

QUIMICA

Editorial	2
Noticiário SPQ	3
Actualidades Científicas	17
Atracção Química	22
Destaque	
QUIMICA 100	23
Folhas de Química	
Zona de viragem <i>M. Filomena Camões</i>	85
Roteiros de Exploração	
Usando o programa sobre equilíbrio químico "Le Chat" <i>Carla Morais, João C. Paiva</i>	87
Artigo	
Análise calorimétrica aplicada a polímeros biológicos. Parte II: Exemplos de aplicações práticas <i>M. Helena Casimiro, João P. Leal, M. Helena Gil, Carlos A. N. Castro</i>	91
Tomar Nota	97
Agenda	100

QUIMICA 100...

23

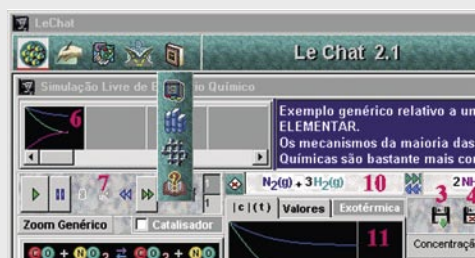
...100 páginas do QUIMICA numa edição especial. As Divisões e Grupos da SPQ na investigação, ensino e divulgação da Química.



Roteiros de Exploração

87

Elos de ligação entre o *software* educativo e a realidade pedagógica. Captar a atenção da *zap generation*.



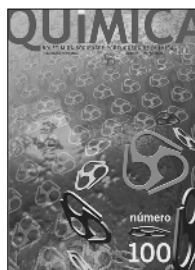
Análise Calorimétrica de Polímeros Biológicos

91

As proteínas constituem uma classe de macromoléculas biológicas existentes na natureza, amplamente utilizadas como agentes terapêuticos e de diagnóstico. É por isso importante conhecer o seu comportamento térmico visto que quando retiradas do seu ambiente natural tendem a perder a sua estrutura e actividade biológica.



**Boletim da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA**



Capa de Nuno Gonçalves

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 100, Janeiro - Março 2006

Redacção e Administração

Av. da República, 37 - 4.º
1050-187 LISBOA
Tel.: 217 934 637
Fax: 217 952 349
E-mail: boletim@fe.up.pt
www.spq.pt

Director

Joaquim Faria

Editores-Adjuntos

Carlos Folhadela
Helder Gomes
Jorge Morgado
Marcela Segundo

Comissão Editorial

Hugh Burrows
Maria José Calhorda
J. Ferreira Gomes
Ana Lobo
Irene Montenegro
João Rocha
M. N. Berberan e Santos
A. Nunes dos Santos

Publicidade

Helder Gomes
Tel.: 273 303 112
Fax: 273 313 051
htgomes@ipb.pt

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

3000 exemplares

Preço avulso

€ 12,50
Assinatura anual - quatro números
€ 45
(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 podem ser encontradas nas páginas interiores deste fascículo

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



Por ocasião do centésimo número do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, pensámos que valia a pena produzir um número especial. Ao fim ao cabo sempre são 100 números publicados, em quase 30 anos de existência. A dificuldade estava em adaptar o conteúdo à ocasião. O melhor que encontramos foi pegar naquilo que tem sido o mote da Sociedade: contribuir para o desenvolvimento da investigação e para um melhor ensino da química.

Decidimos pois, pedir aos actuais Presidentes de Divisão e Grupo da SPQ, que escrevessem um ensaio, eminentemente pessoal, subordinado a um tema à sua escolha no âmbito da área temática da Divisão ou Grupo a que presidem, sujeito ao mote referido. O tema seria absolutamente livre, embora se esperasse um forte pendor para a área da química, podendo a contribuição versar sobre um elemento, um composto, uma reacção, uma técnica, uma personalidade ou qualquer outro assunto, à escolha do autor.

É um grato prazer e uma enorme satisfação verificar que quase todos aderiram à iniciativa com o resultado que transparece das próximas páginas.

Adicionalmente, tentamos ainda reunir os testemunhos da história recente do Boletim da SPQ, iniciado em 1977 sob a direcção da nossa colega Ana Lobo, mas cuja designação foi alterada para a actual - QUIMICA - aquando da reorganização operada em 1992 pelo colega Berberan e Santos (ver QUIMICA 61, pp. 5-6, 1996) que aliás assina neste número uma sinopse interessantíssima sobre os órgãos dirigentes da SPQ desde a sua fundação até à actualidade. Um trabalho que foi infelizmente complicado

pelo facto dos registos da Sociedade estarem algo dispersos e incompletos. Por isso, apesar do momento ser efusivo e de alegria, não posso deixar de sentir alguma tristeza pelo facto de ter constatado que parte do nosso património histórico foi imprudentemente estropiado na sequência de pequenas revoluções informáticas que precederam o actual estado de coisas. Por vezes, somos ultrapassados pelo progresso e acaba-se por pagar a factura de se correr para uma modernização de efeitos duvidosos, só porque se pensa que se não o fizermos será pior. Algo estará definitivamente perdido, mas muito poderá ser recuperado e esse trabalho está já em curso, quer em acções individuais de alguns associados, que por acção da recém criada Divisão de História da Química. O futuro é sempre de esperança.

Porque 100 números são um marco, duas propostas da direcção do QUIMICA. A primeira é um desafio aos jovens investigadores e potenciais escritores; uma hipótese de testarem as suas capacidades escrevendo uma história sobre um desenvolvimento científico recente na área da química (regulamento no interior deste número) que poderão ver impressa nestas páginas. A segunda, vem na continuação da criação numismática da SPQ e consiste no lançamento paralelamente ao boletim de uma medalha evocativa do número 100.

Boa leitura e venham lá mais 100...

Joaquim Faria
boletim@fe.up.pt
www.spq.pt

4.^o DEDQ

Encontro nacional da divisão de ensino e divulgação da química

4.^o Encontro Nacional da Divisão de Ensino e Divulgação da Química

Nos dias 27 e 28 de Outubro de 2005, realizou-se em Lisboa, no Parque das Nações (FIL e Pavilhão do Conhecimento – Ciência Viva) o 4.^o Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação da Química – 4.^o DEDQ. Um encontro que foi assumido pela Direcção da SPQ como um investimento indispensável, – pela importância reconhecida do Ensino e Divulgação da Química no seio da Sociedade e pelo papel relevante deste encontro na promoção da Química nas Escolas –, e para o qual em boa hora procurou a parceria do Pavilhão do Conhecimento – Ciência Viva.

O 4.^o DEDQ reuniu 232 participantes, incluindo os oradores convidados. O programa de trabalhos incluiu 4 Conferências Plenárias, 6 Sessões Temáticas, 9 Oficinas (“Workshops”) e 2 Sessões de Painéis (“Posters” ou Cartazes). No total, o 4.^o DEDQ contou com 78 comunicações, 44 das quais em Painel.

A variedade de temas deste Encontro e a sua dimensão justificaram a opção da Comissão Organizadora por um modelo de congresso “clássico” (mas não tradicional entre nós), com apenas 4 Conferências dirigidas ao pleno dos participantes (ou seja, Plenárias) e as

restantes actividades a decorrer em paralelo.

A parceria com o Pavilhão do Conhecimento – Ciência Viva permitiu a elaboração de um programa de grande qualidade, que combinou as duas vertentes que dão o nome à Divisão: o Ensino e a Divulgação da Química. Assim, o programa oferecia Conferências Plenárias com temas diversificados: Ciência Viva nas Escolas (*Rosália Vargas, Pavilhão do Conhecimento – Ciência Viva*), Química Verde (*Nunes da Ponte, FCT-UNL*), Experiência Docente (*María Jesús Martín-Díaz, IES Antonio Machado, Madrid*) e Políticas de Educação e Formação (*Domingos Fernandes, FPCE-U. Lisboa*). Entre as Conferências Plenárias, os participantes puderam assistir a Sessões Temáticas em torno de temas tão relevantes como Perspectivas CTS do Ensino, Novos Temas Científicos nos Programas do Ensino Secundário, Divulgação da Química, Ensino não Formal da Química, Segurança em Laboratórios de Química e Política de Educação e Formação, ou optar por frequentar as Oficinas de Tecnologias de Informação e Comunicação, Uma visita ao Pavilhão do Conhecimento, e Trabalhos Práticos de Química no Ensino Básico.

Ainda em resultado da importância reconhecida ao Pavilhão do Conhecimento – Ciência Viva, a *Sessão de Abertura* do 4.^o DEDQ contou com a presença do Ministro da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, Prof. Mariano Gago, além do

Presidente da SPQ, Prof. Gaspar Martinho e da Directora do Pavilhão do Conhecimento – Ciência Viva, Dra. Rosália Vargas. Na sua intervenção, Mariano Gago referiu a SPQ como um exemplo para as outras sociedades científicas pela ligação entre as Universidades e as Escolas, entre os cientistas e o ensino e divulgação, e recordou que a Química foi uma área que sempre resistiu ao abandono da experimentação no ensino das Ciências.

No final do primeiro dia do encontro, decorreu a reunião da Divisão de Ensino e Divulgação da Química, de cuja ordem de trabalhos constava a eleição do Presidente da Divisão para o próximo biênio (2006-2007). Foi eleito o Dr. Carlos Folhadela Simões, do Instituto Delfim Ferreira (Riba d’Ave), por unanimidade dos 50 sócios presentes na assembleia.

A *Sessão de Encerramento* decorreu num auditório com mais de uma centena de participantes (um facto a realçar, numa sexta-feira, às 18h30...), contando com a presença de Paulo Ribeiro Claro (em representação da Comissão Organizadora), José Gaspar Martinho (em nome da SPQ) e António Gomes da Costa (em representação do Pavilhão do Conhecimento – Ciência Viva). Os participantes – e todos os leitores deste texto – estão agora convidados a participar no 5.^o DEDQ, já no próximo ano (2007)!

Paulo Ribeiro Claro

O 8.^o Encontro Nacional de Fotoquímica da SPQ

Decorreu nos passados dias 16 e 17 de Dezembro de 2006, em Coimbra, o 8.^o Encontro Nacional de Fotoquímica da Sociedade Portuguesa de Química (8FOT), tendo retornado estes Encontros à cidade onde tiveram a sua origem no ano de 1974. O 8FOT constituiu, uma vez mais, o ponto de (re)encontro dos fotoquímicos portugueses, num país que,

parafraseando um dos nossos oradores estrangeiros, “possui o maior número de fotoquímicos por m² do mundo”.

A vitalidade dos fotoquímicos portugueses ficou seguramente reflectida pelos mais de 100 participantes, traduzidos em 8 comunicações plenárias, 15 comunicações orais e cerca de 50 comunicações em painel. Os temas foram bastante diversos, destacando-se temas clássicos como sensores e sondas de flu-

orescência com vastas aplicações, polímeros conjugados, passando por temas com ênfase biológica, corantes naturais e sintéticos, fotoquímica a baixas temperaturas, fotocatalise e terminando em temas mais (ou menos) polémicos envolvendo modelos como o modelo de interceptação de estados, o “vibronic effect”, entre outros. Igualmente gratificante foi a possibilidade que tivemos no 8FOT de homenagear o Prof. Hugh Burrows, por ocasião dos seus 60 anos,

reconhecendo desta forma a sua contribuição para a fotoquímica em Portugal.

A passagem de testemunho tornou-se complicada, imagine-se, devido a um excesso de oferta! Mas por certo estaremos de novo juntos em 2007, quer seja no Algarve, em Lisboa ou no Porto.

J. Sérgio Seixas de Melo

O Prof. Burrows na sua sessão de Homenagem



4.º Encontro Nacional de Cromatografia

Decorreu em Évora, entre 12 e 14 de Dezembro de 2005, o 4.º Encontro Nacional de Cromatografia com o patrocínio da Sociedade Portuguesa de Química. Neste encontro estiveram presentes cerca de 130 participantes e seis empresas da área da cromatografia que expuseram as últimas novidades que se encontram actualmente no mercado em equipamentos e acessórios para todos os tipos de cromatografia.

Como é já tradição, abriu o encontro o Prof. Pat Sandra do Research Institute for Chromatography (Bélgica), cujo curriculum nas áreas da cromatografia é sobejamente conhecido. O Prof. Pat Sandra apresentou uma lição plenária muito interessante e de tema inovador intitulada “Towards high resolution in fluid chromatographic techniques for pharmaceutical analysis”, a qual introduz a noção de programação de temperatura em cromatografia líquida de alta resolução. A Prof. Yolanda Pico da

Universidade de Valência (Espanha), Presidente do Grupo de Cromatografia de Espanha proferiu a segunda lição plenária intitulada “Applications of LC-MS and LC tandem MS to determine pesticide residues in food”. A terceira lição plenária foi proferida pelo Doutor Marco Silva do Departamento de Química da Universidade Nova de Lisboa, intitulada “Cromatografia gás-líquido multidimensional. A resolução como objectivo”. Para além destas lições plenárias houve ainda quatro meias plenárias e a apresentação de oitenta e quatro posters.

De acordo com a maioria dos participantes, o nível científico do encontro foi bastante elevado e a participação e pedidos de esclarecimentos durante as sessões fez do evento um acontecimento que decisivamente contribuiu para o desenvolvimento científico desta “comunidade cromatográfica”.

No encontro foram distribuídas seis bolsas nacionais para jovens investigadores (incluam estadia, alimentação e inscrição) e, como de costume, o Prof.

Pat Sandra atribuiu duas bolsas para o “Twenty-ninth International Symposium on Capillary Chromatography” que se realiza em Riva del Garda, Itália, entre 29 de Maio e 2 de Junho de 2006. Estas bolsas foram atribuídas ao melhor poster e à melhor comunicação oral apresentadas por jovens investigadores. A comunicação oral contemplada tem por título “Quantitative analysis of phenolic compounds in different barley varieties – relationship with antioxidant power”, apresentada por Andreia Curto do REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, que assim ganhou uma das bolsas.

O poster contemplado intitula-se “The influence of the heating process and aging in the volatile composition of tinta negra mole red wines” da autoria de Rosa Perestrelo, José Marques e José Câmara do Centro de Química da Universidade da Madeira. O autor que recebeu a bolsa foi Rosa Perestrelo.

Ana Maria Ludovice/U. Évora

Edição piloto da Fase Regional das Olimpíadas de Química*

As Olimpíadas de Química para os alunos do ensino secundário, agora designadas por Olimpíadas de Química*, tiveram pela primeira vez este ano uma fase regional, destinada às escolas das regiões de Bragança e do Algarve.

Depois de ter constatado que a localização geográfica surgia como um entrave à participação de algumas Escolas Secundárias nas Olimpíadas de Química – em particular para as Escolas mais distantes dos centros onde se realizam as semifinais – a SPQ decidiu apostar na realização de uma fase regional como forma de ultrapassar essa situação.

O “Regulamento” para esta fase regional foi concebido de forma a tornar a participação aliciante para as Escolas. Deste modo, a prova regional não é uma prova eliminatória – isto é, qualquer Escola pode participar nas fases seguintes da prova, independentemente da sua participação e da classificação obtida. Este facto permite às Escolas partici-

par sem limitações, até como prova de preparação para as suas equipas. No caso em que seja possível aceitar mais do que uma equipa por Escola – dependendo do número de inscritos – esta prova regional pode servir também para escolher qual das equipas representará a Escola nas semifinais. Como aliciente suplementar, foi decidido que as 3 Escolas vencedoras teriam a oferta da viagem das respectivas equipas até ao local da semifinal!

O desafio agradou aos colegas do Instituto Politécnico de Bragança (ESTiG – Departamento de Tecnologia Química) e da Universidade do Algarve (UALg – Departamento de Química e Bioquímica), que aceitaram lançar a edição piloto de 2006 nas respectivas regiões. Assim, as Escolas das regiões de Bragança e do Algarve puderam mais facilmente participar no evento sem grandes deslocações. No total, foram mais 68 alunos que tiveram a oportunidade de participar nas

Olimpíadas numa instituição de ensino superior da sua vizinhança. Os números são muito satisfatórios para uma edição piloto e deixam boas expectativas para as próximas edições. Os textos que se seguem reflectem um pouco do sucesso de mais esta iniciativa da SPQ, visto por aqueles que o tornaram possível.

Paulo Ribeiro Claro, Coordenador das Olimpíadas de Química

Fase Regional das Olimpíadas de Química⁺ em Bragança

A edição experimental da fase regional das Olimpíadas de Química⁺ em Bragança foi organizada pelo Departamento de Tecnologia Química da Escola Superior de Tecnologia e de Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, estando inicialmente agendada para o dia 16 de Janeiro de 2006. Devido à neve que caiu no Nordeste Transmontano na véspera do evento, algumas estradas ficaram intransitáveis, tendo a prova sido adiada uma semana. Assim, no passado dia 23 de Janeiro de 2006 pelas 10 h, apresentaram-se para participar e competir 19 equipas (57 alunos) de 4 escolas do distrito de Bragança: ES/3 Emídio Garcia e ES/3 Abade de Baçal, de Bragança, Externato Liceal Torre Dona Chama, de Mirandela e ES/3 D. Afonso III, Vinhais.

Por volta das 10h30 min, deu-se início à sessão de abertura, que foi aproveitada para fornecer informações importantes sobre a organização geral das Olimpíadas de Química⁺, sobre a organização em particular da fase regional e para anunciar que, além do grande prémio publicitado (deslocação à semifinal das Olimpíadas de Química⁺ e alojamento na noite anterior à prova para as equipas das 3 escolas melhor classificadas), iriam também ser entregues prémios surpresa às 3 equipas e às 3 escolas melhor classificadas, o que fortaleceu ainda mais o entusiasmo e o espírito competitivo com que as equipas participantes se apresentaram.

Depois da sessão de abertura, as equipas realizaram a prova teórica seguindo o modelo adoptado nas semifinais, isto é, 6 questões elaboradas tendo por base o programa de Química até ao 10.º ano,

a que se seguiu o almoço, oferecido pela organização na cantina dos Serviços de Acção Social do IPB. Por volta das 14 h, houve lugar à realização de actividades de demonstração de Química e de Engenharia Química nos laboratórios de ensino e de investigação associados ao Departamento de Tecnologia Química, após as quais se passou à cerimónia de divulgação dos resultados e distribuição de prémios.

Todos os alunos e professores acompanhantes receberam um diploma de participação e lembranças diversas. Os alunos das 3 equipas melhor classificadas ganharam o prémio Rotoquímica, um kit de construção de modelos moleculares, que lhes irá permitir colocar em prática os seus conhecimentos teóricos sobre ligações e estrutura química. As 3 escolas melhor classificadas receberam o prémio McGraw-Hill, o conceituado livro “Química”, de Raymond Chang, uma obra de referência no ensino da Química Geral, que decerto será de muita utilidade nas respectivas bibliotecas.

O grande prémio, inicialmente reservado apenas para as 3 escolas melhor classificadas, foi atribuído às 4 escolas participantes, consistindo na oferta da viagem da equipa melhor classificada de cada escola ao local da semifinal realizada no dia 4 de Março de 2006 e do alojamento na noite anterior.

Depois de todo o entusiasmo vivido na cerimónia de divulgação dos resultados e distribuição de prémios, reuniram-se os alunos, professores acompanhantes



Foto de grupo com os participantes, professores acompanhantes e comissão organizadora da fase regional das Olimpíadas de Química⁺ em Bragança

e comissão organizadora para uma fotografia de grupo, a que se seguiu um bem merecido lanche convívio.

De referir que o sucesso da fase regional das Olimpíadas de Química⁺ em Bragança em muito beneficiou do apoio imprescindível da Câmara Municipal de Bragança, da Delegação Regional de Bragança do IPJ, da ANET e de várias empresas directa ou indirectamente ligadas ao ensino e à Química, nomeadamente, a Paralab, a Elnor, a José M. Vaz Pereira, a Rotoquímica, a McGraw-Hill e a Papelaria Fernandes de Bragança.

Classificação final (equipas)

1.^a classificada: Nuno Morais, André Soares e Pedro Gonçalves (ES/3 Emídio Garcia, Bragança)

2.^a classificada: Lara Pires, Vítor Frias e Tiago Vaz (ES/3 Emídio Garcia, Bragança)



Ambiente vivido numa das salas utilizadas para a resolução da prova escrita da fase regional das Olimpíadas de Química⁺ em Bragança

3.^a classificada: Catarina Estevinho, João Gonçalves e Sara Pires (ES/3 Emídio Garcia, Bragança)

2.^a classificada: ES/3 Abade de Baçal, Bragança

3.^a classificada: ES/3 D. Afonso III, Vinhais

Classificação final (escolas)

1.^a classificada: ES/3 Emídio Garcia, Bragança

Helder Gomes

Fase Regional das Olimpíadas de Química⁺ no Algarve

Teve lugar no passado dia 13 de Janeiro de 2006, no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve (www.ualg.pt/fct/dqb) a fase regional do Algarve das Olimpíadas de Química⁺.

Participaram quatro equipas oriundas das Escolas Secundárias de Tavira (3 equipas) e de Loulé (1 equipa).

As provas realizadas envolveram um questionário e a realização de duas actividades experimentais, onde se procurou por à prova não só os conhecimentos, mas também a capacidade de interpretação e a intuição química dos participantes.

Venceu a equipa da Escola Secundária de Tavira constituída por:

Margarida Alexandra Gomes
Pedro Miguel Faleiro
Tiago Alberto Gonçalves

Os vencedores ganharam a viagem e a estadia em Aveiro para participarem nas semifinais das Olimpíadas da Química⁺.

Ana Garcia



O fascínio suscitado pela Química durante a realização de uma das actividades experimentais



Equipa vencedora da fase regional das Olimpíadas de Química⁺ no Algarve

Preparação para as Olimpíadas Internacionais de Química na Universidade de Aveiro

Aproveitando a pausa no ensino secundário, os estudantes apurados para representar Portugal nas Olimpíadas Internacionais de Química receberam preparação no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, entre 19 e 22 de Dezembro de 2005.

Durante 4 dias, os alunos do 12.º ano Ana Rita Garcia Nogueira (ES de D. Duarte), David Morais Furtado (ES/B3

Dr. Manuel Fernandes), Paulo Alcino Machado Macedo (ES/B3 do Castelo da Maia), Sofia Helena Ferreira (ES/B3 Augusto Gomes), Raúl Saraiva (ES/B3 Augusto Gomes) e Li Paula Balkesâhl (ES António Nobre), frequentaram os laboratórios do Departamento de Química, familiarizando-se com os equipamentos e as técnicas experimentais necessárias para as competições internacionais, sob orientação das Prof. Diana Pinto e Prof. Amparo Faustino, e de vários outros docentes do DQ que se disponibilizaram para participar nesta formação.

Esta preparação tinha já sido iniciada com duas visitas ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro, em Outubro e Novembro, e vai prosseguir até à data do exame prático, previsto para o dia 22 de Abril. Uma parte da preparação será feita através da plataforma de ensino à distância da Universidade de Aveiro, mas inclui ainda um novo período de trabalho em laboratório durante as férias da Páscoa.

Paulo Ribeiro Claro

Parecer da SPQ sobre o Anteprojecto de Proposta de Lei relativa à Avaliação de Manuais Escolares

Os Manuais Escolares constituem a pedra basilar do processo de ensino-aprendizagem a todos os níveis, pois é sobre eles que recai em última análise a responsabilidade de garantir o acesso claro e inquestionável à informação que é transmitida aos alunos.

A SPQ considera que os processos de avaliação constituem uma ferramenta eficaz para a promoção da qualidade – mesmo quando limitados a alguns aspectos facilmente quantificáveis.

A decisão do Governo em avançar com uma lei que contribua para a melhoria da qualidade dos Manuais Escolares através de um processo de avaliação dos mesmos é, portanto, considerada globalmente positiva.

São, contudo, merecedores de reparo os seguintes pontos que constam do Anteprojecto de Proposta de Lei:

1. A intervenção do Ministério da Educação (ME) na constituição e do Conselho de Avaliação dos Manuais Escolares e das Comissões de Avaliação parece-nos excessiva, e levanta a possibilidade de, na sua composição futura, os critérios técnico-científicos serem relegados para segundo plano face a critérios político-partidários e/ou de tendência dominante nos serviços do ME.

1.1 A SPQ considera que o papel das sociedades científicas deveria ser fortemente valorizado no processo de avaliação, contribuindo para o reforço do papel destas na comunidade e tirando o máximo partido da sua independência e da pluralidade de opiniões que representam.

1.2 Em nenhum caso deve o ME chamar exclusivamente a si a nomeação dos membros de quaisquer comissões com tarefas de avaliação dos Manuais Escolares, envolvendo nesse processo instituições de mérito e credibilidade reconhecido, de preferência com certificação e idoneidade garantidas.

2. Sendo a avaliação dos Manuais Escolares um processo para o qual não existe tradição instalada em Portugal, há algumas dúvidas quanto a exequibilidade da metodologia proposta num prazo tão curto como o proposto, nomeadamente face ao risco de todo o processo ser bloqueado por recursos contenciosos.

2.1 A SPQ recomenda a adopção, para um período transitório de duração a definir, de um procedimento de avaliação baseado na elaboração de listas das deficiências encontradas em cada manual, com contribuições diversificadas (sociedades científicas, departamentos universitários da área científica, associações representativas).

As listas assim elaboradas permitirão aos autores corrigir as suas obras e contribuirá para a criação da necessária cultura de avaliação/correção.

2.2 O processo evoluirá naturalmente para uma avaliação de manuscritos, antes da sua publicação. Ao ME caberá então a atribuição da classificação de Recomendado, ou a sua negação, fundamentada em incorrecções graves e na recusa dos autores/editores em corrigirem as deficiências encontradas.

2.3 Seria altamente desejável que a classificação *qualitativa* dos Manuais Escolares fosse assumida pela sociedade civil (sociedades científicas, associações de pais e educadores, associações de professores) num processo independente da avaliação do ME.

3. A exclusão de Manuais Escolares por determinação do ME, prevalecendo sobre a exclusão por opção dos docentes e/ou das escolas, é questionável a nível de princípios.

3.1 A SPQ considera que a avaliação de Manuais Escolares é um processo cujo resultado interessa prioritariamente aos docentes/escolas e só depois ao ME. Recomenda-se que o ME não determine a exclusão de Manuais Escolares, já que essa deve ser uma decisão informada dos docentes/escolas. Ao ME compete, com base na avaliação, identificar os Manuais Escolares recomendados e adoptar políticas de discriminação positiva dos Manuais Escolares de melhor qualidade.

Sociedade Portuguesa de Química
12 de Dezembro de 2005



O projecto AnalChemVoc foi conduzido entre 2003 e 2005, com o suporte financeiro do Programa Leonardo da Vinci, fornecendo uma alternativa inovadora para o ensino e aprendizagem da química analítica. Foram partilhadas experiências na abordagem "hands-on" apoiadas na introdução de novas ferramentas de ensino, de baixo custo, que podem ser facilmente adaptadas a vários instrumentos analíticos. Esta abordagem permite às escolas introduzirem aspectos práticos de química analítica e desenvolverem aplicações relevantes para o dia-a-dia. Os grupos-alvo do projecto são professores, assistentes de laboratório e estudantes de escolas secundárias e profissionais. Os parceiros organizaram em cada país acções de formação para professores convidados. Os professores foram apoiados na introdução nas escolas da abordagem experimental "hands-on" à química analítica e desafiados a desenvolver as suas próprias aplicações. Foi estabelecida uma página na internet (<http://www.ntfkil.uni-lj.si/analchemvoc/default.htm>) onde são apresentados os resultados do projecto:

O **espectrofotómetro** do visível para fins educativos, produzido e patenteado sob o nome de Spektra™ (Slovenia) foi introduzido nas escolas dos países participantes pela primeira vez.

Experiências para a abordagem experimental "hands-on" da química analítica foram desenvolvidas pelos parceiros e professores dos países participantes.

O "**Laboratório Portátil**", previamente desenvolvido pelo parceiro português, foi apresentado e melhorado para alargar o leque de testes quantitativos, tendo sido produzida, em papel e em CD, uma versão revista do Guião.

O Spektra™ foi aperfeiçoado através de uma interface ligada a um computador e hifenando-o a outros instrumentos analíticos, como por exemplo cromatógrafos gasosos ou líquidos.

Os módulos para a "Abordagem Experimental "hands-on" da Espectrometria do Visível" e " Abordagem Experimental "hands-on" da Cromatografia" foram desenvolvidos e testados por professores e alunos.

Manual "Abordagem Experimental "hands-on" da Química Analítica", que compreende as secções: Introdução (1), Química Analítica e Equipamentos de Pequeno Porte (2), Estratégias Activas de Ensino e Aprendizagem de Ciências em Sala de Aula (3), Introdução à Espec-

trometria do Visível (4), Solução de Baixo Custo para Informatização da Aquisição de Dados (5), Abordagem Experimental "Hands-on" da Espectrometria do Visível (6), Abordagem Experimental "Hands-on" da Cromatografia (7) e Conclusões (8).

Um aspecto importante do Spektra™ é que pode ser facilmente adaptado, proporcionando a utilização em outros instrumentos analíticos simples, como cromatógrafos gasosos ou líquidos. Dado que as abordagens são fáceis de implementar, as aplicações na vida real podem ser levadas a cabo e até desenvolvidas por estudantes, que desta forma se podem envolver activamente encontrando soluções alternativas e sugerindo até as suas próprias actualizações do equipamento; aprendem que não existe apenas uma forma única de atingir resultados, o que aumenta as suas capacidades de inovação.

Os materiais produzidos encontram-se disponíveis para fins exclusivamente educativos e serão fornecidos a pedido dos interessados. A fim de assegurar o impacto esperado serão implementadas acções de formação, em permanência, mesmo depois de terminado o prazo de financiamento comunitário, sendo também mantida e actualizada a página do projecto na Internet.

Maria Filomena Camões/DQB-FCUL

Conferência Internacional A Química no Século XIX: Espaços e Coleções 1-4 Fevereiro de 2007 Museu de Ciência, Universidade de Lisboa

O Laboratorio Chimico do século XIX, actualmente pertença do Museu da Ciência da Universidade de Lisboa, exemplar único no país e possivelmente na Europa, está a ser objecto de obras de restauro, no sentido de restituir-lo à sua

traça original e à fruição do público e da comunidade científica. A sua inauguração constitui uma oportunidade excepcional para discutir os desafios em torno do património científico na história da ciência, bem como a importância dos museus e colecções na sensibilização do público para o papel social e cultural da actividade científica, neste caso da química.

O Museu de Ciência da Universidade de Lisboa tem reflectido sobre estes aspectos

desde há oito anos, data da incorporação do Laboratorio Chimico da Escola Politécnica no Museu (o Laboratorio manteve actividades regulares de ensino e de investigação até 1998). As obras de restauro a que foi submetido, bem como a imponente colecção de cerca de 3000 objectos (séculos XIX e XX), colocam questões cruciais relativas ao que deve ser preservado e para quem. Como documentar o Laboratorio e as colecções de forma a responder a necessidades tão diversas que vão desde os interesses

da universidade até aos dos historiadores e do público em geral? Como interpretar o Laboratório e as colecções de modo a servir uma ampla diversidade de públicos? Que tipo de formação deve possuir o seu pessoal?

Debatendo-se com cada vez menos recursos, estarão os museus de ciência preparados para corresponder às necessidades de grupos de interesses tão variados (historiadores, cientistas e visitantes de diferentes idades e formações)? Qual o papel dos espaços de produção e ensino das ciências na investigação histórica e no despertar de públicos mais amplos para a ciência e para o seu papel na sociedade e na cultura? Quais os desafios que se colocam às rotinas dos conservadores? Estarão os conservadores a par das necessidades dos historiadores e preparados para documentar as colecções em conformidade? Deverão os conservadores ter uma maior preparação na área da história da ciência? Como encorajar os historiadores a utilizar mais as colecções? Terão estes a formação necessária para efectuar a transição entre uma prática que tradicionalmente privilegiou o documento escrito, para outra mais centrada em objectos? Como articular colecções e arquivos?

A Conferência Internacional *A Química do Século XIX: Espaços e Colecções* pretende contribuir para a reflexão de todas estas questões, bem como fortalecer os laços entre historiadores e conservadores, e promover a cultura material da química.

Organizado por:

Museu da Ciência da Universidade de Lisboa

Sociedade Portuguesa de Química (Grupo de História da Química)

Este colóquio compõe-se de três partes:

1. Ciclo inicial de conferências a decorrer a 1 de Fevereiro por especialistas nacionais e internacionais de história da química do século XIX e de laboratórios e colecções de instrumentos do mesmo período. De entre eles, destacam-se as presenças de:

Bernadette Bensaude-Vincent
Professora de História da Química, Université de Paris X

Robert Anderson
Historiador da Ciência, antigo Director do British Museum

Marco Beretta
Professor de História da Ciência, Universidade de Bologna & Vice-Director do Instituto e Museu de História da Ciência, Florença

Liba Taub
Professora de História da Ciência, Directora do Whipple Museum of the History of Science, Universidade de Cambridge



Alan Rocke
Henry Eldridge Bourne Professor of History, Case Western Reserve University, EUA

Antonio Garcia Belmar
Professor de História da Química, Universidade de Alicante

Graça Santa-Bárbara
Museu de Ciência, Universidade de Lisboa

Pedro Casaleiro
Universidade de Coimbra

Ursula Klein
Directora do Grupo de Investigação em História e Filosofia da Química e Bioquímica /Max Planck Institute, Berlim

Christoph Meinel

Historiador da Ciência, Universidade de Regensburg, Alemanha

Steven de Clercq
Vice-Presidente do UMAC, Committee for University Museums and Collections do ICOM (International Council of Museums), antigo Director do Museu da Universidade de Utrecht, Holanda

2. Nos dias 2 e 3 de Fevereiro, apresentação de comunicações sobre a temática do colóquio pelos participantes.

As inscrições serão feitas no portal da Sociedade Portuguesa de Química, em datas a anunciar em breve.

3. No dia 4 de Fevereiro, Workshop sobre instrumentos científicos. Inscrição limitada a um número restrito de participantes (20).

Coordenado por:

Marta C. Lourenço, Museu de Ciência da Universidade de Lisboa

Luísa Corte-Real, Museu de Ciência da Universidade de Lisboa

Organização:

Marta C. Lourenço
Museu de Ciência da Universidade de Lisboa

Centro de História da Ciência da Universidade de Lisboa

Ana Carneiro
Sociedade Portuguesa de Química, Grupo de História da Química
Centro de História e Filosofia da Ciência e da Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Sara Carvalho
Museu de Ciência da Universidade de Lisboa

Isabel Amaral
Sociedade Portuguesa de Química, Grupo de História da Química
Centro de História e Filosofia da Ciência e da Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Vanda Leitão

Sociedade Portuguesa de Química,
Grupo de História da Química
Centro de História e Filosofia da Ciência
e da Tecnologia, Universidade Nova de
Lisboa

Secretariado:

Fátima de Haan
Fundação da Faculdade de Ciências e
Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

Campus da Caparica

2825 Monte de Caparica
Portugal
e-mail: fundacao@fct.unl.pt
Tel: 212 948 552
Fax: 212 948 551

Catálise: ciclo de conferências e curso integrado

A Delegação do Porto da Sociedade Portuguesa de Química, em colaboração com a Divisão de Catálise e Materiais Porosos, vai organizar um Ciclo de Conferências e paralelamente um Curso Integrado sobre Catálise, abrangendo as suas diversas vertentes (Catálise Homogénea, Heterogénea e Enzimática) incluindo tanto os aspectos fundamentais como aplicados deste tema. A comissão organizadora é constituída por: José L. Figueiredo e Joaquim L. Faria da FEUP e Mariette M. Pereira, M. J. Moreno, M. E. Azenha, A. Peixoto, R. Nunes da UC.

Os programas são especialmente dirigidos a docentes e investigadores, alunos de pós-graduação e alunos finalistas, tanto de Química como de Engenharia Química e Biotecnologia, bem como aos profissionais das empresas do sector,

incluindo as indústrias Química, Petroquímica e Farmacêutica.

As conferências terão lugar às sextas-feiras, com início a 21 de Abril de 2006, durante 11 semanas, e decorrerão na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, com excepção dos módulos práticos, que decorrerão no Instituto Superior Técnico (IST), no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) e na Universidade de Aveiro, e da última sessão, também no IST. O Programa contempla os seguintes tópicos: Introdução à Catálise e aos Processos Catalíticos; Reacções Catalíticas: Conceitos Fundamentais; Catálise Heterogénea; Catálise Homogénea; Catálise Enzimática; Cinética e Mecanismos Reaccionais; Reactores Catalíticos; Fotocatálise; Electrocatalise; Caracterização de Catalisadores; Exemplos de Processos Catalíticos Industriais.

O painel de oradores é composto por:

Jacob Moulijn, TU Delft; Eric Derouane, IST e U. Algarve; P. van Leeuwen, U. Amsterdam; Michel Guisnet, IST e U. Poitiers ; J.C. Bayón, U.A. Barcelona; I. Gallardo, U.A. Barcelona; Zoraida Freixa, ICIQ Tarragona; J.F. Joly, IFP; W. Heggie, HOVIONE; J. Soares Mota, GALP ENERGIA; Pedro Gonçalves, CIRES; Clemente Pedro Nunes, QUIMIGAL; Paulo Araújo, QUIMIGAL; Carlos Sá, CEMUP; Sílvia B. Costa, IST; F. Ramôa Ribeiro, IST; J. Sampaio Cabral, IST; A.J.L. Pombeiro, IST; Francisco Lemos, IST; Filipa Ribeiro, IST; José L. Figueiredo, FEUP; A. E. Rodrigues, FEUP; José M. Órfão, FEUP; Joaquim L. Faria, FEUP; João Rocha, UA; Graça Neves, UA; Ana Cavaleiro, UA; Artur Silva, UA; Hugh Burrows, UC; Luís Arnaut, UC; C. Brett, UC ; Mariette M. Pereira, UC; M.J. Moreno, UC; Elisa Serra, UC; Beatriz Royo, ITQB; Cristina Freire, FCUP; Joaquim Vital, UNL; Isabel Fonseca, UNL; Manuela Carrot, U Évora.”.

Divisões e grupos

O ano de 2005 foi o ano dos congressos sectoriais das Divisões e Grupos da SPQ, tendo ficado definidos os elencos directivos para os próximos mandatos. O quadro que se segue pretende dar conta da actual distribuição dos responsáveis pelas Divisões e Grupos em actividade. Aproveitamos para informar que a direcção da SPQ, consagrou em 2006 a criação de uma nova Divisão de Química das Ciências da Vida e do Grupo de Ressonância Magnética, cuja apresentação contamos fazer em breve.

Divisão de Química Inorgânica

Cristina Freire
Departamento de Química

Faculdade de Ciências – Universidade do Porto
Rua do Campo Alegre
4169-007 Porto
Tel: 226 082 959
e-mail: acfreire@fc.up.pt

Divisão de Química Orgânica

Ana Maria Félix Trindade Lobo
Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Quinta da Torre
2829-516 Caparica
Tel: 212 948 387
e-mail: aml@fct.unl.pt

Divisão de Química-Física

Rui Fausto
Departamento de Química

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
3004-535 Coimbra
Tel: 239 854 483
e-mail: rfausto@qui.uc.pt

Divisão de Catálise e Materiais Porosos

Mariette Pereira
Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
3004-536 Coimbra
Tel: 239 852 080
e-mail: mmpereira@qui.uc.pt

Divisão de Ensino e Divulgação da Química

Carlos Folhadela
Externato Delfim Ferreira
Rua da Boavista

4765-183 Riba de Ave
Tel: 252 900 460
e-mail: cfolhadela@spq.pt

Divisão de Química de Alimentos

Silvina Palma
Escola Superior Agrária – Instituto Politécnico de Beja
Rua Pedro Soares
7801-902 Beja
Tel: 284 314 300
e-mail: sfpalma@esab.ipbeja.pt

Divisão de Química Analítica

Margarida Correia dos Santos
Departamento de Engenharia Química
Instituto Superior Técnico
1049-001 Lisboa
Tel: 217 590 023
e-mail: mcsantos@alfa.ist.utl.pt

Divisão de Química das Ciências da Vida

Isabel Moura
Centro de Química Fina e Bioquímica
Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Quinta da Torre
2829-516 Caparica
e-mail: isa@dq.fct.unl.pt

Grupo da Química Industrial

José Miguel da Costa Reis

Petrolab
Rua Prof. Reinaldo dos Santos, 12-10.º D
1500-505 Lisboa
Tel: 217 781 208
e-mail: petrolab@iol.pt

Grupo dos Radicais Livres

Abel Vieira
Departamento de Química e CQFB
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Quinta da Torre
2829-516 Caparica
Tel: 212 949 682 (ext. 10930)
e-mail: ajvieira@dq.fct.unl.pt

Grupo dos Glúcidos

M. Helena Gil
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
Pólo II – Pinhal de Marrocos
3030-290 Coimbra
Tel: 239 798 743
e-mail: hgil@eq.uc.pt

Grupo de Cromatografia

José Manuel Nogueira
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências – Universidade de Lisboa
Campo Grande, Ed. C5
1749-016 Lisboa

Tel: 217 573 141
e-mail: nogueira@fc.ul.pt

Grupo de Fotoquímica

João Sérgio Seixas de Melo
Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
3004-535 Coimbra
Tel: 239 854 463
e-mail: sseixas@ci.uc.pt

Grupo de Ressonância Magnética

Carlos F. Geraldês
Departamento de Bioquímica
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
P.O. Box 3126
3001-401 Coimbra
Tel: 239 853 607
e-mail: geraldês@ci.uc.pt

Grupo da História da Química

Ana Maria Carneiro
Departamento de Ciências Sociais Aplicadas
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Quinta da Torre
2829-516 Caparica
Tel: 212 948 300
e-mail: amoc@netcabo.pt



Distinção por serviços prestados Dr Reto Battaglia

Reconhecendo a sua importante contribuição para a cooperação Europeia Reto Battaglia será distinguido com o “EuCheMS Award for Service” durante o *1st European Chemistry Congress*, em Agosto 2006, em Budapeste.

Reto Battaglia contribuiu de maneira excepcional para a transformação da FECS (antiga Federação das Sociedades de Química Europeias) na EuCheMS, uma mudança carregada de significado para a representação das 50 sociedades de química na Europa e para os seus 150.000 membros, e que é já de importância fundamental para o futuro bom desenvolvimento das ciências químicas no âmbito duma cooperação verdadeiramente Europeia.

Antigo presidente da EuCheMS (1992-2002) e membro da Comissão Executiva, Reto Battaglia também ocupou a presidência da EuCheMS *Food Chemistry Division*, da qual é membro desde 1981.



Reto Battaglia é actualmente Director dos *Swiss Quality Testing Services*, o laboratório de controlo de qualidade da

Migros (Suíça). É membro da direcção da Sociedade Suíça de Química e professor na ETH Zurich, onde é responsável pelo curso de Garantia de Qualidade em Processamento e Comércio Alimentar para os estudantes de Ciência dos Alimentos.

O *1st European Chemistry Congress*, a decorrer em Budapeste entre 27 e 31 de Agosto 2006, pretende ser uma mostra das ciências químicas na Europa e juntar investigadores em química e nas ciências moleculares vindos da indústria, das universidades e dos institutos

governamentais, de toda a Europa e do resto do mundo. Mais informações em www.euchems-budapest2006.hu

(Nota de imprensa, por via do Prof. José Empis, sócio n.º 1001, responsável na SPQ pelos assuntos ligados à EuCheMS)

JLF

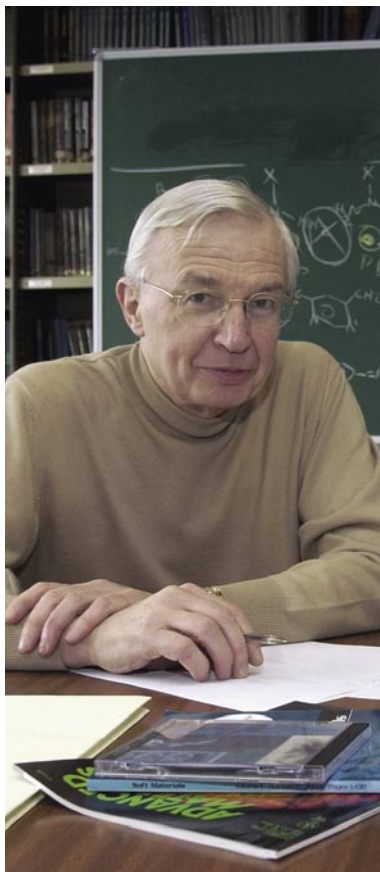
1st European Chemistry Congress: O Estado Actual da Ciência

Jean-Marie Lehn e Ernst Peter Kündig, Presidente e Vice-Presidente do conselho científico do *1st European Chemistry Congress*, conversam com *Nachrichten aus der Chemie* acerca das suas expectativas e dos seus objectivos. O congresso de Budapeste pretende constituir-se como um marco na construção de uma comunidade química Europeia e ao mesmo tempo atrair químicos de todo o mundo.

Nachrichten aus der Chemie: O que torna o primeiro Congresso Europeu de Química em Budapeste tão especial em comparação com outra conferência científica, como por exemplo um encontro anual de uma das grandes sociedades químicas?

Jean-Marie Lehn: É simplesmente o facto de ser o primeiro congresso Europeu. Estamos na Europa, somos Europeus. Sou supra-nacionalista, por isso para mim é importante converter este conceito num enorme encontro Europeu onde todos se podem encontrar, onde as sociedades químicas estão presentes e participando tantas quanto as possíveis. Trata-se de colocar a entidade Europa no mapa, da mesma maneira que a *American Chemical Society* o faz pela sua região.

Peter Kündig: Sim, é isso. É uma mostra da química na Europa, um congresso que estabelece fronteiras e mostra em que direcção a ciência avança. E é a primeira vez que juntamos toda a comunidade de químicos da Europa para trocar ideias.



Jean-Marie Lehn

Verdadeiramente internacional

NCh: Participam 50 sociedades químicas. São tantos os países na Europa?

Kündig: Não. São as sociedades químicas de 37 países – mas alguns têm mais que uma. Há também organizações profissionais não lucrativas que são actualmente membros da EuCheMS [www.euchems.org, nota de revisão]. No conjunto as 50 sociedades incluem 150.000 cientistas.

NCh: A conferência é dirigida principalmente para uma audiência Euro-

peia, ou tenta atrair participantes de todo o mundo?

Lehn: A ciência não tem nada a ver com ser da Europa, de França, da Alemanha, dos EUA ou do Japão. É claro que estamos abertos a todos os participantes, mas é uma conferência organizada pela Europa, pela EuCheMS. Tal como para o *Chemistry – A European Journal*: Europeu em espírito e internacional em apelação.

Kündig: Considerando o local e a organização, a maioria dos participantes serão da Europa. Cerca de 20% dos oradores virão de fora, especialmente da Ásia e da América do Norte – o programa pretende ser atraente para cientistas de todo o mundo.

Uma mostra de ideias

NCh: Olhando para o programa científico constata-se que os tópicos são multidisciplinares e transversais.

Quais os objectivos ao estabelecer um programa desta maneira?

Lehn: Por um lado, toda a gente concorda que as ciências naturais precisam da química, que contudo ainda tem de definir o seu *core business*. Por outro lado, a nova química germina nas interfaces, em colaboração com a física e com a biologia. As realizações nesta interface são cada vez mais importantes. E o programa reflecte estas relações.

Kündig: Sim, a ciência nas fronteiras é naturalmente interdisciplinar e o programa reflecte isso. Os tópicos escolhidos são os mais promissores no presente, onde novos conhecimentos nascem rapidamente. Os simpósios cobrem um enorme leque de química e os

investigadores atraídos serão aqueles que caem na sua esfera de interesses.

Lehn: Um congresso não impõe tendências à comunidade científica. São os cientistas em acção que mostram essas tendências. Claro que um simpósio também deve dar algumas direcções, deixar claro que nós enquanto cientistas temos de ter em conta os avanços no nosso campo, a influência nas outras áreas, de onde também podemos tirar partido.

NCh: **A Europa é ainda um dos líderes na produção de compostos químicos. Como é que o programa se posiciona relativamente aos investigadores na indústria? Existem tópicos dirigidos aos químicos da indústria? Ou existem tópicos interessantes espalhados pelos vários eventos?**

Kündig: Há uma quantidade de tópicos com grande envolvimento da indústria. É o exemplo dos simpósios dedicados à ciência aplicada como “Chemistry, Food and Health”, “Green & Sustainable Chemistry & Processes” e “Novel Multifunctional Ligands in Coordination Chemistry”. Também haverá o simpósio “New Frontiers in Medicinal Chemistry” onde todos os oradores serão da indústria e com um conjunto excitante de tópicos.

É verdade que a maioria dos oradores são académicos, mas também é verdade que é daí que normalmente surgem as novas descobertas e que estes são os cientistas mais dispostos a falar delas e discuti-las. As descobertas mais quentes da indústria demoram a ser postas a descoberto.

Pensamos que o congresso fará eco junto dos investigadores da indústria.

Os organizadores dos 17 simpósios fizeram um trabalho excepcional ao produzirem um programa de primeira classe. Foi um prazer ajudar a iniciar o processo e coordenar os simpósios.

Lehn: Como chamou à atenção, A Europa é o centro do mundo para a produção de compostos químicos e qualquer companhia com coragem para se apelar de empresa química, está de cer-

teza na Europa. Houve alturas em que pensamos incluir a engenharia química no programa.

Kündig: Neste primeiro congresso não conseguíamos cobrir todas as áreas da química, nem essa era a nossa intenção.



Ernst Peter Kündig

NCh: **E foram obrigados a outras restrições?**

Kündig: A sobreposição de conferências é um problema. Impossível de evitar. Os electroquímicos terão o seu congresso na mesma semana em Edimburgo. Esta foi uma área importante que tivemos de excluir, mas que esperamos incluir numa futura edição. Aí um planeamento mais desenvolvido das ciências de base pode ser conseguido.

Lehn: Não podemos avançar para um evento demasiado grande, pois aí terí-

amos 50.000 participantes a quererem vir. E aí não haverá cidade alguma capaz de os alojar, a não ser o equivalente a Las Vegas.

NCh: **Neste caso o congresso será uma mostra de algumas áreas da química.**

Lehn: Tem de ser uma mostra, mas também tem de ser produtivo em termos de dar ideias às pessoas que participam. O congresso tem de possibilitar uma hipótese real de comunicação, interacção, lançamento de novas coisas. Queremos que as pessoas venham e partam com novas ideias e projectos.

NCh: **Haverá tempo para fazer amigos e criar oportunidades de estabelecer novas redes de intercomunicação? É que o programa parece muito compacto, cheio de palestras e lições plenárias.**

Kündig: É inevitável ter um programa denso. Mesmo assim, teve-se muito cuidado em organizar os simpósios de modo a estabelecer uma certa harmonia. Por exemplo, alguém a trabalhar em ciência dos materiais pode ter interesse nos simpósios “Frontiers in Supramolecular Chemistry”, “Materials & Nanomaterials for Devices”, e “Polymer Architecture – From Structure to Functional Control”, e verificará que estes foram dispostos de modo a haver uma sobreposição mínima.

Também vai haver tempo suficiente para trocar ideias com colegas. Na mesma perspectiva um químico orgânico pode iniciar os trabalhos na segunda/terça-feira com a sessão de Catálise, ou com as plenárias de Química Medicinal e na quarta-feira seguir para as palestras de Química Verde, ou participar no simpósio de Química Orgânica. Esses são apenas um par de exemplos e o exercício pode ser executado sobre uma série de áreas que juntas constituem o corpo da química e das ciências moleculares. De permeio ainda sobra tempo para ouvir os laureados com o Nobel e discutir com os outros participantes. As sessões de painéis são uma grande oportunidade para fazer isto mesmo. O

facto de congresso ter lugar numa só cidade também favorece a interacção.

Lehn: E as pessoas vão encontrar-se nos intervalos de café e à noite. É assim que funciona.

Kündig: Além das palestras haverá variadas sessões de painéis em todas as áreas, eventos sociais, locais de encontro, grupos de discussão e eventos satélite que vão para lá dos simpósios que coordenamos.

Não ao sistema de quotas em ciência

NCh: Como vai ser com os jovens químicos que viajem até Budapeste? Haverá bolsas financiadas?

Kündig: Algumas sociedades estão na disposição de financiar jovens colegas, como por exemplo a GDCh com o apoio da Fundação Karl-Ziegler. A resposta terá contudo de ser dada pelas sociedades membros, porque até à data a EuCheMS não possui orçamento próprio.

Lehn: Isto é algo de importante a acuar no futuro. Temos de encontrar maneira de garantir um suporte financeiro estável e continuado...

Kündig: ...e garantir, como foi feito para o 1.º congresso, que os mais jovens beneficiem de taxas de inscrição reduzidas e alojamento mais em conta. Com custos de alojamento da ordem de 22 Euro, pequeno-almoço incluído, e viagens para Budapeste asseguradas por linhas aéreas de tarifas económicas, o orçamento global não precisa de ser elevado.

NCh: Isto leva-me a outra questão. Se olharmos para a distribuição de membros da comissão científica, ela parece algo desequilibrada em termos de membros do alargamento da UE e de países do antigo bloco de Leste.

Kündig: Correcto. Provavelmente reflecte a localização da actual fronteira da ciência. Seguramente irá mudar em anos vindouros.

NCh: Mas tendo Budapeste como anfitriã, os colegas do antigo bloco de Leste deveriam ter oportunidade de apresentarem os seus trabalhos.

Lehn: Seguramente. Tentamos ter isso em conta. Há oportunidades de sobra para apresentar artigos e painéis. Cabe a cada colega encontrar a sua maneira de apresentar o seu trabalho. O facto do congresso ter lugar em Budapeste pode ser explicado simplesmente por ter havido aí gente disposta a organizá-lo. Ao mesmo tempo é uma maneira de reconhecer que agora somos uma só Europa, juntamente com países do antigo bloco de Leste. E mais, há aí ciência de grande nível e em grande quantidade a ser desenvolvida.

Existem universidades muito boas, com bons laboratórios e boa educação. Francamente, penso que os pós-doutorados que vêm para os nossos laboratórios desses países possuem uma excelente formação. Ainda persiste uma forma de instrução clássica que produz químicos de bancada muito melhores do que aqueles que se dedicam a discutir mecanismos (risos).

Kündig: Claro que estamos cientes que temos que equilibrar tópicos, geografia, género, idade, indústria, universidade, etc. Os presidentes dos simpósios fizeram o seu melhor, mas o critério de eleição foi sempre qualidade e quaisquer outras considerações vieram sempre depois. Não podemos olhar apenas aos números. Não se pode ter um sistema de quotas em ciência. O Programa actual é excelente em termos de ciência, mas apenas satisfatório a bom segundo outros critérios. Há espaço para melhorar em futuros congressos. E claro que a selecção das apresentações orais poderá mudar o quadro geral.

Mais um passo em frente

NCh: Segundo Harry Kroto o congresso já veio atrasado. Concordam? Está a Europa da química a pôr-se em marcha com o congresso? Haverá outros encontros na sequência?

Lehn: Em primeiro lugar, as sociedades Europeias de química já percorreram um longo caminho ao fundirem as suas publicações. Fiquei espantado quando as sociedades aceitaram renunciar às suas revistas, algumas com longas ta-

dições, para aderirem à construção de um novo sistema. É quase como os Alemães renunciarem ao Marco, os Franceses ao Franco, os Italianos à Lira e por aí adiante.

Kündig: Sim, é sem dúvida impressionante. Todos esses empreendimentos tiveram de vencer a entropia – e um químico sabe como isso é difícil. Assim, o primeiro congresso da EuCheMS pretende ser mais um marco na criação de uma comunidade coerente de químicos na Europa. Isto é também uma necessidade, pois é necessário ter uma voz unida em Bruxelas. De outro modo a química será simplesmente ultrapassada.

E já agora uma vez que a pergunta foi feita: Sim haverá um segundo congresso EuCheMS. Já está em fase de planeamento e terá lugar em Torino em 2008, mas por agora vamos concentrar-nos no evento de 2006 e fazer dele um grande sucesso.

NCh: Vamos fazer figas.

Lehn: Nós todos esperamos que o 1.º Congresso Europeu de Química seja o primeiro de uma longa série, capaz de fornecer as bases para todo os químicos na Europa e para todos os outros de todo o mundo. Tenho a certeza que virão muitos mais de outros lugares, outros continentes. Talvez ainda haja uma coisa mais a fazer. Um continente foi esquecido. A África. Devemos pensar em trazer cientistas africanos, isto é claramente mais difícil do que no caso dos países do antigo bloco de Leste. Mas penso que os químicos Africanos serão muito importantes. Não podemos continuar a descurar este grande continente, simplesmente porque existem lugares em África onde se pratica química de muito boa qualidade, logo devemos ajudar os químicos Africanos a desenvolverem essa actividade.

NCh: Isso é provavelmente outra história.

Lehn: Certamente. Mas se falamos de igualdade de oportunidades é preciso ver que este continente não tem os mesmo privilégios que o nosso.

Boletim da SPQ – Orientação Editorial

QUIMICA, o Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, versa todos os assuntos relacionados com a Química, e em particular todos aqueles que dizem respeito à Química em Portugal.

QUIMICA, publica entrevistas, reportagens, artigos solicitados e propostos, noticiário, resenhas de livros e outras publicações e correspondência dos leitores. É incentivada a submissão voluntária de artigos de carácter relativamente geral e escritos de modo a despertar interesse a um vasto leque de leitores.

QUIMICA, não sendo especializado na história e filosofia da química, está aberto e pretende encorajar a publicação de contribuições nesta área. O QUIMICA pode também incluir artigos de autores especialmente convidados para publicarem sobre temas específicos da história e da filosofia da química.

Normas de Colaboração e Instruções para os Autores

1. Os artigos devem ser enviados por correio electrónico, para o endereço boletim@fe.up.pt dirigidos ao Editor do QUIMICA. O material submetido deverá conter o seguinte:

- Um arquivo MS Word ou PDF com as figuras e tabelas incorporadas. O texto deve ser escrito com espaçamento duplo. Tabelas, gráficos e ilustrações devem ser numerados e incorporados com as respectivas legendas descrevendo sumariamente o seu conteúdo. As citações longas devem ficar destacadas no texto; as curtas devem ser colocadas entre aspas.
- Um arquivo adicional devidamente identificado, por cada gráfico ou ilustração, em formato JPEG, com a resolução adequada a uma boa reprodução gráfica no tamanho original.

2. Os artigos devem conter um resumo de 50 a 200 palavras com a descrição do respectivo conteúdo. Salvo casos excepcionais, os textos não devem exceder cerca de 30 000 caracteres (5 a 6 páginas da revista, incluindo as figuras). As figuras deverão ter a qualidade indispensável.

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

4. As referências devem ser numeradas consecutivamente à medida que forem citadas ao longo do texto e indicadas por um número colocado entre parênteses rectos (exemplos: [1] ou [2, 3] ou [4-8]). As referências devem ser reunidas no fim do texto, obedecendo os seguintes formatos:

LIVROS:

[1] S.J. Formosinho, *Fundamentos de Cinética Química*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.

[2] R.S. Turner, 'University Reformers and Professional Scholarship in Germany, 1760-1806', in L. Stone (ed.), *The University in Society*, Princeton: Princeton University Press (1974) 495-531.

[3] R.S. Turner, op. cit. 'University', 496-497.

PUBLICAÇÕES PERIÓDICAS:

[4] G. Krager, *Nachrichten aus der Chemie* **53** (2005) 136-138.

[5] A.N.L. Lopes, J.G. Ferreira, *Analytical Biochemistry* **342** (2005) 195-197.

FONTES MANUSCRITAS:

As fontes manuscritas devem conter todas as informações necessárias que permitam a localização da fonte; referências posteriores devem citar nome, data e abreviatura da fonte, caixa, número da página ou fólio:

[6] Carta de Adolphe Wurtz a Jean-Baptiste Dumas, 15 de Fevereiro de 1864, Paris, Archives de l'Académie des Sciences, Dossier Wurtz.

A utilização de endereços electrónicos deve ser evitada e limitada a fontes institucionais fidedignas; deve conter o endereço completo de modo a permitir a localização da fonte e a data de acesso.

[7] SDBS Web: <http://www.aist.go.jp/RIO-DDB/SDBS> (National Institute of advanced Industrial Science and Technology, acedido em 01-01-2006).

5. Os agradecimentos devem ser colocados no fim dos artigos, antes das referências.

6. O corpo editorial acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais ava-

liadores. Com base nas apreciações obtidas, será decidida a aceitação, recusa das colaborações propostas, ou eventualmente a revisão dos textos pelos autores antes de tomar uma decisão definitiva.

7. Em casos especiais, sujeitos à concordância da Comissão Editorial do QUIMICA, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.

8. Os artigos submetidos para publicação no QUIMICA não podem ser submetidos a outras revistas. A reprodução de figuras já publicadas carece da devida autorização pelo detentor dos direitos. A autorização para reproduzir imagens é inteiramente da responsabilidade do autor, o que deverá ser referido nos casos em que se aplique.

9. Os direitos de autor dos artigos publicados são propriedade da Sociedade Portuguesa de Química, não se autorizando a sua reprodução total ou parcial, mesmo sob a forma de tradução numa língua diferente, salvo com autorização escrita da Comissão Editorial.

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

11. As provas tipográficas dos artigos em co-autoria bem como as separatas serão enviadas para o autor responsável, a menos que o Editor seja informado do contrário.

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

Contactos

Director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química
Joaquim Luís Faria
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Rua Dr. Roberto Frias s/n
4200-465 PORTO
Tel.: 225 081 645
Fax: 225 081 449
e-mail: boletim@fe.up.pt

Escrever para o QUIMICA

No âmbito das comemorações da edição do centésimo número do QUIMICA, a Sociedade Portuguesa de Química vai oferecer um prémio ao Jovem Investigador com idade inferior a 30 anos que mostrar a sua capacidade de divulgação por escrito de um desenvolvimento científico recente na área da química, como por exemplo, a síntese de um novo composto ou material, uma nova reacção, uma nova técnica, entre outros.

O trabalho deverá seguir o estilo das notícias publicadas na secção Actualidades Científicas do QUIMICA, com uma extensão que não deverá exceder os 2000 caracteres. A notícia, com um título esclarecedor, deverá relatar de uma forma clara e concisa o desenvolvimento científico, incluir a identificação dos investigadores e instituições envolvidas, referir o trabalho original onde foi publicado e explicar a importância da descoberta e que desenvolvimentos futuros poderão advir da mesma.

O prazo limite para a submissão dos trabalhos é 31 de Maio de 2006, por e-mail para boletim@fe.up.pt, devendo ser incluído o nome, a data de nascimento, a afiliação e os contactos do autor. Os trabalhos serão analisados pela equipa editorial do QUIMICA, que decidirá a classificação final, da qual não cabe recurso.

O autor do melhor trabalho receberá como prémio uma máquina de calcular científica. Os melhores trabalhos serão publicados nos números do QUIMICA a editar em 2006.

Actualidades Científicas

“Googling” para Químicos

Os químicos sempre lamentaram a falta de um motor de busca de uso simples que lhes permitisse uma pesquisa eficiente e rápida de informação sobre química na web. No entanto, Peter Murray-Rust da Universidade de Cambridge e Henry Rzepa do *Imperial College* foram pioneiros e têm dado um grande impulso na tentativa de colmatar essa lacuna com a criação de sistemas como o InChI.

A eMolecules Inc., de San Diego, acaba de lançar o que se pode considerar como o equivalente em química do motor de busca Google – o Chmoogle. Este tem como missão encontrar, organizar e indexar toda a informação pública mundial sobre química, tornando-a disponível de uma forma gratuita e de acesso livre. Tal como afirma Klaus Gubernator, Chefe Executivo da eMolecules, “O conhecimento mundial da química é um recurso inestimável, mas permanece adormecido enquanto não se torna acessível a todos os químicos. A linguagem da química são as estruturas químicas e o Chmoogle torna o mundo da química pesquisável através da estrutura. Portanto, basta desenhar uma estrutura usando a ferramenta de desenho preferida e introduzi-la na pesquisa”.

Por outro lado, Craig James, Responsável Técnico, afirma, “De momento, já existem excelentes motores de busca de texto, que são bastante úteis se, por exemplo, se pretender saber tudo sobre ‘Alexander Fleming’. No entanto, se o objectivo for realizar uma pesquisa baseada na estrutura da molécula da penicilina, desenhada com um editor de estruturas químicas, é necessário usar o Chmoogle”.

Antes do Chmoogle não existiam recursos gratuitos desta natureza na web. Esta ferramenta possibilita um sistema quiminformático que qualquer pessoa pode usar para pesquisar informação através da busca por subestrutura. Algumas instituições académicas já possuem bases de dados pesquisáveis, normalmente direccionadas para um campo particular da ciência, sendo os seus sistemas de busca desenvolvidos para organizar apenas os seus próprios dados. O objectivo do Chmoogle é o de ser o sistema de busca mundial que indexa toda a informação química disponível.

Para além da escala e da velocidade do Chmoogle serem completamente inéditas, possibilita outros serviços que vão muito além da pesquisa superficial de conteúdos sobre química na web. Por exemplo, permite o envio de resultados

de pesquisa e de estruturas individuais através de e-mail, e disponibiliza o código “Chmoogle Free”, que os utilizadores podem incorporar nas suas próprias páginas web, para acesso directo ao Chmoogle.

James não vê qualquer conflito na utilização do Chmoogle e do InChI, já que existe uma grande diferença entre pesquisa e obtenção de informação. Como James afirma, “O InChI é excelente na obtenção de informação específica. Se se conhecer exactamente a molécula que se pretende, a entrada InChI correspondente é única e, desse modo, o utilizador pode aceder directamente à informação que pretende. Por outro lado, o Chmoogle possibilita a pesquisa de subestruturas, o que pode ser muito útil, já que o utilizador pode não só aceder a informação referente à molécula pretendida, como à de moléculas relacionadas com a primeira”.

O Chmoogle utiliza a aplicação ChemSketch e James afirma que “É extremamente fácil usar o ChemSketch com o Chmoogle. Não necessita de controlos Java ou ActiveX, e deste modo, poder-se-á usar qualquer PC com Windows”. (adaptado de *webzine Reactive Reports* 50, 2005.

Paulo Brito

2005 em Retrospectiva: Um olhar químico

MARCELA SEGUNDO

Ao começar um novo ano é comum fazer-se um balanço do ano anterior. Porque não fazê-lo relativamente à investigação na área da química? Por isso procuramos identificar descobertas surpreendentes, ou há muito esperadas, ou avanços que provavelmente influenciaram durante muitos anos a investigação vindoura. Em 2005, identificamos várias linhas de investigação que se encaixam nestes critérios em áreas tão diversas como a química-física ou a biologia molecular.

A química orgânica foi colocada em evidência em 2005 através do prémio Nobel da Química, atribuído à investigação sobre uma classe de reacções orgânicas (ver QUÍMICA 99, 11, 2005). Este prémio foi atribuído a três cientistas que contribuíram para o desenvolvimento e aplicação das reacções de metátese em olefinas: Yves Chauvin (French Petroleum Institute), Robert H. Grubbs (California Institute of Technology) e Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology). A metátese consiste na troca de grupos entre duas moléculas e, no caso particular das olefinas, duas ligações duplas carbono-carbono reagem de modo a formar outras duas novas ligações. Durante este processo, há rearranjo dos respectivos substituintes e um vasto leque de produtos pode ser obtido, podendo originar a formação de um composto cíclico, de um dieno ou mesmo ocorrer polimerização. Chauvin e um aluno sugeriram um mecanismo em 1971, enquanto que Schrock e Grubbs desenvolveram mais tarde catalisadores que facilitaram a utilização desta reacção.

Outro avanço importante na área dos catalisadores em química orgânica foi obtido por Clark R. Landis (University of Wisconsin), Jerzy Klosin (Dow Chemical) e colaboradores (*J. Am. Chem. Soc.* 127, **2005**, 5040) através da utilização de catalisadores de ródio-fosfolano, com elevada actividade e selectividade na produção de enantiómeros por hidroformilação de alcenos em aldeídos quirais. Este tipo de reacção é das mais usadas em processos catalíticos homogêneos à escala industrial, mas, até à descoberta, os catalisadores existentes apresentavam uma baixa selectividade enantiomérica. O novo catalisador representa um avanço importante na produção de materiais quirais recorrendo a um processo catalítico, num processo em que é obtida uma eficiência atómica próxima de 100%, com os reagentes no estado gasoso, facilmente separáveis dos produtos da reacção.

Na área da síntese orgânica, um novo processo, desenvolvido por Andrew G. Myers e colaboradores (Harvard University) permitiu a obtenção de um número elevado de análogos do antibiótico

tetraciclina (Fig. 1), com diferentes estruturas e incluindo algumas moléculas capazes de actuar em bactérias resistentes a outros antibióticos (*Science* 308, **2005**, 395). No método proposto, que resultou de um esforço de investigação levado a cabo durante uma década, o anel da molécula de tetraciclina foi construído de forma a produzir um diastereómero, cuja estereoquímica é semelhante à do produto natural.

Na área da bioquímica, foram conseguidos avanços notáveis na determinação da estrutura de proteínas, na identificação de feromonas, na produção de proteínas da membrana, e na elucidação do mecanismo associado à visão.

Um novo método que permite a determinação simultânea da estrutura da proteína e da mobilidade e abrangência do movimento do esqueleto e das cadeias laterais foi desenvolvido por Michele Vendruscolo, Christopher M. Dobson e colaboradores (University of Cambridge) (*Nature* 433, **2005**, 128). Normalmente, o estudo da estrutura e da dinâmica associada a uma proteína é efec-

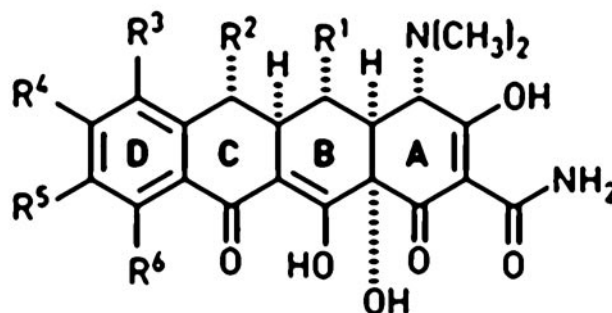


Figura 1 Diferentes análogos da tetraciclina foram obtidos por alteração dos grupos presentes em R1-R6.

tuado recorrendo a técnicas distintas. O novo método, designado “*dynamic ensemble refinement*”, combina a espectroscopia de ressonância magnética nuclear com técnicas para determinação da dinâmica molecular de forma a possibilitar a determinação da estrutura e respectiva dinâmica simultaneamente. A abordagem proposta pode ter um impacto significativo no desenvolvimento de novos fármacos ao permitir o estudo da interacção entre pequenas moléculas e várias conformações possíveis da proteína em solução, em vez de utilizar uma estrutura estática, intermédia em relação às configurações possíveis.

Wendell L. Roelofs e colaboradores (Cornell University) desvendaram a estrutura da feromona utilizada por baratas fêmeas na atracção de machos para reprodução (*Science* 307, 2005, 1104). A molécula, composta por 12 carbonos e designada “blattellaquinone”, era procurada há décadas (Fig. 2). Esta descoberta envolveu a extracção de material contido em cerca de 5000 insectos e o desenvolvimento de uma nova técnica preparativa para cromatografia gasosa de forma a purificar a molécula-alvo, que é termolábil.

Na área da síntese de proteínas, uma nova proteína bacteriana pode agora ser utilizada de modo a originar a produção com elevado rendimento de proteínas membranares. Grande parte do genoma das células eucariotas está ligado à codificação de proteínas membranares, que desempenham um papel essencial em muitos processos celulares. No entanto, a produção destas proteínas com uma estrutura tridimensional correcta é difícil de obter em bactérias geneticamente modificadas, correntemente usadas com esta finalidade. Senyon Choe, Roland Riek, Tarmo P. Roosild e colaboradores (Salk Institute, San Diego) encontraram uma proteína bacteriana designada “MISTIC” que contorna uma das causas deste problema, dada a incapacidade das bactérias de exportarem as proteínas membranares recombinantes para a camada lipídica da sua própria membrana. Estes cientistas concluíram que as proteínas membranares eucariotas podem ser produzidas em bactérias quando expressas conjuntamente

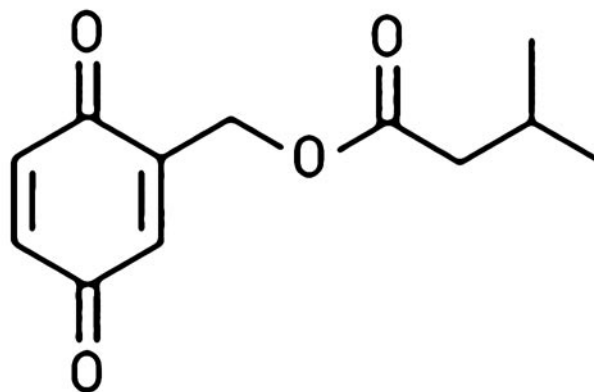


Figura 2 Estrutura da feromona “blattellaquinone”, encontrada em baratas fêmeas.

com a proteína “MISTIC” (*Science* 307, 2005, 1317).

Um novo método ultra-rápido baseado em espectroscopia Raman possibilitou uma revisão dos conhecimentos disponíveis sobre as fases iniciais do processo da visão. O processo de visão começa com a isomerização do cromóforo da retina em rodopsina, a partir de uma configuração 11-*cis* para configuração *trans*. Esta reacção é uma das que decorre mais rapidamente na natureza, não sendo compatível com as técnicas disponíveis para uma análise estrutural detalhada. Ao usar espectroscopia Raman, Richard A. Mathies e colaboradores (University of California, Berkeley) conseguiram obter informação estrutural a partir do espectro vibracional do processo, registado num intervalo de tempo compatível (200 femtosegundos a 2 picosegundos, *Science* 310, 2005, 1006). Contrariamente ao que era aceite

anteriormente, constatou-se que a maior parte dos rearranjos ocorre no estado fundamental e não no estado excitado.

Na área da química farmacêutica, foram efectuados esforços de modo a diminuir a resistência de bactérias a antibióticos e na luta contra o cancro. Uma nova forma de tornar as bactérias incapazes de desenvolver resistência a antibióticos foi descoberta por Floyd E. Romesberg e colaboradores (Scripps Research Institute). Em resposta aos danos causados por antibióticos, as bactérias colocam em acção um mecanismo de resposta designado por SOS, que origina mutações e é controlado pela protease LexA. Os investigadores demonstraram que ao bloquear a acção proteolítica da enzima LexA, o mecanismo SOS não é activado, evitando que a bactéria desenvolva resistência (*PLoS Biol.* 3, 2005, e176). A viabilidade desta abordagem foi demonstrada com antibióticos que cau-

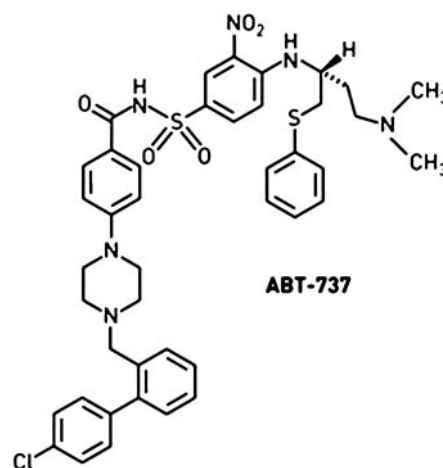
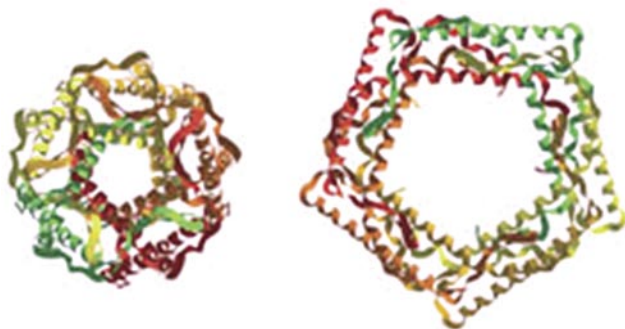


Figura 3 A molécula ABT-737 pode ser mais uma arma na luta contra o cancro.

Figura 4 Nanoválvula accionada por acção da radiação UV – estrutura aberta – ou visível – estrutura fechada (Cortesia de Martin Walko para Chem. Eng. News).



sam danos ao DNA e a aplicabilidade a outras classes de antibióticos continua a ser investigada.

Uma nova forma de combater o cancro, relacionada com as proteínas que inibem a apoptose (suicídio celular), foi apresentada em 2005. Os danos que geralmente conduzem à transformação de uma célula saudável em cancerígena também deveriam levar à apoptose. No entanto, vários tipos de células cancerígenas evitam este processo ao aumentar a produção de proteínas anti-apoptose. Stephen W. Fesik, Saul H. Rosenberg e colaboradores (Abbott Laboratories) descobriram que uma pequena molécula, designada ABT-737 (Fig. 3), liga-se às proteínas anti-apoptose da família Bcl-2, originando a morte de células cancerígenas (cancro do pulmão e linfomas), além de melhorar o efeito da quimioterapia e tratamentos com radiação. Também foi verificada a regressão

de tumores em cobaias, sendo agora esperado o ensaio em humanos (*Nature* 435, **2005**, 677).

Na área da biologia estrutural, foi possível obter mais conhecimentos sobre fibras de amilóide e um maior sucesso na previsão detalhada de estruturas proteicas. David Eisenberg e colaboradores (University of California, Los Angeles) obtiveram a primeira visão detalhada de fibras de amilóide ao nível atómico (*Nature* 435, **2005**, 773). Estas estruturas estão associadas a mais de 20 doenças com impacto na sociedade actual, incluindo a doença de Alzheimer e a diabetes tipo 2. O conhecimento da estrutura pode ser um passo importante no desenvolvimento de novos agentes terapêuticos que impeçam a formação ou acelerem a degradação do amilóide.

David Baker e colaboradores (University of Washington, Seattle) apresentaram o que poderá ser, até à data, o melhor

método para a previsão de estrutura s proteicas a partir do conhecimento da sequência de aminoácidos (*Science* 309, **2005**, 1868). Foram desenvolvidos modelos com elevada precisão (resolução de 1.6 Å), embora a sua aplicação seja ainda limitada a proteínas que contêm até 85 aminoácidos, indicando que ainda é necessária a afinação do método para proteínas maiores.

Um avanço importante na química levada a cabo na fronteira “espacial” foi obtido quando a sonda Huygens, da Agência Espacial Europeia, mergulhou na densa atmosfera de Titã (satélite de Saturno), composta por azoto e metano. Este acontecimento forneceu uma imagem breve de um mundo onde a temperatura ronda -180°C, chove metano em vez de água e o solo é composto por gelo e hidrocarbonetos. Tendo partido da Terra há sete anos, a sonda Huygens sobreviveu às duas horas e meia

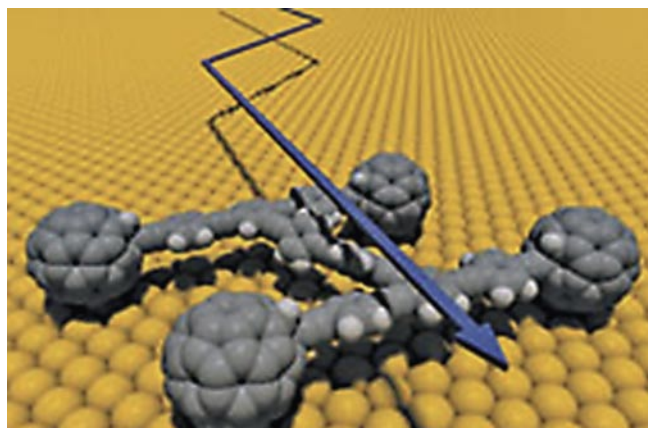


Figura 5 Representação esquemática do nanocarro (Cortesia de James Tour para Chem. Eng. News).

que demoraram a descida à superfície de Titã e continuou a transmitir dados a partir do espectrómetro de massa e de outros instrumentos durante 73 minutos após atingir a superfície. A predominância de metano no estado líquido surpreendeu os cientistas, que esperavam encontrar um maior teor em etano. Outro facto surpreendente foi a detecção da presença de apenas um dos isótopos de argon na atmosfera de Titã.

Na área da química inorgânica, Christopher J. Pickett e colaboradores (John Innes Centre, Norwich) sintetizaram complexos inorgânicos semelhantes ao centro catalítico composto por ferro e enxofre, existente em hidrogenases bacterianas (*Nature* 433, **2005**, 610). O complexo sintetizado acelera a redução de H^+ a H_2 , apesar de ser de forma menos eficiente que o sistema natural. Prevê-se a sua utilização no desenvolvimento de materiais electrocatalíticos para aplicação em células de hidrogénio que evitam o uso de platina, material que além de dispendioso, apresenta uma disponibilidade limitada, o que inviabiliza o seu uso de forma sustentada.

Na área da nanotecnologia, os novos desenvolvimentos englobam uma nanoválvula (Fig. 4), um nanomotor e um nanocarro (Fig. 5). Uma importante proteína bacteriana existente em canais de transporte membranas foi modificada de forma a criar uma nanoválvula ligada à membrana, que pode ser aberta ou fechada por acção da luz. Este trabalho foi desenvolvido por Wim Meijberg (BiOMaDe Technology Foundation, Groningen), Ben L. Feringa (University of Groningen) e colaboradores (*Science* 309, **2005**, 755). A radiação UV induz a alteração do estado da proteína modificada, causando a abertura do canal. A radiação visível apresenta um efeito contrário, tornando o canal fechado. Este mecanismo pode ter uma aplicação relevante na libertação controlada de fármacos ou em nanodispositivos.

Feringa e colaboradores também foram responsáveis pela colocação de um alceno quiral numa nanopartícula de ouro de forma a criar o primeiro motor molecular ligado a uma superfície e impulsionado por radiação (*Nature* 437, **2005**, 1337). Tal foi conseguido graças

à existência de uma parte da molécula que funciona como uma hélice através de isomerizações sucessivas, induzidas por acção de radiação e calor.

Após oito anos de investigação, a equipa coordenada por Kevin F. Kelly e James M. Tour (Rice University, Houston) conseguiu produzir o primeiro carro molecular (*Nano Lett.* 5, **2005**, 2330), representando um passo importante na construção a nível molecular. O nanocarro é constituído por chassis e eixo compostos por um polímero, que estão assentes em quatro rodas compostas por fulereno. Os investigadores utilizaram a ponteira de um microscópio de força atómica por efeito de túnel para impulsionar o carro através de uma superfície de ouro e demonstraram que, em vez de se movimentar aleatoriamente, o nanocarro “deslizou sobre rodas”.

Na área da química dos materiais, um novo material microporoso constituído por compostos orgânicos e cobre permite o armazenamento seguro de acetileno numa densidade 200 vezes superior ao limite de compressão considerado seguro até ao momento (ver QUÍMICA 98, 8, 2005). Normalmente, o acetileno é altamente reactivo e explosivo, mesmo na ausência de oxigénio, quando comprimido a uma pressão superior a 2 atm à temperatura ambiente. O novo material foi sintetizado por Susumu Kitagawa e colaboradores (Kyoto University, *Nature* 436, **2005**, 238). Este avanço é também significativo para a indústria, dado que o acetileno é um material de partida na síntese de muitos químicos e materiais eléctricos, sendo essencial o seu armazenamento de forma segura.

Na área da electrónica molecular, Robert A. Wolkow e colaboradores (University of Alberta e Canadian National Research Council's Institute for Nanotechnology, Edmonton) afirmaram que podem avaliar a condutividade de uma única molécula ao demonstrar que um ião ou outro foco gerador de carga ligado a uma superfície gera um campo electrostático que pode ser usado para regular a condutividade eléctrica em moléculas situadas na vizinhança, igualmente ligadas à mesma superfície (*Nature* 435, **2005**, 658). Este estudo

ajuda a compreender processos moleculares fundamentais e pode facilitar o desenvolvimento de detectores destinados a uma única molécula, além do desenvolvimento de outros dispositivos electrónicos moleculares.

Finalmente, na área da química-física, foram desvendadas novas subtilidades sobre as ligações químicas e foram atingidos resultados notáveis na área da espectroscopia. John H. Weaver e colaboradores (University of Illinois, Urbana-Champaign) fizeram uma descoberta surpreendente, em que a energia gerada por vibrações térmicas causaram a excitação de um electrão para um estado anti-ligante numa molécula adsorvida a uma superfície, resultando na quebra da ligação e consequente desorção (*Surf. Sci.* 583, **2005**, L135). Sendo a reacção simultaneamente térmica e electrónica, a fronteira que normalmente separa os processos de quebra de ligação é comprometida. Esta observação também choca com o princípio de Franck-Condon, segundo o qual o núcleo tende a reter a posição e momento iniciais durante uma transição electrónica. Assim, este trabalho sugere que as descrições convencionais da formação e quebra de ligações em superfícies devem ser reavaliadas.

Em 2005 foi também possível estender a espectroscopia bi-dimensional realizada em femtosegundos até a zona do visível (*Nature* 434, **2005**, 625). Graham R. Fleming (University of California, Berkeley), Minhaeng Cho (Korea University, Seoul) e colaboradores, utilizaram a nova técnica para estudar em detalhe o mecanismo de transporte de energia em proteínas captadoras de luz envolvidas no processo de fotossíntese. De acordo com os investigadores, a nova metodologia abre caminho para linhas de investigação semelhantes em outros sistemas fotoactivos de transporte de energia, quer em macro quer em nanoescala.

E o Século XXI ainda agora começou...

(adaptado a partir de *Chemical & Engineering News*, **83** (51), 2005)

Equipamento e material de laboratório

Lab Logistics Group



Desde há 3 anos em Portugal

Gravimeta, Lda

Nº Verde : 800 284 482
Lisboa : 219 530 181
Porto : 226 184 232

Espectrómetros por fluorescência de Raio-x

"Intelligent results, technologically driven simplicity"

Redefinindo a simplicidade na operação e a excelência no desempenho analítico, o analisador por fluorescência de raio-x mod. SPECTRO iQ foi desenvolvido para obter resultados analíticos precisos, fiáveis e de forma expedita para o controlo de processos exigentes.



SPECTRO iQ

Espectrómetros por fonte de plasma - ICP

Para um utilizador experiente existem quatro requisitos que merecem especial atenção num espectrómetro ICP:

- Sensibilidade elevada para a detecção de vestígios.
- Precisão nas análises.
- A rapidez na análise.
- Modularidade para a adaptação das diferentes aplicações ao longo do tempo.

Através do constante aperfeiçoamento de uma tecnologia patenteada, o espectrómetro mod. Spectro Ciros Vision satisfaz e ultrapassa estes requisitos.

Com o único e patenteado sistema óptico circular Ciros e o conceito UV Plus para alto desempenho na gama UV, o espectro desde 125 a 770 nm é lido em simultâneo.



SPECTRO Ciros Vision

Para mais informações visite o site:
www.spectro.com

Moinhos de laboratório e equipamentos p/ análise granulométrica Retsch



Vídeos de Aplicação

Nos vídeos da Retsch encontra informação detalhada sobre as diversas áreas de aplicação.

Com este inovador conceito consegue visualizar o princípio de funcionamento dos aparelhos de forma realista, assim como avaliar o seu design e desempenho.

Faça o download destas e outras aplicações no site:

www.retsch.de

Balanças de laboratório AND

Balanças de precisão
Balanças analíticas
Balanças de humidade

Promoção Balança Analítica GR-200-EC



Preço: 1.675,00 €

- Auto calibração automática com peso interno
- Capacidade: 210g
- Resolução: 0,1mg

Promoção válida até 30/04/06

Para mais informações contacte:

Gravimeta, Lda
Nº Verde : 800 284 482
Lisboa : 219 530 181
Porto : 226 184 232

Fabricante Alemão de estufas - MMM

Estufas com e sem ventilação
Incubadoras refrigeradas
Estufas de vácuo
Incubadora de CO₂
Câmaras Climáticas



Para mais informações visite o nosso site:

www.gravimeta.pt

IKA - Yellow Line Linha Amarela

Agitadores magnéticos
Placas de aquecimento
Agitadores de hélice
Agitador Vortex
Homogeneizador Ultra Turrax



Representante exclusivo em Portugal:

Gravimeta, Lda

Lisboa:
Pct^a Aníbal Faustino, 2 – 4º Esq.
2625-161 Póvoa Sta Iria
Tel: 219 530 181 - Fax: 219 530 182

Porto:
Rua da Vilarinha, 1235
4100-517 Porto
Tel: 226 184 232 - Fax: 226 184 619
comercial@gravimeta.pt
www.gravimeta.pt

Atracção Química

PAULO RIBEIRO CLARO*

Completado um ano de “Atracção Química”, é tempo de solidificar as iniciativas e de avançar para novas abordagens. As actividades de apoio aos professores estão a ter um acolhimento positivo e terão certamente efeitos multi-

plicativos: para os alunos entusiasmados com as aulas de química no ensino básico e secundário, qualquer pequena actividade de divulgação nas universidades terá mais possibilidades de exercer uma imensa “atracção química”.

O Programa Atracção Química assumiu desde o início que uma das suas vertentes fundamentais seria o apoio efectivo aos professores – apoio entendido em sentido amplo, envolvendo todas as componentes que os ajudem a ser cada dia melhores professores de química.

A ideia que fundamenta esta abordagem é muito simples: se os alunos detestarem as aulas de química nas suas Escolas, então de pouco adianta fazer actividades para lhes mostrar a importância da química no bem-estar quotidiano, as contribuições da química para o desenvolvimento da sociedade, a qualidade da investigação científica no nosso departamento, as saídas profissionais dos cursos de química,... Pelo contrário, para os alunos entusiasmados com as aulas de química no ensino básico e secundário, qualquer pequena actividade terá mais possibilidades de exercer uma imensa “atracção química”...

Uma iniciativa neste âmbito que tem merecido uma resposta muito positiva daqueles a quem se destina (ou seja, os professores de química), foi a criação de ‘Cursos’ sobre os trabalhos práticos do 12.º ano. A ideia de apoiar os professores na preparação dos trabalhos laboratoriais previstos no novo programa do 12.º ano nasceu durante a organização

do 4DEDQ, e o Departamento de Química da Universidade Nova de Lisboa avançou com a organização do “Curso Satélite” correspondente. O número de candidatos ultrapassou largamente o número de vagas, o que justificou a realização de outros ‘Cursos’ noutras partes do país. Que seja do meu conhecimento, realizaram-se 2 Cursos de 2 dias no Departamento de Química da Universidade de Aveiro – o primeiro dirigido às escolas da região, o segundo aberto também a todos os sócios da SPQ –, 2 outros no Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da mesma Universidade (sob o tema ‘química de materiais’) e outros 2 no Departamento de Química da Universidade do Porto. Entretanto, outras instituições já mostraram interesse em seguir o modelo (aos professores que ainda não encontram esse apoio nas universidades próximas da sua escola, um conselho: peçam-no!).

No seu conjunto, estes cursos abarcaram cerca de uma centena e meia de professores. E os resultados são encorajadores. A juntar aos diversos testemunhos de apreço dos professores participantes, há o efeito da divulgação na comunicação social, com uma visão positiva da química (que não é de desprezar!). Esta divulgação ultrapassou algumas vezes o âmbito da imprensa regional. Por exemplo, os Cursos realizados no Departamento de Química da

Universidade de Aveiro foram objecto de reportagens na RTP1, ‘Jornal da Tarde’ de 15-11-2005 e de 22-01-2006.

Na altura em que escrevo, recolhem-se ainda as últimas inscrições nas Olimpíadas de Química e os números são ainda provisórios. As provas destinadas aos alunos do ensino secundário, agora designadas por Olimpíadas de Química⁺, contam com cerca de 80 escolas inscritas. As Olimpíadas de Química Júnior vão ultrapassar as 125 escolas participantes e prevê-se que envolvam novamente perto de um milhar de jovens. Mas já há razões para uma referência nesta coluna: pela primeira vez, realizou-se uma Fase Regional das Olimpíadas de Química⁺, destinada a apoiar a participação das escolas mais afastadas dos centros onde se realizam as semificinais (Lisboa, Porto, Aveiro).

As provas regionais, realizadas em Bragança (IPB) e em Faro (Universidade do Algarve), são noticiadas neste número do QUÍMICA. Os alunos das regiões mais periféricas de Portugal tiveram assim oportunidade de participar na competição numa instituição próxima. As instituições, por seu lado, não descuraram a oportunidade de fortalecer os contactos com as escolas e alunos da sua região. Uma boa ideia, com um arranque auspicioso!

*Coordenador das Olimpíadas de Química e Secretário-Geral Adjunto da SPQ

Destaque número 100

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

Mensagem do Presidente da Sociedade Portuguesa de Química

JOSÉ GASPAR MARTINHO

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

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

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

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

Lisboa, 17 de Janeiro de 2006

Presidente da SPQ



Os químicos não são Químicos e Alfama não é só um bairro de Lisboa. Moral da história: A Química não se pode banir.

FERNANDO PINA*



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

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

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

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

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

* Secretário Geral da SPQ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Catálise em síntese: Novos desafios para o século XXI

MARIETTE M. PEREIRA*

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

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

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

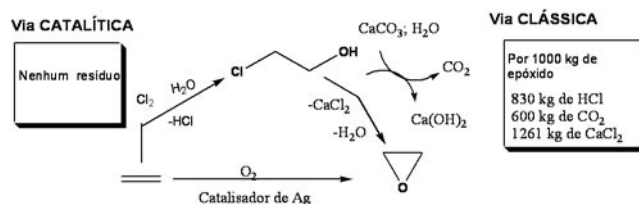
Tabela 1 Factor E em diferentes tipos de indústria*

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

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

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

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



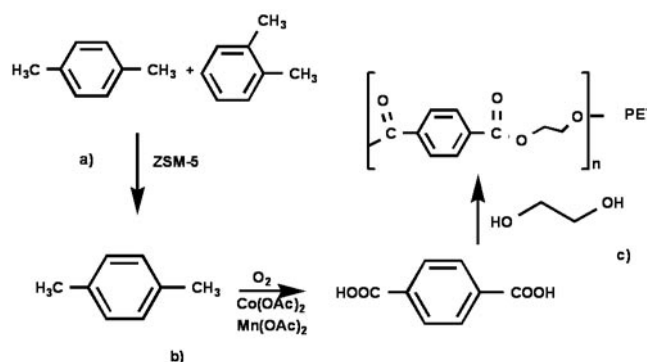
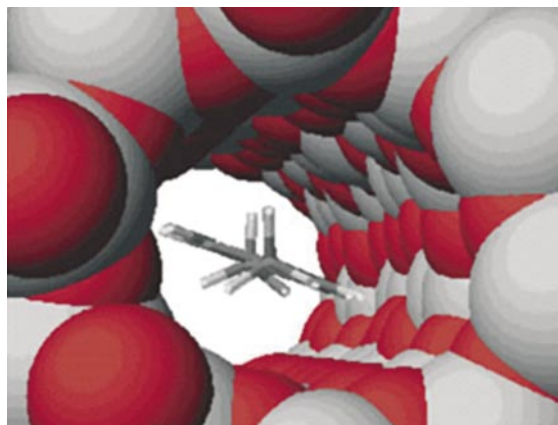
Esquema 1 Comparação dos resíduos libertados em reacções de epoxidização por via catalítica e por via clássica

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

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

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

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



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

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

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

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

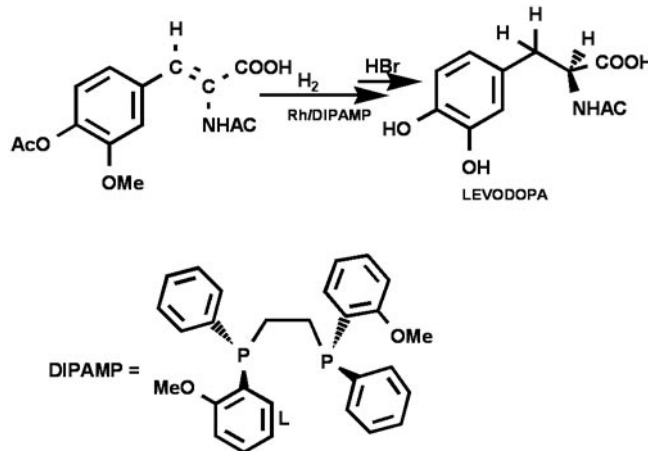
Ainda no domínio do desenvolvimento de novos catalisadores merecem especial referência os trabalhos de Chaubin, Grubbs e Schrock, galardoados com o Prémio Nobel da Química em 2005 [http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/]. Os autores contribuíram de forma determinante para o desenvolvimento da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

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

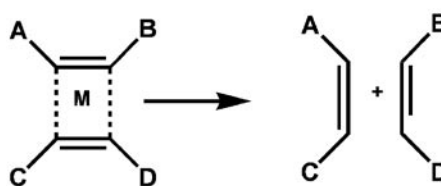
No futuro a catálise deve recorrer cada vez mais a processos estatísticos de *design* e modelação da interrelacção catalisador-substrato, com recurso a bibliotecas de catalisadores. Para além disso, o desenvolvimento de bio-catalisadores e de catalisadores artificiais biomiméticos serão necessariamente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

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

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



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



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

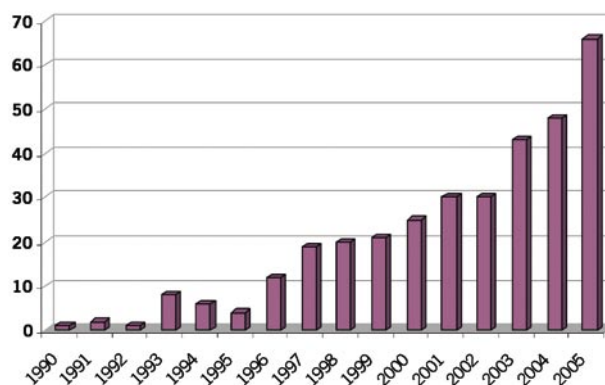
Os princípios de qualidade, selectividade, economia atómica e energética são razões suficientes para que nas Sociedades Tecnologicamente avançadas, Governos e Indústria apostem no desenvolvimento da investigação em Catálise Química, área transversal à Química Física, (cinética, espectroscopia...), Química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

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

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

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

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



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

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

Uma ciência virada para o futuro na resolução de problemas químicos

CHRISTOPHER M. A. BRETT*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Algumas tendências e desafios actuais em Química Analítica

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

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

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

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

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

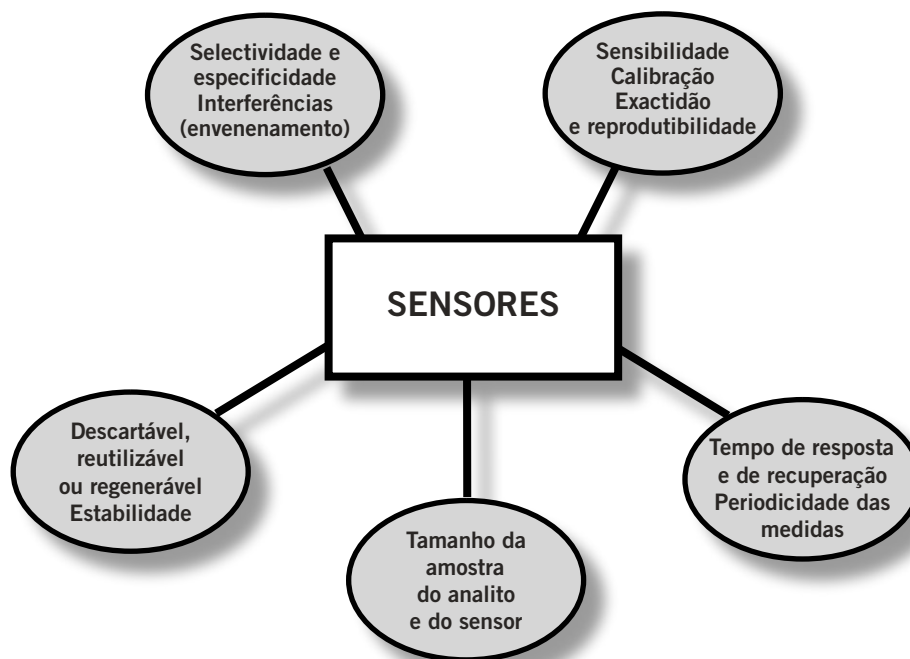
As necessidades reais e da legislação, são cada vez mais exigentes, para o uso em situações difíceis, como no decorrer de processos industriais, por monitorização contínua ou periódica, ou no campo, como na monitorização ou diagnóstico da poluição. Por isso, é preciso desenvolver novos métodos e novas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

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

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

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

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



Aspectos importantes a serem considerados na escolha de um sensor

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

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

Nas últimas décadas têm sido desenvolvidos sensores químicos modificados

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

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

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

Bibliografia

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

Química Orgânica, *quo vadis?*

ANA M. LOBO*

A Divisão de Química Orgânica em 10 anos

Presidentes eleitos:

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

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

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

Prof.^a Ana Campos – Universidade do Minho, 2003-2005.

Prof.^a Ana Lobo – Universidade Nova de Lisboa, 2005-presente.

Encontros Nacionais de Química Orgânica (ENQOs):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Um tal impacto civilizacional teve obviamente que ter a sua tradução no plano produtivo (ver Tabela). Com efeito, a taxa de consumo industrial de benzeno é frequentemente ainda hoje tomada como um dos principais índices de desenvolvimento de uma nação, e assistimos pela primeira vez à concessão e transacção de licenças de emissão de CO₂ para a atmosfera a atestar o impacto global da queima de compostos orgânicos como fuel.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

* Consideradas neste contexto como áreas de actividade económica.

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

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

Ao terminar o ano de 2005 podemos constatar que os temas prioritários na agenda da União Europeia colocaram a química em geral, e a química orgânica em particular, em grande enfoque com a tentativa de redução de emissões de CO₂ para a atmosfera, a substituição do petróleo, em vias de esgotamento, por energias alternativas, tal como a energia

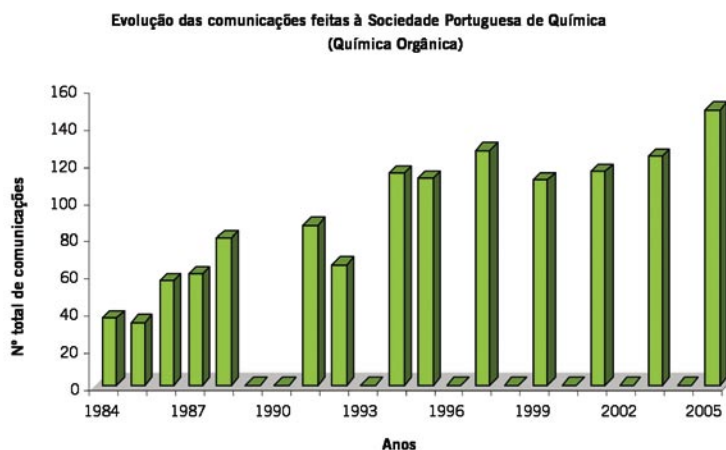


Figura – Comunicações científicas da área da química orgânica apresentadas nos Encontros Nacionais da SPQ (1984-1994) e nos ENQOs (1995-2005).

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

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

Espectroscopia de excitação vibracional foto-reactiva:

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

RUI FAUSTO E ERMELINDA M.S. MAÇÔAS*

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

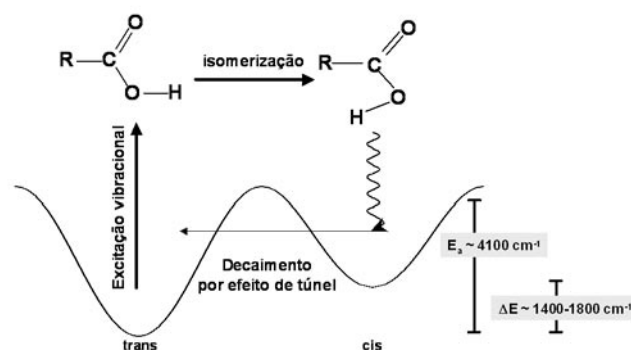
* RF é o actual presidente da Divisão de Química-Física da SPQ, tendo recebido em 2005 o prémio Estímulo à Excelência – Fundação para a Ciência e a Tecnologia – Ministério da Ciência e do Ensino Superior. É docente do Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

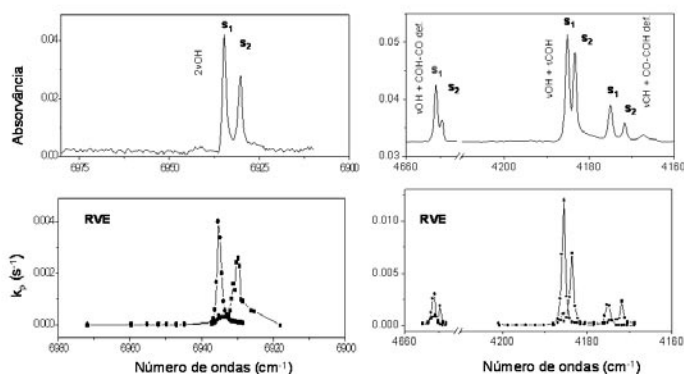


Figura 1 Espectros de absorção do ácido fórmico (conformero trans) e espectro RVE para o processo de foto-isomerização $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$, induzido por excitação vibracional (matriz de argón; 8 K). ●, site 1 (s_1); ■, site 2 (s_2).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

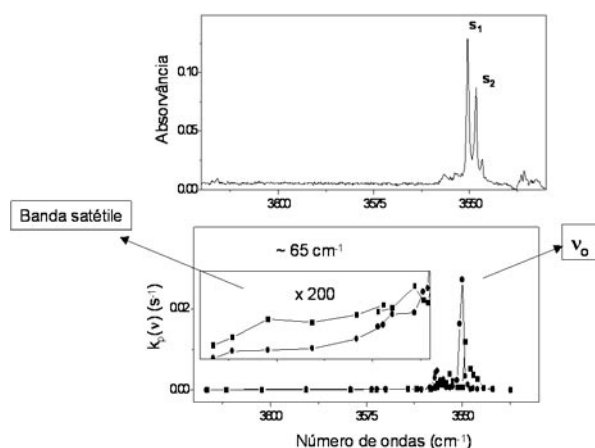


Figura 2 Espectros de absorção do ácido fórmico (confórmero *trans*) e espectro RVE para o processo de foto-isomerização *trans*→*cis*, induzido por excitação vibracional [matriz de argon; 8 K; ●, site 1 (s_1); ■, site 2 (s_2)] na região de elongação do grupo hidroxilo (ν_{OH}). A escala vertical da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

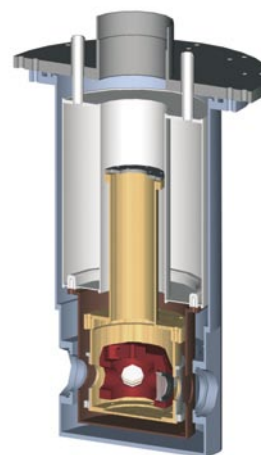
cesso de isomerização não ocorre, devido à baixa probabilidade do processo de anti-Stokes ter lugar às temperaturas de trabalho típicas em espectroscopia com isolamento em matrizes criogénicas, conforme foi já salientado anteriormente.

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

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

Nota:

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



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

Complexos do tipo [M(salen)]

como unidades estruturais básicas para a construção de novos materiais moleculares

CRISTINA FREIRE*

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

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

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

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

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

Os materiais moleculares (nanoestruturados) englobam uma grande diversi-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

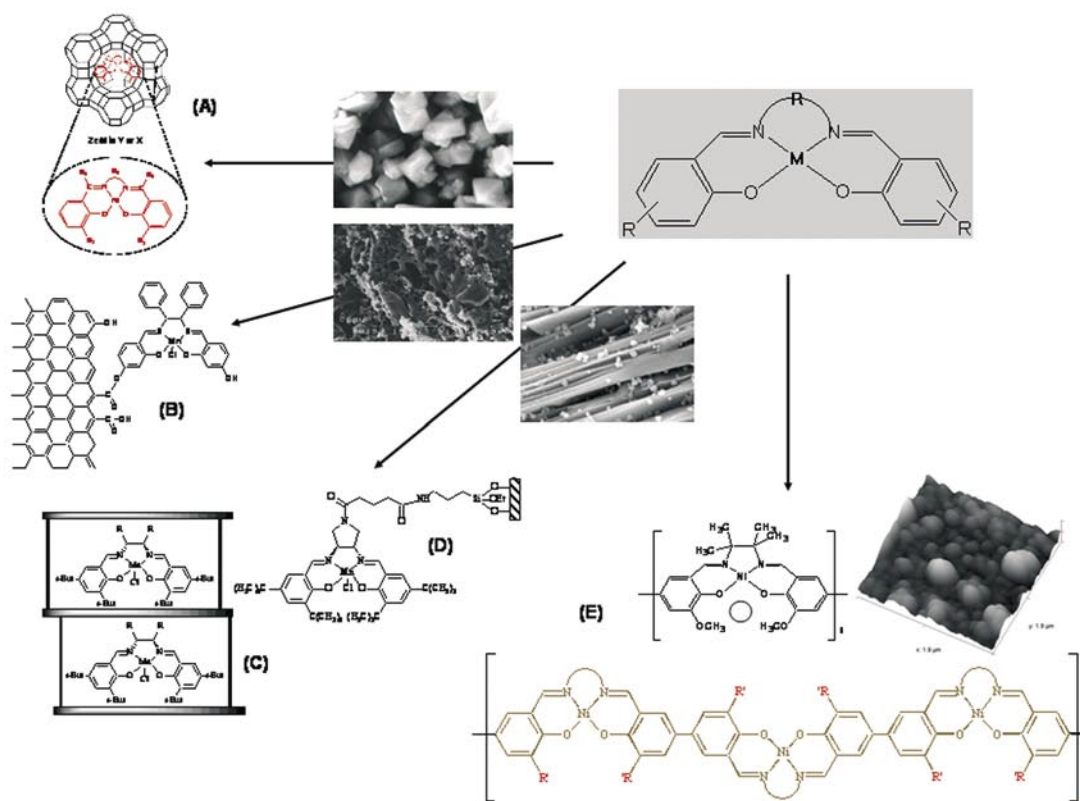
Assim, preparam-se vários complexos do tipo $[M(\text{salen})(\text{receptor})]$, em que $M=\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$ e o receptor é um éter coroa (benzo-15-coroa-5) ou pseudo-coroa, e os respectivos filmes por polimerização electroquímica. Foi possível verificar que os filmes poliméricos,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

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

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

Referências

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



Química e Alimentos

SILVINA MAIA FERRO PALMA*

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

Savarin em 1825

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A Química do amor

PAULO RIBEIRO-CLARO*

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

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

As 3 fases do amor romântico

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

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

What an interesting phenomenon love is!

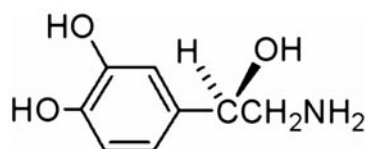
(T. Esch, G.B. Stephano – *The neurobiology of love*, 2005)

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

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

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

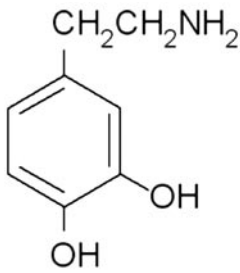
A **segunda fase** é a 'fase da atracção', enamoramento ou paixão: é quando nos apaixonamos, ou seja, é a altura em que perdemos o apetite, não dormimos, não conseguimos concentrar-nos em nada que não seja o objecto da nossa paixão. É uma fase em que podem acontecer coisas surpreendentes, que por vezes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



Norepinefrina

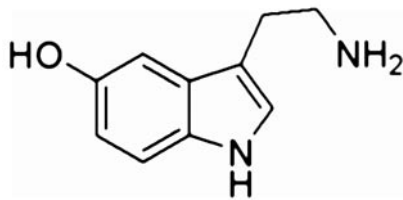
A norepinefrina é um estimulante natural do cérebro, que pode estar associada à exaltação, euforia, falta de sono e de apetite (H.E. Fisher, *Why We Love: The Nature and Chemistry of Romantic Love*, Henry Holt and Company, New York, 2004).

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



Dopamina (3,4-dihidroxi-feniletilamina)

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



Serotonina

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

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

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

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

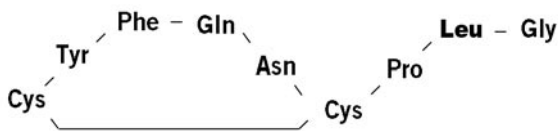
A feniletilamina controla a passagem da fase do desejo para a fase do amor e é um composto químico com um efeito poderoso sobre nós... tão poderoso, que pode tornar-se viciante. Os dependentes da feniletilamina – e dos seus auxiliares – tendem a saltar de romance em romance, abandonando cada parceiro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

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

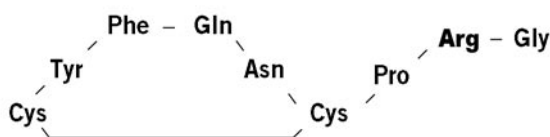
A oxitocina é também chamada a hormona do “carinho” ou do “abraço”.

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

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



Oxitocina



Vasopressina

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A escolha do parceiro

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mikhail S. Tswett:

Um legado para a cromatografia moderna

J. M. F. NOGUEIRA*

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

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

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



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

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

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

metodologia cromatográfica, foram os seguintes:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

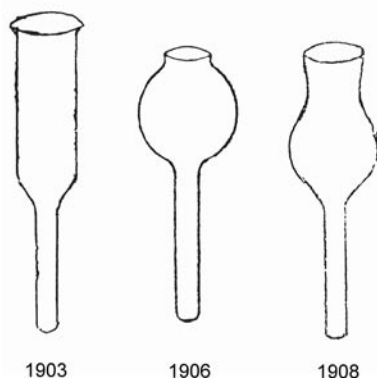


Figura 2 Ilustração original da evolução das colunas inicialmente usadas por M.S. Tswett (adaptado de 2).

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

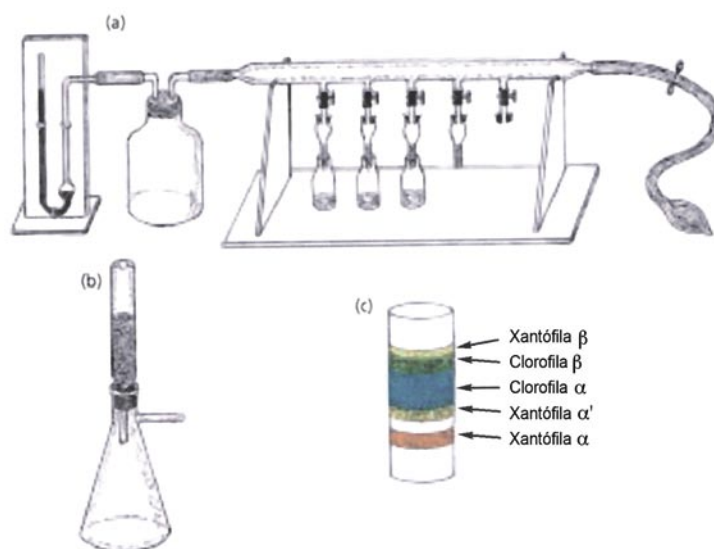


Figura 4 Unidade cromatográfica contendo cinco colunas (a) e unidade preparativa (b) utilizadas por M.S. Tswett durante o trabalho experimental; cromatograma relativo à separação de pigmentos de plantas, usando carbonato de cálcio como fase estacionária e disulfeto de carbono como eluente (c) (adaptado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

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

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

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

mostrando uma abordagem muito semelhante a muitos livros da actualidade.

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

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

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

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

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

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

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

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

Os principais resultados apresentados no seu livro foram:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bibliografia

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

Moléculas com história foto(química)

JOÃO SÉRGIO SEIXAS DE MELO*

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

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

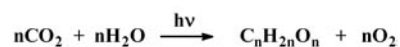
ser sintetizado pelo homem: a púrpura de anilina (que ficou conhecido por malva). Escusado será dizer que Perkin abandonou os seus estudos tendo prosperado, curiosamente não à custa da produção deste composto, mas sim da alizarina (um composto também com grande história química) para o Reino Unido. Curiosamente,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

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

efectuado anteriormente por Richard Willstätter, cujo trabalho foi igualmente merecedor do Prémio Nobel da Química (em 1915). A cor mais visível na natureza é o verde, advindo da clorofila. A natureza encarregou-se de desenvolver as clorofilas para capturarem luz solar e efectuarem a fotossíntese. As suas estruturas são tais que absorvem luz azul e vermelha, transmitindo a luz verde, originando desta forma a cor verde das folhas. A fotossíntese é mais um exemplo corrente de um processo fotoquímico. Neste processo, vital para todos os seres-vivos, o CO₂ é reduzido a diversos compostos orgânicos armazenando-se em simultâneo energia, obtida através da luz absorvida, para produção de ATP que posteriormente alimenta muitos dos processos das plantas. A reacção global da fotossíntese envolve a combinação do dióxido de carbono com água para

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

formar açúcares (sacarídeos ou polissacarídeos) e produção de O₂, de acordo com a reacção:



O processo completo da fotossíntese é, no entanto, muito mais complexo envolvendo mais do que a mera oxidação da água e redução do CO₂ para produzir açúcares. Nas plantas verdes o processo fotossintético encontra-se localizado em pequenas regiões das células, designadas de unidades fotossintéticas. Cada uma destas unidades possui várias centenas de moléculas de clorofila, bem como outras moléculas que absorvem noutras regiões do visível e que se designam de “pigmentos auxiliares”; estes absorvem a luz solar, não absorvida pelas clorofilas, fazendo com que o processo de energia de excitação electrónica possa passar para as clorofilas por processos de transferência de energia. O processo primário da fotossíntese envolve a transferência de um electrão de uma clorofila excitada para um aceitador de electrões, na maioria dos casos uma quinona. Este aceitador de electrões pode depois transferir o electrão “ganho” para outros aceitadores, de energia inferior, na designada “cadeia transportadora de electrões”, que é, por sua vez, utilizado para “fabricar” outras moléculas, nomeadamente o ATP. Nas plantas verdes existem dois tipos de clorofilas: *a* e *b*. A primeira (clorofila *a*) é a molécula activa, dado que funciona como a armadilha final da excitação de energia que é depois captada pela clorofila *b* e outros pigmentos.

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

do uranilo foi primeira vez descrita por David Brewster em 1833 [D. Brewster, *Edinburgh Transactions* **12** 542 (1833)]. George Stokes também estudou esta emissão, sendo certo que o uranilo contribuiu para a formulação da ideia do desvio (de Stokes) entre os espectros de absorção e de emissão, o já mencionado “Desvio de Stokes”. Curiosamente foi Edmond Becquerel, que com o seu fosforoscópio efectuou as primeiras medidas de tempos de vida do uranilo [E. Becquerel, *La Lumière, ses cause et ses effets*, Firmin-Didot, Paris, 1868; Bernard Valeur, *Lumière et Luminescence. Ces Phénomène qui nous entourent*. Belin, 2005]. Ainda mais curioso e certamente mais revelador do estatuto que esta molécula tem neste “top-ten” está o facto de Henri Becquerel, prosseguindo os estudos de luminescência do ião uranilo de seu pai, ter observado o enegrecimento de placas fotográficas por acção de sais de uranilo, na ausência de luz, o que o conduziu à descoberta da radioactividade, tendo-lhe sido atribuído em 1903, por estas descobertas, o Prémio Nobel da Física. O ião uranilo, UO₂²⁺, possui uma rica e muito variada fotoquímica. O ião uranilo excitado é um forte oxidante (E° = +2,6V) denotando a sua reactividade claras analogias com a do estado tripleto da benzofenona (uma também importante molécula para os fotoquímicos). De entre estas reacções encontram-se a abstracção de átomo de hidrogénio, transferência electrónica e de energia.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

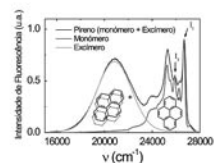
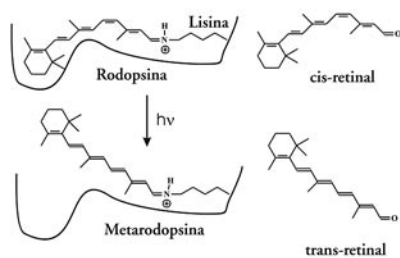
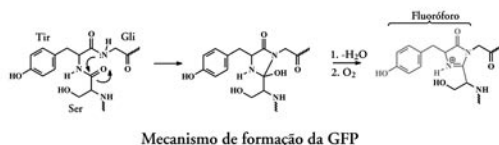
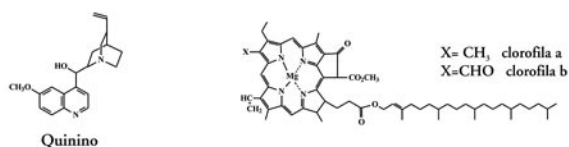
tantes incluem a localização das células malignas, através da fluorescência dos fotossensibilizadores, bons rendimentos de formação de estado tripleto e de singuleto de oxigénio. É aqui que o papel dos fotoquímicos tem tido especial relevo. É consensual que o mecanismo de destruição dos tecidos malignos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

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

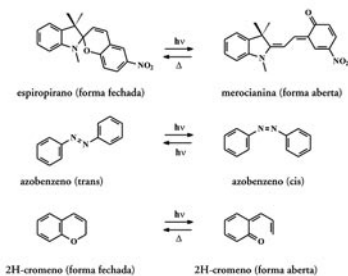
Finalmente como molécula(s) número 10 englobei algumas das muitas outras que seriam passíveis de figurar como ilustres moléculas fotoquímicas. Só de repente vêm-me à memória, entre outras, e mais uma vez sem qualquer ordenação ou grau de importância, as seguintes moléculas: o biacetilo (com a sua fosforescência à temperatura ambiente); o dióxido de titânio (TiO₂, que existe em formas cristalinas diversas sendo um dos catalisadores fotocatalíticos mais amplamente utilizados na eliminação de poluentes de águas); a benzofenona (um composto pioneiro na fotoquímica orgânica – por exemplo nos estudos de Giacomo Ciamician); os

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

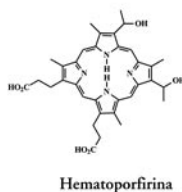
Agradeço aos muitos amigos fotoquímicos com quem desde há uns longos 15 anos partilho esta Aventura que é a Fotoquímica. Aos Professores Hugh Burrows e Fernando Pina agradeço algumas das sugestões de moléculas aqui apresentadas. Ao Professor Fernando Pina agradeço, também, uma leitura prévia deste texto.



Espectro de fluorescência do pireno



Fotocrómicos



Trabalhar a História da Química em Portugal

BERNARDO JEROSCH HEROLD*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

cionais. Isso não deve constituir surpresa por duas razões:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Agradecimentos

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

Referências

- 1 A. M. Amorim da Costa, "Primórdios da ciência química em Portugal," 125 pgs., Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, Lisboa, 1984.
- 2 A. V. Marques et al. (ed.), "História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal, I Colóquio – Até ao Século XX," Vol. I e II, 1407 pgs., Academia das Ciências de Lisboa, 1986.



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

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

Radicais oxidantes: da Química à Biologia

ABEL JOSÉ DE SOUSA COSTA VIEIRA*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

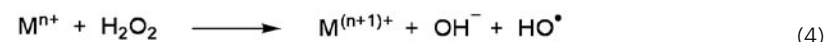
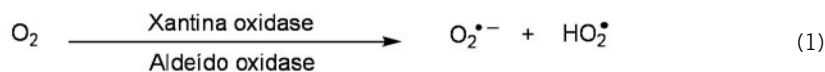
O superóxido e o óxido nítrico podem reagir entre si (3), quando produzidos simultaneamente em células endoteliais, macrófagos e neutrófilos, dando origem à formação do anião peroxinitrito, espécie altamente oxidante, que pode reagir com proteínas, lípidos e ADN.

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

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

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

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



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

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

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

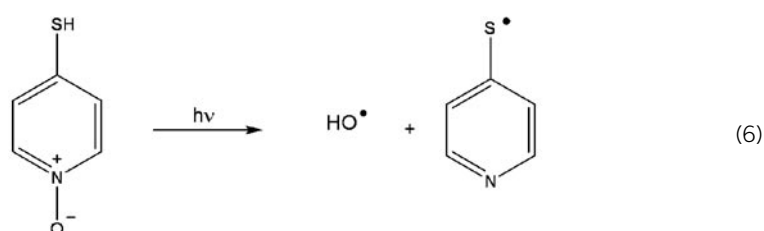
Para além da via química, particularmente importante em meio biológico, o radical hidroxilo pode ser gerado por vários métodos, alguns dos quais têm sido largamente utilizados, sobretudo para o estudo das suas propriedades e reactividade e para a simulação *in vitro* de condições de interesse biológico.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

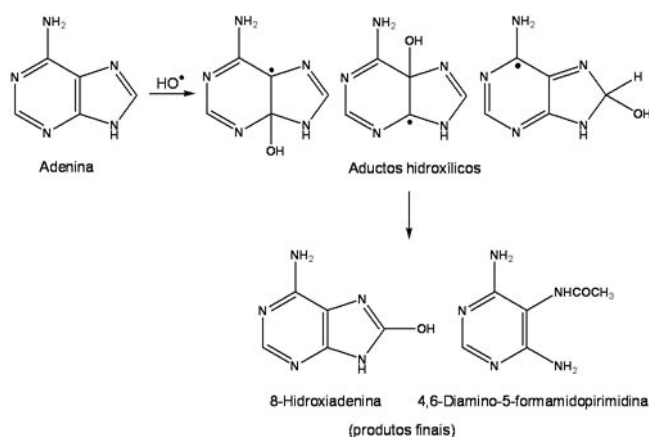
ção de pares e, sobretudo, por efeito de Compton. No caso da água, o fenómeno de radiólise pode dividir-se em quatro etapas. A etapa física (até 10^{-15} s), onde a energia depositada leva à ionização e à excitação da molécula de água, com formação de $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$ e H_2O^* , respectivamente. Segue-se a etapa físico-química (entre 10^{-15} s e 10^{-12} s) em que as espécies formadas na etapa física, altamente instáveis, se decompõem nas espécies radiolíticas primárias e_{aq}^- , H^+ , HO^\cdot , $\text{O}_2^{\cdot-}$ e H_3O^+ . Após os 10^{-12} s as espécies radiolíticas primárias estão formadas (em "clusters") e entra-se na etapa de química heterogénea, na qual, durante os 10^{-6} s que se seguem, terão tempo de difundir para a solução podendo também reagir entre si por numerosas vias. Ao fim de um microssegundo a distribuição de radicais e espécies moleculares é quase homogénea na solução, encontrando-se presentes com os seguintes rendimentos radiolíticos (G, expressos em $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ de energia absorvida): e_{aq}^- (0,28), H^+ (0,06), HO^\cdot (0,28), H_2 (0,047), H_2O_2 (0,073), $\text{O}_2^{\cdot-}$ (0,0027, na forma de HO_2^\cdot em meio neutro) e H_3O^+ . Para lá do microssegundo entra-se na fase de química homogénea, onde as espécies primárias podem continuar a reagir não só entre si, mas também com qualquer soluto presente em solução. Tal é particularmente importante nos meios biológicos, atendendo a que as células vivas são constituídas por cerca de 80% de água, de onde se compreende facilmente a enorme importância que o efeito indirecto da radiação ionizante tem sobre os tecidos vivos, pela reacção dos produtos resultantes da radiólise da água com os compostos de relevância biológica.

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

gia dos ultrassons e a técnica utilizada) da ordem de grandeza de algumas centenas de nanómetros. Esta energia térmica é suficiente para cindir homoliticamente algumas ligações químicas, nomeadamente promover a formação de H^\cdot e HO^\cdot a partir da água ($D_0(\text{O}-\text{H}) = 492 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Por esta técnica, ao contrário da radiólise e da fotólise, não se produz ionização do solvente. Além disso, a temperatura elevada favorece a reacção endotérmica entre o átomo de hidrogénio e uma molécula de água, formando-se H_2 e um novo radical HO^\cdot . Os rendimentos sonolíticos são, contudo, relativamente baixos (comparados com os radiolíticos), estimando-se em $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ o rendimento em radical hidroxilo por sonólise da água com ultrassons de 585 kHz, cerca de 1000 vezes inferior ao obtido por radiólise com raios γ ou electrões acelerados ($2,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$). De modo análogo ao da radiólise, as espécies radiculares formadas de modo inhomogéneo podem depois reagir entre si ou difundir-se na solução, reagindo eventualmente com os solutos aí presentes. Contudo, a aplicação da técnica de sonólise para a geração de radicais em meio biológico é complexa, uma vez que os ultrassons podem provocar alterações noutros constituintes celulares para além da água. Uma aplicação recente, ainda em desenvolvimento, consiste no tratamento de tumores enriquecidos com moléculas sensibilizadoras (p. ex. porfirinas), provocando a sua destruição selectiva por focalização localizada de ultrassons, que originam a formação de concentrações elevadas de radicais num espaço limitado, constituindo esta técnica uma alternativa interessante à radioterapia ou à terapia fotodinâmica.

O fenómeno de fotólise da água tem grandes semelhanças com o de radiólise, uma vez que leva também à decomposição desta molécula por cisões homolíticas e ionizações. Quando a água no estado líquido é submetida a uma radiação UV de comprimento de onda inferior a 185 nm pode ocorrer a cisão homolítica da ligação O-H com formação de H^\cdot e HO^\cdot . O rendimento quântico de HO^\cdot aumenta à medida que o comprimento de onda diminui até atingir o valor de 1 a 124 nm. A ionização da água líquida observa-se a comprimentos de onda inferiores a 190 nm (correspondente a uma energia de 6,5 eV), seguindo-se reacções que levam à formação de produtos em proporções variadas, nomeadamente comuns aos da radiólise da água e com rendimentos semelhantes (e_{aq}^- , H^+ , HO^\cdot , H_2 , H_2O_2 , H_3O^+). Contudo, contrariamente à radiólise, em que a penetração da radiação na água é uniforme numa escala linear de alguns milímetros, a fotólise é mais constrangente devido ao elevado coeficiente de extinção molar da água ($100 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 172 nm), pelo que está muito limitada a sua utilização em meio aquoso líquido e, sobretudo, em meio biológico. No que respeita à produção do radical hidroxilo existem vias fotolíticas alternativas à fotólise da água, e muito mais eficazes. É o caso da fotólise de peróxido de hidrogénio, em que ocorre a fácil cisão homolítica da ligação O-O ($D_0(\text{O}-\text{O}) = 138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), não sendo necessário utilizar uma fonte luminosa na região do ultravioleta longínquo. Além disso, esta cisão homolítica conduz exclusivamente à formação do radical HO^\cdot , constituindo por isso uma técnica "limpa" para a produção desta espécie. Finalmente, a produção do radical hidroxilo por fotólise não se limita





(7)

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

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

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

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

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

A reacção de abstracção de um átomo de hidrogénio pode, em princípio, ocorrer com qualquer composto que contenha um átomo de hidrogénio. Esta reacção de abstracção de um átomo de hidrogénio de uma molécula orgânica pelo radical HO• é ainda mais favorável termodinamicamente que a mesma reacção efectuada pelo átomo de hidrogénio, o que se compreende pela entalpia de formação da ligação H–OH na molécula de água ($57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), maior, em valor absoluto, que a da formação de H₂. A reacção de abstracção de hidrogénio é a que ocorre, por exemplo, na reacção do radical hidroxilo com os álcoois, conduzindo à formação de radicais hidroxialquilo, fracamente oxidantes e muito menos reactivos do que o radical hidroxilo. Esta reacção é muitas vezes utilizada em experiências de radiólise em que se pretendem estudar reacções com outros radicais, adicionando um álcool à solução aquosa, de modo a servir de “captor” ao radical hidroxilo gerado radioliticamente, garantindo-se assim um meio reaccional isento da presença do radical hidroxilo.

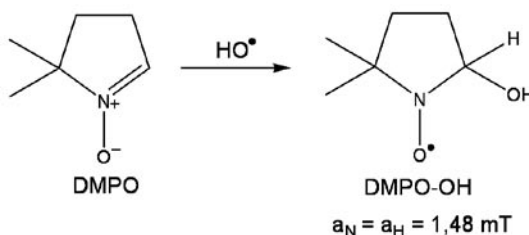
A reacção de oxidação mono-electrónica, em presença de um metal, é, na maior parte dos casos, termodinamicamente favorável, atendendo ao elevado potencial de oxidação do par HO•/H₂O (2,66 eV). Pelo contrário, a oxidação mono-electrónica de uma molécula orgânica pelo radical hidroxilo é desfavorecida (em relação à adição ou à abstracção de hidrogénio) devido ao efeito da energia de reorganização do solvente. Contudo, a formação de um radical catião de um composto orgânico por reacção com o radical hidroxilo é possível por um mecanismo de adição (de HO•)/eliminação (de HO• ou de H₂O, formando-se neste caso um radical neutro), sendo aliás esta

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

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

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

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



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

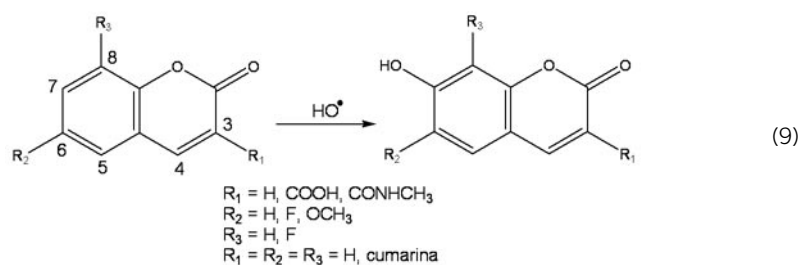
Devido à “impossibilidade” de observação directa, a detecção do radical HO^\bullet é feita normalmente por métodos indirectos, baseados na detecção de um “produto” da sua reacção com uma espécie alvo (sonda). A detecção da formação (ou do desaparecimento) do produto de reacção com a sonda pode fazer-se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

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

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

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

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



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

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

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

serem sensíveis a outros radicais, como o superóxido.

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

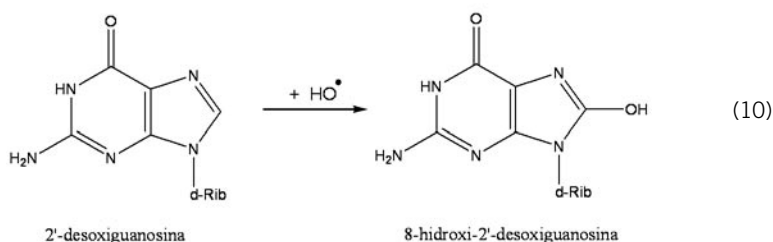
Um aproveitamento e desenvolvimento muito recente do sistema cumarina (Guillaume Louit, Tese de Doutoramento, Université de Paris Sud, 2005) consistiu em utilizar derivados de cumarina substituídos em posições estratégicas (9) e

medir a fluorescência dos respectivos derivados hidroxilados na posição 7.

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

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

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



Polissacarídeos como biomateriais

M. H. GIL, P. FERREIRA*

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

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

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

Tem havido um grande interesse na aplicação de diversos polissacarídeos

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

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

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

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

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

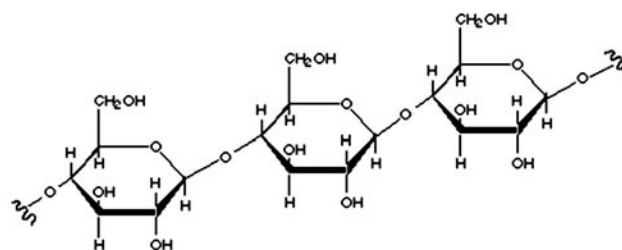


Figura 1 Estrutura da celulose com ligações $\beta(1-4)$ entre unidades de D-glucopiranosose.

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

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

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

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

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

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

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

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

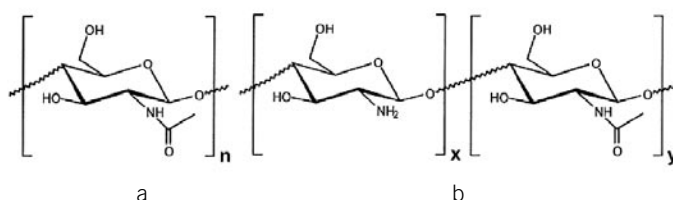


Figura 2 Estruturas parciais da quitina (a) e do quitosano (b).

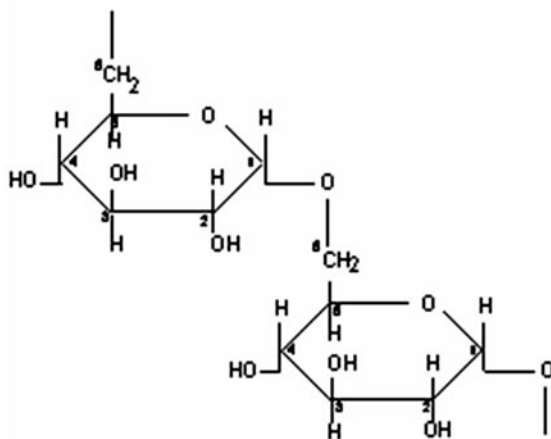


Figura 4 Representação da estrutura do dextrano.

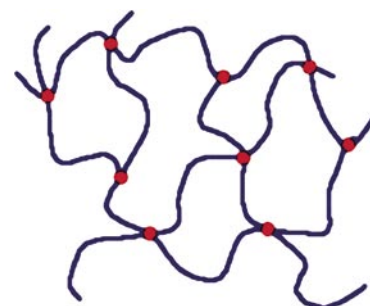


Figura 3 Representação da estrutura tridimensional de um hidrogel.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

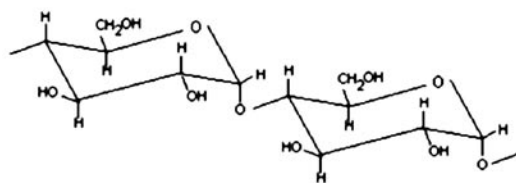


Figura 5 Estrutura da amilose, constituída por ligações α -(1-4).

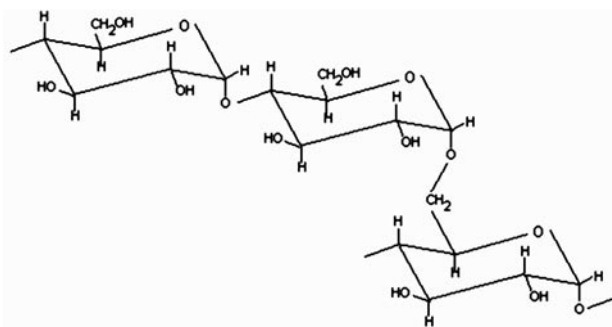


Figura 6 Estrutura da amilopectina, constituída por ligações α -(1-4) e algumas α -(1-6) resultando numa estrutura ramificada.

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

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

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

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

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

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

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

Órgãos Dirigentes da Sociedade Portuguesa de Química

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS*

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

Antecedentes

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

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

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

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

A Sociedade Portuguesa de Química

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

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

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

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

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Estatutos de 1974

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

Aplicação dos Estatutos de 1974

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

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

Estatutos de 1981

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

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

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

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

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

Estatutos de 1994

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

Estatutos de 2004

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

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

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

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

Entrevista

com Ana M. Lobo*

ENTREVISTA CONDUZIDA POR JORGE MORGADO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

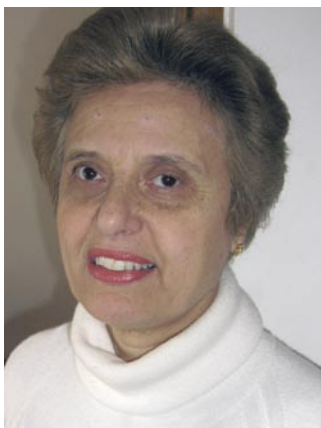
Q – Esta aposta numa publicação não eminentemente dedicada à investigação, mas antes à divulgação, teve alguma expressão na dimensão da SPQ, atraindo novos sócios?

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

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

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

* Directora do Boletim da SPQ de 1977 a 1981



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Entrevista

com Mário Nuno Berberan e Santos*

ENTREVISTA CONDUZIDA POR JORGE MORGADO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

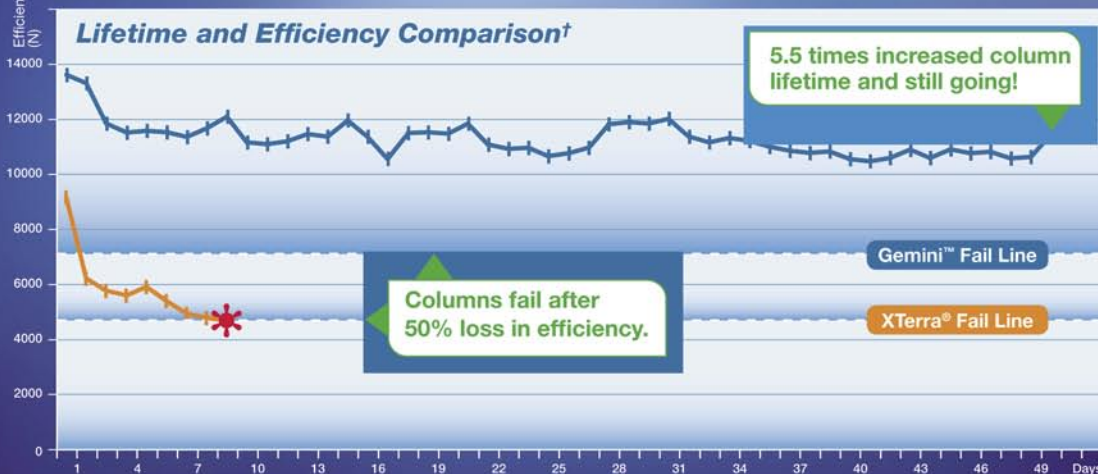
Mystery SOLVED

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



Gemini™

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



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

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

Dimensions: 150 x 4.6mm

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

Flow Rate: 1 mL/min

Temperature: Ambient

Detection: UV @ 254nm

Sample Analyte: Diphenhydramine

Visit

www.phenomenex.com/gemini



www.phenomenex.com

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

USA tel.: (310) 212-0555 email: info@phenomenex.com	Puerto Rico (800) 541-HPLC info@phenomenex.com	Canada (800) 543-3681 info@phenomenex.com	United Kingdom 01625-501367 ukinfo@phenomenex.com	Germany 06021-58830-0 anfrage@phenomenex.com	New Zealand 09-4780951 info@phenomenex.co.nz	Australia 02-9428-6444 info@phenomenex.com.au
---	--	---	---	---	--	--

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

© 2004 Phenomenex Inc.

phenomenex®
...breaking with tradition™

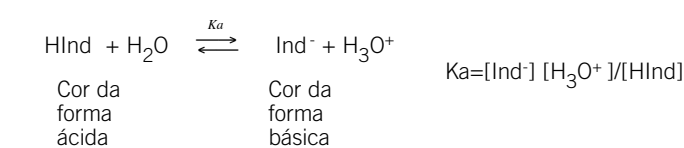
Zona de viragem

MARIA FILOMENA CAMÕES*

Os indicadores corados são substâncias assim designadas pelo facto de, pela sua cor, darem indicações ao observador sobre as espécies químicas que existem ou predominam num sistema material. Quando ocorre uma reacção química há alteração de concentrações das espécies presentes: os reagentes dão origem total ou parcialmente aos produtos de reacção. Em situação de equilíbrio químico há coexistência de reagentes e produtos, uns e outros em maior ou menor quantidade, consoante a extensão do equilíbrio, i.e., a sua maior ou menor deslocação no sentido directo ou inverso da reacção. Estas afirmações são válidas, seja qual for o tipo de reacção que ocorre, precipitação, ácido-base, complexação, ou redox; os indicadores são escolhidos em conformidade e geralmente são espécies que intervêm em reacções do mesmo tipo que a reacção principal, mas menos extensas. O indicador e a espécie a analisar competem por uma mesma espécie química; ex: na titulação de Cl^- com AgNO_3 , usando K_2CrO_4 como indicador, o ião CrO_4^{2-} compete com Cl^- pelo ião Ag^+ , formando o precipitado amarelo alaranjado de Ag_2CrO_4 (mais solúvel) depois da formação do precipitado branco de AgCl (menos solúvel). Exemplo para as reacções de complexação é o indicador Negro de Eriocromo T, e para as reacções redox é a ferroína. Mas, na grande maioria dos casos, é no contexto das titulações ácido-base que a questão dos indicadores corados é explorada. Um indicador ácido-base, Ind, é um(a) ácido (base) fraco(a) com

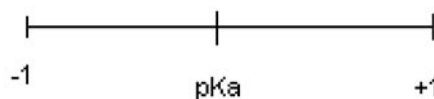
cor diferente da(o) respectiva(o) base (ácido) conjugada(o):

não há grande predominância de nenhuma das cores e a cor observada é



De acordo com o Princípio de Le Chatelier, alterações do pH do meio provocam deslocação do equilíbrio de ionização do indicador. Em meios de elevada acidez (i.e. baixo pH e abundância de H_3O^+) predomina a forma ácida do indicador, HInd, e o observador vê a cor respectiva; para elevada alcalinidade (relativa deficiência de H_3O^+ , logo abundância de OH^-), i.e. pH mais elevado, predomina a forma básica, Ind⁻. Algumas substâncias têm mais que duas formas com cores diferentes, podendo funcionar como indicadores ácido-base em zonas de pH diferentes. Como exemplo tome-se o azul de timol, com três formas coradas, uma forma ácida vermelha, outra forma anfiprótica intermédia amarela, e a forma básica azul, figura 1.

a cor mistura de ambas as cores, da forma ácida e da forma básica. Por substituição dos valores extremos do intervalo na equação da constante de acidez do indicador, verifica-se que a gama de valores de pH que garante este intervalo de concentrações das espécies ácido e base conjugados do indicador, é $(\text{pK}_a - 1) \leq \text{pH} \leq (\text{pK}_a + 1)$. Este intervalo de pH é conhecido como Zona (ou Intervalo) de Viragem (ZV) do indicador. A sensibilidade dos observadores não é a mesma para todas as cores, nem a mesma de observador para observador, por isso, esta gama de razões de concentrações, correspondendo a $\text{pH} \approx \text{pK}_a \pm 1$, é um intervalo de pH de cerca de duas unidades:



Para o azul de timol, aumentando o pH do meio, a cor irá progredindo de vermelho para amarelo passando por laranja e depois para azul passando por verde, figura 2.

As figuras de cor apresentadas, figuras 2 a 6, podem ser complementadas com os correspondentes espectros de absorção de radiação visível, reforçando a explicação do fenómeno. Ao progredir na escala de pH, aumenta o pico de absorção (ao respectivo comprimento de onda) da espécie cuja concentração aumenta, descendo o da que diminui

Para condições de pH em que duas formas estejam em concentrações aproximadamente iguais ($0,1 \leq [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \leq 10$),

*CECUL – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (fcamoes@fc.ul.pt)

(ao seu comprimento de onda característico).

Face ao que acima se explicou, torna-se evidente a razão pela qual há que proceder à escolha do indicador apropriado, $pK_a(\text{Ind})$, para indicar pontos de equivalência, pH, de curvas de titulação, isto é com, $pK_a(\text{Ind}) \approx \text{pH}$. Para ser útil como indicador, minimizando o erro da titulação (diferença de volume de titulante adicionado, entre o valor teoricamente previsível, Ponto de Equivalência, e o valor usado até viragem do indicador, Ponto Final), o centro da zona de viragem do indicador seleccionado deve coincidir o mais possível com o pH do ponto de equivalência; dos indicadores apresentados como exemplos a escolha recairia como segue:

i) Titulação de ácido clorídrico, HCl, com hidróxido de sódio, NaOH; pH (ponto de equivalência)= 7, indicador sugerido: tintura de tornesol, $pK_a(\text{Ind})= 6,4$;

ii) Titulação de hidróxido de sódio, NaOH, com ácido clorídrico, HCl; pH (ponto de equivalência)= 7, indicador sugerido: tintura de tornesol, $pK_a(\text{Ind})= 6,4$;

iii) Titulação de ácido acético, CH_3COOH com hidróxido de sódio, NaOH; pH (ponto de equivalência)= 9,2, indicador sugerido: azul de timol, $pK_a(\text{Ind})= 8,9$,

iv) Titulação de amoníaco, NH_3 , com ácido clorídrico, HCl; pH (ponto de equivalência)= 4,8, indicador sugerido: alaranjado de metilo, $pK_a(\text{Ind})= 3,7$;

v) Titulação de ácido fosfórico, H_3PO_4 , (ou de mistura de ácidos fortes e fracos) com hidróxido de sódio, NaOH; a) 1.º Ponto de Equivalência, indicador sugerido: alaranjado de metilo; b) 2.º Ponto de Equivalência, indicador sugerido: azul de timol;

vi) Titulação de carbonato de sódio, Na_2CO_3 , (ou de mistura de bases fortes e fracos) com ácido clorídrico, HCl; a) 1.º Ponto de Equivalência, indicador sugerido: azul de timol; b) 2.º Ponto de Equivalência, indicador sugerido: alaranjado de metilo.

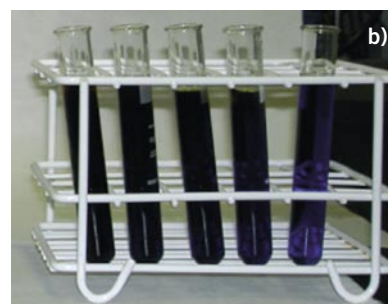


Figura 1 Solução de azul de timol em diferentes graus de diluição em água; a) com adição de HCl (aq); b) com adição de KOH (aq)

Figura 2 Plano de cores da solução de azul de timol, $pK_{a1}(\text{Ind}) = 1,2$; $pK_{a2}(\text{Ind}) = 8,9$ (Vermelho; ZV 1,2-2,8/Laranja; Amarelo; ZV 8,0-9,6/Verde; Azul) a que foi adicionado: a) 0,1 M HCl; b) tampão pH=4; c) tampão pH=7; d) tampão pH=10 (Para visualizar a cor do intervalo de viragem foram adicionadas algumas gotas de 0,1 M HCl, a fim de baixar o pH); e) 0,1 M KOH.

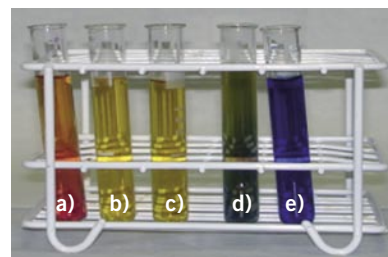


Figura 3 Violeta de metilo, $pK_a(\text{Ind}) = 0,8$ (Amarelo; ZV 0,0-1,6/Verde; Violeta); adição de 5 gotas de: a) HCl concentrado; b) 0,1 M HCl (Para visualizar a cor do intervalo de viragem foram adicionadas algumas gotas de solução comercial de HCl, 12 mol dm^{-3} , a fim de baixar o pH a valores $\text{pH} \leq 0$); c) tampão pH=4; d) tampão pH=7; e) tampão pH=10; f) 0,1 M KOH.

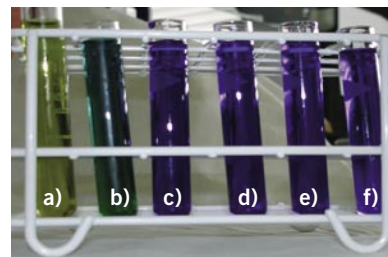


Figura 4 Alaranjado de metilo, $pK_a(\text{Ind}) = 3,7$ (Vermelho; ZV 3,1-4,4/Laranja; Amarelo); adição de 5 gotas de: a) 0,1 M HCl; b) tampão pH=4; c) tampão pH=7; d) tampão pH=10; e) 0,1 M KOH.

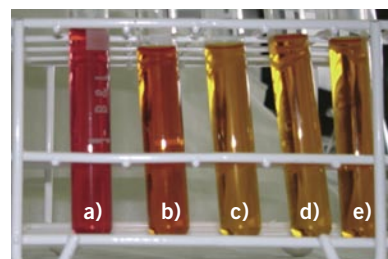


Figura 5 Azul de tornesol, $pK_a(\text{Ind}) = 6,4$ (Vermelho; ZV 5,0-8,0/Violeta; Azul); adição de 5 gotas de: a) 0,1 M HCl; b) tampão pH=4; c) tampão pH=7; d) tampão pH=10; e) 0,1 M KOH.

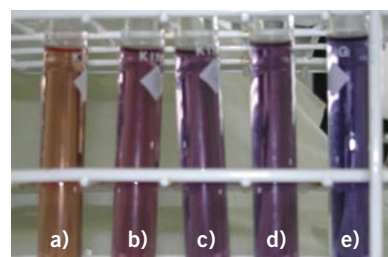
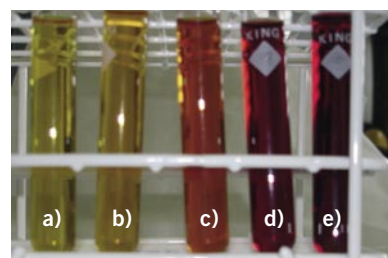


Figura 6 Amarelo de Alizarina, $pK_a(\text{Ind}) = 11$ (Amarelo; ZV 10,1-12,0/Laranja; Vermelho); adição de 5 gotas de: a) 0,1 M HCl; b) tampão pH=4; c) tampão pH=7; d) tampão pH=10; e) 0,1 M KOH.



Usando o programa sobre equilíbrio químico “Le Chat”

CARLA MORAIS¹, JOÃO CARLOS PAIVA^{1,2}

Muito do *software* educativo que os professores têm ao seu dispor não é, por si só, “auto-suficiente”, necessitando de elementos que o contextualizem em situações e objectivos pedagógicos concretos.

Os roteiros de exploração surgem como importantes materiais de apoio à exploração de peças de *software* educativo. Perante uma multiplicidade de opções possíveis

é fundamental fornecer ao aluno pistas e indicações para que o caminho percorrido, embora personalizado e construído pelo próprio, gere aprendizagens significativas.

O presente artigo apresenta um roteiro de exploração sobre uma simulação de equilíbrio químico, o programa “Le Chat II”.

Roteiros de exploração – elos de ligação entre o software educativo e a realidade pedagógica

Os alunos que se encontram actualmente a frequentar as escolas básicas e secundárias do século XXI são frequentemente alcunhados por *zap generation*. A *zap generation* está habituada à “acção”, isto é, a sua vida é um verdadeiro *zapping* – fazem *zapping* entre as dezenas de canais de televisão de modo a assistirem ao seu programa favorito, trocam SMS constantemente, saltam para o computador, onde acedem ao e-mail, *surfam na net* recolhendo dados para os trabalhos e comunicam em salas de *chat*. Programam o seu tempo para as mais diversas actividades, algumas das quais simultâneas “clikando aqui e ali sem parar”.

Quando estão perante uma peça de *software* educativo a sua atitude não é diferente. Assim, é apresentado ao professor mais um desafio pedagógico – travar os “cliques” sucessivos dos alunos perante os programas educativos. Além

do papel multifacetado que o professor já tem, há que integrar em termos didácticos as Tecnologias da Informação e Comunicação (adiante TIC). É da responsabilidade do professor a forma como os alunos exploram os programas educativos que se lhe apresentam no computador. É neste contexto que os roteiros de exploração se podem revelar um instrumento muito valioso, senão mesmo indispensável, pois podem ser entendidos como uma ferramenta que enriquece a aplicação pedagógica das TIC junto dos alunos.

Os roteiros de exploração têm como principal objectivo estreitar a relação entre as peças de *software* educativo e os objectivos de aprendizagem que se pretendem desenvolver. Desta forma, deverão ser meios para fomentar no aluno o gosto pela pesquisa, pela reflexão, pela participação activa na construção do conhecimento e, acima de tudo, pelo acto de aprender [1]. O trabalho que propomos utiliza uma linguagem simples e adequada aos alunos, tendo sempre presente o rigor científico, e uma referência aos objectivos que regem a proposta.

As características dos roteiros denotam uma aparente contradição entre o comportamentalismo e o construtivismo.

Mas cabe ao professor a tarefa, difícil, mas desafiante, de conseguir a fusão feliz entre os dois pólos, isto é, ele deve conseguir o justo equilíbrio entre movimentos mais dirigistas e mais auto-construídos por parte dos alunos [2]. O “segredo” poderá estar em conseguir encontrar o meio-termo entre a liberdade construtivista e a mínima orientação, permitindo ao aluno usufruir de forma enriquecedora das TIC, travando os “cliques” frenéticos e fomentando uma exploração mais atenta dos recursos.

Indicamos de seguida o *software* usado no roteiro, os objectivos versados no trabalho e as legendas com as principais funções de cada uma das aplicações [3].

Objectivos

- Associar estado de equilíbrio dinâmico ao estado de equilíbrio de um sistema, em que a rapidez de variação de uma dada propriedade num sentido é igual à rapidez de variação da mesma propriedade no sentido inverso.
- Identificar equilíbrio químico como um estado de equilíbrio dinâmico.
- Interpretar gráficos que traduzem a variação da concentração em função

¹ Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

² Centro de Física Computacional da Universidade de Coimbra

do tempo, para cada um dos componentes de uma mistura reaccional.

- Identificar a reacção de síntese do amoníaco como um exemplo de um equilíbrio homogéneo quando em sistema fechado.
- Escrever as expressões matemáticas que traduzem a constante de equilíbrio em termos de concentração (K_c).
- Verificar, a partir de tabelas, que K_c depende da temperatura, havendo portanto, para diferentes temperaturas, valores diferentes de K_c para o mesmo sistema reaccional.
- Traduzir quociente de reacção, Q_c através de expressões idênticas às de K_c em que as concentrações dos componentes da mistura reaccional são avaliadas em situações de não equilíbrio (desequilíbrio).
- Comparar valores de Q_c com valores conhecidos de K_c para prever o sentido da progressão da reacção relativamente a um estado de equilíbrio.
- Relacionar a extensão de uma reacção com os valores de K_c dessa reacção.
- Utilizar os valores de K_c da reacção no sentido directo e K_c da reacção no sentido inverso, para discutir a extensão relativa daquelas reacções.
- Referir os factores que podem alterar o estado de equilíbrio de uma mistura reaccional (temperatura, concentração e pressão) e que influenciam o sentido global de progressão para um novo estado de equilíbrio.

- Prever a evolução do sistema reaccional, através de valores de K_c , quando se aumenta ou diminui a temperatura da mistura reaccional para reacções exoenergéticas e endoenergéticas.
- Identificar a lei de Le Châtelier como a lei que prevê o sentido da progressão de uma reacção por variação da temperatura, da concentração ou da pressão da mistura reaccional.
- Reconhecer que o papel desempenhado pelo catalisador é o de aumentar a rapidez das reacções directa e inversa, para se atingir mais rapidamente o estado de equilíbrio (aumento da eficiência), não havendo, no entanto, influência na quantidade de produto obtida.

Simulação educativa em Equilíbrio Químico – “Le Chat II”

Contextualização curricular

O programa “Le Chat II” – Simulações em Equilíbrio Químico – consiste basicamente numa ilustração no computador, de forma gráfica, do fenómeno do equilíbrio químico (associado ao portal “mocho” em www.mocho.pt/search/local.php?info=local/software/quimica/lechat2.info).

Pretende-se, em particular, visualizar as alterações produzidas em sistemas químicos gasosos por alterações de concentrações de reagentes ou produtos, temperatura do sistema ou pressão (volume) a que o sistema está sujeito, em conformidade com o Princípio de Le Châtelier. O programa, bem como o “Roteiro de Exploração” que se apresenta

de seguida, destina-se essencialmente a alunos do 11.º ano de escolaridade, podendo ser usado, contudo, em jeito diagnóstico ou revisional, por alunos do 12.º ano ou mesmo do primeiro ano do Ensino Superior.

“O conceito de equilíbrio químico, eventualmente pelo seu carácter abstracto e pela exigência do domínio de um largo número de outros conceitos químicos, tem-se revelado de difícil compreensão, sendo elevado o número de concepções alternativas identificadas e referenciadas em literatura do âmbito da Didáctica da Química. De entre as concepções (cerca de vinte) que, marcadamente, os alunos evidenciam, destaca-se a visão estática do equilíbrio químico (nenhuma reacção ocorre), a visão compartimentada do equilíbrio (sistema constituído por dois compartimentos individualizados para as reacções directa e inversa), a igualdade de concentrações de reagentes e de produtos na situação de equilíbrio, o recurso a modelos híbridos (cinético e termodinâmico) para interpretação dos valores da constante de equilíbrio e ainda a generalização inadequada da aplicação da lei de Le Châtelier” [4].

Na elaboração do “Roteiro de Exploração” são, de alguma forma, seguidas as linhas de força apontadas anteriormente sobre roteiros de exploração de *software* em Química.

Uma das potencialidades deste programa é a possibilidade de colocar os alunos em interacção usando um roteiro de exploração que é parte integrante do programa. O programa possui um editor de roteiros que permite aos professores

Como explorar o “Le Chat II”?

A *interface* de interacção inicial apresenta uma barra de menus e vários comandos que permitem explorar todas as potencialidades desta aplicação.



- | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 – Simulação Livre | 7 – Testes de Múltipla Escolha | 11 – Bibliografia |
| 2 – Roteiros de Exploração | 8 – Equilíbrio Químico e Sociedade | 12 – Ligação à Rede |
| 3 – Editor de Roteiros | 9 – Equilíbrio Químico e Laboratório | 13 – Calculadora |
| 4 – Dados Numéricos | | 14 – Hipertextos |
| 5 – Intervalo Lúdico | | 15 – Informação sobre o Programa |
| 6 – Editor de Texto | 10 – Pressupostos | |



- 1 – Simulação Livre
- 2 – Roteiros de Exploração
- 3 – Editor de Roteiros
- 4 – Dados Numéricos
- 5 – Intervalo Lúdico
- 6 – Editor de Texto
- 7 – Testes de Múltipla Escolha
- 8 – Equilíbrio Químico e Sociedade
- 9 – Equilíbrio Químico e Laboratório
- 10 – Pressupostos
- 11 – Bibliografia
- 12 – Ligação à Rede
- 13 – Calculadora
- 14 – Hipertextos
- 15 – Informação sobre o Programa

editarem os seus próprios roteiros sem terem de dominar qualquer técnica de programação.

Podem ser vistos na *Internet* vários exemplos de roteiros de exploração, em diversas áreas do ensino da química, ainda que se tratem de propostas testadas com alunos mas não publicadas ainda [5]. Estes roteiros, como outros múltiplos recursos, também de química, estão acessíveis a partir do portal de ciência www.mocho.pt. O programa "Le Chat II" já foi testado por bastantes professores, tendo tido resultados proveitosos [6]. A versão inglesa deste programa, mais recente, tem igualmente disponíveis variados roteiros, quer para

o ensino secundário, quer para o ensino superior [7, 8].

Bibliografia

- [1] J.C. Paiva, L.A. Costa. Roteiros de Exploração-valorização pedagógica de software educativo de Química. *QUÍMICA* **96** (2005) 64-66.
- [2] J.C. Paiva, "Fusão Feliz", *QUÍMICA* **92** (2004) 57-58.
- [3] F.B. Ferreira, J.C. Paiva, "Roteiros de exploração com Tabelas Periódicas digitais", *QUÍMICA* **96** (2005) 67-68.
- [4] Programa de Física e Química A 11.º ano. [online] [consult 02-11-2005]. Disponível em www.iie.min-edu.pt/programs/progrec_ah.asp
- [5] Roteiros de exploração no Mocho. [online] [consult 02-11-2005]. Disponível em www.mocho.pt/Ensino/recursos/Roteiros_de_Exploracao.
- [6] M.A. Ramos, P. Louçã, J.P. Amador e Leal, "Análise do Programa "Le Chat 2", *QUÍMICA* **80** (2001).
- [7] J.C. Paiva; Gil, V.M.S. and Correia, A.F. Le Chat: simulation in Chemical Equilibrium. *Journal of Chemical Education*. **79** (2002) 640-641.
- [8] J.C. Paiva; Gil, V.M.S. and Correia, A.F. Le Chat: simulation in Chemical Equilibrium: A Software Program Included in Advanced Chemistry Collection. *Journal of Chemical Education* **80** (2003) 111.

Actualidades Científicas

Nanotubos Super Elásticos

Os nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) continuam a surpreender os cientistas com as suas propriedades maravilhosas. De acordo com um trabalho recente, os nanotubos a elevadas temperaturas, tornam-se muito dúcteis, podendo ser esticados até mais de 3 vezes o seu comprimento original, estreitando o seu diâmetro por um factor de 15, antes de quebrarem (*Nature* 439 (2006) 281).

Devido à sua forte rede estrutural de ligações carbono-carbono, os SWNT são extraordinariamente resistentes e rígidos

à temperatura ambiente. Teoricamente, a temperaturas normais de operação é possível esticar os SWNT em cerca de 20% do seu comprimento original, mas, experimentalmente, apenas se conseguiu esticar 6% do seu comprimento original.

Os Professores Jianyu Huang e Zhifeng Ren, o estudante Shuo Chen e colaboradores do *Boston College*, ficaram surpreendidos ao descobrir que os SWNT podiam ser esticados para mais do triplo do seu comprimento original, quando sujeitos a uma elevada corrente eléctrica. Um dos nanotubos, por exemplo, esticou de 24 nm para 91 nm, tendo

sido acompanhado por um decréscimo do seu diâmetro de 12 nm para 0.8 nm.

Os investigadores atribuem a super elasticidade observada às elevadas temperaturas (aproximadamente 2000 °C) que os SWNT atingem quando sujeitos a uma corrente eléctrica. Uma vez que os SWNT se tornam muito dúcteis a temperaturas extremas, poderão ser úteis como materiais de reforço em cerâmicas e nanocompósitos usados em aplicações a elevadas temperaturas. (adaptado de *Chemical & Engineering News* 84 (4), 2006).

Helder Gomes

LIDER MUNDIAL EM REOLOGIA

A TA INSTRUMENTS é líder mundial em reologia com uma focagem sem paralelo na indústria e investigação.

O compromisso com a inovação é comprovado; o desejo de fazer medidas reológicas melhor do que os seus concorrentes comprova-se pelos contínuos avanços nos seus diferentes produtos. A aquisição da firma Rheometrics permite a oferta de todos os tipos de sistemas existentes no mercado, desde sistemas operando a tensão controlada como sistemas operando a deslocamento controlado. O modelo AR 2000 é o equipamento mais vendido no mercado. Esta unidade possui capacidades de medição sem comparação e um conjunto de acessórios único. Entre outras, podem citar-se:

- Motor de arrastamento, modelado permitindo uma vasta gama linear de torções
- Inércia de baixo valor para o melhor controle de tensão e deslocamento
- Controle directo da tensão e oscilação em toda a gama de trabalho do equipamento
- Desenho ultra robusto do corpo do equipamento
- Transdutor de força manual separado
- Electrónica isolada do resto do equipamento
- Sistemas periféricos de troca rápida e identificação automática (Smart Swap)
- Representação em tempo real da forma de onda em oscilação
- O único sistema de tensão controlada disponível num corpo único de alumínio



UM NÍVEL SUPERIOR EM CALORIMETRIA

A TA Instruments fabrica diversos tipos de equipamentos na área da calorimetria. Para além dos calorímetros de varrimento, fornece também equipamento de análise termogravimétrica, equipamentos combinados de DSC/TG, DMA e TMA. O DMA Q800 é o estado da arte em análise dinâmico/mecânica.

A unidade utiliza uma tecnologia semelhante à dos reómetros, de atrito reduzido. O deslocamento é medido utilizando um decodificador óptico que proporciona elevada sensibilidade e resolução. A unidade é utilizada na caracterização de propriedades viscoelásticas de vários tipos de materiais sólidos e é ideal para aplicações em materiais de forte resistência incluindo compósitos.



TECNOLOGIA T₀ PARA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO (DSC)

Um desenho superior para desempenhos de alto nível. O novo sensor T₀ melhora a resolução em 300% comparativamente aos sistemas tradicionais.

A estabilidade da linha de base e a sensibilidade melhoram de uma ordem de magnitude em relação também aqueles sistemas.

A possibilidade de automação dá ao utilizador resultados rápidos, reprodutíveis e exactos.

A utilização do chamado DSC modulado, torna a análise dos dados, ainda mais simples, trazendo mais luz à análise de alguns eventos de difícil interpretação.



TA INSTRUMENTS

ELNOR – Equipamentos Técnicos e de Laboratório, S.A.

B R.D.Frei Jerónimo de Brito e Melo Nº 835 • 4465-642 LEÇA DO BALIO • PORTUGAL

✉ P.O.Box 1019 • 4470 MAIA CODEX • PORTUGAL

• Phone: (351 22) 90 50 400

• Fax : (351 22) 90 50 499

Análise calorimétrica aplicada a polímeros biológicos

Parte II: Exemplos de aplicações práticas

MARIA HELENA CASIMIRO¹, JOÃO PAULO LEAL^{2,3},
M. HELENA GIL⁴, CARLOS A. NIETO DE CASTRO^{3,*}

Este artigo aborda a importância do conhecimento das propriedades dos polímeros biológicos e apresenta exemplos da aplicabilidade e versatilidade das técnicas calori-

métricas na análise de macromoléculas biológicas. Complementa a Parte I, precedente nesta revista (QUÍMICA 98), sobre Fundamentos Teóricos

Proteínas

As proteínas constituem uma das classes mais importantes de macromoléculas biológicas existentes na natureza. À medida que a utilização de proteínas como agentes terapêuticos e de diagnóstico tem crescido, o estudo do seu comportamento térmico tem ganho particular importância visto que quando retiradas do seu ambiente natural, as proteínas tendem a perder a sua estrutura e actividade biológica. Apesar de desempenharem funções biológicas variadas (enzimas, hormonas reguladoras, constituintes das membranas biológicas e de parte do material cromossómico, etc.), todas elas contêm o mesmo conjunto de vinte aminoácidos. Contudo, estes por si só não possuem actividade biológica intrínseca. A actividade biológica das proteínas é o resultado da sequência específica dos aminoácidos nas cadeias polipeptídicas, assim como da estrutura tridimensional resultante do estabelecimento de ligações entre os grupos de alguns dos seus aminoácidos.

Deste modo, alterações subtis no ambiente químico envolvente, tais como, variações de pH, temperatura ou força iónica, facilmente conduzem à quebra das interações fracas que estabilizam as estruturas secundária e quaternária, o que se traduz na desnaturação da proteína.

Desnaturação de proteínas

O processo de desnaturação é definido como uma transição durante a qual a distribuição espacial do polipeptídeo muda para outra mais desordenada sem que haja ruptura das ligações covalentes primárias.

O recurso à técnica de DSC, normal e de elevada sensibilidade (HSDSC – *High Sensitivity Differential Scanning Calorimetry*), possibilita a investigação directa da desnaturação de proteínas em solução. No entanto nem sempre é possível utilizar, com sucesso, métodos calorimétricos nestes estudos, como quando ocorre precipitação após a desnaturação, onde não é por vezes possível obter resultados reprodutíveis.

Uma característica comum nos termogramas de desnaturação de proteínas é a diferença na capacidade calorífica entre os estados inicial e final da proteína, o que reflecte o facto de os estados inicial e final da proteína em solução serem fisicamente distintos.

Em termos simplistas, as reacções de desnaturação de proteínas podem ser classificadas em dois grupos. No primeiro caso, o processo de desnaturação ocorre entre dois estados, o estado nativo e o desnaturado, enquanto que no segundo caso as proteínas exibem mecanismos de desnaturação mais complexos envolvendo vários estados intermediários.

O critério para definir se uma reacção de desnaturação de uma proteína pode ser descrita de acordo com o modelo dos “dois-estados” baseia-se na equação de van't Hoff. Se os dados obtidos se ajustarem à equação de van't Hoff considera-se que durante o processo de desnaturação da proteína em estudo ocorre apenas uma transição entre dois estados [1, 2]. A constante de equilíbrio K_{eq} entre as fracções da proteína no estado nativo (N) e no estado desnaturado (D) determina-se a partir da área fraccional α da curva de transição até à temperatura T , em relação à área total acima da linha de base [1]:

$$K_{eq} = \frac{[D(T)]}{[N(T)]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1)$$

A dependência da constante de equilíbrio, com a temperatura entre as fracções da proteína na conformação nativa e desnaturada, K_{eq} , é obtida pela equação:

¹ Departamento de Física, Instituto Tecnológico e Nuclear, 2686-953 Sacavém, Portugal

² Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, 2686-953 Sacavém, Portugal

^{3,*} Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa; e-mail:cacastro@fc.ul.pt

⁴ Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Pólo II Pinhal de Marrocos, 3030-290 Coimbra, Portugal

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (2)$$

Relkin [1] mostrou a utilidade da técnica de DSC para avaliar a estabilidade termodinâmica conformacional de proteínas utilizando o exemplo de duas proteínas globulares (β -lactoglobulina e α -lactalbumina) com diferentes comportamentos na desnaturação por aquecimento. A β -lactoglobulina apresenta diferentes parâmetros termodinâmicos de desnaturação a pH 3.5 e a pH 7, enquanto a α -lactalbumina não apresenta pico de transição a pH ácido pois nessas condições já se encontra desnaturada.

Yu Ignatieva *et al.* [3] determinaram as condições e as diferenças entre a desnaturação do colagénio de tecido conjuntivo induzida respectivamente por radiação laser de infra-vermelhos e por aquecimento “usual”, recorrendo à técnica de DSC.

Actualmente, o aquecimento local por laser constitui uma nova abordagem na cirurgia clínica utilizada principalmente a nível da cirurgia estética, nomeadamente na remodelação de cartilagens. A matriz deste tipo de tecido conjuntivo é contudo diferente da do tecido conjuntivo fibroso, sendo constituída principalmente por uma rede tri-dimensional de fibrilas de colagénio e de uma rede/agregados de glicosaminas ligadas a proteínas (proteoglicanos). Quando sujeito a um processo de aquecimento, o colagénio sofre desnaturação ou transformação da sua estrutura nativa para uma configuração mais irregular e enrolada. No caso de tecido conjuntivo fibroso, a desnaturação total do colagénio ocorre à mesma temperatura para o aquecimento “usual” e para o aquecimento provocado por exposição à radiação infravermelha. Relativamente ao colagénio presente nas cartilagens, ocorre apenas a sua desnaturação parcial, uma vez que os proteoglicanos actuam como termoestabilizadores das moléculas de fibrilas de colagénio.

Transições de fase

Como anteriormente referido, a compreensão detalhada da estrutura das macromoléculas biológicas assume particu-

lar importância na concepção de novas aplicações biomédicas e na obtenção de moléculas modificadas para aplicação a nível industrial. Contudo, obter cristais de proteínas de elevada qualidade para determinar a sua estrutura continua a ser, em geral, bastante difícil. A possibilidade de prever as condições em que ocorre a nucleação e cristalização de proteínas a partir de uma solução seria um passo bastante importante na compreensão do mecanismo de cristalização destas macromoléculas.

Para caracterizar a cristalização de proteínas, é necessário em primeiro lugar obter informação acerca do comportamento das proteínas em solução e o seu diagrama de fases.

Lu *et al.* [4] apresentaram uma nova abordagem para o estudo da formação de estruturas e separação de fase líquido-líquido de soluções de proteínas. Para isso recorreram à micro calorimetria diferencial de varrimento (μ -DSC) para estudar soluções de lisozomas. O facto de utilizarem soluções com baixas concentrações permitiu distinguir agregação ou formação de uma rede de nucleação e crescimento de cristais, e o uso de elevadas concentrações de lisozomas possibilitou o estudo da separação de fases líquido-líquido através da medição da temperatura de *cloud-point*. Os resultados mostram que para soluções de baixas concentrações de lisozomas, a primeira estrutura é constituída por pequenos agregados (unidades), e que estas podem ser transformadas numa segunda estrutura constituída por agregados de maiores dimensões (*clusters*). A força responsável por esta transformação é a formação de interações hidrofóbicas entre as moléculas de lisozomas, que perdem água à superfície (hidrofobicidade). Tanto para as soluções diluídas, como para as soluções concentradas de lisozomas, ficou demonstrado que as fronteiras sólido-líquido e líquido-líquido podem ser deslocadas para temperaturas superiores ou inferiores através da variação da força iónica e da adição de aditivos (glicerol por exemplo).

Interações proteína-proteína

É possível também utilizar a calorimetria para estudar interações entre proteínas através do ajuste dos dados obtidos a modelos adequados.

O processo através do qual um polipeptídeo assume a sua conformação nativa funcional é bastante complexo e tem algumas semelhanças com o processo das interações proteína-proteína, semelhança essa expressa pelos parâmetros termodinâmicos que a descrevem (temperatura, solvente, formação de pontes de hidrogénio, interações de van der Waals, etc.) e que condicionam a sua estabilidade. No entanto, enquanto que o processo de natureza das proteínas parece estar particularmente dependente dos seus resíduos hidrofóbicos, é menos claro qual a força dominante nas interações proteína-proteína. A componente energética de ambos os processos também partilha de algumas semelhanças, sendo a mais notável a elevada variação negativa que ocorre na capacidade calorífica. Assim, estudos termodinâmicos do processo de natureza das proteínas por métodos directos e indirectos suportam a tese de que um decréscimo na capacidade calorífica é indicativo da diminuição à exposição a uma superfície hidrofóbica. Este facto ainda não pode ser extrapolado para a formação de complexos proteína-proteína, reforçando-se apenas que as forças envolvidas em ambos os processos, se bem que do mesmo tipo, poderão desempenhar papéis diferentes em cada um dos processos [5].

A calorimetria isotérmica de titulação (ITC) permite medir directamente a energia associada a uma reacção química através da mistura de dois componentes. Deste modo, recorrendo a esta técnica, é possível medir directamente a energia de ligação entre duas proteínas num dado tampão, sendo que a única limitação é que a variação da entalpia da ligação se encontre dentro dos limites de detecção da técnica. Resultados provenientes de reacções em diferentes tampões poderão fornecer informação acerca do efeito do solvente na reacção em estudo.

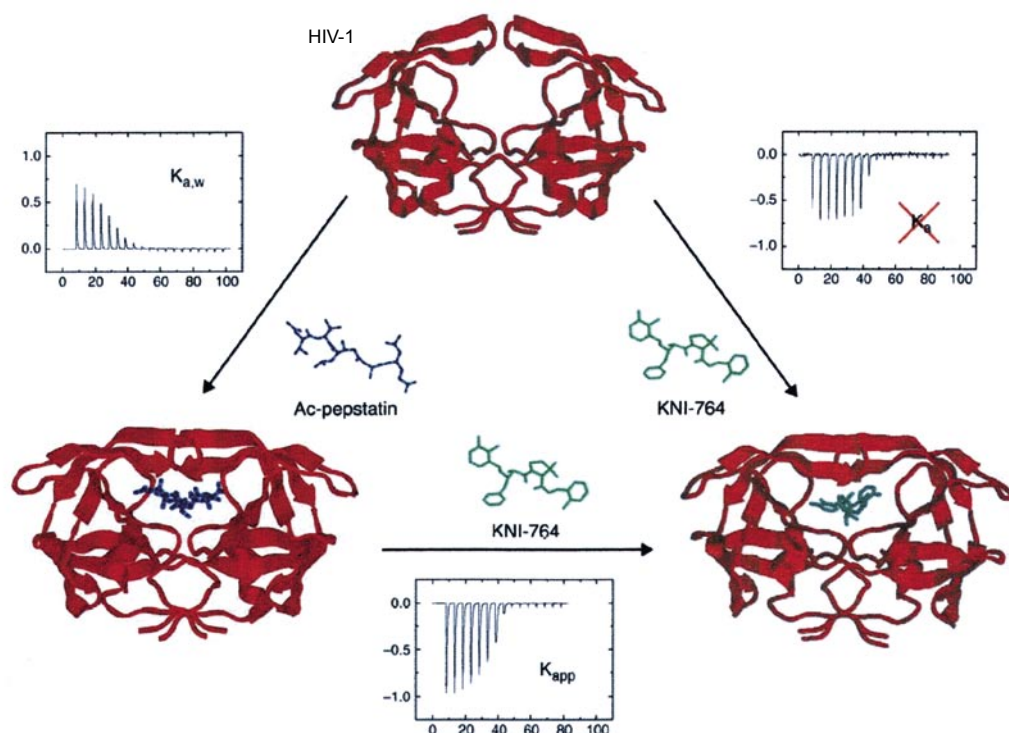


Figura 1 Implementação da titulação calorimétrica competitiva no estudo da protease HIV-1 (adaptado de [6]).

Como uma aplicação da ITC, Pierce et al. [5] observaram a interação do antígeno citocromo c (cyt c) com dois anticorpos, 2B5 e 5F8. A 25°C ambos os anticorpos apresentam valores da variação da energia de Gibbs, da entalpia e da entropia de ligação ao antígeno (ΔG° , ΔH° e ΔS°) praticamente idênticos. Contudo, os dois antígenos mostram dependências diferentes da entalpia e entropia de ligação com a temperatura. Estas dependências diferentes conduzem a variações diferentes da capacidade calorífica na ligação antígeno-anticorpo e a efeitos diferentes de protonação. Assim, e relativamente às entalpias de ligação em função da temperatura e da solução tampão utilizada, as diferenças observadas sugerem diferentes modos de ligação. A interação anticorpo 2B5-cyt c foi acompanhada por uma variação elevada da capacidade calorífica e pelo ganho de um próton na rede, enquanto que, para a interação anticorpo 5F8-cyt c, tal não foi observado.

Nos casos em que a energia associada à interação proteína-proteína não é mensurável, é possível otimizar o mé-

todo recorrendo a ensaios de titulação competitiva. Leavitt e Freire [6] utilizaram esta técnica no estudo da inibição da protease HIV-1. A Figura 1 apresenta de forma esquemática o procedimento implementado pelos autores. A constante de associação também designada por afinidade da ligação (K_a) do inibidor estudado (KNI-764) encontra-se fora do limite de determinação calorimétrica directa. Nestas condições contudo, a ITC pode ser capaz de fornecer uma medida exacta da entalpia de ligação se for realizada na presença de um inibidor fraco, a acetil-pepstatina, previamente ligado à protease. A constante de afinidade desta ligação é dada por $K_{a,w}$. A escolha de um inibidor fraco com uma entalpia de ligação de sinal oposto ao do inibidor KNI-764, produz um sinal maior e que já se encontra dentro da região mensurável por ITC. A afinidade de ligação em estudo, K_a , pode assim ser dada pela equação (3) através da escolha adequada da concentração do inibidor fraco, $[X]$.

$$K_{app} = \frac{K_a}{(1 + K_{a,w} [X])} \quad (3)$$

Os estudos de complexação de proteínas em diferentes solventes permitem ainda determinar o n.º de prótons captados de, ou libertados para, o tampão, e portanto o n.º de prótons envolvidos na reacção de complexação [7,8].

Polissacarídeos

Paralelamente com as proteínas, os polissacarídeos, também designados por carboidratos, ocupam uma das posições mais importantes na química dos processos vitais e no mundo que nos rodeia. Os polissacarídeos são compostos de carbono, hidrogénio e oxigénio, nos quais o hidrogénio e o oxigénio estão geralmente combinados nas mesmas proporções com que surgem na molécula da água: $C_m(H_2O)_n$, sendo que m pode ser ou não igual a n .

Nas plantas, eles constituem o produto principal de processos a partir dos quais moléculas inorgânicas e energia solar são incorporados nos organismos vivos. A celulose por exemplo, o biopolímero mais abundante na natureza, é um polissacarídeo estrutural de peso molecu-

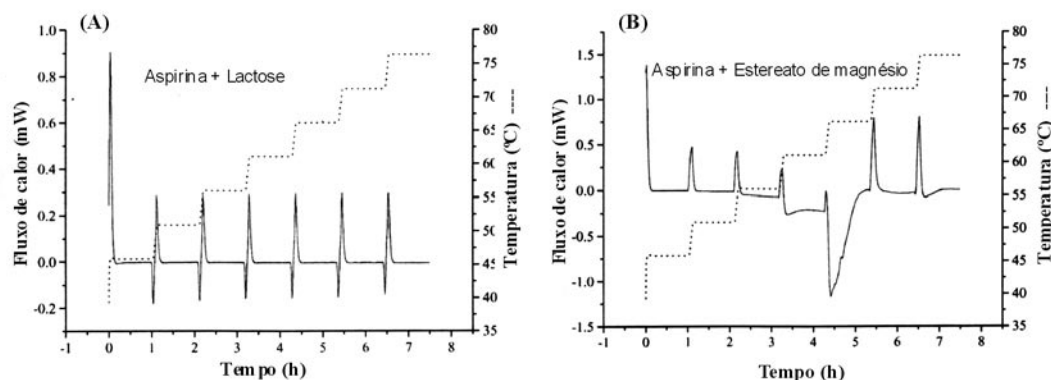


Figura 2 Traçado de HSDSC utilizando incrementos de 5°C e períodos isotérmicos de 1h para aspirina e (A) Lactose e (B) Estereato de magnésio em misturas 1:1 (adaptado de [2])

lar muito elevado, sendo constituído por unidades repetidas de glicose. Este é por sua vez um açúcar em C₆, isómero da frutose e galactose, mas com diferentes propriedades destes, devido ao diferente arranjo espacial dos átomos.

Nos animais, o metabolismo dos hidratos de carbono é uma fonte de energia muito importante. Por exemplo, os ácidos nucleicos, que controlam os processos de replicação no interior das células, são polímeros em que a unidade que se repete contém uma molécula de açúcar. Constituem ainda a principal fonte de energia nas reacções celulares de respiração e fermentação.

Os polissacarídeos e/ou os seus derivados constituem actualmente uma das classes de compostos com mais aplicações sendo utilizados como vestuário, embalagens recicláveis, aditivos alimentares, excipientes em fármacos, matriz suporte de sistemas de libertação controlada de fármacos, etc. De um modo geral, o recurso a técnicas calorimétricas (DSC), e termogravimétricas (TGA) também, permite obter informação acerca das propriedades estruturais e físico-químicas dos carboidratos e seus derivados.

Indústria alimentar

A estabilização das biomoléculas presentes nos alimentos é importante, não só em termos de conservação alimentar, como também em termos de desenvolvimento de alimentos modificados.

No que diz respeito aos açúcares em particular, verifica-se que apresentam boas capacidades de protecção de algumas proteínas. Além disso, a forma e tamanho dos seus cristais são também particularmente importantes na formação de microestruturas responsáveis pela textura dos alimentos. Desta forma, é frequente a sua utilização como estabilizantes alimentares. Contudo, a temperatura de armazenamento, a magnitude das flutuações de temperatura, a humidade relativa, etc., podem induzir alterações nas estruturas cristalinas atrás referidas. Para as controlar, torna-se necessário compreender as interacções entre os seus componentes e a velocidade das suas reacções durante o processamento e conservação dos alimentos.

Mazzobre *et al.* [9] obtiveram resultados relativos à cinética de cristalização de soluções de lactose e de lactose-trehalose inicialmente amorfas, utilizando calorimetria diferencial de varrimento. A utilização desta técnica permitiu obter dados precisos das entalpias de cristalização, tempos de indução, temperaturas de transição vítrea e estudar a cinética de cristalização do açúcar em sistemas modelo. Contudo, a sua aplicação é por vezes condicionada em alimentos ou sistemas complexos, visto ocorrerem outras transições (por exemplo, gelatinização, evaporação de água, reacções químicas, etc.) que originam termogramas de difícil interpretação.

Furuki [10] realizou estudos térmicos de várias soluções de açúcares mas a temperaturas negativas. Medindo a entalpia de fusão do gelo através da técnica de DSC, em função da concentração do açúcar, foi possível determinar a quantidade de água não congelada para cada sacarídeo. Os dados obtidos mostraram que as características anti-congelantes dos carboidratos dependem da sua estereoquímica, verificando-se uma maior quantidade de água por congelar nas soluções de carboidratos com pouca compatibilidade com a rede tridimensional de ligações de hidrogénio da água.

Compatibilidade entre compostos

A compatibilidade entre o princípio activo e o(s) excipiente(s) é um factor importante quando se considera a estabilidade de fármacos, sendo de grande importância assegurar que o princípio activo não reduz a sua eficácia devido a interacção com o(s) excipiente(s). A lactose, dissacarídeo resultante da ligação de uma molécula de glicose e outra de galactose, é um dos excipientes mais comuns.

Gaisford *et al.* [2] referem no seu artigo de revisão o uso da técnica de calorimetria diferencial de varrimento de elevada sensibilidade (HSDSC) para estudar a compatibilidade com o excipiente em misturas binárias de aspirina/lactose e aspirina/estereato de magnésio (Figura 2), referindo os trabalhos originais de Wissing *et al.* [11]. O regime de

aquecimento utilizado alterna períodos isotérmicos com períodos de aumento de temperatura. Os sinais endo e exotérmicos registados advêm do atraso da temperatura da amostra à medida que o sistema varia entre modos isotérmicos e de varrimento de temperatura.

No caso da mistura aspirina/lactose (A), não se observaram desvios da linha de base durante cada passo isotérmico, o que sugere a obtenção de um equilíbrio térmico. Estes dados levaram os autores a concluir que os dois componentes não interagiram. Relativamente à mistura aspirina/estereato de magnésio (B), a presença de sinais endotérmicos nos períodos isotérmicos acima dos 55°C, são indicadores da ocorrência de interações.

Caracterização de materiais para aplicações várias

Actualmente, o elevado número de operações cirúrgicas com problemas de infecções pós-operatórias e o aparecimento de novas doenças infecto-contagiosas, contribuem para o desenvolvimento de novos materiais de forma a responder às necessidades e especificações dos serviços de cuidados de saúde. Este desenvolvimento contudo tem de ter em consideração as modificações induzidas nos materiais pelos métodos de esterilização, nomeadamente por irradiação gama. Ferreira *et al.* [12] mostraram a aplicação das técnicas de DSC e TGA a têxteis cirúrgicos de base celulose na previsão da variação das suas propriedades mecânicas. Os dados da variação da entalpia de fusão e da temperatura de degradação mostraram que a radiação gama induz alterações na estrutura molecular dos materiais, mas que estes mantêm uma boa coesão molecular, não apresentando elevados níveis de degradação para exposições à radiação até 100 kGy (geralmente a dose de esterilização situa-se perto dos 25 kGy).

O quitosano é um polissacarídeo derivado por acetilação da quitina, o segundo biopolímero natural mais abundante a seguir à celulose. Apresenta grupos amina e hidroxilo na sua estrutura, possui actividade biológica (é fungistático, bacteriostático, etc.) e é ainda

biocompatível e biodegradável. Estas características fazem deste polissacarídeo um material muito atractivo para ser utilizado em áreas biomédicas e de ambiente. Dong *et al.* [13] estudaram o comportamento de mobilidade molecular e relaxação térmica do quitosano através da determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) recorrendo à calorimetria diferencial de varrimento. Os resultados obtidos mostram, por um lado, que o envelhecimento físico torna mais distinta a transição vítrea das amostras e, por outro, que a temperatura associada a essa transição não está dependente do grau de acetilação do quitosano.

O desenvolvimento de materiais para embalagens de base de amido inclui a modificação química de forma a introduzir novas propriedades de acordo com a aplicação pretendida. Daik *et al.* [14] modificaram quimicamente o amido de salgueiro, introduzindo alterações nas suas propriedades físico-químicas. Estas alterações foram caracterizadas, entre outras técnicas, por DSC. Os resultados obtidos mostram que a acetilação do amido provoca um aumento da temperatura de gelatinização embora reduza a variação de entalpia. Por outro lado, a reticulação por hidroxil-propilação conduz a uma diminuição de ambos os parâmetros. Estes dados indicam uma perda de estrutura do amido por ambos os processos embora a acetilação conduza a um aumento da estabilidade térmica.

Fármacos / Dispositivos médicos

Compatibilidade de sistemas de fármacos conjugados

A entalpia de solução de fármacos é uma propriedade termodinâmica importante que pode ser utilizada para a sua caracterização tendo em vista a compatibilidade de sistemas binários de fármacos conjugados. Na realidade, esta propriedade tem sido utilizada com sucesso na determinação do grau de cristalinidade de fármacos e excipientes, assim como no esclarecimento do papel das interações entre fármacos e veículo de transporte em conjunto com estudos de solubilidade e de taxa de dissolução.

Como exemplo recente, podem referir-se os estudos de Chadha *et al.* [15] que determinaram calorimetricamente a entalpia de solução de diclofenac de sódio, de paracetamol e das suas misturas binárias. Os resultados indicam que a dissolução é um processo endotérmico e que é acompanhado por valores positivos de entropia, possivelmente devido à quebra de estruturas altamente ordenadas de água à volta das moléculas de fármaco. Os autores concluíram ainda que os parâmetros termodinâmicos de dissolução são independentes da concentração, embora dependentes do pH do meio.

Interação/libertação de fármacos para biomembranas modelo

A influência de vários parâmetros na interação e libertação de fármacos para biomembranas modelo pode ser estudada por DSC. Castelli *et al.* (2000) [16] mostraram que a técnica de DSC é adequada para seguir a libertação de um fármaco (no presente caso um analgésico, anti-inflamatório não esteroide) a partir de um sistema polimérico tri-dimensional de libertação controlada para uma biomembrana modelo. Através de DSC foi possível demonstrar que as propriedades da estrutura polimérica (natureza, agente reticulante, grau de *crosslinking*, inchaço, etc.) assim como a temperatura (que actua sobre a solubilidade do fármaco e sobre a capacidade da bicamada lipídica em absorver o fármaco), influenciam a cinética de libertação do fármaco. Mais ainda, ao ser capaz de aplicar factores de correcção devido à partição do meio lipídico/aquoso do fármaco, a técnica de DSC permite ainda estudar a cinética da sua absorção pela membrana modelo.

Também Castelli *et al.* em 2004 [17] concluíram que micelas poliméricas migram através do meio aquoso, interagem com vesículas lipídicas e libertam o fármaco *in situ*. Deste modo, o fármaco aprisionado nas micelas pode ser libertado mais próximo do alvo biológico pretendido.

Conclusões

Actualmente, e devido ao facto de poder ser utilizado na concepção de aplica-

ções biomédicas inovadoras e na obtenção de moléculas modificadas para aplicação industrial, o conhecimento da estrutura dos polímeros biológicos reveste-se de particular importância.

Apesar de o uso de uma técnica isoladamente poder não ser suficiente para estudar um determinado sistema, os exemplos de aplicações práticas apresentados ilustram, ainda que de forma resumida, a vasta aplicabilidade e versatilidade das técnicas calorimétricas na análise de macromoléculas biológicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Manuel Minas da Piedade pela leitura atenta do manuscrito e pelas sugestões propostas. M. H. Casimiro agradece uma bolsa da Fundação para a Ciência e Tecnologia no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio (bolsa SFRH/BD/2862/2000).

Bibliografia

- 1 P. Relkin, *Thermochimica Acta* **246** (1994) 371-386.
- 2 S. Gaisford, G. Buckton, *Thermochimica Acta* **380** (2001) 185-198.
- 3 N. Yu Ignatieva, V.V. Lunin, S.V. Averkiev, A.F. Maiorova, V.N. Bagratashvili, E.N. Sobol, *Thermochimica Acta* **422** (2004) 43-48.
- 4 J. Lu, P.-S. Chow, K. Carpenter, *Progress in Crystal Growth and Characterization* **46** (2003) 105-129.
- 5 M.M. Pierce, C.S. Rama, B.T. Nall, *Methods* **19** (1999) 213-221.
- 6 S. Leavitt, E. Freire, *Current Opinion in Structural Biology* **11** (2001) 560-566.
- 7 M. Eftink, R. Biltonen in *Biological Microcalorimetry*, A.E. Beezer (ed.), Academic Press, San Diego (1980) 343-412.
- 8 B.M. Baker, K. P. Murphy, *Biophysical Journal* **71** (1996) 2049-2055.
- 9 M.F. Mazzobre, J.M. Aguilera, M.P. Buera, *Carbohydrate Research* **338** (2003) 541-548.
- 10 T. Furuki, *Carbohydrate Research* **323** (2000) 185-191.
- 11 S. Wissing, D.Q.M. Craig, S.A. Barker, W.D. Moore, *International Journal of Pharmacy* **199**, (2000) 141-150.
- 12 L.M. Ferreira, M.H. Casimiro, C. Oliveira, M.E. Cabeço Silva, M.J. Marques Abreu, A. Coelho, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **191** (2002) 675-679.
- 13 Y. Dong, Y. Ruan, H. Wang, Y. Zhao, D. Bi, *Journal of Applied Polymer Science* **93** (2004) 1553-1558.
- 14 R. Daik, A. Aziz, M.A. Ghani, N.I.N. Daud, B.M. Yamin, *Malaysian Journal of Chemistry* **6** (2004) 48-54.
- 15 R. Chadha, N. Kashid, D.V.S. Jain, *Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis* **30** (2003) 1515-1522.
- 16 F. Castelli, G. Pitarresi, G. Giammona, *Biomaterials* **21** (2000) 821-833.
- 17 F. Castelli, C. Messina, E. Martinetti, M. Licciardi, E.F. Craparo, G. Titarressi, *Thermochimica Acta* **423** (2004) 19-28.

Actualidades Científicas

Água Hidrofóbica?

De acordo com investigadores do *Pacific Northwest National Laboratory* de *Washington State*, o velho ditado que afirma que água e óleo não se misturam pode também ser aplicado a água e água.

Greg Kimmel e seus colegas decidiram ignorar as habituais descrições teóricas sobre a forma como as moléculas de água interagem, baseadas em pontes de hidrogénio, para demonstrar que a molhagem não é uma propriedade universal da água. Assim, os investigadores observaram como uma película simples de água-gelo que se forma sobre uma superfície de platina repele moléculas de água livres, constituindo deste modo uma barreira à formação de camadas adicionais.

Como Kimmel explica, "As interações entre a água e superfícies estão omnipresentes na natureza e desempenham um papel importante em muitas aplicações tecnológicas nas áreas da catálise ou corrosão, por exemplo. Até ao momento, assumiu-se que, enquanto uma extremidade da molécula de água se liga à superfície metálica, na outra extremidade haveriam pontos de ligação que poderiam ser facilmente utilizados por hidrogénios dos átomos da camada seguinte". No entanto, teóricos da Universidade de Cambridge sugeriram que estes "grupos OH suspensos" não existem de facto, já que se contraem na direcção da superfície hexagonal do metal nobre.

Assim, Kimmel e seus colegas testaram esta teoria usando adsorção física de gases raros tendo concluído que apesar

de uma monocamada de água molhar a superfície de platina, não se formaram camadas subsequentes, o que implica que a primeira camada de água apresentava características hidrofóbicas.

As características hidrofóbicas da água sobre uma superfície metálica são mais do que uma curiosidade e podem constituir uma surpresa para muitos que assumem que os filmes aquosos cobrem uniformemente as superfícies. Centenas de experiências têm sido realizadas para o estudo de películas finas de água sobre superfícies metálicas para a verificação do seu efeito sobre outras moléculas e do papel que o calor, a luz e a radiação de alta energia podem ter nessas interações. (adaptado de *webzine Reactive Reports* 49, 2005).

Paulo Brito

Destaques

Ciclo de Conferências de Química: Fascinante Química

20 Janeiro-22 Junho 2006 em Vila Real

Decorre desde Janeiro e até Junho de 2006, na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), um Ciclo de Conferências de âmbito nacional designado Fascinante Química. Este evento, que conta com a presença de quinze conferencistas, pretende divulgar resultados recentes de projectos de investigação científica ou tecnológica e de inovação realizados em Portugal na área da Química. As conferências estão dirigidas a alunos, docentes, investigadores e técnicos de instituições de ensino superior universitário e politécnico, bem como de centros de investigação.

Com o Fascinante Química, a UTAD terá o privilégio de acolher personalidades de renome da comunidade científica portuguesa que têm contribuído significativamente para avanços importantes da Ciência e Tecnologia em Portugal, bem como jovens docentes/investigadores de reconhecido dinamismo. Um dos conferencistas é o actual editor do QUMICA, o Doutor Joaquim Luís Faria.

Encontra-se disponível na página web do Ciclo de Conferências toda a informação detalhada, nomeadamente o programa e os resumos das palestras.

E: vbermude@utad.pt

URL: www.utad.pt/pt/eventos/ciclo_conf_fascinante_quimica

7th Advanced Summer Course in Cell-Materials Interactions: Regenerative Medicine

19-23 Junho 2006 no Porto

Entre 19 e 23 de Junho de 2006, o INEB-Instituto de Engenharia Biomédica, organiza a 7.ª edição dos Advanced Summer Courses in Cell-Materials Interactions, que este ano focará a Medicina Regenerativa. A Sociedade Portuguesa de Química associou-se a este evento, sendo uma das entidades pa-

trocinadoras. O curso, que irá decorrer no Porto, está aberto à participação de todos aqueles interessados na aplicação de Biomateriais em cirurgia reparadora e reconstrutiva, particularmente nas interações célula-material. Como em edições anteriores, o curso compreenderá uma componente teórica e, para um número limitado de participantes, sessões laboratoriais em tópicos e técnicas relevantes ao tema. A lista de oradores inclui sete especialistas oriundos de Portugal, Holanda, França e EUA: Allan Hoffman (University of Washington, EUA), Ana Paula Pêgo (INEB, Universidade do Porto, Portugal), Jan Feijen (Universiteit Twente, Holanda), Gordana Vunjak-Novakovic (University of Columbia, EUA), Graça Almeida-Porada (University of Nevada, Reno, EUA), Pedro L. Granja (INEB, Universidade do Porto, Portugal) e Ioannis V. Yannas (Massachusetts Institute of Technology, EUA). Foram ainda incluídas no programa três apresentações especiais sobre técnicas experimentais relevantes ao conteúdo das sessões laboratoriais: Reine Bareille (Université Victor Segalen Bordeaux 2, France), Manuela Brás (INEB, Universidade do Porto, Portugal) e Paula Sampaio (IBMC, Universidade do Porto, Portugal). O curso incluirá ainda uma sessão de posters. Para mais informações, visite a página web do evento.

E: info@ineb.up.pt

URL: www.7cmi.ineb.up.pt

4th Transmediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry (TRAMECH-4)

23-27 Junho 2006 em Aveiro

O "4th Transmediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry" (TRAMECH-

4) irá realizar-se no Auditório do edifício da Reitoria da Universidade de Aveiro, entre 23 e 27 de Junho de 2006. Os encontros desta série têm constituído formas privilegiadas de reunião e discussão entre Químicos Orgânicos (Química Heterocíclica) pertencentes a instituições situadas em torno do mar Mediterrâneo (Portugal participa nestes encontros por afinidade). O primeiro decorreu em 2000 na Universidade de Marselha, por iniciativa dum grupo de Químicos Europeus e Africanos que desenvolviam projectos de colaboração conjunta. Desde então foram organizados mais dois encontros desta série: Bari, Itália e Marrakech, Marrocos. Estes congressos têm contado com a participação de cerca de 200 cientistas de diversos países europeus e africanos. Este facto atesta o elevado nível científico e de participação destes encontros e a oportunidade que proporciona para a apresentação e discussão dos novos resultados obtidos em investigação em Química Heterocíclica.

O programa de três dias e meio do TRAMECH-4 consistirá em 13 lições plenárias, 8 lições convidadas, 13 comunicações orais e em comunicações em cartaz. As 13 comunicações orais serão seleccionadas dos resumos submetidos. Toda a informação sobre o colóquio está disponível na respectiva página web. A organização do TRAMECH-4 convida todos os Químicos Orgânicos portugueses a participar no evento. A data limite para o envio de resumos é 1 de Maio de 2006.

E: arturs@dq.ua.pt

URL: www.dq.ua.pt/4-tramech



AVEIRO - PORTUGAL



EUROBIC8
PROGRAM TOPICS

1. Metals, electron transfer and energy transduction
2. Metal import and trafficking
Metallochaperons, channels, maturation factors
3. Protein misfolding and Health
4. Metal activated gene expression
Regulators and sensors
5. Metals and MetalloProteins in Medicine
6. Oxidative and nitrosative stress responses
7. Enzymatic and biomimetic catalysis

Plenary speakers

Arieh Warshe
Carlos C. Romão
Joan S. Valentine
John Webb
Karl Wieghardt
Mathias W. Henze
Peter Brzezinski
Peter J. Sadler
Richard H. Holm
Robert J. P. Williams
Roland Lill

Online registration:
<http://www.eurobic8.com/>

Coord acti:
Prof. Miguel Teixeira
Departamento de Química
Instituto de Tecnologia Química e Biológica
Universidade Nova de Lisboa
Av. da República, 2780-159, Tap 127
2780-159, Portugal

8th European Biological Inorganic Chemistry Conference

2-6 Julho 2006 em Lisboa

A "8th European Biological Inorganic Chemistry Conference" (EUROBIC 8), irá decorrer em Portugal, entre 2 e 6 de Julho de 2006. O programa científico foi elaborado de forma a permitir uma visão alargada do papel dos iões metálicos e metaloproteínas nas Ciências da Vida, desde os processos fundamentais, até à patogénese, saúde humana e questões ambientais. Pretende atrair um público diversificado e encorajar trocas de conhecimento e de ideias. Estão previstos dois eventos especiais, um dirigido aos jovens investigadores (fórum SBIC para jovens investigadores) e outro ao público em geral (a vida e os metais). Toda a informação pertinente sobre o evento poderá ser obtida na respectiva página web.

E: miguel@itqb.unl.pt

URL: www.itqb.unl.pt/eurobic8

EUROBIC8
2006
2-6 July 2006
Aveiro - Portugal

8th EUROPEAN
BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE

NATIONAL ORGANISING COMMITTEE

Miguel Teixeira (Oeiras)
Marta A. Carrondo (Oeiras)
Cláudio M. Soares (Oeiras)
Manuela M. Pereira (Oeiras)
Ricardo O. Louro (Oeiras)
Pedro Matias (Oeiras)
Marta J. Romão (Caparica)
Carlos Geraldes (Coimbra)
João C. Pessoa (Lisboa)
M. Aureliano Alves (Faro)
Baltazar de Castro (Porto)
Brian Goodfellow (Aveiro)

LOCAL ORGANISING COMMITTEE

Miguel Teixeira (Oeiras)
Marta Arménia Carrondo (Oeiras)
Cláudio M. Soares (Oeiras)
Manuela M. Pereira (Oeiras)
Pedro Matias (Oeiras)
Ricardo O. Louro (Oeiras)

INTERNATIONAL ORGANISING COMMITTEE

Miguel Teixeira (Oeiras)
Marta Arménia Carrondo (Oeiras)
Bernhard Lippert (Dortmund)
Wolfgang Lubitz (Mülheim)
Julia Steuber (Zürich)
Miguel A. De La Rosa (Sevilha)
Leonard Prońiewicz (Krakow)
Henryk Kozłowski (Wrocław)

SATELLITE MEETING

SBIC-Young Researchers Forum

1-2 July 2006

From atoms to organisms:
a metalloprotein network
for the next generation

SBIC-YRF Organising Committee:
Manuela M. Pereira (Oeiras)
Ricardo O. Louro (Oeiras)
Sandra Todorovic (Oeiras)
Julia Steuber (Zürich)

Keynote Speakers:
Alessandro Giuffrè (SI)
July Hwang (US)
Duncan Newman (USA)

SATELLITE MEETING

PEROXIDASES

7-9th July, 2006

Local Organising Committee:
Paul A. Jackson (Oeiras, PT)



Mathematics in Chemistry

19-21 Julho 2006 em Lisboa

A utilização da Matemática na Química tem sido fundamental para o desenvolvimento teórico baseado em primeiros princípios. O impacto da Matemática na Química tem sido particularmente relevante para a determinação da estrutura electrónica de sistemas moleculares, condição prévia para uma compreensão ao nível microscópico da teoria da ligação química e da reactividade química. Técnicas matemáticas específicas associadas à descrição de sistemas químicos em solução tiveram também um forte impacto no desenvolvimento de métodos de simulação como Monte Carlo e Dinâmica Molecular.

O desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas, do design de estruturas moleculares capazes de realizar

tarefas específicas, e de computadores biomoleculares, são alguns exemplos de domínios nos quais o impacto da matemática na química será certamente muito forte. Uma interacção próxima entre matemáticos e químicos poderá conduzir a progressos significativos em problemas de grande interesse em Química.

O principal objectivo do Mathematics in Chemistry é o de incentivar esta interacção, permitindo assim a identificação de problemas cujas soluções poderão ser favorecidas por um esforço conjunto de matemáticos e químicos.

Informações detalhadas sobre o workshop podem ser encontradas na respectiva página web.

E: zambrini@cii.fc.ul.pt

URL: www.math-chem.org

2nd International Conference on Diffusion in Solids and Liquids – Mass Transfer, Heat Transfer, Microstructure & Properties (DSL-2006)

26-28 Julho 2006 em Aveiro

Após o sucesso da "1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids" (DSL-2005), vai realizar-se em Aveiro, entre 26 e 28 de Julho de 2006, com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química, a segunda edição da Conferência (DSL-2006).

Organizada pelo Departamento de Engenharia Mecânica e pelo Centro de Tecnologia Mecânica e Automação, a DSL-2006, representa uma oportunidade para partilhar informação, apresentar os resultados mais recentes e perspectivar as áreas de pesquisa mais relevantes na difusão. Os jovens cientistas são particularmente encorajados a participar e a estabelecer contactos com cientistas de reconhecido mérito a nível internacional. Os sócios da SPQ beneficiam de um desconto significativo na inscrição. Para mais informações, consultar a respectiva página web.

E: DSL-2006@mec.ua.pt

URL: event.ua.pt/dsl2006

17th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Diamond 2006)

3-8 Setembro 2006 no Estoril

Entre 3 e 8 de Setembro de 2006, vai realizar-se, no Estoril, a “17th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Diamond 2006)”, na sequência da série de Conferências sobre filmes de diamante organizada pela Elsevier. Em 2006, o programa irá cobrir todos os aspectos científicos e tecnológicos sobre o crescimento de diamantes em fase de vapor, diamantes naturais e sintéticos, nanotubos de carbono e nitritos de boro cúbicos, com uma ênfase acrescida nos nanotubos de carbono. As contribuições apresentando os resultados científicos e tecnológicos mais recentes serão acompanhadas por lições convidadas proferidas por especialistas de renome.

E: n.woods@elsevier.com

URL: www.diamond-conference.elsevier.com

X International Conference on Flow Analysis: Flow Analysis X

3-8 Setembro 2006 no Porto

A “X International Conference on Flow Analysis” (Flow Analysis X) é um encontro científico apoiado pela Sociedade Portuguesa de Química, pretendendo abarcar, nos seus 6 dias de duração, todas as áreas das tendências e aplicações actuais da análise de fluxos.

A organização deste evento pretende criar uma atmosfera científica e social para a participação de cientistas de todo o mundo. Espera-se que a Conferência ofereça a oportunidade de divulgar as mais recentes descobertas científicas, conhecimento e informação, como também de disfrutar a sua estadia na cidade do Porto, famosa pela sua hospitalidade e pelo vinho do Porto.

O programa científico consistirá de lições plenárias e convidadas, comunicações orais e em poster. Está também prevista uma exibição de instrumentação científica.

Toda a informação pertinente sobre o evento pode ser obtida na respectiva página web.

E: flow10@ff.up.pt

URL: www.ff.up.pt/flow10



XXVIII European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2006)

3-8 Setembro 2006 em Istambul, Turquia

O Congresso Europeu de Espectroscopia Molecular (European Congress on Molecular Spectroscopy – EUCMOS) é a mais importante reunião científica europeia destinada a espectroscopistas e outros investigadores com interesses no domínio da espectroscopia molecular. O congresso tem periodicidade bianual e foca todos os aspectos da espectroscopia molecular experimental, computacional e teórica, e suas aplicações nos domínios da estrutura e dinâmica moleculares e na determinação de propriedades moleculares em geral. Com esta série de congressos pretende-se também estimular o intercâmbio entre os investigadores europeus e projectar novos desenvolvimentos científicos à escala internacional, em especial no domínio da espectroscopia.

O 28.º EUCMOS, que terá lugar na Universidade de Istambul, Turquia, entre 3 e 8 de Setembro de 2006, conta com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química e tem como Vice-Presidente da Comissão Organizadora, o actual Presidente da Divisão de Química-Física da SPQ, o Prof. Rui Fausto. A Universidade de Istambul é uma das mais antigas à escala mundial, tendo sido fundada em 1453. O local de realização do congresso – o Campus Beyazit da Universidade de Istambul – está situado dentro

das muralhas de Istambul, no sector europeu. Está rodeado de muitos edifícios e locais históricos que datam dos períodos dos impérios bizantino e otomano, como, por exemplo, o Palácio Topkapi, a Mesquita Azul. Os organizadores do congresso têm o prazer de convidar todos os interessados para participarem nas actividades da reunião, que se espera venha a ser um acontecimento cientificamente estimulante e agradável. Informação detalhada sobre o congresso pode ser obtida na respectiva página web oficial.

E: rfausto@ci.uc.pt

URL: www.eucmos2006.istanbul.edu.tr

First European Congress on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes

7-9 Setembro 2006 em Chania, Grécia

Entre 7 e 9 de Setembro de 2006, vai realizar-se em Chania, Grécia, o primeiro congresso europeu sobre aplicações ambientais de processos avançados de oxidação, que conta com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química e com a presença de dois sócios activos na respectiva Comissão Científica.

O congresso tem como objectivo reunir cientistas e outros profissionais a trabalhar na área do ambiente para apresentar os seus resultados e discutir as tendências e direcções futuras relativas a aplicações ambientais dos vários processos avançados de oxidação (AOPs). As apresentações serão focadas nos avanços científicos e tecnológicos dos AOPs, usados como único processo, ou em combinação com outros processos, para o tratamento de águas superficiais, de águas de consumo, de efluentes municipais, industriais e agro-industriais e de ar e solos contaminados com vários compostos recalcitrantes. Para mais informações consultar a página web da conferência.

E: eaaop@enveng.tuc.gr

UTL: www.enveng.tuc.gr/conf/eaop.htm

Secção compilada por Helder Gomes

Agenda

20 Janeiro-22 Junho 2006 em Vila Real

Ciclo de Conferências de Química: Fascinante Química

E: vbermude@utad.pt

URL: www.utad.pt/pt/eventos/ciclo_conf_fascinante_quimica

18 Abril 2006 em Barcelona, 19 Abril 2006 em Madrid e 20 Abril 2006 em Lisboa

Labware LIMS Seminários 2006

E: infoes@labware.com

URL: www.labware.com/lweuseminars.nsf

3-5 Maio 2006 em Viena, Áustria

5th European Meeting on Chemical Industry and Environment (EMChIE 2006)

E: whoeflin@mail.zserv.tuwien.ac.at

URL: emchie.vt.tuwien.ac.at

21-24 Maio 2006 em Lisboa

9th International Symposium on Metal Ions in Biology and Medicine

E: 9ismibm@ci.uc.pt

URL: www.uc.pt/9ismibm

22-24 Maio 2006 em Sofia, Bulgária

3rd Central European Congress on Food

E: office@cefood.org

URL: www.cefood.org

15-18 Junho 2006 em Cracóvia, Polónia

Ninth General Assembly and Conference of the European Association of Science Editors. The Culture of Science Editing

URL: www.ease.org.uk/easeconf.html

19-23 Junho 2006 no Porto

7th Advanced Summer Course in Cell-Materials Interactions: Regenerative Medicine

E: info@ineb.up.pt

URL: www.7cmi.ineb.up.pt

21-23 Junho 2006 em Esposende

1.ª Conferência Ibérica de Sistemas e Tecnologias de Informação

E: cisti.coord@gmail.com

URL: www.est.ipca.pt/cisti

23-27 Junho 2006 em Aveiro

4th Transmediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry (TRAMECH-4)

E: arturs@dq.ua.pt

URL: www.dq.ua.pt/4-tramech

2-6 Julho 2006 em Lisboa

8th European Biological Inorganic Chemistry Conference

E: miguel@itqb.unl.pt

URL: www.itqb.unl.pt/eurobic8

19-21 Julho 2006 em Lisboa

Mathematics in Chemistry

E: zambrini@cii.fc.ul.pt

URL: www.math-chem.org

23-28 Julho 2006 em Kyoto, Japão

ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC International Conference on Biodiversity and Natural Products

E: iscnp25@ch.wani.osaka-u.ac.jp

URL: www.tennenyuuki.ne.jp/iupac

24-29 Julho 2006 em Freiberg, Alemanha

12th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes

E: Daniela.Freyer@chemie.tu-freiberg.de

URL: www.issp.tu-freiberg.de

26-28 Julho 2006 em Aveiro

2nd International Conference on Diffusion in Solids and Liquids – Mass Transfer, Heat Transfer, Microstructure & Properties (DSL-2006)

E: DSL-2006@mec.ua.pt

URL: event.ua.pt/dsl2006

30 Julho-4 Agosto em Oulu, Finlândia

11th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS XI)

E: risto.laitinen@oulu.fi

URL: cc.oulu.fi/~irisxi0/

27 Agosto-1 Setembro 2006 em Praga, República Checa

17th International Mass Spectrometry Conference

E: info@imsc2006.org

URL: www.imsc2006.org

31 Agosto-3 Setembro 2006 em Gödöllő, Hungria

History of the Food Chain. From Agriculture to Consumption and Waste

E: E.Homburg@history.unimaas.nl

URL: www.chemhistory2006.mke.org.hu

3-8 Setembro 2006 no Estoril

17th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Diamond 2006)

E: n.woods@elsevier.com

URL: www.diamond-conference.elsevier.com

3-8 Setembro 2006 no Porto

X International Conference on Flow Analysis: Flow Analysis X

E: flow10@ff.up.pt

URL: www.ff.up.pt/flow10

3-8 Setembro 2006 em Istambul, Turquia

XXVIII European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2006)

E: rfausto@ci.uc.pt

URL: www.eucmos2006.istanbul.edu.tr

7-9 Setembro 2006 em Chania, Grécia

1st European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes

E: eaaop@enveng.tuc.gr

URL: www.enveng.tuc.gr/conf/eaop.htm

10-15 Setembro 2006 em Dresden, Alemanha

First International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry

E: tundop@unive.it

URL: www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5559.htm

1-4 Outubro 2006 em Madrid, Espanha

4th Euro Fed Lipid Congress

E: gab@eurofedlipid.org

URL: www.eurofedlipid.org/meetings/madrid/index.htm

3-8 Dezembro 2006 em Durban, África do Sul

38th Convention of the South African Chemical Institute

E: rfausto@ci.uc.pt (contact point em Portugal)

URL: www.interaction.ukzn.ac.za/saci2006

Secção compilada por Helder Gomes