de amino-platina muito simples, como a cisplatina (figura 2) e testou-os em mo-

delos tumorais experimentais, observando uma redução do tamanho do tumor e um prolongamento do tempo de vida do animal doente.

Apesar de algumas reservas iniciais em relação aos metais pesados, os compostos de cisplatina entraram rapidamente em estudos clínicos, mostrando efeitos inibitórios excelentes em tumores em estado avançado. A cisplatina constitui nos dias de hoje, um dos três medicamentos mais usados mundialmente na quimioterapia do cancro, sendo efectiva no tratamento de vários tipos de cancro particularmente os cancros genitais, com taxas de sucesso entre 70 a 90%, e no cancro da bexiga, cabeça e pescoço.¹⁰

Infelizmente, apesar desta excelente actividade anti-tumoral, existem vários as-

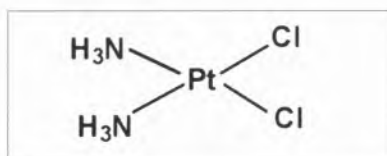


figura 2 CISPLATINA: cis-diamminodichloroplatin(II)

pectos negativos associados ao uso da cisplatina, nomeadamente a existência de efeitos secundários que incluem náuseas, vômitos, neuropatia, supressão mieloide, ototoxicidade e mais significativamente a toxicidade nos rins, que constitui o efeito secundário mais grave e limitativo da dose administrada.¹⁰ Um outro aspecto negativo diz respeito à resistência: ao fim de 4 a 6 ciclos de tratamento, os tumores inicialmente sensíveis ao medicamento, tornam-se resistentes. Nestes casos uma terapia subsequente com outros agentes anti-tumorais revela-se geralmente ineficiente e o doente acaba por morrer.^{9b} Hoje sabe-se que os factores associados à resistência da cisplatina estão relacionados com uma diminuição do transporte celular, um aumento da desintoxicação via elevação dos níveis da glutathione, um aumento da reparação dos aductos platina/DNA e um aumento da tolerância celular aos aductos cisplatina/DNA.¹¹

2.2. Mecanismo de acção da

cisplatina

Os efeitos citostáticos da cisplatina parecem estar relacionados com a formação de aductos estáveis com o DNA que bloqueiam ou inibem a transcrição, afectando o crescimento do tumor,¹² sendo o aducto mais frequente o que estabelece a ligação entre duas deoxiguanosinas vizinhas de uma mesma cadeia. Não é fácil compreender a especificidade da acção da cisplatina para as células tumorais quando, com base no mecanismo sugerido, seria de esperar uma inibição geral dos tecidos em proliferação. A investigação terá ainda que evoluir no sentido de um melhor entendimento das interacções da cisplatina com o DNA e outras biomoléculas, com o objectivo de explicar o seu mecanismo de acção, responsável pela sua especificidade para certos tumores. A descoberta recente da interacção entre a cisplatina e os processos de sinalização celular e da sua capacidade de iniciar a apoptose nalgumas células tumorais, são observações interessantes, cujo significado ainda terá que ser integrado no conhecimento actual. Estes dois fenómenos indicam a possibilidade de existirem novos centros de interacção com a célula tumoral.^{13a}

2.3. Síntese de derivados directos da cisplatina

Apesar do inquestionável sucesso da cisplatina na quimioterapia do cancro, tornava-se urgente melhorar a sua eficiência clínica em termos da resistência e redução da toxicidade. Na etapa seguinte do desenvolvimento dos complexos de platina, pretendia-se a identificação de um derivado que mantivesse a actividade anti-tumoral da cisplatina, mas reduzisse os seus efeitos tóxicos.¹⁰ Foram sintetizados milhares de novos complexos com estrutura semelhante à cisplatina e cerca de mil foram sujeitos a testes pré-clínicos. Destes, apenas um a carboplatina (figura 3) foi aprovada para uso clínico,^{1a} apresentando uma menor toxicidade gastrointestinal e uma ausência de toxicidade nos rins. O efeito secundário limitativo da dose administrada consiste na supressão mieloide.^{13a}

Na etapa seguinte do "design" de novos complexos de platina, evoluiu-se no sentido de se alterar a estrutura base¹⁴ por modificação da natureza ou número dos ligandos fixos, com o objectivo principal de se ultrapassar o problema da resistência. Desta investigação surgiu uma classe principal de complexos, designada por complexos de terceira geração, baseada no ligando 1,2-diaminociclohexano. Por exemplo, a oxaliplatina (figura 4) foi aprovada para uso clínico em França, onde é utilizada em quimioterapia combinada, para tratamento do cancro nos pulmões, ovário e cólon-recto¹⁵ e a loboplatina (figura 4) encontra-se actualmente em testes clínicos de fase II para o tratamento do cancro no ovário, pescoço, cabeça e pulmões.³

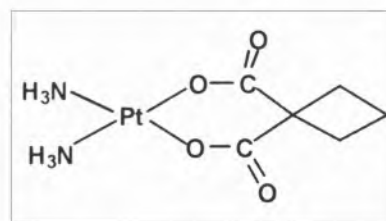


figura 3 carboplatina - cis-diamino(ciclobutano-1,1-dicarboxilato)platina(II).

2.4. Complexos de platina contendo ligandos bioactivos

A introdução de moléculas bioactivas nos ligandos dos complexos de platina constitui uma estratégia que permite o direccionamento da estrutura citotóxica para as células tumorais. Este conceito de "drug targeting" só poderá ser aplicado em tumores contendo receptores bioquímicos diferentes, em estrutura e quantidade, dos presentes nas células normais. Esta estratégia tem sido explorada por vários grupos mas até hoje o sucesso foi apenas moderado.

A utilização de liposomas como biomoléculas transportadoras do agente citostático, constitui a estratégia mais bem sucedida. Os liposomas são vesículas lipídicas biodegradáveis, não tóxicas, que podem alterar a distribuição do medicamento, por facilitarem o seu transporte através da bicamada lipídica das membranas celulares.⁸ O complexo da figura 5 é um análogo da cisplatina com lipo-

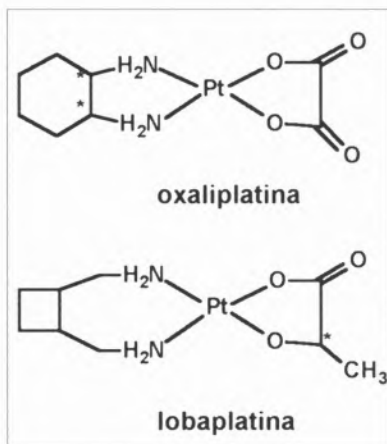


figura 4 Exemplos de complexos de platina de terceira geração

somas incorporados e revelou possuir uma excelente actividade contra metástases no fígado e em modelos tumorais in vivo resistentes à cisplatina, encontrando-se actualmente em avaliação clínica.¹⁶

2.5. Complexos dinucleares e trinucleares de platina

Mais recentemente, têm sido desenvolvidos complexos di e trinucleares de platina. Espera-se que uma estrutura completamente diferente da estrutura clássica da cisplatina, possibilite a formação de diferentes aductos Pt/DNA, resultando num espectro clínico complementar à cisplatina.

No início de 1998, um novo complexo trinuclear de platina (figura 6) entrou

em testes clínicos de fase I.^{13b} A sua estrutura é formada por duas unidades de $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2]$ ligadas por uma tetraamina não-covalente (figura 11).^{13b} A carga global +4 aumenta a afinidade electrostática para o DNA e o complexo liga-se entre duas bases de cadeias diferentes distando em pelo menos 6 bases, com consequências graves a nível da transcrição e replicação. A actividade deste complexo mostrou ser 100 vezes mais potente contra linhas celulares de tumores humanos, resistentes à cisplatina.³

3. Complexos Metálicos não contendo Platina

Apesar de ser possível e evidentemente muito desejável que surjam novos compostos de platina capazes de resolver as limitações da cisplatina, tem-se assistido nas últimas duas décadas, ao desenvolvimento de outros complexos metálicos, que não contêm a platina.

Com a variação do metal e consequente alteração das suas propriedades químicas, será mais provável encontrar complexos metálicos com um espectro de acção terapêutico diferente dos compostos cisplatina. Com efeito tem-se verificado que o espectro de actividade, a toxicidade e o modo de acção dos novos metais testados, não se assemelha ao da platina.

Têm sido sintetizados e testados muitos tipos de complexos metálicos que incluem elementos do grupo principal como o estanho, gálio e germânio e elementos de transição, de localizações variadas, como o titânio, ruténio, vanádio, ferro, rênio, cobre, ouro, entre outros.^{9c} Em seguida apresentam-se alguns exemplos de complexos metálicos que já atingiram algum sucesso na fase dos testes clínicos.

3.1. Complexos metálicos de ciclopentadienilo

3.1.1. Metalocenos com actividade anti-tumoral

Os metalocenos são compostos organometálicos de fórmula geral X_2MCp_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-ciclopentadienilo}$ e $\text{X} = \text{halogéneo}$, carboxilato ou fenolato) apresentando uma geometria tetraédrica distorcida. Os seus ligandos orgânicos ciclopentadienilo são planares e formam entre si um ângulo diedro de cerca de 130° e os dois ligandos X estão dispostos em posições adjacentes cis formando um ângulo de cerca de 80° (figura 7).¹⁷

Em 1979, Köpf-Mayer e Köpf descobriram o primeiro metaloceno com actividade anti-tumoral, o dicloreto de titanoceno(IV).¹⁸ Logo em seguida foram preparados muitos outros metalocenos, com $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ge}, \text{Sn}$ e $\text{X} = \text{halogéneos}, \text{N}_3$ e NCS , para serem submetidos a testes de actividade anti-tumoral.^{1c}

3.1.2. Dicloreto de titanoceno (Cl_2TiCp_2)

De todos os metalocenos sintetizados e testados o Cl_2TiCp_2 revelou ser o mais activo, tendo entrado em testes clínicos em 1991. O Cl_2TiCp_2 é activo contra um variado espectro de carcinomas humanos, incluindo o carcinoma gastrointestinal e da mama.¹⁹ Estes resultados são animadores tendo em vista que os tumores do estômago e do cólon são em geral insensíveis aos agentes citostáticos comuns.²⁰ Os seus efeitos tóxicos são manifestados no fígado e aparelho gastro-intestinal, mas são pouco severos e reversíveis.²¹ O Cl_2TiCp_2 encontra-se actualmente em testes clínicos de fase II com o objectivo de se determinar a tera-

figura 5 Complexo de platina(II) associado a um liposoma

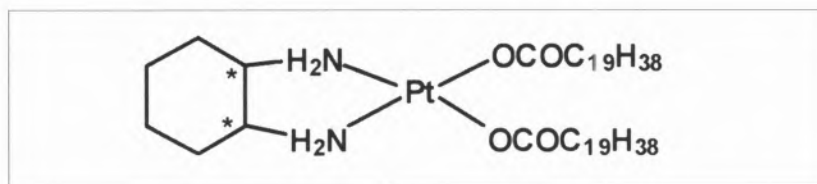
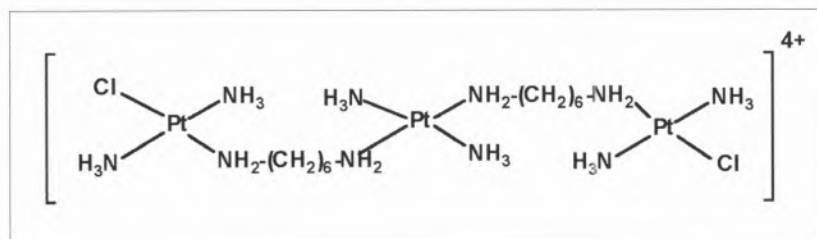


figura 6 Complexo trinuclear de platina



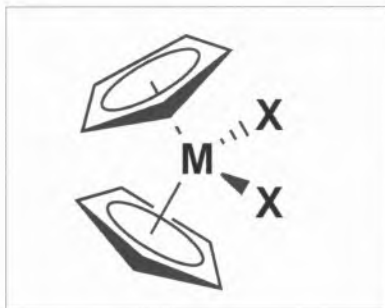


figura 7 Estrutura molecular dos complexos de metalocenos neutros $(C_2H_5)_2MX_2$

pêutica mais adequada no tratamento de carcinomas humanos.^{1b} A eficiência de Cl_2TiCp_2 face às células tumorais resistentes à platina, sugere um mecanismo de acção diferente.²² No entanto, ao contrário dos compostos de platina, conhece-se muito pouco sobre a química biológica dos compostos de titânio.¹⁹ Sadler e colaboradores^{23a} propõem que o $Ti(IV)$ seja transportado via transferrina do plasma sanguíneo para as células, onde, após ser libertado, estabelece a ligação aos fosfatos carregados negativamente ou aos átomos de azoto das bases do DNA. Outra proposta recente para o mecanismo de acção de Cl_2TiCp_2 sugere a inibição da actividade da proteína cinase C (PKC), envolvida na regulação da proliferação celular e da topoisomerase II, responsável pelo bloqueio pré-mitótico.²⁰

3.2. Budotitânio

A actividade anti-tumoral dos complexos metálicos da classe bis(β -dicetonato) foi descrita em 1982 por Keppler e colaboradores.²⁴ O complexo *cis*-dietoxibis(1-fenilbutano-1,3-dionato) de titânio(IV) (budotitânio) (figura 8) foi o escolhido para ser desenvolvido e estudado clinicamente, tendo sido o primeiro complexo metálico com actividade anti-tumoral, não contendo platina, a ter entrado em testes clínicos em 1986.²⁵

A actividade do budotitânio depende do ligando β -dicetonato, contendo um substituinte aromático planar, que se revela indispensável à sua actividade. Os ligandos nas posições *cis* têm pouca influência na reactividade do complexo,

mas determinam as características de hidrólise do complexo e consequentemente a sua estabilidade. Os grupos etoxi foram os escolhidos, por possuírem uma menor velocidade de hidrólise, tornando o complexo suficientemente estável para uso clínico.²⁴

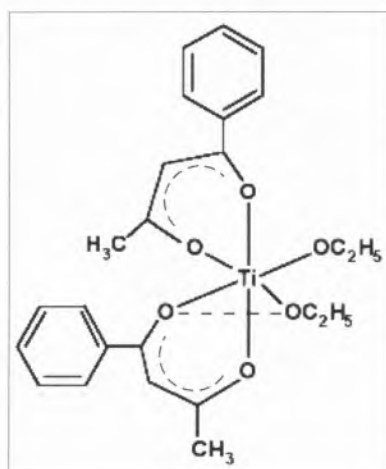
Testes de actividade em modelos tumorais autóctones do cólon-recto, sugerem que o budotitânio possa ter uma aplicação clínica neste tumores. O budotitânio apresenta uma toxicidade reduzida em que os principais sintomas se revelam numa arritmia cardíaca e toxicidade nos rins, se bem que fraca e reversível.^{9d} Conhece-se pouco sobre o mecanismo de acção do budotitânio mas enquanto não surgem novos dados, pensa-se que esteja relacionado com o mecanismo de acção de Cl_2TiCp_2 .

3.3. Ruténio

A reactividade do ruténio e as suas interacções químicas com os tecidos biológicos foram extensivamente estudadas por Clarke.^{23b} Dos numerosos complexos de ruténio sintetizados e estudados,^{26,27} destacam-se os que possuem o ligando dimetilsulfóxido (DMSO) e ligandos heterocíclicos, como o complexo *trans*- $[RuCl_4(DMSO)Im]Im$ (NAMI-A) (figura 9). Este complexo possui uma actividade particular no combate às metástases de tumores, tanto a nível de prevenção como de tratamento.²⁸

Ainda não se conhece o mecanismo de acção anti-metastático mas é de notar,

figura 8 (*cis*-dietoxibis(1-fenilbutano-1,3-dionato) de titânio(IV)) (budotitânio)



que apenas uma pequena fracção de NAMI-A atinge o tecido tumoral e o efeito inibitório na redução da formação de metástases é observado mesmo usando doses muito baixas de ruténio, incapazes de induzir uma acção citostática directa no tumor primário.²⁰ Num futuro próximo, espera-se que o desenvolvimento dos estudos clínicos a decorrer para NAMI-A permita a sua utilização na terapêutica em humanos, onde poderá desempenhar um papel muito importante no tratamento e prevenção de metástases.

3.4. Gálio

A actividade anti-tumoral do gálio foi observada em 1971^{9e} e desde então, dois sais de gálio foram testados em doentes com cancro: o nitrato de gálio e o cloreto de gálio. O nitrato de gálio constitui o sal de gálio mais utilizado para efeitos terapêuticos sendo activo contra linfomas e tumores na bexiga. Em combinação com a vinblastina e ifosfamida, é utilizado no tratamento do carcinoma do uretério e do carcinoma do ovário resistente à cisplatina.²⁹ Os efeitos secundários do nitrato de gálio incluem uma arritmia cardíaca e toxicidade nos rins.²⁰ O interesse recente no cloreto de gálio de administração oral, está relacionado com o seu efeito sinérgico com a cisplatina no tratamento do cancro dos pulmões.³⁰

O Ga^{3+} é capaz de se ligar à transferrina, entrando nas células através dos seus receptores.³ A administração de gálio em doses terapêuticas na corrente sanguínea, resulta numa saturação de pelo menos 90% das transferrinas do soro, que passam a receber quantidades aproximadamente equivalentes de Ga^{3+} e Fe^{3+} . Este excesso de gálio resulta numa redução da dose de ferro fornecida às células com a consequente quebra do nível de hemoglobina e aumento dos receptores de transferrina nos linfócitos sanguíneos e nas células. As células tumorais, caracterizadas por um crescimento descontrolado e acelerado, apresentam um número mais elevado de receptores de transferrina e assim, o fornecimento de gálio é superior nas células tumorais. A actividade citostática do Ga^{3+} é indirecta e relacionada com a

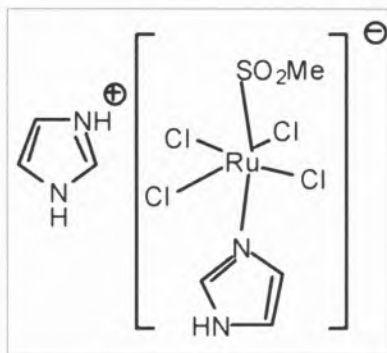


figura 9 *trans*-[RuCl₄(DMSO)Im]Im (NAMI-A)

diminuição do fornecimento de ferro às células tumorais.²⁰ A escassez do ferro e possivelmente a substituição directa do Fe³⁺ por Ga³⁺ no centro dinuclear na subunidade R₂ da reductase ribonucleotídica, diminui a actividade desta enzima essencial, responsável pela conversão dos ribonucleótidos em desoxirribonucleótidos, antes da sua incorporação no DNA. Como resultado, as células são imobilizadas na fase S onde a reductase ribonucleotídica é necessária para a síntese do DNA.²⁰

Dois isótopos de gálio, ⁶⁷Ga e ⁶⁸Ga, possuem propriedades radioactivas e o ⁶⁷Ga tem sido explorado na técnica de diagnóstico da medicina nuclear, uma área terapêutica onde os metais têm desempenhado um papel fundamental e que se referirá brevemente.

4. Medicina Nuclear

A medicina nuclear estuda a utilização de materiais radioactivos para o diagnóstico e tratamento de doenças.⁷ Aproximadamente 2/3 dos elementos da tabela periódica são elementos metálicos e muitos deles possuem radioisótopos que poderão ser úteis em medicina nuclear.^{1c} Alguns destes radioisótopos como o ⁶⁷Ga, ^{99m}Tc, ¹¹¹In, ²⁰¹Tl, ⁵¹Co, e ¹⁶⁹Yb emitem radiações γ de alta intensidade e com elevada penetração nos tecidos, sendo úteis para diagnóstico; outros, como o ¹⁸⁶Re, ⁸⁹Sr e ¹⁵³Sm, emitem radiações β que possuem intervalos de penetração mais curtos, sendo utilizados na terapêutica localizada de tecidos.³ Os radioisótopos podem ser administrados sob a forma de quelatos simples ou bifuncionais.

4.1. Aplicações de quelatos simples no diagnóstico de tumores

O ⁶⁷Ga é provavelmente o radiofármaco mais útil em oncologia, utilizado na detecção de alguns tumores como os linfomas, hepatomas, melanomas, carcinomas broncogénicos e doença de Hodgkins.^{9a} É administrado sob a forma de citrato que estabiliza a preparação, impedindo a sua hidrólise. Após injeção, o gálio é rapidamente transquelatado para a transferrina que se liga aos respectivos receptores, abundantes nas células tumorais. Infelizmente, o gálio também se localiza em tecidos inflamados e em tecidos abdominais normais, o que impede o seu uso mais generalizado. Adicionalmente as propriedades físicas e biológicas do gálio não são as mais desejáveis, apresentando um tempo de vida relativamente longo e energias de fotão que não sintonizam completamente com os sistemas de detecção mais comuns.

O ^{99m}tecnécio é inquestionavelmente o radioisótopo preferido na medicina nuclear devido às suas excelentes propriedades de diagnóstico, associadas à sua disponibilidade e baixo custo. Em associação com polifosfatos, em particular com o metileno difosfonato, forma quelatos estáveis que se localizam exclusivamente nos ossos o que permitiu que esta técnica se tornasse num dos testes diagnósticos mais úteis em medicina nuclear.^{1c}

4.2. Aplicações de quelatos bifuncionais

Mais correntemente os agentes quelantes desempenham a dupla função de estabelecer uma associação estável a um radioisótopo e uma ligação covalente a uma molécula biológica.³¹

Um número considerável de biomoléculas tem sido identificado como possíveis agentes de radiomarcagem. Por exemplo, os análogos da glucose exploram o aumento do metabolismo da glucose que se pensa existir nos tumores; os aminoácidos exploram o aumento da síntese proteica e os análogos da pirimidina interferem com a síntese do DNA. Estas moléculas têm sido habitualmente marcadas com radioisótopos de iodo, de

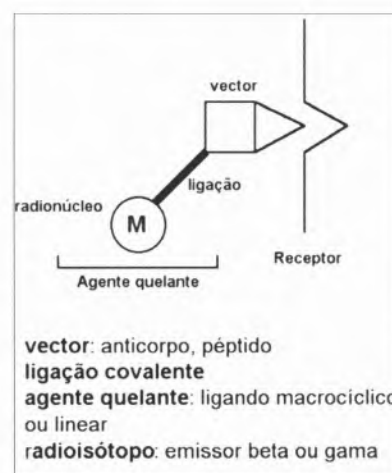
carbono ou de flúor. O insucesso até agora observado na marcação destas pequenas moléculas com alguns radioisótopos metálicos, deve-se à presença do quelato, que sendo volumoso, inativiza a função biológica da molécula.^{1c} No entanto os polipéptidos e proteínas, sendo moléculas relativamente grandes permitem a introdução do quelato, sem alteração da sua função biológica. A sua ligação a numerosos radioisótopos como ^{99m}Tc, ¹¹¹In, ⁹⁰Y, ¹⁸⁸Re e ¹⁸⁶Re tem sido explorada, principalmente no desenvolvimento de anticorpos monoclonais.^{1c}

4.3. Anticorpos monoclonais

A descoberta da existência de antígenos associados às células tumorais levou à preparação de anticorpos associados a espécies citostáticas (p.e. medicamentos, toxinas ou radioisótopos).³³ Os anticorpos monoclonais são específicos para um único antígeno, sendo produzidos em grandes quantidades e com um elevado grau de pureza.

Devido à elevada especificidade dos anticorpos para as células tumorais, esta técnica de diagnóstico poderia ser considerada uma terapêutica ideal. Infelizmente, até agora o seu sucesso foi apenas moderado, devido à presença de uma elevada actividade indesejável nos tecidos normais. Os anticorpos, sendo proteínas volumosas, encontram no organismo barreiras biológicas à sua difusão. Adicionalmente, poderão ser com-

figura 10 Representação de um agente quelante bifuncional.³²



plexados no sangue por antígenos secretados pelo tumor ou por anticorpos produzidos pelo doente, em resposta aos próprios anticorpos marcados. Em ambos os casos estes imunocomplexos serão eliminados pelo aparelho urinário mas o processo é demasiado lento, o que constitui um "ruído de fundo" na detecção da radiação no tumor.³³ Apesar desta dificuldade, o número de anticorpos marcados submetidos a testes clínicos tem aumentado, e existem actualmente anticorpos monoclonais conjugados com radioisótopos de ¹¹¹In, em utilização clínica no diagnóstico do cancro cólon-rectal e do ovário.³

5. Terapia Fotodinâmica

A terapia fotodinâmica envolve o tratamento de células e tecidos doentes com um composto fotossensibilizador e luz visível.³⁴ Esta técnica tem sido extensivamente explorada para o tratamento de tumores sólidos em humanos e já mostrou ser eficiente no tratamento de tumores na pele, pulmões, esófago e bexiga.³⁵ A terapia fotodinâmica utiliza moléculas fotossensibilizadoras que são selectivamente retidas nas células cancerígenas e que após irradiação com luz visível vermelha (> 650 nm), onde a transparência dos tecidos é óptima, são capazes de gerar espécies citostáticas como o oxigénio singuleto, capaz de provocar lesões celulares.^{23c}

Os derivados hematoporfínicos de estanho constituíram os primeiros compostos metálicos a serem utilizados na terapia fotodinâmica. A photofrin[®] foi aprovada para uso clínico em 1993 pelas autoridades canadianas.^{1d} Estes agentes, constituem uma mistura de várias espécies de porfirinas que absorvem fracamente na região vermelha do visível, do que resulta uma eficiência fotodinâmica fraca. Para além desta limitação, outras, como a insolubilidade em água e um tempo de eliminação do organismo muito lento, levaram ao desenvolvimento de compostos alternativos dos quais se destacam as texafirinas,³ ftalocianinas,³⁶ purpurinas,³⁷ entre outros.

A etiltiopurpurina de estanho(IV) (SnET2) (figura 11) constitui um fotossensibilizador muito potente que se encontra actualmente em avaliação clínica. É administrada sob a forma de uma emulsão ou incorporada em liposomas, ligando-se preferencialmente a lipoproteínas de elevada densidade existentes no plasma sanguíneo. A sua administração (1mg/Kg) a ratos com tumores induzidos na bexiga, provocou, após 4 horas de tratamento, hemorragias, edemas e finalmente a necrose das células tumorais.³⁷

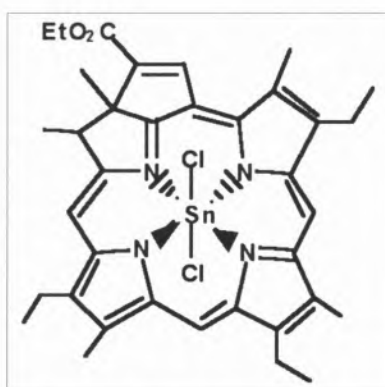


figura 11 etiltiopurpurina de estanho (SnET2)A

6. Conclusão

Nos últimos 25 anos os medicamentos de platina (cisplatina e mais tarde a carboplatina) vieram trazer um desenvolvimento significativo na terapia do cancro, constituindo sem dúvida o maior sucesso da quimioterapia inorgânica. No entanto, devido à sua toxicidade e resistência, o desenvolvimento de novos complexos de platina continua actual e este desenvolvimento deverá ser orientado na síntese de complexos estruturalmente diferentes da cisplatina, incluindo complexos di e trinucleares, que possibilitem novas interações com o DNA, resultando num espectro de acção complementar à cisplatina.

O enorme sucesso da cisplatina originou um grande envolvimento entre a química

inorgânica e organometálica, numa tentativa de descobrir novos compostos com actividade anti-tumoral. Infelizmente nenhum destes novos complexos atingiu o sucesso clínico da cisplatina, apesar de se terem descoberto complexos metálicos com propriedades específicas e importantes que se encontram actualmente em avaliação clínica.

O desenvolvimento nesta área deverá procurar uma interdisciplinaridade entre as áreas da química, biologia e medicina, como orientação no "design" de novos medicamentos. A necessidade desta colaboração foi já reconhecida na área dos compostos de titânio, no desenvolvimento do budotitânio, no reconhecimento de actividade anti-tumoral em compostos de ruténio, gálio, entre outros e na área de "drug targeting", com a preparação de complexos de platina contendo biomoléculas com afinidade para estruturas específicas dos tecidos tumorais.

Outras terapias do cancro, em que os metais têm desempenhado um papel fundamental incluem a terapia fotodinâmica e aplicações em medicina nuclear, que utiliza os radioisótopos de metais in vivo, para a detecção e terapêutica de tumores.

Agradecimentos:

Ao Professor Carlos Romão por todo o apoio prestado na elaboração desta monografia.

7. Bibliografia

- Fricker, S. P. Ed. *Metal Compounds in Cancer Therapy*, Chapman&Hall: London, 1994;
 - Fricker, S. P.: Introduction;
 - Köpf-Maier, P., Köpf, H.: Organometallic titanium, vanadium, niobium, molybdenum and rhenium complexes – early transition metal antitumor drugs;
 - Hnatowich, D. J.: The *in vivo* use of metallic radioisotopes in cancer detection and imaging;

- d) Crowe, A. J.: Antitumor activity of tin compounds;
2. Gielen, M. Ed. *Tin-Based Antitumor drugs*, Nato ASI Series: Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg 1990;
3. Guo, Z., Sadler, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1512-1531;
4. Geoffrey, M. Beatty, W. K. *The precious metals of medicine*, Charles Scribner's Sons: New York, 1975;
5. Rosenberg, B. Van Camp, L., Trosko, J. E., Mansour, V. H. *Nature* **1969**, 222, 385-386;
6. Köpf-Maier, P., Köpf, H. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1137-1152;
7. Sadler, P. J., Clarke, M. J. Eds. *Topics in Biological Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1999;
8. Hambley, T. W. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 181-223;
9. Keppler, B. Ed. *Metal complexes in cancer chemotherapy*, VCH: Basel, 1993
- a) Eggehard Holler: Mechanism of Action of tumor-inhibiting metal complexes;
- b) Keppler, B. K.: Metal complexes in cancer chemotherapy;
- c) Köpf-Maier, P.: Antitumor bis(cyclopentadienyl)metal complexes;
- d) Keppler, B. K., Friesen, C., Vongerichten, H., Vogel, E.: Budotitane, a new tumor inhibiting titanium compound: Preclinical and clinical development;
- e) Coltery, P., Pechery, C.: Clinical experience with tumor-inhibiting gallium complexes;
10. Harrap, K. R., *Cancer Treat. Rev.* **1985**, suppl. A, 21-33;
11. Raynaud, F.I., Boxall, F. E., Goddard, P. M., Valenti, M., Jones, M., Murrer, B. A., Abrams, M., Kelland, L. R., *Clinic. Cancer Res.* **1997**, 3, 2063-2074;
12. Lippard, S. J., Sherman, S. E., *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1153-1181;
13. Nicholas P. Farrell, Ed. *Uses of Inorganic Chemistry in Medicine*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1999.
- a) Petering, D. H., Xiao, J., Nyayapati, S., Fulmer, P., Antholine, W. E.: Oxidation damage by bleomycin, adriamycin and other cytotoxic agents that require iron or copper;
- b) Farrell, N., Spinelli, S.: Dinuclear and trinuclear platinum anticancer agents;
14. Hollis, L. S., Amurdsen, A. R., Stern, E. W. *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 128-136;
15. Uchida, N., Kasay, H., Takeda, Y., Maekawa, R., Sugita, K., Yoshioka, T. *Anti-Cancer Res.* **1998**, 18, 247-252;
16. Brown, T., Al-Baker, S., Khokhar, A. R., Perez-Solder, R., *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 325-329;
- Köpf-Maier, P., Köpf, H. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1137-1152;
18. Köpf, H., Köpf-Mayer, *Angew. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 477-478;
19. Yang, P., Guo, M., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 189-211;
20. Clarke, J. M., Zhu, F., Frasca, D. R. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2511-2533;
21. Köpf-Mayer, P., Köpf, H., *Struct. Bonding* **1988**, 70, 103-181;
22. Moebus, V. J., Stein, R., Kieback, D. G., Runnebaum, I. B., *Anticancer Res.* **1997**, 17, 815-821;
23. Clarke, M. J., *Progress in Clinical Biochemistry and Medicine*, Vol. 10, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1989
- a) Petra Köpf-Mayer: The Antitumor activity of transition and main-group metal cyclopentadienyl complexes;
- b) Clarke, M. J.: Ruthenium chemistry pertaining to the design of anticancer agents;
- c) Farrell, N.: Metal complexes as radiosensitizers;
24. Keppler, B. K., Heim, M. E. *Drugs of the future* **1988**, 13, 637-652;
25. Keppler, B. K., Friesen, C., Moritz, H. G., Vongerichten, H., Vogel, E. *Structure and Bonding* **1991**, 78, 97-127;
26. Clarke, M. J., Bitler, S., Rennert, D., Buchbinder, M., Kelman, A. D., *J. Inorg. Biochem.* **1980**, 12, 79-87;
27. Keppler, B. K., Schmähl, D., Berger, M. R., Garzon, F. T. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **1987**, 19, 347-349;
28. Zorzet, S., Iengo, E., Alessio, E., Bergamo, A., Coluccia, M., Boccarelli, A., Sava, G., *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 79, 173-177;
29. Dreicer, R., Propert, K. J., Roth, B. J., Einhorn, L. H., Loehrer, P. J. *Cancer* **1997**, 79, 110-114;
30. Montreynaud, J. M. D., Etienne, J. C., Choisy, H., Pechery, C., Vallerand, H., Prevost, A., Perdu, D., Millart, H., Desoize, B., Morel, M., Coltery, P. H. *Anticancer Res.* **1991**, 11, 1529-1532;
31. Kaden, T. A. *Chimia* **2000**, 45, 46-47;
32. Maumela, H., Hancock, R. D., Carlton, L., Reibenspies, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6698-6699;
33. Kenneth, A. F., Morgan, A. C., *Monoclonal Antibody Therapy of Human Cancer*, Martinus Nijhoff Publishing: Boston, 1985;
34. Dolphin, D., *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1005-1013;
35. Young, S. W., Woodburn, K. W., Wright, M., Mody, T. D., Fan, Q., Sessler, J. L., Dow, W. C., Miller, R. A. *Photochem. and Photobiol.* **1996**, 63, 892-897;
36. Rosenthal, I., Ben-Hur, E. *Int. J. Radiat. Biol.* **1985**, 47, 145-147;
37. Jori, G., Morgan, A. R., Garbo, G. M., Reddi, E., Polo, L., *Cancer Lett.* **1992**, 217-223;

"A molecule swims, dispersing its functionality, scattering its reactive centers. Not every collision, not every punctious trajectory by which billiard-ball complexes arrive at their calculable meeting places leads to reaction. Most en-

counters end in an harmless sideways swipe. An exchange of momentum, a mere deflection. And so it is for us."

Roald Hoffmann, "The Metamict state" (1987)

Isolamento de ADN de frutos (receita caseira)

Ácidos nucleicos são polímeros constituídos por bases azotadas ligadas a cadeias de açúcares fosfatados. As bases azotadas são as purinas bicíclicas, adenina e guanina, e as pirimidinas monocíclicas, citosina, uracilo e timina. Estas bases estão ligadas às cadeias de açúcar-fosfato através de ligações β -N-glicosídicas, envolvendo as posições N^9 das purinas e N^1 das pirimidinas. Existem dois tipos de ácidos nucleicos: o ácido ribonucleico (ARN) e o ácido desoxirribonucleico (ADN). Enquanto que o ARN possui uma ribose, o ADN é constituído por uma desoxirribose. A base timina no ADN é substituída por um uracilo no ARN.

O ADN contém a informação genética básica de todas as células. Nos procariontes, a actividade genética ocorre no citoplasma, enquanto que nos eucariontes a maioria do ADN encontra-se condensado num compartimento individualizado (com

membrana), o núcleo, associado a proteínas (histonas). A forma compacta de ADN do núcleo é denominada cromatina.

O isolamento de ADN de um organismo, neste caso frutos, envolve essencialmente 3 etapas (ou conceitos). A primeira consiste na ruptura das membranas celulares para facilitar a extracção do ADN. Para tal usam-se detergentes que irão solubilizar os lípidos das membranas. A segunda etapa está relacionada com o facto do ADN se encontrar complexado a proteínas e com a presença de enzimas em solução. É assim necessário adicionar uma fonte de enzimas que irão digerir ou inibir (proteases, nucleases) as proteínas libertando o ADN. Finalmente, é necessário recorrer a um método de extracção que permita separar o ADN dos outros componentes celulares. Neste caso usa-se o etanol como agente precipitante.

Interesse da actividade

Esta actividade destina-se a alunos do ensino secundário, podendo no entanto ser adaptada para alunos do ensino básico usando uma linguagem mais simples.

Tendo em conta que todas as actividades relacionadas com genética são extremamente actuais, nomeadamente a sequenciação do genoma Humano e a produção de clones,

isolar e visualizar o ADN, a molécula em questão, despertará o interesse dos alunos. Tem a vantagem de poder ser realizada num ambiente familiar, pelo facto de todos os "reagentes" e "equipamentos" fazerem parte do nosso quotidiano. No laboratório a experiência poderá ser complementada com a quantificação do ADN, por electroforese em gel de agarose.

Acerca da actividade

Para realizar esta actividade com sucesso terá que ter em conta alguns cuidados: 1) A liquefacção da matéria prima (neste caso os frutos) terá que ser suave e breve (máximo 15 segundos), para que o ADN não seja partido pela força mecânica; 2) Depois da adição de detergente deve-se esperar pelo menos 5 minutos, para garantir a solubilização dos lípidos das

membranas e conseqüentemente a libertação do conteúdo celular. Se mesmo assim não conseguir ver ADN: 1) Verifique se a "sopa" inicial, depois da liquefacção, não está muito diluída. O problema poderá ser uma questão de quantidade! 2) Use outro detergente; a composição dos detergentes varia de marca para marca e sabe-se que alguns não funcionam.

Resposta às perguntas

- 1) As membranas celulares são constituídas por uma bicamada lipídica à qual estão associadas proteínas. Os lípidos, e também o detergente, são moléculas com uma parte polar (a cabeça) e uma parte apolar (as caudas). Devido ao carácter apolar destas duas substâncias, elas associam-se numa estrutura micelar para que as caudas apolares fiquem protegidas da água.
- 2) O ananás contém um elevado teor de enzimas proteolíticas (enzimas que degradam proteínas, podem ser consi-

deradas as tesouras biológicas) que irão cortar as proteínas (histonas) associadas ao ADN.

- 3) De facto, este procedimento experimental é na realidade um protocolo de extracção de ácidos nucleicos, ADN e ARN. No entanto, a maioria do ARN presente é digerido pelas ribonucleases (enzimas que cortam o ARN) libertadas no passo de degradação das membranas celulares.

Outras experiências e referências

Isolamento de ADN de outras matérias orgânicas. Experimente usar cebolas, batatas. Compare a quantidade de ADN isolada.

- <http://gslc.genetics.utah.edu/>
- <http://biotech.biology.arizona.edu/>
- Nordell (1999). *J. Chem. Ed.* **76** (1999), 400B

O que é o ADN?

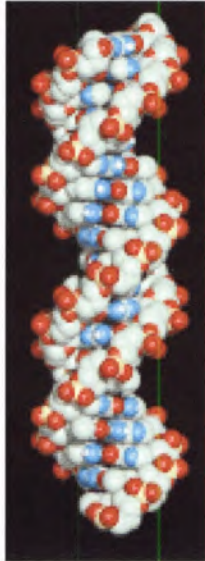
ADN é a abreviatura de ácido desoxirribonucleico, uma molécula complexa que contém toda a informação genética para a hereditariedade. Determina a estrutura e a função de todos os constituintes de um organismo vivo, tornando-o assim único.

No ser humano, o ADN encontra-se concentrado no núcleo das células. É um polímero de quatro nucleótidos diferentes, com uma estrutura tridimensional em dupla hélice. Sequências específicas de nucleótidos (genes) codificam para milhares de proteínas que, por sua vez regulam todas as funções vitais. Os genes são, na realidade, as unidades básicas da hereditariedade. Cada indivíduo recebe metade dos genes da mãe e metade do pai. A combinação única destes genes influencia uma infinidade de aspectos da vida de cada um: o aspecto físico, a saúde e muito provavelmente o tipo de amigos e interesses.

O ADN de um organismo pode conter dezenas, como no caso de um vírus, a dezenas de milhares de genes nos organismos superiores. Por exemplo, os seres humanos

contêm cerca de 80,000 genes.

A estrutura de uma proteína estabelece a sua função, que por sua vez é determinada pela sequência de nucleótidos no gene. Deste modo, o código genético determina as proteínas produzidas por um organismo e que funções irão desempenhar na célula. O código genético é a linguagem usada pelas células na tradução da informação contida no DNA em aminoácidos, as unidades constituintes das proteínas. As “palavras” do código genético são denominadas codões. Cada codão consiste num tripleto de nucleótidos consecutivos no ARN (ácido ribonucleico) mensageiro, a molécula que medeia a conversão de ADN em proteínas. As diferentes combinações dos quatro nucleótidos produzem 64 codões que codificam para apenas 20 aminoácidos. Este excesso de codões (sinónimos), isto é, o facto um aminoácido ser codificado por mais do que um codão, representa a redundância do código



genético e permite a ocorrência de mutações num gene sem que afectem a proteína resultante.

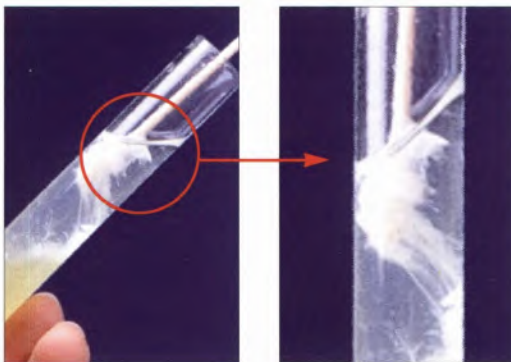
Experimente

Para a realização desta experiência necessita dos seguintes produtos: morangos (ou outro fruto), água fria, sal de cozinha, sumo de ananás fresco (ou solução de limpeza de lentes de contacto), detergente líquido da loiça (nem todas as marcas poderão funcionar, “Fairy” e “Sonasol” são bons), álcool etílico a 96% vol. mantido no congelador.

Os materiais necessários são: copo graduado, varinha mágica ou misturadora, coador, tubos de ensaio (ou recipiente estreito). Tempo necessário para a execução da experiência: 15 a 30 minutos.

Realização da experiência

Liquefazer os morangos (50 ml) durante 15 segundos. Adicionar 100 ml de água fria. Adicionar uma pitada de sal de cozinha e coar cuidadosamente a mistura. Adicionar uma colher de sopa de detergente da loiça e esperar 5 a 10 minutos. Transferir cuidadosamente a mistura para os tubos de ensaio, até cerca de 1/3 do volume do tubo. Adicionar umas gotas de sumo de ananás. Deixar escorrer pelas paredes do tubo de ensaio um volume igual de álcool frio. Veja a “subida” do ADN (de cor branca) para a fase superior. Poderá “pescar” o ADN com um pauzinho para espetadas ou com uma pipeta de Pasteur.



Para responder

- 1) Porque é que para a extracção de ADN usou detergente da loiça? Explique o modo de acção do detergente.
- 2) Explique porque razão adicionou o sumo de ananás?
- 3) Será que o que acabou de isolar não é, na realidade, uma mistura de ADN e ARN?

Síntese e análise estrutural de um suporte mesoporoso: MCM-41

CARLA D. NUNES, ANABELA A. VALENTE, MARTYN PILLINGER, ISABEL S. GONÇALVES*

O presente trabalho laboratorial tem sido realizado, com algum entusiasmo, na disciplina de Catálise, do Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Esta actividade laboratorial foi articulada de forma a funcionar como aperitivo para os estudantes interessados em novos materiais e suas possíveis aplicações. O trabalho envolve a síntese e a caracterização de um suporte com estrutura mesoporosa ordenada (MCM-41). A textura e a natureza do material sintetizado foram estudadas por técnicas de adsorção de azoto, difracção de raios-X de pó e espectroscopia de infravermelho.

Introdução

O confinamento de complexos metálicos em zeólitos é um conceito conhecido e utilizado no *design* de novos catalisadores heterogéneos. Como os zeólitos apresentam algumas limitações devido ao reduzido tamanho dos poros (<12 Å) houve um incremento na investigação de forma a emergirem estruturas com poros extra largos [1]. Em 1992, investigadores da Mobil Corporation descobriram uma nova geração de materiais mesoporosos com estrutura ordenada, que são alumino-silicatos sintetizados por arranjos micelares de surfactante originando poros com 30 - 100 Å de diâmetro [2]. Dentro desta família o MCM-41 (Mobil Crystalline Materials) é um dos materiais mais utilizado como suporte [3]. A sua estrutura baseia-se, essencialmente, num agregado de tubos cilíndricos

de sílica amorfa em arranjo hexagonal, possuindo uma área específica elevada ($\approx 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e um volume poroso significativo ($\approx 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), figura 1. Este material é termicamente estável até 650.° C. A superfície interna do MCM-41 contém grupos Si-OH nucleófilos que permitem imobilizar compostos inorgânicos ou organometálicos por diversos métodos [3]. Através da heterogeneização dos catalisadores homogéneos é possível aumentar a estabilidade e a actividade dos mesmos. Por outro lado, a separação do catalisador dos produtos reaccionais torna-se mais fácil, assim como a sua reutilização em sucessivos ciclos reaccionais. A estrutura porosa do suporte pode impor restrições estereoquímicas aos reagentes/ produtos/estados de transição, tornando a reacção catalítica mais selectiva.

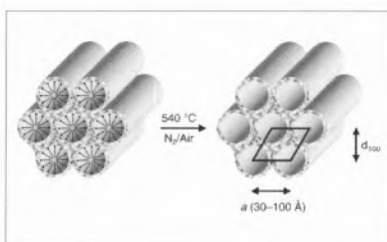


figura 1 MCM-41 antes e depois de calcinado.

Preparação do MCM-41

1 - (a) Pesar 10.0 g de uma solução de silicato de sódio (8% Na_2O ; 27% SiO_2 ; 44.5 mmol SiO_2 ; 12.8 mmol

Na_2O) [4] e diluir com 30 mL de água destilada.

(b) Pesar 7.5 g de agente estruturante [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$: *myristyltrimethylammonium bromide*, 99% - Aldrich] e dissolver em 80 mL de água destilada.

2 - Misturar as duas soluções (a) e (b), que originam um precipitado gelatinoso, e agitar ($\approx 5000 \text{ rpm}$) durante 30 minutos.

3 - Ajustar o valor do pH a 10 utilizando uma solução de ácido sulfúrico 2 M. Prolongar a agitação do gel por 30 minutos. A seguir, ajustar novamente o pH a 10.

4 - O gel, com a composição $\text{SiO}_2:0.29\text{Na}_2\text{O}:0.50\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{TMABr}:150\text{H}_2\text{O}$, é transferido para um autoclave revestido a teflon, o qual é cuidadosamente fechado e levado à estufa a 100° C durante 48 horas.

5 - Arrefecer o autoclave até à temperatura ambiente. Filtrar o sólido formado e lavar abundantemente com água destilada quente para remover o surfactante. Colocar o sólido obtido numa estufa a 60° C durante 24 horas.

6 - Moer o sólido num almofariz. Para calcinar o material, este é colocado num cadinho de porcelana, introduzido numa mufla onde é aquecido até 540° C ($1^\circ \text{ C min}^{-1}$) durante 6 horas e, finalmente, arrefecido até à temperatura ambiente ($1^\circ \text{ C min}^{-1}$).

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
Email: igoncalves@dq.ua.pt

Nota: Os reagentes indicados neste protocolo experimental estão disponíveis no mercado a um preço muito acessível.

Caracterização do MCM-41

Difração de raios-X de pós (DRX) [5]

Adquirir o DRX do material calcinado: estes resultados estão apresentados na figura 2. Confirma-se a integridade da estrutura através dos cinco picos no intervalo de valores de ângulo 2θ , $2-8^\circ$, sendo um forte indicador o pico a 2θ inferior ($d = 35.3 \text{ \AA}$) que pode ser indexado à reflexão 100 da célula unitária de simetria hexagonal ($a = 40.8 \text{ \AA}$). Complementarmente, é possível fazer um estudo comparativo dos DRX do MCM-41 antes e depois da calcinação. Após calcinação observam-se desvios dos picos para ângulos 2θ superiores que podem ser atribuídos a uma ligeira contracção da estrutura porosa.

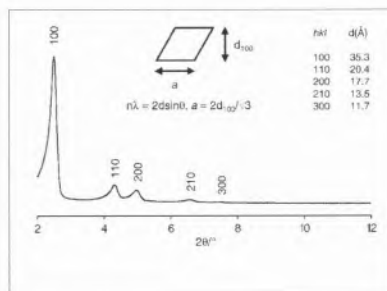


figura 2 Diffractograma de raios-X de pós da amostra de MCM-41, obtido num difractómetro Philips X'Pert utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) e filtro de níquel.

Spectroscopia de FTIR

Esta técnica de caracterização permite estudar as propriedades ácidas dos catalisadores. O espectro de IV do MCM-41 apresenta uma banda pouco intensa a 3742 cm^{-1} correspondente à ν O-H dos grupos superficiais Si-OH isolados. Observa-se, também, uma banda larga a cerca de 3400 cm^{-1} correspondente a ν O-H dos silanos ligados por pontes de hidrogénio e que são menos reactivos (figura 3). As bandas a $1230, 1080, 954, 807$ e 570 cm^{-1} são atribuídas a vibrações Si-O-Si da rede do material. Os alunos podem fazer uma interpretação mais detalhada do espectro obtido recorrendo à literatura [6].

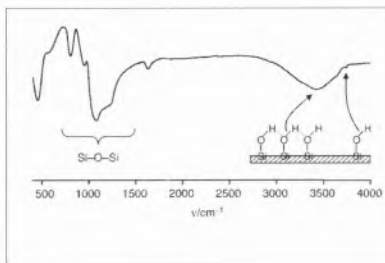


figura 3 Espectro de IV da amostra de MCM-41 traçado em pastilha de KBr, num espectrómetro com transformada de Fourier (FTIR).

Estudos de Adsorção [7,8]

A grande maioria dos suportes que são importantes do ponto de vista industrial são porosos e possuem elevada área superficial por unidade de massa de sólido, *i.e.*, área específica (S). Geralmente, quanto maior o valor de S, maior é a capacidade de adsorção do material. O tamanho e a forma dos poros podem controlar o transporte dos reagentes e produtos da reacção química e influenciar o mecanismo reaccional. Logo, é importante conhecer a natureza da estrutura porosa dos materiais. Um dos métodos mais utilizados para determinar a área superficial e a porosidade consiste na adsorção física (envolve forças de dispersão de London) de gases no sólido (adsorvente), a uma temperatura constante (T). Desta forma, obtém-se uma isotérmica de equilíbrio de adsorção (IEA), que é geralmente uma função do tipo:

$$n = f(p/p_0)^T \quad (\text{mol/g})$$

em que n é o número de moles de adsorvido por grama de sólido, p é a pressão de equilíbrio e p_0 é a pressão de saturação do adsorvido à temperatura T. É possível classificar as IEA em cinco tipos de acordo com Brunauer, Deming e Teller (B.E.T.) e tirar conclusões sobre a textura porosa do sólido [7a].

As IEA podem ser determinadas experimentalmente por dois métodos estáticos: o volumétrico que depende da medição da quantidade de vapor removido da fase gasosa, ou o gravimétrico que envolve a medição directa da quantidade de vapor adsorvido no sólido. Actualmente, existem equipamentos automáti-

cos com software específico que determinam as IEA pelo método volumétrico. Através de uma montagem experimental idêntica àquela apresentada na figura 4 é possível medir as IEA pelo método gravimétrico, permitindo visualizar e compreender melhor os princípios desta técnica.

Procedimento experimental [9]. A amostra de MCM-41 é desgasificada previamente por aquecimento até 573 K com evacuação, após o que deve ser registado o valor da massa da amostra. A zona

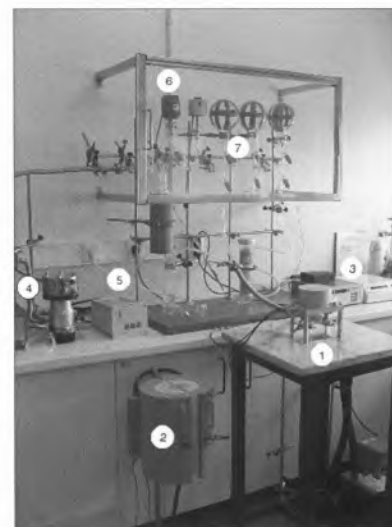


figura 4 Montagem experimental para a medição das isotérmicas de adsorção: 1 - Microbalança; 2 - Forno; 3 - Controladores de pressão e massa; 4 - Bombas rotativa e turbomolecular; 5 - Controlador da bomba turbomolecular; 6 - Sensores de pressão; 7 - Linha de vácuo.

onde é colocada a amostra é arrefecida até 77 K . Admitem-se quantidades sucessivas de azoto sobre a amostra e determina-se gravimetricamente a quantidade de N_2 adsorvido no sólido. Em cada etapa é adsorvida uma fracção do N_2 adicionado, provocando um aumento da massa da amostra e uma diminuição da pressão. Após algum tempo é atingido o equilíbrio em que a pressão (p) e a massa não variam significativamente. Obtém-se, assim, vários pontos ($n;p$), com $p \in [0;p_0]$.

Algumas questões: Representar graficamente a IEA e classificá-la de acordo com B.E.T.; Calcular a área específica

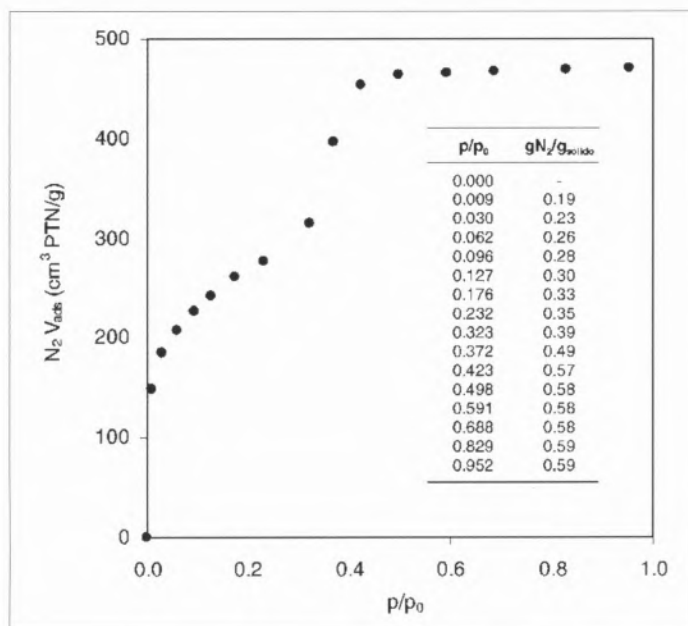


figura 5 Isotérmica de adsorção de azoto no MCM-41 a 77 K.

total do sólido utilizando a equação de B.E.T.; Calcular o volume total de poros por grama de sólido. (vide ref. [7a, 10] para alguns dados adicionais)

Resultados encontrados para o MCM-41 preparado. Obtém-se, para o MCM-41, uma IEA do tipo IV, em que o patamar a pressões relativas altas resulta da condensação capilar nos mesoporos. A área específica pode ser determinada a partir da IEA do azoto a 77 K, utilizando a equação de B.E.T. na forma linearizada:

$$\frac{p}{n \times (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \times c} + \frac{c-1}{n_m \times c} \times \frac{p}{p_0}$$

($p/p_0 \in [0.05; 0.30]$)

em que os parâmetros da equação são a capacidade da monocamada por grama de sólido, n_m (mol g^{-1}), e c uma constante que está relacionada com a forma da isotérmica na região de validade.

A regressão linear conduz a: (a) Coeficiente de correlação = 0.9993; (b) Declive = 101.6 mol g^{-1} ; (c) Ordenada na origem = 0.7 g mol $^{-1}$; (d) $n_m = 9.8 \times 10^{-3}$ mol g^{-1} .

Conhecendo n_m , a área específica é calculada utilizando a equação:

$$S = n_m \times N_0 \times a_m \quad (m^2 g^{-1})$$

em que a_m é a área média ocupada por uma molécula de adsorvido (m^2). Obtém-se para esta amostra de MCM-

41, $S = 954 m^2 g^{-1}$. O volume total de poros (VTP) pode ser estimado pela regra de Gurvitsch:

$$VTP = n_{sat} \times V_M^L \quad (cm^3 g^{-1})$$

em que n_{sat} é a quantidade máxima adsorvida, lida no patamar da IEA, e V_M^L é o volume molar do adsorvido na fase líquida ($V_M^L = M/p^L$, em que M é a massa molecular relativa do adsorvido e p^L é a massa volúmica do adsorvido no estado líquido). Obtém-se, para esta amostra de MCM-41, $VTP = 0.73 cm^3 g^{-1}$.

Sugestão

A preparação do MCM-41 pode realizar-se seguindo o protocolo apresentado ou variando o surfactante [$CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3Br$, $n = 9, 11, 13, 15, 17$]]. Esta simples alteração introduz alguma novidade na experiência, dado que, utilizando agentes estruturais com diferentes comprimentos de cadeia, permite-nos isolar estruturas mesoporosas ou até microporosas, *i.e.*, podemos variar o diâmetro dos poros dependendo das condições de síntese. Todas estas características tornam este tipo de suportes extremamente atractivos e impares no contexto dos materiais com potencialidades industriais.

Bibliografia

[1] T. Maschmeyer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **3** (1998) 71.

[2] (a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710. (b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.

[3] (a) U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **27** (1999) 131. (b) C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, P. Ferreira, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1100.

[4] Solução de silicato de sódio (Merck, extra puro).

[5] R. Jeukens, R. L. Snyder, in *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*, Vol. 138, Wiley-Interscience, 1996.

[6] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Miller, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6525.

[7] (a) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982. (b) J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Publishers Inc., New York, 1997.

[8] J. L. Figueiredo, F. Ramoa Ribeiro, *Catalise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

[9] O docente poderá, eventualmente, fazer uma breve introdução sobre a técnica, explicar o funcionamento do equipamento e alertar para cuidados de segurança.

[10] $V_M^G = 22.4 PTN mol^{-1}$; $a_m(N_2) = 16.2 \text{ \AA}^2$. Dados para N_2 a 77 K: $p_0 = 1050 \text{ mbar}$; $V_M^L = 34.6 cm^3 mol^{-1}$; $p^L = 0.8081 g cm^{-3}$.

HO⁻ ou OH⁻?

CARLOS CORRÊA*

DESDE HÁ ALGUNS ANOS QUE VIMOS ESCRIVENDO HO⁻ em vez de OH⁻, em oposição a alguns livros de texto. Entendemos, então, que não havia qualquer razão para desprezar as Regras de Nomenclatura da IUPAC, que fixaram inequivocamente a ordem de colocação dos símbolos nas fórmulas de compostos binários não-metálicos (Regra inicial 2.161), nomeadamente N < H, P < H, H < S e H < O.

De acordo com esta ordem oficial todos escrevem NH₃, PH₃, H₂S, H₂O, NH₂⁻, NH₄⁺, HS⁻ e HO₂⁻; no entanto, no caso de HO⁻, muitos parecem esquecer a regra e continuam a escrever OH⁻! A própria Comissão de Nomenclatura da IUPAC é a primeira a fugir à regra, o que é curiosíssimo e merece alguns comentários.

Os mais velhos lembram-se certamente que nos países latinos se escrevia OH₂ (e consequentemente OH), SO₂H₂ e ClNa até que internacionalmente se estabeleceu que o H precedia o O, o catião precedia o anião, como era hábito nos países anglo-saxónicos (cujos membros dominavam as comissões da IUPAC). Disciplinadamente passamos a escrever H₂O e NaCl, cumprindo as regras.

No entanto, parece que os anglo-saxónicos, muito mais conservadores, nunca se habituaram a escrever HO⁻ em vez de OH⁻! No entanto, as regras eram claríssimas a este respeito e há várias citações nas Regras de Nomenclatura da IUPAC, tanto de Química Inorgânica como de Química Orgânica, em que se escreve de acordo com as regras. Passamos a citar somente as de Química Inorgânica:

a) IUPAC, "Nomenclature of Inorganic Chemistry", *Pure and Applied Chemistry*, **28**, 000 (1971):

Na página 22 (regra 3.221) citam-se vários aniões e escreve-se

"HO⁻ hydroxide"

e diz-se que o nome "hydroxyl is reserved for the OH group...". No entanto, logo em seguida (regra 3.223) dá-se o exemplo do complexo [Sb(OH)₆]⁻! É caso para dizer que se dá uma no cravo e outra na ferradura.

Na página 23 (regra 3.32) citam-se alguns radicais e escreve-se

"HO hydroxyl"

e na página 21 (regra 3.152) apresenta-se o ião hidroxilamónio e escreve-se HONH₃⁺.

Na página 37, na regra 6.41, aparecem os aniões óxido e hidróxido correctamente escritos: O²⁻ e HO⁻, mas logo a seguir dão-se exemplos com a ordem trocada: MgCl(OH), CuCl₂·3Cu(OH)₂ e CuCl(OH)₃ ...

Na página 41, na regra 7.312, foge-se novamente à regra e escreve-se OH⁻ (hydroxide), mas acaba-se em beleza na Tabela II da página 99 em que se volta novamente à regra: "HO⁻ as radical: hydroxyl; as anion: hydroxide".

Parece, assim, que os membros da Comissão de Nomenclatura da IUPAC, variados no decorrer dos anos, fizeram a regra ... mas esqueciam-se, por vezes, de a cumprir em virtude da habituação à contra-regra!

b) IUPAC, "Nomenclature of Inorganic Chemistry. Recommendations 1990", Blackwell Scientific Publications, 199....

Na página 52 (regra I-4.6.2) aparece a referência à ordem de escrita dos símbolos dos elementos, mantendo-se a ordem H < O, com as excepções já estabelecidas anteriormente, nomeadamente para os compostos em cadeia com três ou mais átomos (I-4.6.3), em que a ordem deve respeitar a sequência pela qual os átomos aparecem na molécula ou no ião (SCN⁻ e

não CNS⁻, para o anião tiocianato; HOCN para o ácido ciânico e HONC para o ácido fulmínico). Incluir nesta excepção o hidróxido de sódio como argumento para se escrever NaOH e não NaHO não tem qualquer sentido (neste composto não existem moléculas...).

A referência mais notável ao anião hidróxido aparece na página 53 (I-4.6.4), em que se chama "símbolo" à fórmula, e constitui a *única justificação que se pode encontrar nas regras da IUPAC sobre o modo incorrecto de escrever este anião*. Vale a pena transcrevê-la:

"Examples

5 - OH⁻ (Note 4h)

Note 4h: The hydroxide ion is represented by the symbol OH⁻, although the recommendations for the formulae of acids (see Section I-4.6.1.2 and Chapter I-9) should suggest HO⁻. Exemple 5 accords with the majority practice."

É curioso reparar que nem referem a regra fundamental (I-4.6.2) que manda escrever HO e que se situa na página anterior (pag. 52).

Repare-se no contraste:

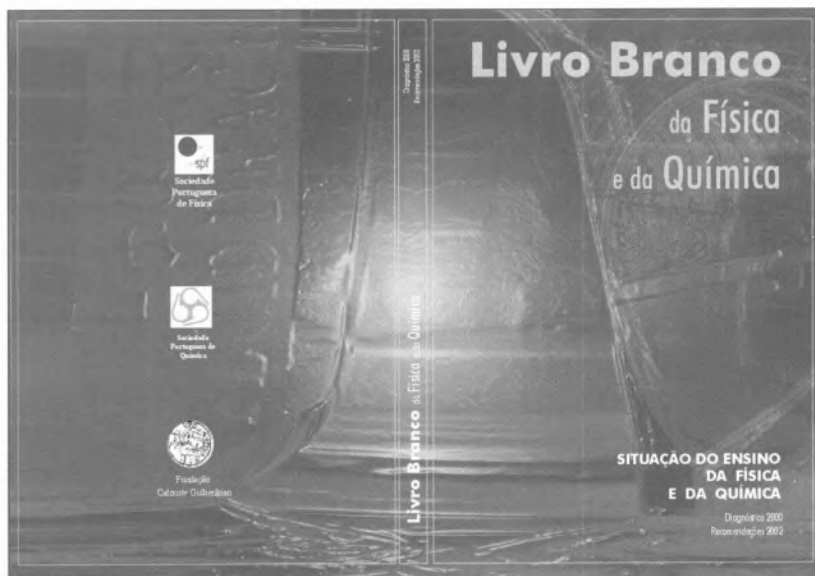
- Nos países latinos a tradição de escrever OH₂ de nada valeu. Passou-se a escrever H₂O.
- Nos países anglo-saxónicos, os químicos estão tão habituados a escrever OH⁻ que até procuram justificar o não cumprimento da regra I-4.6.2 com uma simples nota justificativa acerca de um exemplo, apresentado com outro propósito.

Que tenham, pelo menos, a coragem de estabelecer que o anião hidróxido tem uma fórmula trivial: OH⁻. De outro modo, continuaremos a escrever HO⁻ respeitando as regras de nomenclatura porque não nos consideramos suficientemente notáveis para as desprezar ou inventar regras próprias ...

* Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

O Livro branco da Física e da Química

ANABELA MARTINS



Intenção que presidiu à elaboração do estudo

Este projecto surgiu na altura do debate sobre a Revisão Curricular em curso, com a preocupação de contribuir para a identificação dos problemas que os professores de Física e Química enfrentam no ensino destas duas disciplinas e em que o insucesso dos alunos em ciências estava a ser discutido a nível mundial e no nosso país em particular.

Neste contexto, constituiu-se, na Sociedade Portuguesa de Física (SPF) e na Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), um grupo de professores dos Ensinos Básico, Secundário e Superior, tendo em vista a finalidade de elaborar uma base de dados sobre a situação do ensino da Física e da Química e a elaboração de um diagnóstico e de um conjunto de recomendações para a melhoria do ensino daquelas duas ciências

escolares. No *Livro Branco da Física e da Química* descrevem-se os resultados obtidos com a aplicação de questionários e algumas recomendações para o futuro. Os questionários foram aplicados a uma amostra de 1472 professores de Física e Química, do 3.º ciclo do ensino básico, do ensino secundário e do Curso Tecnológico de Química, pertencentes a 510 escolas de todo o país. Este livro foi enviado às escolas, com a finalidade de, por um lado, dar a conhecer os resultados do estudo aos professores que tão seriamente colaboraram na resposta aos questionários e, por outro, ser discutido com os professores das regiões Norte, Centro e Sul das Direcções Regionais das SPF e SPQ. O estudo abordou os seguintes aspectos relacionados com o ensino de Física e Química:

- Apreciação da situação profissional dos professores;

- Condições de trabalho na escola e nos laboratórios;
- Concepções e perspectivas sobre os programas e os trabalhos experimentais afins;
- Avaliação dos alunos e exames;
- Práticas pedagógicas e profissionais;
- Concepções e perspectivas sobre trabalho experimental;
- Necessidades de formação e motivação profissional dos professores.

Além da avaliação num plano global das principais carências e virtudes relacionadas com o ensino da Física e da Química, o livro tem também como finalidade constituir-se como uma referência que possa permitir a avaliação do grau de adequação das medidas preconizadas pela proposta de reorganização curricular, no que diz respeito à renovação do ensino das ciências. Neste contexto, o *Livro Branco da Física e da Química* não pode ser considerado como o fim de um trabalho, mas antes um documento referência, para iniciar e continuar no futuro um debate aprofundado centrado na análise e reflexão com todos os professores de Física e Química, com a colaboração das Sociedades Científicas, das Universidades, do Conselho Nacional de Educação, do Conselho Nacional da Formação Contínua, das Equipas de Desenvolvimento Curricular da área das Ciências e o Ministério da Educação e o Ministério do Ensino Superior e da Ciência e Tecnologia, sem o qual não poderá ocorrer uma efectiva melhoria do ensino destas duas ciências a nível das escolas básicas e secundárias. Para que este objectivo

seja atingido, torna-se imprescindível que as duas sociedades científicas, SPF e SPQ, desempenhem um papel mais interventivo na definição de linhas orientadoras que conduzam a uma formação científica dos jovens, mais eficaz.

Principais conclusões que se podem extrair do trabalho

Ao longo da investigação feita durante dois anos, no âmbito do projecto *Livro Branco da Física e da Química*, ficou a certeza de que a problemática do ensino da Física e da Química é muito mais abrangente e complexa do que a simples análise dos resultados dos exames nacionais, da "extensão dos programas", da substituição de disciplinas ou mesmo da criação de aulas de 90 minutos. O sucesso de qualquer reforma de ensino, essencialmente sustentada no pressuposto de que a melhoria da formação da cultura científica da sociedade portuguesa pode ser atingida através de simples reorganizações curriculares, ficará à partida comprometido se não forem analisadas as causas de insucessos anteriores e tomadas as medidas de resolução adequadas. Estas medidas devem ter como objectivo prioritário a elevação dos padrões de exigência e qualidade do ensino e da aprendizagem, tal como o apontam algumas conclusões do estudo e que se descrevem a seguir.

As entidades competentes deverão reflectir sobre qual a estratégia a utilizar na definição de critérios de reconhecimento dos cursos universitários que conferem habilitações próprias para o exercício da docência nos 4.º grupos A e B, pois cerca de 69% dos docentes tinham formação em áreas científicas (com predominância da Engenharia Química), com estágios pedagógicos e apenas 30% provinham dos Ramos Educacionais ou cursos profissionalizantes/integrados de ensino, isto é, tinham formação académica específica para o ensino da Física e da Química, apesar daqueles terem sido criados há cerca de 25 anos. Actualmente, existem aproximadamente trinta cursos universitários reconhecidos que conferem habilitação própria para o ensino da Física e

Química. No entanto, entre os professores deste estudo, habilitados para a docência, apenas 8% no Ensino Básico e 11% no Secundário frequentaram cursos com formação científica predominante em Física, cerca de 64% tinham uma formação predominante em Química e apenas cerca de 18% frequentaram cursos superiores cuja estrutura correspondia a uma distribuição equitativa nas áreas científicas de Física e Química. Sendo a maioria dos docentes (84%) pertencentes ao 4.º grupo A, isto é, têm de ensinar Física e Química desde o 8.º ao 11.º anos e Física ao 12.º ano, apenas cerca de 28% destes docentes têm uma formação de base em Física e Química integradas. Estes factos podem estar na origem, por um lado, do reconhecimento de uma fraca adequação da formação académica e pedagógica às necessidades específicas do ensino, principalmente de Física e, por outro, da maior apetência evidenciada pelos estudantes pela opção predominante de disciplinas na componente técnica e de cursos, em áreas da Química, bem como um maior aproveitamento dos alunos nesta área. O estudo demonstrou que existe algum desfaseamento entre a tipologia de acções de formação contínua e as necessidades de formação sentidas pelos docentes na sua prática lectiva, nomeadamente em áreas científicas da Física e nas metodologias e didácticas específicas das duas áreas científicas.

As condições específicas para o ensino da Física e da Química nas escolas portuguesas são consideradas muito deficientes e algumas mesmo inexistentes, nomeadamente no que diz respeito a condições de segurança nos laboratórios, novas tecnologias de informação e condições de manutenção dos equipamentos. A análise efectuada sobre a apreciação da existência de laboratórios de Física e Química e respectiva qualidade, evidencia maiores carências na área da Física e, em geral, no ensino básico. Para além das deficiências quantitativas e qualitativas identificadas relativamente às condições específicas, de trabalho nas escolas, para implementação de estratégias de ensino baseadas na experimentação, os professores de

Física e Química deparam-se, principalmente, com um problema relacionado com os laboratórios, que condiciona negativamente a sua acção pedagógica: embora aqueles sejam espaços especialmente concebidos e vocacionados para aulas experimentais, a análise dos resultados evidencia que apenas cerca de 14% dos professores do ensino secundário afirma que o laboratório de Física é usado exclusivamente para aulas experimentais e 38% dos laboratórios de Física e cerca de 23% dos laboratórios de Química são usados para aulas de outras disciplinas. Nas escolas do ensino básico onde predomina o tipo de laboratório misto (LFQ), 61% dos professores afirmam que este também é usado para aulas de outras disciplinas e apenas cerca de 10% refere que o mesmo é usado exclusivamente para aulas experimentais. Nas escolas secundárias com o Curso Tecnológico de Química, apenas 11% e 22% dos professores afirmam que os laboratórios de Física e de Química, respectivamente, são exclusivamente utilizados para aulas experimentais, isto é, na maioria das escolas, os laboratórios são utilizados para diversos fins, não sendo prioritariamente utilizados para aquele a que se destinam – *ensino experimental da Física e da Química*. Acresce o facto de que, não sendo instalações apropriadas para a leccionação de aulas teóricas – dispondo de bancadas de trabalho e bancos, tornam esses períodos lectivos extremamente penosos para os alunos. A situação observada pode ser entendida como uma consequência da massificação do ensino que obrigou à utilização de todas as instalações disponíveis como salas de aula normais, dada a exiguidade de instalações de algumas escolas. Trata-se efectivamente de um problema fundamental e que aparentemente só poderá ser solucionado com determinações muito específicas, por parte dos organismos competentes do Ministério da Educação aos órgãos de gestão das escolas e de, simultaneamente, serem melhoradas e adaptadas as instalações laboratoriais das escolas ao número de alunos que a frequentam.

Os impactes dos Programas Ciência Viva e das disciplinas Técnicas Labora-

toriais de Física e de Química na melhoria do equipamento das escolas e no desenvolvimento de um ensino experimental, respectivamente, foram considerados muito positivos.

O ensino da Física e da Química é caracterizado por uma abordagem essencialmente teórica e as actividades prático-experimentais são realizadas por uma minoria de cerca de 27% dos professores, essencialmente viradas para a verificação de leis, fenómenos e teorias com pouca participação activa dos alunos. As metodologias e materiais de ensino utilizados na sala de aula e na preparação das aulas são pouco diversificados, salientando-se a utilização do manual escolar e do “quadro e giz”. A recolha de elementos para avaliação é feita essencialmente através de testes escritos com um peso na classificação final de cerca de 70%, da observação do comportamento e envolvimento dos alunos nas aulas.

Relacionado com a aprendizagem, as maiores dificuldades dos alunos na realização de trabalho prático-experimental estão relacionadas com a formulação de hipóteses, tomada de decisões e escolha de técnicas laboratoriais de investigação, explicação de relações e generalizações com base na teoria e nos resultados experimentais. Os resultados evidenciam que os professores, embora tendo uma percepção correcta sobre o papel desempenhado pelo trabalho prático-experimental na aprendizagem das ciências, não promovem nas suas aulas, em geral, actividades conducentes ao desenvolvimento de competências subjacentes à experimentação. Os principais problemas dos professores relacionados com o desenvolvimento de um ensino experimental são: falta de apoio de um técnico no laboratório, falta de laboratórios e espaços afins, falta de equipamento e/ou materiais e um baixo aproveitamento conceptual dos alunos face ao esforço despendido pelo professor.

Um aspecto apontado como causa do insucesso no ensino-aprendizagem em Física e Química relaciona-se com factores de natureza interdisciplinar. Com efeito, a preparação geral dos alunos quando chegam a um novo ciclo de es-

tudos é considerada fraca e insuficiente, nomeadamente nas áreas de Matemática e Comunicação oral e escrita, interesse pelo estudo, capacidade de raciocínio e pensamento crítico, autonomia na aprendizagem, cálculo matemático e competências de resolução de problemas, parecendo não existir uma evolução significativa desta situação ao longo de toda a escolaridade. No entanto, a preparação dos alunos para o prosseguimento de estudos no ensino superior é considerada adequada!

Os professores concordam que os programas são extensos, são a favor da eliminação das provas globais, da realização de exames nacionais nos 9.º, 11.º (disciplinas terminais) e 12.º anos, com a inclusão de todos os assuntos leccionados no respectivo ciclo de estudos, mas são contra os exames de trabalhos prático-experimentais a nível nacional, propondo um modelo alternativo. As principais razões para o não cumprimento dos programas são a extensão dos mesmos, sobretudo no ensino secundário, falta de tempo, turmas grandes e heterogéneas e a falta de pré-requisitos ou de bases dos alunos. Os aspectos mais problemáticos do actual sistema de avaliação estão relacionados com dificuldades na construção e utilização de instrumentos de avaliação, sobretudo no domínio das atitudes e valores e do trabalho prático-experimental, a falta de uniformização ou aferição de critérios de avaliação e uma política educativa que promove o facilitismo, isto é, um aparente sucesso escolar preterindo a real aquisição de conhecimentos e competências.

Em suma, existe uma elevada percentagem de professores profissionalmente motivados, embora descontentes com:

- aspectos ligados à falta de condições específicas de trabalho nas escolas;
- uma gestão e organização curriculares deficientes;
- a falta de dignificação da profissão;
- a falta de apoio científico e pedagógico;
- a insuficiente formação inicial, contínua e pós graduada para o exercício da função docente

- a falta de estímulos para o envolvimento activo dos alunos numa aprendizagem autónoma movida pela curiosidade e com perfis de exigência.

Estes últimos, poderão (i) ser alguns dos factores que caracterizam a actual situação de ensino da Física e da Química e (ii) estar na base do baixo aproveitamento dos alunos nestes domínios.

Principais recomendações para o futuro

Para além do diagnóstico da situação actual do ensino da Física e da Química, em cada capítulo do relatório do Livro Branco da Física e da Química é feita uma síntese das principais conclusões e são apresentadas algumas recomendações, tendo por base a análise dos resultados obtidos no estudo.

Professores

1. *Promover uma reflexão sobre o papel dos Representantes de Disciplina no apoio pedagógico aos colegas do grupo disciplinar.*
 2. *Aprofundar conhecimentos através do acesso à informação, redes de formação, dinâmicas de grupo e realização de projectos na escola.*
 3. *Incentivar e promover a diversificação de situações materiais na prática pedagógica, valorizando o papel do professor no desenvolvimento curricular e profissional.*
 4. *Incentivar e promover trocas de experiências e oportunidades de formação relativas às necessidades e possibilidades de apoio pedagógico acrescido, salas de estudo acompanhado, centros de aprendizagem e de trabalho extracurricular.*
 5. *Promover a reflexão aprofundada sobre estratégias de utilização do manual escolar e critérios de selecção dos mesmos, proporcionando aos professores oportunidades de formação neste domínio.*
- #### Escolas/Poder central
6. *Identificar as diferentes carências, escola a escola, com vista ao equi-*

pamento e instalações experimentais com base nos resultados de estudos sobre as condições existentes.

7. Criar nas escolas, oficinas de manutenção do equipamento e criar a carreira de técnicos de apoio aos laboratórios de ciências.
8. Repensar os horários dos professores de ciências, com vista à inclusão no horário, de horas para preparação das actividades experimentais, na escola.
9. Acabar com as provas globais e criar exames no final de cada ciclo – 9.º ano, 11.º ano (apenas nas disciplinas terminais, tal como as actuais Provas de Equivalência à Frequência) e 12.º ano.
10. Criar exames prático-experimentais, elaborados pelas equipas de desenvolvimento curricular, com realização centrada na escola, mas com uma contribuição para a avaliação final dos alunos.
11. Criar um Instituto de Desenvolvimento Curricular, com o objectivo de desenvolver e acompanhar de

forma permanente, revisões e reformas curriculares, exames e avaliação do sistema educativo e elaboração de manuais escolares, e cujos técnicos sejam seleccionados através de concursos públicos.

Equipas de Desenvolvimento Curricular

12. Implementar actividades curriculares junto dos professores com a finalidade de:
 - (a) Aprofundar a reflexão em torno das finalidades e objectivos para o ensino da Física e da Química.
 - (b) Aprofundar o conhecimento das várias tendências de organização e desenvolvimento curriculares.
13. Garantir a articulação vertical e horizontal entre os programas de Física e de Química e os programas de Matemática, Biologia, Ciências da Terra e da Vida.
14. Avaliar periodicamente os resultados da implementação das inovações.

Formação inicial e contínua

A formação deve centrar-se em:

15. Reflexão sobre as funções da avaliação e formas de concretização promovendo oportunidades de formação neste domínio.
16. Metodologias e didácticas do ensino teórico-experimental, com incidência no trabalho de projecto.
17. Temas científicos relacionados com os novos programas.
18. Reestruturação da formação inicial no sentido de uma melhor qualidade e adequação ao ensino da Física e da Química nas escolas básicas e secundárias.

Lisboa, 28 de Abril de 2002

O Grupo de Trabalho do Livro Branco da Física e da Química

Doutora Anabela Martins (coordenadora), Doutora Isabel Malaquias, Doutor Décio R. Martins, Mestre Ana Carla Campos, Mestre José Manuel Lopes, Mestre Edite Maria Fiúza, Mestre Maria Manuela F. da Silva, Mestre Margarida Neves, Mestre Rolando Soares

Curiosidade Pedagógica

A evolução do ensino através da evolução de um problema de matemática

Ensino de 1960

Um camponês vende um saco de batatas por 100 francos. As suas despesas elevam-se a 4/5 do preço de venda.

Qual é o seu lucro?

Ensino tradicional de 1970

Um camponês vende um saco de batatas por 100 francos. As suas despesas elevam-se a 4/5 do preço de venda, ou sejam 80 francos.

Qual é o seu lucro?

Ensino moderno de 1970

Um camponês troca um conjunto B de batatas por um conjunto M de moedas. O cardinal do conjunto M é igual a 100 e cada elemento de M vale 1 franco. Desenha 100 pontos que representem os elementos do conjunto M.

O conjunto C dos custos de produção compreende menos 20 pontos que o conjunto M. Representa o conjunto C como um sub-conjunto de M e responde à seguinte pergunta:

Qual é o cardinal do conjunto L do lucro. (escreve-o a vermelho).

Ensino renovado de 1980

Um agricultor vende um saco de batatas por 100 francos. Os custos de

produção elevam-se a 80 francos e o lucro é de 20 francos.

Trabalho a realizar: Sublinha a palavra “batatas” e discute-a com o teu colega de carteira.

Ensino reformado de 1990

Um camponês capitalista privilegia o enriquecimento injustamente em 20 francos num çaco de batatas, analisa o texto e procura os erros de pontuação e de gramática, de ortografia, de pontuação e em seguida discute o que penças desta maneira de enriquecer.

(Por um grupo de professores da École Normale de Grenoble, publicado na “Science et Vie”).

Entrevista na Escola Secundária de Vouzela

CONDUZIDA POR PAULO RIBEIRO CLARO



Glória Giestas, Fernando Milheiro, Alexandrino Matos

No ano passado, a Escola Secundária de Vouzela obteve a melhor classificação na disciplina de Química nos exames nacionais do 12.º ano, ocupando assim o 1.º lugar do "ranking" divulgado pelos órgãos de comunicação. Quase um ano depois, a classificação obtida foi o pretexto para

uma visita à escola e para a entrevista com os professores Alexandrino Matos, Presidente do Conselho Executiva, Glória Giestas, delegada do 4.º Grupo A, e Fernando Milheiro, Director de instalações de Física e Química.

PRC – Já tive oportunidade de visitar Vouzela e parece-me uma localidade onde é agradável viver, a escola está muito bem enquadrada num belo espaço verde... mas esta é a minha opinião.

E no vosso caso, o que é que vos atraiu para cá?

AM – Eu vim parar aqui um pouco por acaso. Mas o que eu aprecio é a terra, as pessoas e o facto de não estar isolado... nós aqui estamos perto de vários centros, e eu desloco-me facilmente, a Aveiro, a Coimbra... actualmente estou a frequentar o Conservatório musical em Aveiro e portanto vou lá frequentemente... e como também pertenci à Tuna Académica de Coimbra participo nos

encontros em Coimbra... e é possível apreciar o que Vouzela tem de bom, no seu sossego, na sua paisagem, nas suas gentes, sem nos deixarmos cair na estagnação.

FM – Eu venho do litoral, e vim aqui parar porque procurava um lugar onde fosse possível ficar colocado com a minha esposa. Por isso, procurei um lugar do interior, menos concorrido e onde as probabilidades de conseguir duas vagas fosse maior. Concorremos os dois, conseguimos ambos colocação e acabámos por nos efectivar ambos aqui... Depois de cá estarmos algum tempo começámos também a verificar que é uma zona muito verde, uma zona sossegada, que nos agradava.

PRC- Já me disseram que além das suas responsabilidades com as instalações do laboratório, - das quais falaremos mais à frente - se preocupa também com as questões ecológicas sendo, por assim dizer, um activista na escola. Quer falar-me um pouco dessa sua intervenção na escola?

FM – De facto, sou muito preocupado com as questões ambientais e... acho que todos nós podemos fazer muito mais para melhorar a nossa participação nessa área... por exemplo, através da utilização de papel reciclado, que foi o que eu tentei implementar aqui e agora está a funcionar; na recolha e separação dos lixos, onde também já temos algumas coisas feitas, como a re-

colha de pilhas e de algumas embalagens... temos um ecoponto, construído na escola, a meu pedido e com a colaboração de outros professores, e estamos a fazer a recolha com a colaboração dos auxiliares de acção educativa... e há outras coisas que podem ser feitas, mas, claro, a mentalidade custa a mudar... os hábitos estão muito instalados... Mas há muita coisa que pode ser feita ao nível da Escola, que até pode beneficiar do ponto de vista económico, pois há muitas despesas que podem ser reduzidas com uma utilização mais consciente... água, electricidade... eu próprio dou o exemplo aos meus alunos, pois todos os testes que lhes dou são em papel reciclado...

GM – Eu sou aqui do concelho. Tenho aqui a minha família... por isso foi natural ficar por aqui... e também gosto da escola. Quando concluí o meu curso, concorri logo para aqui.

PRC – Onde é que estudou?

GG – Na antiga Faculdade de Ciências de Lisboa, ao lado do Largo do Rato.

AM – O Departamento de Química da FCL, quando soube da classificação da escola (no ranking dos exames nacionais de Química), lembrou-se que a professora Glória tinha sido lá aluna e ofereceu 300 contos em reagentes e material à escola. Foi lá um elemento do conselho directivo com a professora delegada buscar o material a Lisboa.

PRC – Bom, a questão da vossa posição no “ranking” dos exames nacionais é incontornável, por isso vamos já avançar por aí. Como é que recebeu a notícia?

AM – Fui contactado na véspera pela Rádio Renascença – queriam uma entrevista rápida nos estúdios em Viseu. E deparei-me com a situação: a escola estaria muito bem posicionada (eu ponho isto entre aspas porque é tudo muito relativo) a nível nacional e foram-nos feitas algumas perguntas, a que respondemos um pouco ainda no escuro, porque não sabíamos exactamente o que é que se estava a passar. Nos dias seguintes a comunicação social não nos largou...

PRC – Vamos tentar compreender as razões desses sucesso. Começemos pelos alunos. Sendo a professora dos alunos que se classificaram tão bem... Tinha ideia que eles eram tão bons alunos?

GG – Sim. Quando comecei a trabalhar com eles vi logo que eram bons alunos.

PRC- E constituíam uma “fornada” especial ou é habitual ter turmas assim?

GG – Eram uma “fornada” especial, já há muitos anos que não encontrava turmas assim... eram alunos assíduos, que trabalhavam diariamente, que punham diariamente as suas dúvidas... o que não acontece muito, em geral eles não têm dúvidas, o que é mau... mas claro que devo dizer que o sucesso deles também tem a ver com os meus colegas, que os prepararam muito bem no 10.º e 11.º, que lhes deram as bases necessárias para eles poderem singrar bem no 12.º. Mas eu acho que é fundamental a assiduidade. Eles eram muito assíduos. E eram bons quase todos, enquanto em anos anteriores se destacava um ou dois mas depois havia um desnível muito grande

PRC – E acha que eles se sentiam motivados para a química por alguma razão especial?

GG – Bem, eles gostavam, mas também precisavam da disciplina: para os cursos que queriam seguir tinham necessidade de boa nota em química.

PRC – Eu estava a conduzir a resposta para um comentário que ouvi à pouco “eu acho que o sucesso daqueles alunos tem muito a ver com a professora, quando ela se for embora...”

GG – Ah, não, não! Isso não é verdade!

PRC – Então isso teve a ver com os próprios alunos, com a escola...

GG – Sim, com os alunos certamente. Os deste ano já raramente tem dúvidas, já não são como os do ano passado. Já tive de dar algumas aulas extraordinárias, que não dei o ano passado...

PRC – E eles aparecem a estas aulas extraordinárias?

GG – Sim, certamente....

PRC - Nota que os alunos dos últimos anos são tendencialmente melhores, piores, ou iguais em relação a alguns anos atrás?

GG – Olhe, noto essencialmente que eles vêm menos preparados a matemática, cada vez vêm menos habituados a fazer cálculos... na matemática têm menos bases, o que se reflecte na resolução de problemas de química, na conversão de unidades... têm muitas dificuldades e têm vindo a piorar nesse aspecto.

AM – Eu gostaria de referir aqui o aspecto da importância da professora. Pode haver algum exagero ao atribuir o sucesso a uma pessoa só, porque o grupo de química é um grupo que está bastante equilibrado em termos de competência dos professores e tem uma cláusula importantíssima para o sucesso: o grupo de professores que constitui o núcleo é estável. Há um ou outro que está de passagem, mas o núcleo é estável.

PRC – De facto, parece mais ou menos unânime a opinião de que um corpo docente estável é importante para o sucesso. É essa também a vossa opinião?

GG – Eu acho que sim. Nós conversamos muito durante o ano.

FV – A equipa é pequena, são 4 professores que estão a leccionar até ao 12.º ano. Como é uma equipa reduzida, qualquer problema que surja, qualquer dificuldade, em termos de matérias leccionadas é facilmente debatida entre as pessoas. E além disso pegamos neles no 10.º ano e não estamos sempre a mudar, continuamos com eles... E isso tem-se revelado fundamental no seu rendimento.

PRC – Alunos, professores,... falemos agora de instalações. Estivemos a visitar as instalações dos laboratórios de química, e, em princípio, não serão esses laboratórios a razão do sucesso da escola... aliás, chamar-lhes laboratórios é um eufemismo...

FM – De facto. Desde que vim para cá as condições em termos de material têm melhorado bastante. Tenho procurado



Vouzela

adquirir o que acho necessário e o próprio Ministério da Educação tem fornecido material para as técnicas laboratoriais. Em termos de material não podemos dizer que haja lacunas. Agora em termos de instalações... não podemos fazer praticamente nada. Os chamados laboratórios de física e química são antigas "salas de ciência", sem bancadas, nichos, água corrente... E portanto não fazemos praticamente nada em termos de experiências nas aulas. O professor, muitas vezes, pega num tableiro, leva o material para a mesa dele e faz algumas demonstrações.

PRC – Mas que está prevista para breve uma remodelação das instalações...

FM – Sim, mas já estamos à espera desde que eu vim para cá, em 1993, altura em que já achávamos que as condições não eram boas e comecei a pressionar... parece que este ano vamos ficar com instalações mais apropriadas.

PRC – E acha que o facto de as obras irem começar este ano tem alguma coisa a ver com a classificação da escola no ano passado?

AM – Tem certamente. O facto de as obras entrarem em execução já este ano, tem certamente a ver com a classificação. Não tenho dúvidas, até pelos contactos que temos com a Direcção Regional, com a qual temos um bom relacionamento, que a classificação desencadeou o arranque, se alguma dúvi-

da havia... É verdade que nós estávamos a fazer tudo para que as obras arrancassem o mais rápido possível... mas a partir da divulgação do "ranking", a própria Direcção Regional ficaria mal colocada se não avançasse. Até o facto da comunicação social ter caído aqui após a divulgação dos resultados, nalguns casos até ao exagero, nós aproveitámos para bater nessa tecla.

PRC – Quer dizer que já tiveram pelo menos uma vantagem objectiva da vossa classificação. Há alguma situação em que diga "aqui está um caso em que o resultado não foi assim tão benéfico"?

AM – Não, prejuízo não vimos nenhum. Eu até me espanto com as apreciações de algumas organizações com responsabilidades a nível nacional, que por alguns aspectos menos bons ou até negativos que isto tenha, pretendem deitar tudo fora como quem deita fora a água do banho e o próprio menino. É preciso ter a noção que o "ranking" é uma referência e não mais do que isso, e vamos desdramatizar. Nós não temos qualquer problema em que os resultados sejam publicados, como todos os outros... devem ser, o país deve saber o ensino que tem e o ensino que paga, e que resultados obtém, mesmo quando sejam menos bons é muito importante que se conheça...

PRC – Eu já contactei com alguns professores que se manifestam de uma

forma muito cautelosa, e até reticente, em relação à divulgação do "ranking". A vossa opinião é claramente favorável à divulgação...

AM – "Ranking" enquanto apenas "ranking" também acho que é uma questão um bocado pateta. No entanto, dizer que estamos descontentes com os resultados obtidos na escola – nomeadamente na química, mas nas outras disciplinas também estamos bastante bem –... é evidente que estamos satisfeitos. Mas há que não embandeirar em arco e ficar eufóricos como se tudo estivesse feito, ou até como se esta fosse a única forma de verificar o sucesso. Também é, e pode não ser a melhor, mas se a escola em confronto com outras obtém uma boa classificação nos resultados publicados isso é um indicador de algum sucesso... Agora não me parece é que se deva enveredar por aí em termos de "ranking" pelo "ranking", isso seria subverter até o melhor que tem a educação e o trabalho de formação de jovens. É evidente que quando se chega à fase do 12.º ano, os melões do acesso à Universidade compram-se com notas! Obviamente que os alunos procuram este sucesso, e aquele sucesso de carácter mais abrangente, educativo, do cidadão, pela tolerância, para a fraternidade, dos valores... isso é o mais importante da educação, mas nos aspectos práticos o melhor cidadão pode ser aquele que fica de fora e não chega lá... portanto, arranjar equilíbrio entre isto

tudo deve ser uma preocupação nossa como educadores, mas deve ser dos pais, do próprio estado, do país que paga tudo isto... fundamentalmente o cidadão que se pretende amanhã com sucesso académico mas também sucesso como cidadão. Portanto, a noção de "ranking" é pouco feliz e não se devia ir por aí, mas que os resultados devem ser publicados, isso sem dúvida...

PRC – Vejo que estão de acordo...

GG – Sem dúvida, eu concordo plenamente e faço minhas as palavras do professor Alexandrino. Também acho que os resultados devem ser publicados.

FM - Eu vejo algumas vantagens na publicação da lista, o que não quer dizer que tenha só vantagens. Uma vantagem é que sobre essa classificação os professores vão certamente fazer alguma análise, vão pensar se estarão a proceder adequadamente quando dão as suas aulas e fazem as suas avaliações. Agora, ao colocar a escola num "ranking" é preciso ter em conta os diversos parâmetros da avaliação e a sua variação até de um ano para o outro.

PRC – Vou terminar com uma pergunta nem sempre de resposta fácil: o que gosta mais na escola e o que gosta menos, aquilo em que tem mais gosto e aquilo de que sente mais falta...

GG – O que eu gosto mais na Escola? Eu gosto de dar aulas (risos) fundamentalmente... de resto, não sei fazer mais

nada. Há pessoas que têm muitas actividades e têm jeito para tudo, mas eu não. Gosto de dar aulas...

FM - O que gosto mais nesta escola é a localização, o espaço verde envolvente, o sossego. A escola também é pequena e eu prefiro assim: os professores conhecem-se melhor e conhecemos melhor os alunos.

Aspectos negativos... é uma escola do interior e, mesmo que não queiramos, isso ainda pesa muito nalgumas pessoas... Também me desagrade um pouco por vezes não haver solidariedade entre professores, que se nota particularmente com aqueles que estão de passagem ... há algumas dificuldades de comunicação que não são benéficas nem para os professores nem para os alunos.

AM – Não vinha preparado para uma pergunta como esta. É aparentemente simples, mas não tanto como isso, porque de facto à primeira vista não tenho nada para lhe dizer. O que me faz falta? Eu penso que a escola tem tudo o que um profissional (eu ia dizer um bom profissional) necessita para trabalhar: tem a juventude, que é aquilo que nos faz até mais novos; tem os colegas – embora o relacionamento não seja sempre perfeito, como nunca é, todos temos feito para que o clima humano seja bom; tem o pessoal não-docente, que é bom (não é perfeito..., mas é bom (risos)); tem algumas dificuldades, que

são sal necessário para que nós sintamos que os desafios podem ser vencidos; tem os ingredientes para as pessoas se sentirem bem... se ganharmos mal, isso terá que ser discutido de outra forma e não deve ser motivo para baixarmos os braços ou para dizer "não faço"... tem tudo... eu sinto-me bem na escola.

E quando a função docente está tão desvalorizada, e o próprio professor está socialmente tão desvalorizado, acho que embora se verifique que anda muita gente no ensino sem jeito nenhum, há ainda muita gente que está bem, que ocupa o seu lugar – o que não quer dizer que faça tudo perfeito, porque isso também é utópico – e que acaba por dar um contributo muito positivo para a sociedade, e era bom que se entendesse definitivamente que há bons recursos humanos nas escolas.

PRC – Sabe que é precisamente por isso que estou aqui. Porque a SPQ acredita que há muitos professores com mérito nas escolas e quer dar o seu contributo para os valorizar.

AM – E nós devemos ser críticos pela positiva, e se nós aqui temos maus laboratórios e se há bons resultados, é porque os recursos humanos, desde alunos a professores, e o mínimo de recursos materiais, se conjugam para que se lá chegue.

"A rigor, o artista, o escritor e o cientista deveriam estar possuídos de um impulso criativo tão irresistível que, mesmo que não se lhes pagasse para executarem o seu trabalho, de bom grado pagariam eles para ter a oportunidade de o levar a cabo. Contudo, vivemos um período em que as formas

suplantaram, em grande parte, o conteúdo educacional, e que se está orientando para uma pobreza sempre crescente de conteúdo educacional. Talvez se considere hoje que obter um grau superior e seguir o que se pode reputar uma carreira cultural seja mais

uma questão de prestígio social que de impulso profundo."

Norbert Wiener in "Cibernética e sociedade: o uso humano de seres humanos"

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

