

ÍNDICE

EDITORIAL	2
NOTICIÁRIO SPQ	3
PRÉMIO NOBEL	9
OUTRA QUÍMICA	11
<i>Sérgio Seixas de Melo</i>	
LIVROS	
Limites da Ciência – <i>Jorge Calado</i>	13
<i>Recensão crítica de João Lobo Antunes</i>	
ARTIGO DE OPINIÃO	
Investigação: Portugal na Europa. Uma análise e suas dificuldades	15
<i>Susana Jarmelo, Tânia F.G.G. Cova, J. Sérgio Seixas de Melo, Alberto A.C.C. Pais</i>	
ARTIGOS	
O Laboratório de Defesa Química do Exército – Desafios da identificação inequívoca de agentes químicos de guerra ...	25
<i>Tenente Coronel Farmacêutica Maria Ângela Furtado, Major Farmacêutica Vânia Tira-Picos</i>	
O Fim da Guerra Química e a Organização para a Proibição das Armas Químicas (OPAQ)	33
<i>Cristina Baptista Rodrigues</i>	
Fritz Haber: Héroi e vilão ou as duas faces da ciência	43
<i>Paulo J. Mendes</i>	
Antagonistas do Receptor NMDA: três décadas de evolução no combate às doenças neurodegenerativas	55
<i>Nuno A.L. Pereira, Maria M.M. Santos</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
Olimpíadas de Química Júnior 2014 Coimbra – Em Articulação com a Educação para o Desenvolvimento Sustentável	63
<i>Maria da Conceição Costa, Mariette M. Pereira, Marta Piñeiro</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS	69
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES	73
AGENDA	75
NORMAS DE COLABORAÇÃO E INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES	76



Se no número de Outubro-Dezembro do ano passado a capa do QUÍMICA exibiu um cristal de neve, de acordo com a época natalícia, a capa da correspondente edição deste ano situa-se o mais possível nos antípodas. A vida é assim... o Natal pode ser quando o Homem quiser, mas afinal de contas vivemos num mundo em que os cristais também se quebram...

Este ano assinalou-se o centenário do assassinato a tiro do arquiduque austro-húngaro Francisco Fernando, incidente que fez deflagrar a I Guerra Mundial. Com esta iniciar-se-ia a utilização em grande escala de produtos tóxicos para fins militares, ou seja, a guerra química. Por esta razão são publicados neste número do QUÍMICA três artigos dedicados ao tema 'armas químicas' – da sua origem aos esforços internacionais para minorar o seu uso. A capa reproduz a tela *O Casaco de Francisco Fernando* (uma obra de 2011 da autoria do pintor húngaro András Király, pertencente a uma colecção privada suíça; a ambos o QUÍMICA agradece a permissão de reprodução).

A pensar em 2014, o mundo dedicou algum tempo à meditação sobre o que era a vida humana há um século atrás. O resultado foram livros como *1913: The Year Before the Storm* de Florian Illies ou filmes como *The Grand Budapest Hotel* de Wes Anderson, uma obra admirável por onde perpassam ressonâncias dos livros de Stefan Zweig e a influência do toque de Ernst Lubitsch, deixando-nos imaginar uma certa Europa que já não existe.

O tema de como era a vida há cem anos também inspirou algumas exposições. Tive a oportunidade de ver uma no *Landesmuseum* de Zurique, centrada no período de 1900-1914 e com o título *Expedition ins Glück* ("Expedição à Felicidade"). Na penumbra cenográfica em que a mostra decorria, podia vaguear-se pelas diversas montagens, projecções, audições, exhibições e gráficos temporais (o assassinato do nosso rei D. Carlos estava lá!) até ao momento da saída, feita esta através de um túnel de uma escuridão de breu que se revelou não só aterrador como interminável (os visitantes eram previamente avisados de que existia uma saída alternativa!) e onde se ouviam ribombantes detonações de bombas e de disparos de armas: *estávamos*, afinal, no interior de uma trincheira da Grande Guerra.

Acima de tudo a exposição de Zurique mostrava ao visitante que as grandes descobertas e criações do período em causa tiveram um denominador comum: o súbito interesse pelo que não podia ser visto (fenómenos ondulatórios, raios X, radioactividade, átomo, psique, ...). Só assim se pode compreender que, a um tempo, tenham explodido a cristalografia, a física quântica, a psicanálise, a arte abstracta, ... os carros de alta velocidade. O mundo civilizado tinha acabado de adquirir um desenvolvimento que permitia às pessoas viverem melhor do que alguma vez se imaginara. O mundo tinha mudado. Em 1914 o mundo ia mudar.

Boas Festas para todos.

João Paulo André

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 135, Outubro – Dezembro 2014

Redacção e Administração

Av. da República, 45 - 3.º Esq. - 1050-187 Lisboa
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
bquimica@quimica.uminho.pt
www.spq.pt

Editor

João Paulo André

Editores-Adjuntos

Ana Paula Esteves, António Mendonça,
Carlos Baleizão, Paulo Mendes

Comissão Editorial

A. Nunes dos Santos, Ana Lobo, Helder Gomes,
Hugh Burrows, Joaquim L. Faria,
Jorge Morgado, M. N. Berberan e Santos

Publicidade

Leonardo Mendes
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
leonardo.mendes@spq.pt

Design Gráfico e Paginação

Paula Martins

Impressão e Acabamento

Tipografia Lousanense
Rua Júlio Ribeiro dos Santos - Apartado 6
3200-901 Lousã - Portugal
Tel.: 239 990 260 ▪ Fax: 239 990 279
geral@tipografialousanense.pt

Tiragem

1 500 exemplares

Preço avulso

€ 5,00
Assinatura anual – quatro números
€ 18,00
(Continente, Açores e Madeira)
Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direcção do 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 no fascículo de Outubro-Dezembro de cada ano e no sítio *web* da SPQ.

Publicação subsidiada pela

FACT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

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

OLIMPIADAS INTERNACIONAIS DE QUÍMICA

Com a participação nas *Olimpíadas Iberoamericanas de Química* termina o ciclo anual das olimpíadas de Química em que as equipas portuguesas estão envolvidas.

A 46.^a *Olimpíada Internacional de Química* decorreu de 20 a 29 de Julho de 2014 no Vietname na cidade de Hanói. A equipa que se deslocou ao Vietname era constituída pelos estudantes Álvaro Miguel Figueira Mendes Samagaio da Escola Secundária de Almeida Garrett – Gaia, David Pires Tavares Martins da Escola Secundária com 3.^º Ciclo do Ensino Básico de Mirandela, Henrique Rui Neves Aguiar da Escola Secundária com 3.^º Ciclo do Ensino Básico José Estêvão – Aveiro e Juliana Couras Fernandes Silva da Escola Secundária com 3.^º Ciclo do Ensino Básico Dr. Mário Sacramento também de Aveiro (Figura 1). Nesta olimpíada a equipa portuguesa trouxe uma menção honrosa ganha pelo Álvaro Samagaio (Figura 2).



Figura 1 – Delegação Portuguesa na 46.^a *Olimpíada Internacional de Química* - 46th IChO - que decorreu de 20 a 29 de Julho de 2014 no Vietname, na cidade de Hanói - após entrega de prémios (da esquerda para a direita: Juliana Couras, David Martins, Álvaro Samagaio, Henrique Aguiar e a guia da equipa, Cecília)



Figura 2 – Menção honrosa conquistada por Álvaro Samagaio na 46.^a *Olimpíada Internacional de Química* - 46th IChO que decorreu de 20 a 29 de Julho de 2014 no Vietname, na cidade de Hanói

A 19.^a *Olimpíada Iberoamericana de Química* decorreu de 28 de Setembro a 5 de Outubro de 2014 no Uruguai, na cidade de Montevideo. A equipa que representou as cores

nacionais e que se deslocou ao Uruguai era constituída pelos estudantes Álvaro Samagaio da Escola Secundária de Almeida Garrett – Gaia, Henrique Aguiar da Escola Secundária com 3.^º ciclo do Ensino Básico José Estêvão – Aveiro e Ricardo Alexandre Luís Silva Santos da Escola Secundária com 3.^º ciclo do Ensino Básico Dr. Mário Sacramento também de Aveiro. Nesta olimpíada o estudante Henrique Aguiar conquistou uma medalha de bronze enquanto Álvaro Samagaio recebeu uma Menção Honrosa (Figura 3). Os estudantes que representaram Portugal nas referidas olimpíadas viajaram acompanhados pelas docentes do Departamento de Química da Universidade de Aveiro Diana Pinto (ambas as olimpíadas), Maria do Amparo Faustino (Olimpíada Internacional) e Maria Clara Magalhães (Olimpíada Iberoamericana).



Figura 3 – Delegação Portuguesa na 19.^a *Olimpíada Iberoamericana de Química* - que decorreu de 28 de Setembro a 5 de Outubro de 2014 no Uruguai, na cidade de Montevideo - após entrega de prémios (da esquerda para a direita: Henrique Aguiar, Álvaro Samagaio e Ricardo Santos)

Para que um estudante possa participar nas olimpíadas internacionais (IChO e Olimpíada Iberoamericana) a aventura inicia-se no ano anterior à participação, com a inscrição da Escola onde estuda nas “Olimpíadas de Química” organizadas pela Sociedade Portuguesa de Química. Na final das “Olimpíadas de Química” são convidados, para participarem num ciclo de preparação que decorre ao longo do ano, os estudantes mais bem classificados. Este ciclo de preparação é necessário dado que o programa das olimpíadas internacionais é muito vasto e ultrapassa largamente qualquer programa de Química nacional dos países participantes, pelo que está contemplado nos regulamentos das olimpíadas a possibilidade de preparação específica em instituições do ensino superior.

Após a selecção do conjunto de estudantes, na final das “Olimpíadas de Química” em Maio, decorre a preparação específica que é feita na Universidade de Aveiro e tem início, em geral, nos finais de Outubro desse ano. Durante a preparação é imprescindível o apoio dos professores nas escolas secundárias para o sucesso e motivação dos estudantes.

Ambas as olimpíadas internacionais de Química compreendem a realização de uma prova prática e uma prova teórica com o peso, respectivamente, de 40 e 60% da nota final. É óbvio que para se ganhar uma medalha nas olimpíadas os estudantes têm que ter uma prestação razoável em ambas as componentes da competição. Contudo, a boa

prestação na prova prática tem ajudado os estudantes portugueses a obterem medalhas e menções honrosas nestas competições internacionais.

Genericamente as provas são sempre muito longas e difíceis de completar nas cinco horas disponíveis para a sua realização pelo que, para além dos conhecimentos científicos, a rapidez de execução e de raciocínio são determinantes no resultado final. Algo que podemos afirmar é que nos sentimos orgulhosos do envolvimento dos estudantes na aquisição de conhecimentos e nas suas prestações nas olimpíadas. No entanto, a destreza no laboratório só se adquire praticando, quer seja manipulando materiais e reagentes, quer utilizando os instrumentos de medida ou mesmo analisando os resultados e realizando os cálculos. Dado que, na maioria dos casos, os estudantes seleccionados para participar no ciclo de preparação específica são provenientes de vários pontos do país, as deslocações ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro são limitadas em número, pelo que a preparação nas escolas de origem é fundamental. Esperamos continuar a contar com o apoio das escolas e seus professores, na preparação dos estudantes seleccionados para as provas internacionais.

Diana Pinto
Maria do Amparo Faustino
Maria Clara Magalhães

6th EUChEMS YOUNG INVESTIGATORS WORKSHOP

O 6th *EuCheMS Young Investigators Workshop (YIW)* decorreu em Larnaca, Chipre, entre os dias 28 e 30 de Agosto de 2014, sob os auspícios da Divisão de Química Orgânica da EuCheMS. Este evento internacional contou com a presença de 24 jovens investigadores provenientes de três continentes, dos quais, 20 investigadores europeus, três americanos e um asiático. No total estavam representados 21 países, 22 instituições académicas e duas companhias farmacêuticas.



O evento cobriu uma gama bastante alargada de temas em Química Orgânica, desde a síntese total de produtos naturais, novos intermediários reactivos, organocatálise, catálise com metais de transição, macrociclos, materiais,

cálculos teóricos, Química Medicinal e Bio-orgânica. As contribuições dos investigadores neste evento serão publicadas pela Thieme numa edição especial do *Synlett* dedicada ao 6th *EuCheMS YIW*. A diversidade e a qualidade do trabalho científico apresentado, bem como o carácter afável das relações criadas neste *workshop*, representaram uma oportunidade única para estes investigadores em início de carreira criarem amizades, colaborarem e partilharem descobertas científicas, experiências e realizações.

Os participantes agradecem sinceramente aos organizadores, Nikos Chronakis (Universidade de Chipre), Savvas Georgiades (Universidade de Chipre) e Ilan Marek (Technion, Israel, Presidente da Divisão de Química Orgânica da EuCheMS) pelo profissionalismo com que organizaram este *workshop*, e, acima de tudo, pela simpatia e hospitalidade com que nos receberam. Agradecemos também o apoio financeiro concedido pela divisão de Química Orgânica da EuCheMS, Thieme, Wiley, Boehringer Ingelheim, Janssen, Bruker e Heterocycles, Universidade de Chipre e à Câmara Municipal de Larnaca.

A nível pessoal, agradeço à Divisão de Química Orgânica da SPQ pela excelente oportunidade que me proporcionou de participar neste prestigioso evento.

M. Isabel Soares
(misoares@ci.uc.pt)

5th EUChEMS CHEMISTRY CONGRESS



O 5th *EuCheMS Chemistry Congress* decorreu entre 31 de Agosto e 4 de Setembro de 2014 em Istanbul. Este congresso, organizado sob a égide da EuCheMS – *European Association for Chemical and Molecular Sciences*, é considerado o grande congresso europeu da Química, tendo por isso abrangido todas as áreas representadas na Federação, distribuídas pelos temas: Recursos e Ambiente, Química e Sociedade, Materiais, Síntese e Catálise, Química das Ciências da Vida, Conhecimentos sobre a Matéria e Reações. A lição plenária inaugural foi proferida por um dos recipientes do Nobel da Química em 2009, Sir Venki Ramakrishnan. O programa englobou ainda mais nove lições plenárias, 89 lições convidadas (*keynotes*), cerca de 290 comunicações orais e cerca de 900 painéis. A participação correspondeu à abrangência dos temas, tendo sido registados cerca de 1200 participantes de 65 diferentes nacionalidades. A comunidade portuguesa também esteve presente, com 25 participantes registados. O próximo congresso da EuCheMS terá lugar em Sevilha, entre 11 e 15 de Setembro de 2016 (<http://euchems-seville2016.eu>).

Marcela Segundo
(msegundo@ff.up.pt)

250 ANOS DO NASCIMENTO DE VICENTE COELHO SEABRA E JOSÉ BONIFÁCIO DE ANDRADE E SILVA



Decorreu no passado dia 17 de Outubro a Jornada Comemorativa “O LEGADO CIENTÍFICO DE DOIS LUSO-BRASILEIROS SETECENTISTAS – Nos 250 anos do nascimento de Vicente Coelho Seabra e José Bonifácio de Andrada e Silva”.

Do programa constaram duas palestras. Uma foi dedicada a aspectos da obra científica do químico Vicente Coelho Seabra, proferida pelo Professor António Amorim da Costa e sobre aspectos menos conhecidos da sua obra – “A Agricultura, o Comércio e as Artes na Obra de Vicente Coelho Seabra (1764-1804)”.

A segunda palestra foi proferida pelo Professor Martim Portugal Ferreira em torno de diferentes aspectos da figura do ‘patriarca da independência’ brasileira, José Bonifácio de Andrada e Silva (1763-1838), nos 251 anos do seu nascimento, salientando-se ainda o homem de ciência, o estudo e trabalho de campo em ciências da terra que lhe permitiram a descoberta de dois minerais até então desconhecidos.

Isabel Malaquias
(imalaquias@ua.pt)

REUNIÃO DA ASSEMBLEIA GERAL DA EUCHEMS – 2014

A reunião geral da EuChemMS de 2014 teve lugar em Toruń (Polónia), nos dias 23 e 24 de outubro. A reunião iniciou-se pelas boas vindas dadas pelo Presidente da Sociedade Polaca de Química. Pôde-se constatar que na cidade de Toruń tudo está relacionado com o astrónomo Polaco Nicolaus Copernicus (natural de Toruń e o primeiro a apre-

sentar um modelo matemático preditivo coerente e completo do sistema heliocêntrico) e na Sociedade Polaca de Química tudo roda em torno de Marie Curie. A casa onde a cientista nasceu, em Varsóvia, tornou-se um museu de que a Sociedade Polaca de Química é a proprietária e responsável pelo seu funcionamento. A apresentação terminou com a frase que usam junto dos químicos mais jovens para os convencer a aderir à Sociedade Polaca de Química “*If you want to be in a good society please go to the Polish Chemical Society*”.

O atual Presidente, Ulrich Schubert, relembrou a abrangência da EuCheMS, tendo em conta as 42 sociedades de química associadas, de 32 países, e os cerca de 160000 membros que representa, dos quais cerca de 30000 são estudantes. Relembrou também que esta assembleia geral já se rege pela nova constituição, cujos pontos mais importantes a salientar são: i) a nova definição de sócios – as sociedades europeias de química, que são os denominados sócios ordinários, e os *supporting members*, constituídos por outro tipo de associações e institutos que solicitem este estatuto à assembleia geral da EuCheMS; ii) o novo sistema de votação – em que cada membro tem um número específico de votos, o qual está relacionado com o número de associados de cada membro (a SPQ tem três votos), número esse que também é usado para calcular a cota de participação na EuCheMS.

A assembleia foi informada sobre o nome dos premiados EuCheMS 2014: i) “EuChemMS lecture” – Christina Moberg do Instituto Real de Tecnologia de Estocolmo (Suécia) e Gérard Fèrey da Universidade de Versalhes (França). Estes colegas irão proferir respetivamente as conferências intituladas “*Recycling in Asymmetric Catalysis*” e “*From interesting to useful: the multiple richness of the hybrid porous materials*” em alguns congressos internacionais, com o objetivo de promover a excelência na investigação e na cooperação científica entre os químicos na Europa; ii) “EuCheMS Service” – Luis Oro, Universidade de Saragoça (Espanha), que serviu a EuCheMS como Presidente nas suas diversas vertentes durante seis anos; e iii) “European Sustainable Chemistry” – Walter Leitner e Jürgen Klankermayer do Instituto de Química Tecnológica e Molecular (RWTH), da Universidade de Aachen (Alemanha). Recentemente foi também atribuído o EuCheMS “European Young Chemist Award” a Thomas A. Morgan, da Nova Zelândia, pela melhor contribuição em Química para o 26th *European Union Contest for Young Scientists 2014*, que se realizou em Varsóvia, pelo seu trabalho sobre o efeito da luz ultravioleta na concentração de vitamina D2 em cogumelos ostra.

Foram também identificados os próximos congressos organizados sob os auspícios da EuCheMS: i) 6th EuCheMS em Sevilha (Espanha), de 11 a 15 de setembro de 2016 (<http://euchems-seville2016.eu/>); e ii) 7th EuCheMS em Liverpool (Inglaterra), de 26 a 30 de agosto de 2018. O presidente Ulrich Schubert deu nota também que no 5th EuCheMS, que teve lugar em setembro último em Istambul, houve uma enorme participação de químicos jovens, mas que os mais seniores estiveram ausentes, situação que se deveria ultra-

passar, tentando aumentar significativamente a participação destes últimos nos próximos congressos da EuChemMS.

A secretária geral da EuChemMS referiu as diversas consultas públicas da União Europeia a que a EuChemMS tem dado resposta: i) *managing the transition to open publications*; ii) *energy efficiency*; iii) *europaean area of skills and qualifications* (resposta em conjunto com o ECTN); iv) *sustainable use of phosphorus*; e v) *quality of drinking water in EU (Potable Water)*.

No ponto da agenda atribuído à apresentação dos relatórios de atividades das divisões e grupos da EuChemMS pelo colega Eckard Rühl, verificou-se que existem algumas/alguns que necessitam de evidenciar uma maior atividade e apresentarem o seu relatório de atividades. Neste ponto discutiu-se também a proposta do Presidente eleito David Cole-Hamilton, de que 20% dos lucros obtidos nos congressos organizados pelas divisões da EuChemMS revertam 10% para a própria divisão, para serem usados na organização de futuros congressos e na ajuda aos representantes das sociedades associadas mais pobres para participação em reuniões, e 10% para o secretariado central da EuChemMS. Esta proposta teve o parecer favorável da maioria das sociedades presentes.

No ponto seguinte da agenda houve a apresentação e aprovação dos dois primeiros *supporting members*: i) *ENMIX – European Nanoporous Materials Institute of Excellence* (www.enmix.org), instituto constituído por onze instituições de diversos países europeus e criado no âmbito do “7.º Programa Quadro”, como uma organização independente, com fins não lucrativos, com o objetivo de promover a excelência e coordenar a investigação de elevado nível nas áreas da preparação, caracterização e aplicação industrial de materiais nanoporosos; e ii) *ECTN - european chemistry thematic network* (ectn-assoc.cpe.fr/), a instituição responsável pela atribuição dos *Eurolabels* de Licenciatura, Mestrado e Doutoramento e pelo EchemTest, teste Europeu em Química (embora de acesso não gratuito). Esta associação tem como objetivo o futuro sustentável do ensino da química na Europa, tendo sido registado e estabelecido em 2002 na Bélgica e conta com 120 instituições membros de 31 países europeus e oito do resto do mundo.

No ponto seguinte da ordem de trabalhos denominado “Investigação Europeia em Química” houve apresentações sobre: i) as possibilidades de financiamento (projetos e bolsas) europeu, por Klaus Bock do *European Research Council*, Anna-Katrin Bock do *Joint Research Centre* da Comissão Europeia, Helge Wessel da *DG Research and Innovation* da Comissão Europeia; ii) a organização e formas de atuação a nível internacional da *American Chemical Society* por Bradley Miller; e iii) a promoção de colaborações internacionais da *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) - Chemie und Verfahrenstechnik* por Kathrin Winkler.

No ponto seguinte aprovou-se a exclusão da Sociedade de Química Analítica Romena, por falta de pagamento da cota durante três anos consecutivos.

Fez também parte da assembleia geral a apresentação das contas da EuChemMS relativas ao ano 2013. As contas foram auditadas pelos representantes de duas das sociedades associadas (C. Radu da Sociedade Romena de Química e R. Dommissie da Real Sociedade Flamengo de Química), os quais foram já nomeados auditores para as contas de 2014. Houve um saldo positivo de cerca de 40 keuro. Tendo em consideração este saldo positivo, as cotas das sociedades, no seguimento do que aconteceu já nos últimos anos, não serão aumentadas.

A assembleia geral incluiu ainda uma discussão entre todos os participantes e organizada por um especialista em estratégia para discutir o papel da EuChemMS no futuro, a sua relação com as sociedades associadas e com as suas divisões e grupos e ainda a forma de aumentar a captação de financiamento.

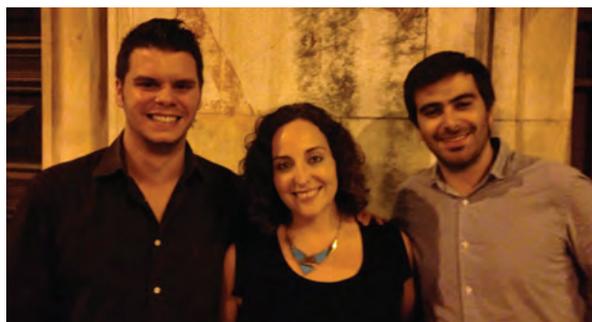


Antes de terminar decidiu-se que a assembleia geral da EuChemMS do próximo ano irá ter lugar em Viena, Áustria, no início de outubro de 2015.

Artur Silva
Vice-Presidente da SPQ
(artur.silva@ua.pt)

NOVA LIDERANÇA DO GRUPO DE QUÍMICOS JOVENS DA SPQ

O Grupo de Químicos Jovens apresenta uma nova liderança para o biénio 2014-2016 constituída por César Henriques (Departamento de Química, Universidade de Coimbra), Diana Ferreira (CQFM, Técnico de Lisboa) e Gonçalo de Sá (LaserLeap Technologies, Coimbra). Esta liderança advém da comissão organizadora do *4th Portuguese Young Chemists Meeting* que reuniu em Coimbra mais de trezentos químicos jovens, alguns dos melhores cientistas portugueses, bem como os laureados com o Prémio Nobel da Química, Aaron Ciechanover (Nobel da Química em 2004) e Ada Yonath (Nobel da Química em 2009).



A situação actual do ensino superior português, e em especial da Química, apresenta sinais preocupantes a nível pedagógico, cultural, financeiro e participativo. A renovação de gerações e a transmissão de conhecimentos tácitos e teóricos encontra-se claramente comprometida, visto que não tem sido possível ampliar as bases de recrutamento de alunos do secundário ou tornar a Química suficientemente apelativa aos melhores alunos do país. Este é o principal desafio da SPQ nos próximos anos e o plano de acção desta direcção do GQJ centra-se especialmente nesta questão.

O plano de actividades apresentado à direcção da SPQ pode ser resumido nos seguintes pontos:

- Manutenção de todas as iniciativas de direcções anteriores, nomeadamente os congressos bienais (*PYChem*), prémio para a melhor tese de doutoramento (*PYCA*) e representação de Portugal nas redes europeias de químicos jovens (*EYCN*).

Ao que se acrescentou as seguintes actividades:

- Criação de uma revista científica digital direccionada para químicos jovens (*YoungChem*);
- Promoção de um concurso de fotografia científica;
- Redefinição dos objectivos e alcance do *chemRus*;
- Construção de uma base de dados de escolas e professores que leccionam Química, no ensino secundário.
- *Workshops* de divulgação da Química nas principais escolas dos distritos de maior densidade demográfica. Apresentação de um vídeo promocional –“A Química em Portugal – o que é e o que podem ser”;
- Lançamento de concursos temáticos que sigam as tendências dos candidatos ao ensino superior.

Das actividades referidas importa aprofundar o que será o *chemRus* nas próximas edições e como se pode tornar uma das alavancas para o melhoramento da imagem pública da Química e, conseqüentemente alargar a base de recrutamento dos futuros químicos. De forma a aumentarmos o alcance desta iniciativa e motivarmos a participação de mais alunos pretende-se organizar *workshops* a realizar nas escolas, juntamente com um vídeo promocional das principais saídas profissionais que a Química portuguesa apresenta: as indústrias do papel, vidro, plásticos, petróleo e farmacêuticas.

O reconhecimento público da Química portuguesa carece de uma mudança positiva, no qual o GQJ acredita. Este plano de acção necessita da ajuda de todos os sócios da SPQ!

A direcção do GQJ
(gqj@spq.pt)

ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2015 – CALL FOR PAPERS



Tal como proclamado pela UNESCO, 2015 será o ANO INTERNACIONAL DA LUZ. Numa ocasião como esta, a equipa editorial do QUÍMICA gostaria que a comunidade científica portuguesa contribuísse com textos de celebração da LUZ como factor essencial da vida e da sociedade.

Assim, convidam-se todos os colegas a submeterem as suas contribuições ao QUÍMICA (bquimica@quimica.uminho.pt).

CONCURSO
DE FOTOGRAFIA

UM
Flash
SOBRE
A
QUÍMICA

De 15 de outubro 2014 até
31 de janeiro 2015

INSCRIÇÃO
GRATUITA

1 PRÉMIO:
INSCRIÇÃO
GRATUITA NO
ENEQUI 2015

CONSULTA O REGULAMENTO EM:
tinyurl.com/concursoaneqgqj

Essential reading for multidisciplinary chemists



The first genuinely multidisciplinary journal

www.chempluschem.org

Editorial Team

Editor: Neville Compton

Deputy Editor: Marisa Spiniello

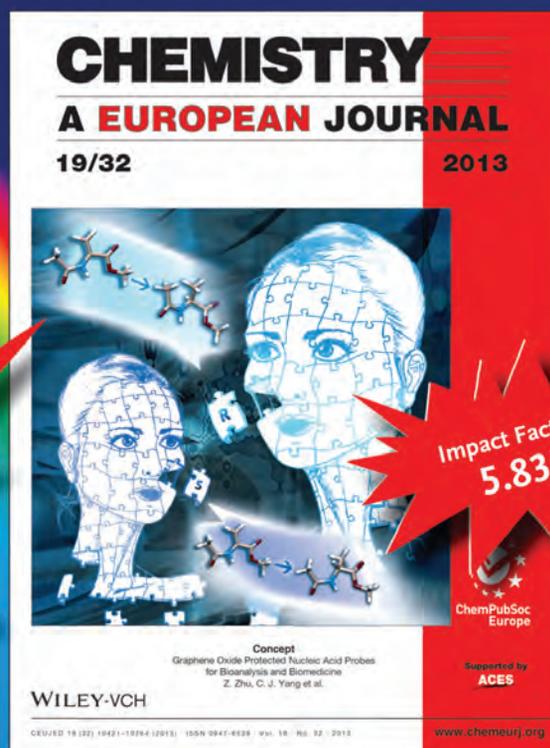
ChemPlusChem presents multidisciplinary research in a variety of formats:

- Minireviews
- Reviews
- Full Papers
- Communications

Articles in **ChemPlusChem** cover at least two different field of chemistry or one of chemistry and one of another scientific discipline:

- general chemistry
- biotechnology
- organic chemistry
- inorganic chemistry
- physical chemistry
- macromolecular chemistry
- analytical chemistry
- biological chemistry
- organometallic chemistry
- polymer chemistry
- computational chemistry
- environmental chemistry
- materials chemistry
- nanochemistry
- medicinal chemistry
- electrochemistry
- catalysis
- coordination chemistry

manuscript Xpress



Impact Factor[®]: 5.831

www.chemeurj.org

Editorial Team

Editor: Neville Compton

Deputy Editors: Anne Deveson and Elisabeth Roedern

*2013 Release of Journal Citation Reports[®]
Source: Thomson Reuters, 2012 Citation Data

ChemPlusChem succeeds the *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*

A journal of:



ChemPubSoc Europe

an organization comprising 16 European chemical societies

Published by:

WILEY-VCH



PSJ-13-58628_gu

Submit now!

PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA 2014

MICROSCOPIA ÓPTICA DE SUPER-RESOLUÇÃO: DA MICROSCOPIA À NANOSCOPIA

O Prémio Nobel da Química 2014 foi atribuído a Stefan W. Hell (*Max Planck Institute for Biophysical Chemistry e German Cancer Research Center, Alemanha*), Eric Betzig (*Howard Hughes Medical Institute, EUA*) e William E. Moerner (*Stanford University, EUA*), pelo desenvolvimento da microscopia de fluorescência de super-resolução [1], que tornou possível a obtenção de imagens ópticas à escala dos nanómetros (10^{-9} m), isto é, muito abaixo do limite de difracção da luz.

A invenção do microscópio, algures entre o século XII e o final do século XVI, é de origem ainda controversa, sendo que o nome “microscópio” ($\mu\kappa\rho\nu\acute{o}\nu$ / micro + $\sigma\kappa\omicron\pi\epsilon\iota\alpha$ / skopei / instrumento de observação) foi cunhado por Giovanni Faber em 1625, para designar o microscópio composto de Galileo Galilei, seu amigo e colega da *Accademia dei Lincei* em Roma. A microscopia óptica evoluiu muito desde os seus primórdios, mas sempre limitada pelo aparentemente incontornável limite da difracção da luz, formulado por Ernst Abbe (1873) e Lord Rayleigh (1896) [2,3], que pode ser expresso na forma da lei de Abbe: “(the) minimum resolving distance is related to the wavelength of light divided by the Numeric Aperture, which is proportional to the angle of the light cone formed by a point on the object, to the objective”. Grosso modo, este limite significa que é impossível distinguir dois elementos numa estrutura que distem entre si (no plano horizontal, xy) menos que cerca de metade do comprimento de onda da radiação usada, e ainda mais, no plano longitudinal (z). Ou seja, a resolução espacial da imagem em microscopia óptica (luz visível: 400 - 800 nm) é limitada a cerca de $0,3 \mu\text{m}$ ($0,3 \times 10^{-6}$ m).

Uma forma de melhorar a resolução espacial é utilizar radiação de menor comprimento de onda, o que foi conseguido substituindo a luz visível por um feixe de electrões, que têm associados comprimentos de onda sub-nanométricos, permitindo à microscopia electrónica uma resolução que pode chegar ao nível atómico. No entanto, as condições extremas necessárias para obter uma imagem por microscopia electrónica (correntes muito altas, vácuo, etc.), limitam severamente a sua utilização em amostras sensíveis, como células vivas, materiais poliméricos, etc.

Estas limitações alimentaram o interesse em encontrar formas de contornar a lei de Abbe. O Prémio Nobel da Química 2014 veio precisamente galardoar três cientistas que o fizeram com sucesso, desenvolvendo a microscopia de fluorescência de super-resolução, ou nanoscopia, que tornou possível a obtenção de imagens com luz visível à escala dos nanómetros. Como base, utilizaram a microscopia óptica de fluorescência, que consiste em observar somente a luz emitida por moléculas fluorescentes (nomeadamente proteínas fluorescentes, algumas das quais desenvolvidas por Roger Tsien, Prémio Nobel da Química em 2008), que ao ocuparem posições conhecidas na amostra, permitem obter a imagem apenas das estruturas onde se localizam.

Eric Betzig e William Moerner, trabalhando independentemente, estabeleceram os princípios da microscopia de molécula única, uma técnica que permite determinar a localização de moléculas individuais, mesmo que mais próximas que o limite de difracção da luz. Qual é o truque? Em vez de tentar detectar moléculas muito próximas no espaço, Betzig e Moerner, conceberam uma forma de as separar no tempo, fazendo com que apenas um pequeno número aleatório de moléculas emita luz de cada vez que a amostra é varrida com o *laser* de excitação. A imagem da amostra é reconstruída repetindo este procedimento milhares de vezes e sobrepondo os resultados.

Moerner foi o primeiro a detectar uma única molécula fluorescente [4], tendo mais tarde descoberto que uma variedade da proteína verde fluorescente (*green fluorescent protein, GFP*) podia ter a sua emissão ligada e desligada: a proteína emitia quando excitada com luz verde de 488 nm, apagando-se para não voltar a emitir [5]. No entanto, exposta a luz azul de 405 nm, a proteína era reactivada e podia ser novamente excitada com luz de 488 nm. Estas moléculas fotoactiváveis estão na base da microscopia de super-resolução PALM (*photoactivated localization microscopy*), inventada por Betzig [6] e desenvolvida com Harald Hess [7] em 2006 (Figura 1), a que se seguiram outros métodos semelhantes (STORM, fPALM, etc.).



Figura 1 – Primeiro microscópio PALM, construído por Eric Betzig e Harald Hess (em casa deste último). (Direitos de autor 2014 *Howard Hughes Medical Institute*)

O método inventado por Stefan Hell, a microscopia de depleção por emissão estimulada (*stimulated emission depletion, STED*), dispensa a recolha e sobreposição de milhares de imagens, necessária aos outros métodos de super-resolução. No seu método, Stephen Hell utiliza dois feixes *laser* concêntricos. Um dos *lasers* é utilizado para excitar as moléculas fluorescentes, o outro, com um perfil radial de intensidade em forma de ‘donut’, provoca a emissão estimulada de todas as moléculas que não se encontram num volume nanométrico no centro do feixe, apagando-as e permitindo detectar apenas as restantes moléculas neste volume. Varrendo a amostra ponto a ponto é possível obter uma imagem com resolução manométrica [8-10].

Foram precisamente os avanços mais recentes na microscopia STED que trouxeram Stefan Hell a Lisboa no pas-

sado mês de Julho (Figura 2), como orador convidado das 4.^{as} Jornadas Ibéricas de Fotoquímica (4^ª JIF) organizadas pelo Grupo de Fotoquímica da Sociedade Portuguesa de Química com a colaboração da Real Sociedade Espanhola de Química (<http://4jif.eventos.chemistry.pt>). Progressos recentes como a aquisição multiponto por varrimento paralelo (STED RESOLFT) e o desenvolvimento de novos corantes para STED prometem tornar a nanoscopia uma técnica corrente de laboratório.



Figura 2 – Stefan Hell nas 4.^{as} Jornadas Ibéricas de Fotoquímica (4^ª JIF) em Lisboa (Julho 2014, <http://4jif.eventos.chemistry.pt>)

Apesar de recentes, as técnicas de microscopia de super-resolução, já permitiram avanços notáveis, em especial nas ciências biológicas. Por exemplo, em Julho, Stefan

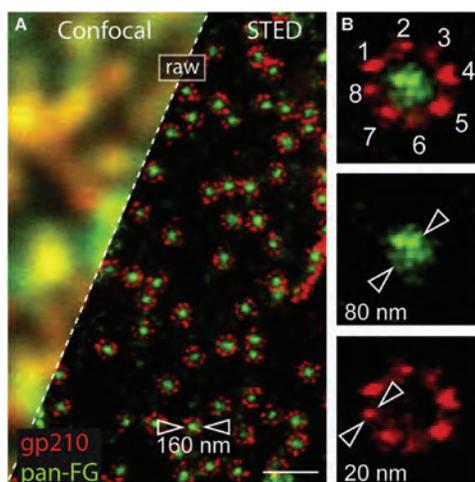


Figura 3 – Imagem STED de complexos proteicos de anfíbio (*Xenopus*). (A) A imagem STED revela as subunidades do anel octamérico dos complexos de poro nucleares (*nuclear pore complexes, NPC*), indistinguíveis por microscopia confocal (escala 500 nm). (B) Nas unidades individuais de NPC são visíveis os oito homodímeros [11]. (Direitos de autor 2013 Elsevier)

Hell mostrou em Lisboa imagens da estrutura de octameros proteicos dos complexos de poro nucleares (Figura 3) e da formação de sinapses por células vivas do sistema nervoso; Moerner e outros obtiveram imagens de células mostrando a agregação de proteínas relacionadas com as doenças de Parkinson, Alzheimer e Huntington; Betzig observou proteínas individuais durante a fertilização de óvulos e a sua divisão em embriões, etc. O potencial das técnicas de nanoscopia desenvolvidas pelos prémios Nobel da Química de 2014 é imenso. É agora possível pela primeira vez, não só visualizar os componentes do interior de organelos celulares, mas ainda localizar proteínas específicas e seguir as suas interações dentro de células vivas, isto é, observar o funcionamento de moléculas individuais no interior das células e assim perceber melhor o funcionamento da vida.

REFERÊNCIAS

- [1] “The Nobel Prize in Chemistry 2014” http://www.nobel-prize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2014 (Nobel Media AB 2014, acessado a 29-10-2014)
- [2] E. Abbe, *Archiv fur mikroskopische Anatomy* **9** (1873) 413-418
- [3] L. Rayleigh, *Philos. Mag.* **42** (1896) 167-195
- [4] W.E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2535-2538
- [5] R.M. Dickson, A.B. Cubitt, R.Y. Tsien, W.E. Moerner, *Nature* **388** (1997) 355-358
- [6] E. Betzig, *Opt. Lett.* **20** (1995) 237-239
- [7] E. Betzig, G.M. Patterson, R. Sougrat, O.W. Lindwasser, S. Olenych, J.S., Bonifacino, M.W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H.F. Hess, *Science* **313** (2006) 1642-1645
- [8] S.W. Hell, J. Wichman, *Opt. Lett.* **19** (1994) 780-782
- [9] S.W. Hell, M. Kroug, *Appl. Phys. B* **60** (1995) 495-497
- [10] T.A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S.W. Hell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **97** (2000) 8206-8210
- [11] F. Gottfert, C.A. Wurm, V. Mueller, S. Berning, V.C. Cordes, A. Honigmann, S.W. Hell, *Biophysical Journal* **105** (2013) L01-L03

José Paulo Farinha
(farinha@tecnico.ulisboa.pt)

Sociedade Portuguesa de Química

[SOCIEDADE](#)
[PRÉMIOS](#)
[BOLETIM](#)
[OLIMPIADAS](#)
[CONGRESSOS](#)
[NOTÍCIAS](#)
[REVISTAS EUROPEIAS](#)
[CONTATOS](#)

visite-nos
www.spq.pt



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA



ALÉM DA ÓBVIA, EXISTIRÁ OUTRA QUÍMICA QUE A COMPLEMENTA, NEM QUE SEJA PELA ATRACÇÃO OU PELA REACÇÃO ÀS COISAS MAIS PROSAICAS E MUNDANAS DA VIDA



Sérgio Seixas de Melo

Professor Associado com Agregação na Universidade de Coimbra. Actualmente é membro da Direcção da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UC e Secretário-geral da Sociedade Portuguesa de Química.

Os seus interesses científicos incidem sobre a fotoquímica e fotofísica de moléculas e a Química e a Arte. Possui mais de 150 publicações científicas (ISI) e diversos outros trabalhos de índole pedagógica e de actividades de divulgação científica, nelas se incluindo as Olimpíadas de Química Júnior.

Faço uma espécie de interlúdio. Isto parece um daqueles inquéritos de verão que se fazem às “personalidades” na praia. Se bem que quando respondo a este questionário, ainda é verão, quando sair no QUÍMICA, já não o será. Tomarei a liberdade de responder com boa disposição, como se quer num destes inquéritos. Mas isto merecia uma entrevista presencial. Com vista para o Mondego ou Tejo. Os rios das minhas cidades.

ENTREVISTA

Indique lugares, livros, músicas, filmes e actividades performativas da sua preferência ou que mais o marcaram até hoje.

Quando me fazem estas perguntas costumo normalmente indicar os livros que li mais recentemente e daqueles que me recordo bem. Há, no entanto, uma diferença entre os livros de leitura de cabeceira e os que a profissão de (foto) químico induz.

Os livros clássicos de Gabriel García Márquez são sempre uma referência. Pela simplicidade e facilidade de construir uma história sempre verosímil mas romanceada, talvez por ter sido um jornalista. Dois que reli recentemente: “Crónica de uma Morte Anunciada” e o “Relato de um Náufrago” (baseado numa história verídica).

Mas ficaria de mal comigo se não falasse de autores portugueses que marcaram a minha infância e adolescência. Pelo menos um. E pouco (?) conhecido: José Gomes Ferreira. Não o jornalista Editor de economia da SIC, mas o autor de ficção, contos, poesia, etc. Dois livros que ainda me lembro (mais do primeiro; um rapaz que vivia na terra do chora-que-logo-bebes): “Aventuras Maravilhosas de João Sem Medo” e “O Enigma da Árvore Enamorada”. Mas também me relembro bem do livro “Platero e Eu” de Juan Ramón Jiménez. E como leitor feroz de BD, não posso deixar de referir (quase) toda a BD francófona, e em particular Gaston Lagaffe, Iznogoud, Tintin, Astérix ou Blake e Mortimer (de E. P. Jacobs, agora com novos autores), Bernard Prince, Benoit Brisefer (o menino super-forte que perde a força quando constipado).

E já agora dois de ciência. A primeira versão do livro de N. J. Turro (“Molecular Photochemistry”) e do livro de R. S. Becker (“Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence”) ambos de quando a fotoquímica dava os seus primeiros passos a sério! Que estimulante devem ter sido esses tempos! E como reaprendemos a fotofísica nesses livros.

Filmes: Tantos... dois então: “As Férias do Senhor Hulot” de Jacques Tati e “Era Uma Vez na América” de Sérgio Leone. Em ambos os filmes a música é sublime e encontra-se numa perfeita simbiose com o filme. As histórias (muito diferentes) mexem com o (meu) interior.

E já agora uma série de TV dos anos 1970: “Fawlty Towers”. O humor inglês em todo o seu esplendor! Único!

Atividades performativas?! Bom, não sei bem o que responder. Nunca fiz teatro, nunca cantei, pintura também não, por isso o mais que se aproxima foi a altura em que fui filatelista. Até premiado. Fez-me, tal como Steve Jobs dizia no seu memorável discurso na Universidade de Stanford, “you only connect the dots at the end”, ligar os pontos com a mauveína de Perkin num estudo em selos do tempo da Rainha Vitória (um trabalho publicado este ano).

Isto dos lugares remonta a imaginários próprios que demoraria muito a explicar. Como em tudo ficam aqui dois muito gerais: Sintra e São Pedro do Sul. Com saudades do futuro, em locais e com pessoas ainda por conhecer.

Entre a multiplicidade de tarefas que necessita de fazer no dia-a-dia qual é aquela em que sente que o processo de transferência de energia para a realizar é o mais eficiente? E o menos eficiente?

Hum, isto de Transferência de Energia leva-nos a outras transferências: de protão ou de eletrão. Na multiplicidade de modos de desativação do estado excitado que é o dia-a-dia, todas são efetuadas com perda de energia não radiativa (escura!). Aquele em que o processo de TE é mais eficiente é aquele que se prende com as solicitações da FC-TUC, SPQ e aulas. Tantos *emails* (e o que eles contêm!) por dia. E se não houvesse *email*? Como era mesmo há 20 anos atrás? Lembram-se?

Aquele que devia ter mais eficiência é o de pensar em novos caminhos para a investigação. Nos últimos anos tenho vivido muito da espontaneidade e imaginação que começa a ressentir-se. Está na altura de fazer algo, de mudar... Pode ser que esta entrevista propicie um *trigger*...

Como contraponto à excitação da vida diária, como prefere passar os tempos de maior relaxação: num estado mais estacionário ou num estado mais dinâmico? Fazendo o quê?

Ui, tantas coisas! Estacionário e dinâmico! Gosto de jogar basquetebol; gosto de nadar; gosto de passear na praia ou noutra qualquer sítio com a minha Filipa, João e Nani. Gosto de ir ao Fundão e a Lisboa, para estar com a família e dar e receber. E gosto de ficar a ler um livro ou a escrever um artigo em que os resultados me estejam mesmo a entusiasmar! E um bom filme... que bom!

O que é que todas as pessoas deveriam saber de cor?

Esta pergunta a ser respondida tanto pode ser de uma simplicidade total como pode conduzir a respostas bem complexas. Bom, todos deveriam saber de cor a tabuada! Tenho dificuldade em ir mais longe. Sinto-me a dar lições! O que as pessoas deveriam saber... de cor? Depende da escala de valores. Todos ganhariam em ter em doses elevadas de lealdade, solidariedade e inteligência. Mas todos temos de traçar o nosso caminho com (muitos) altos e baixos. Também há atalhos, mas estes normalmente só no final se vêm se valerem a pena. Normalmente temos de recomeçar.

No que à gastronomia diz respeito, prefere pratos de cozinha tradicional ou é adepto da gastronomia molecular? Qual a distância entre si e a cozinha? Gosta de cozinhar ou vê esta actividade como um FRETe?

Hum, esta é interessante, pois é objetiva apesar de querer ser malandra! Gosto de cozinha tradicional! Muito! Mas também da estrangeira (que não deixa de ser tradicional mas de outros países). Gosto de gastronomia molecular. Já comi as “ovas de esturjão”, a mousse sem ovos, etc. Quase todos os dias cozinho. Cá em casa, normalmente não se queixam. Um bom químico (orgânico? fotoquímico?) sabe sempre desembaraçar-se na cozinha. Qual FRETe! É mais colocar muitos coentros (coriandrina!) e especiarias! Muita paprika!

O que é que vê se tirar uma foto à Química, actualmente em Portugal?

Uma foto à química só pode ser Foto+química: Fotoquímica. Essa apesar dos percalços que toda a química tem tido em Portugal, está de saúde. Porque os caboucos da fotoquímica remontam a mais de 40 anos atrás. Porque assim como a química é transversal a quase todas as ciências

(para muitos a ciência central), assim é a fotoquímica, dentro da química. Como dizia o Prof. Ralph Becker (quantas vezes já repeti esta frase!), em 2000, Portugal é o país com mais fotofísicos por m² no mundo! Podemos ser menos, mas ainda somos significativos. E com o Ano Internacional da Luz em 2015, por certo que conseguiremos relançar a química em Portugal com redobrado brilho e luz.

A química é das 22 áreas científicas representadas no ESI, que estrutura um *ranking* das instituições top 1% mundial, aquela que aparece em mais universidades portuguesas. Acima da física e medicina clínica (as seguintes) e engenharias. Se fizéssemos a analogia futebolística, estamos na Liga dos Campeões.

Bom, vou deixar isto dúbio q.b.! E vou também seguir aquela máxima bem batida: um pessimista é um otimista bem informado.

Então a “parte lunar” da resposta. As entradas nos cursos de química (que não de bioquímica, note-se) nos últimos anos levam-nos a crer que esta ciência está a perder o interesse dos nossos jovens. Há vários fatores que contribuem para isso. Mas que seria o país sem químicos? A SPQ não deixará de reagir.

Para lá da actividade científica, a que situações da vida é que gostaria de aplicar os seguintes termos: emitir, conjugar, transferir e quantificar.

Hum, lá estamos nós com os inqueritos de verão tipo-Nilton. Depois de tão cansativo inquerito tenho de me refugiar na nossa química. Nem pensar em neologismos ou malabarismos com as palavras!

Emitir: emissão é de luz! Radiação, fluorescência, fosforescência, brilho, encanto. Conclusão: é o ano internacional da luz (2015) que nos chama.

Conjugar: bem isto é a conjugação dos eletrões pi! Conclusão: mais conjugação implica (mais) cor, ou (menos) perceber o porquê do índigo ser azul.

Transferir: isto parece do futebol; já fechou a época das transferências. Agora só em 2015. Ficámos com o Enzo! Transferir... dinheiro? Nem pensar que vou brincar com isto. Mais a mais o meu banco era (é!) o Novo. Ou de muitos dos nossos mais qualificados que se transferem. Conclusão: menos transferências “out”, mais “in”!

Quantificar: isto é dos rendimentos. Dos quânticos de fluorescência ou fosforescência. Ou de conversão interna ou de intersistemas, que nos leva à frase do Raul Solnado: “para o estrangeiro de fora ou de dentro?” Bem Monty Python, não?

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Veja os benefícios para os membros das sociedades europeias da ChemPubSoc em:

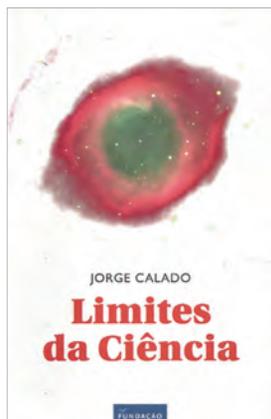
<http://www.chemistryviews.org/view/0/benefits.html>



WILEY-VCH

LIMITES DA CIÊNCIA

João Lobo Antunes



Autor: Jorge Calado

Editora: Fundação Francisco Manuel dos Santos

N.º de Páginas: 187

ISBN: 978-989-8662-62-0

Numa passagem deste livro, a todos os títulos notável, cuja leitura tanto me fascinou, o autor, recorrendo ao que chama de “terminologia” de Isaiah Berlin, compara o cientista a um ouriço e o administrador da ciência à raposa. Vale a pena retomar aqui, por razões que o leitor logo perceberá, o tema de um dos mais famosos ensaios de *Sir* Isaiah, que citei aliás num texto que há anos dediquei a Victorino Nemésio. *Sir* Isaiah foi buscar a sua inspiração ao poeta grego Arquíloco: “A raposa sabe muitas coisas, mas o ouriço sabe uma coisa importante”. Ouriços são aqueles que reduzem tudo a uma visão central única, a um sistema mais ou menos coerente, articulado, que molda o que pensam, compreendem e sentem. Ouriços seriam Platão, Dante, Dostoiévsky, Pascal e Proust. Pelo contrário, as raposas perseguem múltiplas pistas, soltas, mesmo contraditórias, não necessariamente ordenadas por qualquer princípio estético ou moral. O seu pensamento move-se em diversos níveis, captando a essência de uma vasta variedade de experiências ou objectos pelo que eles são em si mesmos. Raposas seriam Aristóteles, Shakespeare, Montaigne, Goethe, Balzac e Joyce.

Suponho que na ciência que praticou e ensinou toda a vida, Jorge Calado foi ouriço, mas na cultura, ele é uma raposa de gosto muito sofisticado, crítica finíssima, inteligência luminosa, omnívora no seu apetite, irónica, por vezes cruel, guardiã de um tesouro admirável de conhecimentos e experiências que gosta de partilhar liberalmente. Ele é, certamente, uma das figuras mais distintas da cultura portuguesa contemporânea, e nas duas artes a que mais se dedicou – a música e, particularmente, a ópera, e a fotografia – um crítico de uma autoridade incontestada, porque exerce o seu magistério com uma pedagogia clara e um gosto seguro.

Este é um livro de uma simplicidade profunda, ou seja, é cristalino no estilo, mas desce para lá da rama dos “faits-divers” da ciência, e da superficialidade das interpretações. Mas esse mergulho só é possível ser conseguido por al-

guém igualmente confortável nas “duas culturas” de Lord Snow, naturalmente citadas nesta obra. O autor ultrapassou serenamente o “gulf of mutual incomprehension, hostility and dislike, but most of all lack of understanding” que separam, no exemplo de Snow, Shakespeare e a Segunda Lei da Termodinâmica.

Mas foi talvez o método da “sua” química que lhe permitiu destilar, nos vários capítulos que compõem o livro, a essência das questões que trata, de tal modo que quem as conhece bem nota que muito pouco do que é realmente importante ficou por dizer. Por outro lado, o leitor menos informado aprende, em 174 páginas que se lêem num trago, muito do que deve fazer parte de um capital de cultura elementar. Neste contexto, abraço a definição de cultura de Matthew Arnold, conforme expôs nas “Rede Lectures” de 1882: “The best that has been thought and said in the world”.

Devo esclarecer que, para mim, “Limites da Ciência” é diferente (embora tal pareça subtil) de “Os Limites da Ciência”. Os primeiros poderão ser definidos a partir, por exemplo, dos obstáculos metodológicos ou instrumentais na investigação de determinados fenómenos, como a consciência ou o livre arbítrio. O livro presente trata mais, quanto a mim, os limites da ciência, ou seja, daquilo que em ciência está dependente do facto desta ser, muito pro-saicamente, obra de mulheres e homens, com toda a falibilidade que necessariamente advém desta condição. Na verdade, são estas fraquezas que levam ao erro e à fraude, aqui exemplificados por processos lamentavelmente famosos que desacreditaram a imaculada integridade da ciência contemporânea. Os três pecados “major” da fraude científica – o plágio, a fabricação de resultados e a sua falsificação – habitualmente contaminam artigos publicados nas mais prestigiadas revistas científicas. Isto é explicado por Peter Medawar – imunologista, Prémio Nobel da Medicina – por factores tão diversos como a paixão cega por uma ideia que se quer demonstrar como certa, a procura da fama e

do prestígio junto dos pares, e um terceiro factor que Sidney Brenner – biólogo molecular e também Nobel – chama o “management” actual da ciência. Este promove a publicação maciça, industrial, neste mundo do “publish or perish”, o que força o jovem investigador a publicar sob uma extraordinária pressão académica ou financeira. Para um cientista de formação clássica e para um humanista como o autor, para quem a verdade tem um esplendor único, é evidente que aquilo está descrito no capítulo “Crises na Ciência” é inquietante, pois retira à ciência a pureza na busca da verdade que faz parte do seu “telos” intrínseco, como escreveu Fernando Gil.

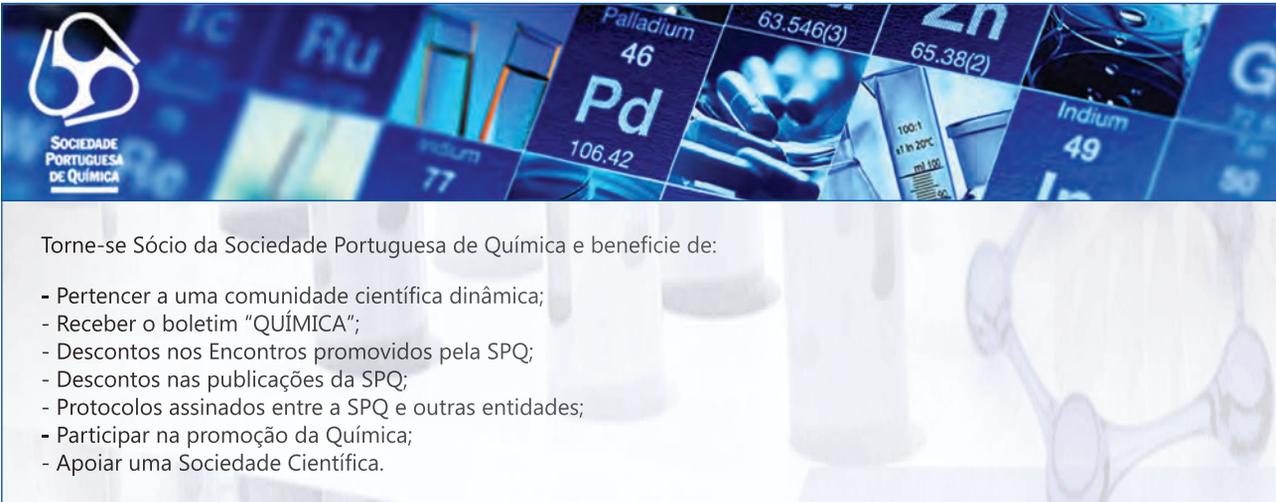
Logo no Prefácio, o autor afirma: “a ciência é amoral, não é boa nem má”, embora esta proclamação seja adiante muito matizada. Esta é, certamente, uma questão crucial em todos os debates sobre ciência e ética, adiante aflorados neste livro. Tenho, em relação a esta matéria, uma atitude de maior reserva, e tenho reflectido muito sobre o que genericamente se pode designar como “saberes proibidos”. A pergunta é simples: haverá coisas que será preferível não conhecer ou não divulgar? Estas podem, por exemplo, dizer respeito a saberes destrutivos ou perigosos como a bomba atómica, acerca da qual o seu “pai”, J. Robert Oppenheimer escreveu que, na circunstância, os “cientistas conheceram o pecado”. Ou ainda a ciência obtida por meios ilícitos, da qual a ciência nazi, mas não só, é exemplo paradigmático. Já o “pai” da bomba de hidrogénio, Edward Teller – que não nutria particular simpatia por Oppenheimer – escrevia, num ensaio incluído num livro chamado “The Limits of Science” publicado em 1978: “There is no case when ignorance should be preferred to knowledge – especially if the knowledge is terrible”.

E que dizer da biologia sintética e o que modernamente se tem designado por “Dual-concern research”, que pode criar no laboratório estirpes de micro-organismos de incontrolável virulência, e daquilo que o autor chama de “bioperigos”? Mas, por outro lado, como será possível limitar a liberdade intrínseca do acto de investigar, que é também uma actividade criadora, poética mesmo nas palavras de Shelley, para quem a ciência continha uma poesia oculta pela acumulação dos factos e dos processos de cálculo.

Neste “instantâneo” da ciência contemporânea – e a metáfora fotográfica é uma homenagem ao autor! –, sente-se um pulsar algo nostálgico, a consciência de que se perdeu uma certa nobreza aristocrática, que se abriu uma caixa de Pandora que determinou alterações irreversíveis no “Carácter da Ciência” (1.º capítulo), originou “Crises” (2.º Capítulo), torna a Ciência mais dependente do financiamento e, ao mesmo tempo, mais lucrativa para os seus praticantes, criando laços de interesses por vezes inconciliáveis entre a “Ciência e (o) Capital” (3.º Capítulo) e, finalmente, explodindo em “Catástrofes” (4.º Capítulo). Na conclusão, o autor retoma a sua tese da inocência virginal da ciência e numa perspectiva, a meu ver um pouco redutora, afirma que “os políticos erram, os industriais estragam – por erro, fraude ou omissão – e os cientistas e os engenheiros tratam”. Note-se que esta pitada de arrogância está no genoma de uns e de outros...

A verdade é que também não podem ser cientistas ou engenheiros a decidir sozinhos as agendas da investigação ou o seu financiamento, nem tão pouco cabe aos políticos e aos empresários essa tarefa. Philip Kitcher, num ensaio intitulado “What kinds of science should be done?”, diz que a investigação científica deve promover o conhecimento e a compreensão do mundo, ajudar a aliviar o sofrimento humano, a melhorar a qualidade das nossas vidas e procurar a verdade. Estas são missões incontroversas. Mas é preciso procurar o método para o que chamou uma ciência bem ordenada, equilibrando oportunidades e necessidades, ouvindo todos, incluindo o público leigo mas bem informado. A questão, porém, é que a ignorância científica da sociedade, seja americana, seja europeia, é abismal. Um inquérito de 2001 revelou que 40% dos americanos e 53% dos europeus achavam que a astrologia era “científica”, e 24% dos primeiros e 32% dos segundos que o sol andava à volta da terra.

Não posso salientar com mais ênfase a importância da divulgação entre nós desta obra. Este é um livro que deverá servir para promover a análise e o debate sobre o papel da ciência no mundo contemporâneo, e deve ser “ensinado” em escolas secundárias e universidades. A profundidade da reflexão e a clareza amável da sua escrita, certamente será para todos (indiferentemente da idade ou da cultura) motivo de encanto e razão de uma imensa gratidão para com o seu autor.



Torne-se Sócio da Sociedade Portuguesa de Química e beneficie de:

- Pertencer a uma comunidade científica dinâmica;
- Receber o boletim “QUÍMICA”;
- Descontos nos Encontros promovidos pela SPQ;
- Descontos nas publicações da SPQ;
- Protocolos assinados entre a SPQ e outras entidades;
- Participar na promoção da Química;
- Apoiar uma Sociedade Científica.

INVESTIGAÇÃO: PORTUGAL NA EUROPA. UMA ANÁLISE E SUAS DIFICULDADES

Susana Jarmelo,^{1*} Tânia F.G.G. Cova,² J. Sérgio Seixas de Melo,^{1,2} Alberto A.C.C. Pais²

¹ CQC, Faculty of Sciences and Technology, University of Coimbra, Coimbra

² CQC, Department of Chemistry, University of Coimbra, Coimbra
jarmelo@uc.pt

Research: Portugal in Europe – *In the first quarter of the present year, the Portuguese office for Statistics in Education and Science (DGEEC) has made publically available two documents regarding the scientific productivity (in Portugal and in the EU-15), defined as “Impact” (2008-2012) and “Volume” (2012) [1]. It is worth noting that the two documents have become available with an interval of one month. The data was presented globally for each one of the EU-15 countries and specifically for the 22 scientific areas, defined by the Essential Science Indicators (ESI), which basically cover all the fields of knowledge. In the present work, a complementary view and interpretation of these documents is presented, together with the global discussion of additional information and data analysis. The presentation of a study based on data that allow an immediate comparison should be submitted to a careful and deep characterization and scrutiny (especially by relating scientific areas with the respective internationalization level, national contribution, etc.) together with the level of science funding in each country (per capita), something that was not done in the DGEEC documents.*

No primeiro trimestre de 2014 a Direção-Geral de Estatísticas da Educação e Ciência (DGEEC) tornou públicos dois documentos sobre a Produção Científica em Portugal [e na Europa dos 15 (UE-15)]: “Impacto” (2008 – 2012) e “Volume” (2012) [1]. Note-se que os dois documentos foram tornados públicos com um desfasamento temporal de ca. de um mês. Os dados foram apresentados de forma global para cada um dos países e de forma específica para as 22 áreas científicas definidas no “Essential Science Indicators” (ESI), as quais cobrem todas as áreas do saber. No presente trabalho efetua-se uma análise a estes documentos, ao que se juntam outros dados e análises mostrando-se que a apresentação de um qualquer estudo baseado em análises que potenciam uma comparação direta carecem de uma caracterização mais aprofundada (nomeadamente de correlacionar áreas com a sua internacionalização, contribuição nacional presente nos trabalhos, etc.) bem como de parâmetros como o financiamento em ciência (por habitante), algo que não foi contemplado no estudo da DGEEC.

A bibliometria como ferramenta de avaliação e consequentemente para definição de políticas de financiamento científico é algo correntemente aceite nos dias de hoje. O conhecimento da evolução de critérios de quantidade e qualidade, em diferentes áreas científicas, ao longo dos últimos anos parece ter sido o motivo principal do estudo efetuado e divulgado pela DGEEC.

Após a divulgação do estudo da DGEEC, diversos comentários e interpretações, nomeadamente de decisores políticos e de investigadores com impacto na opinião pública, surgiram em resposta à divulgação dos documentos da DGEEC.

As interpretações que o primeiro documento (intitulado “Impacto”) induziu talvez tivessem sido mais balizadas se o segundo documento (intitulado “Volume”) tivesse sido tornado público pela DGEEC em simultâneo; apesar disso, há falta de outros indicadores necessários para inferir acerca da qualidade, produtividade e eficiência da ciência portuguesa em contexto europeu, os quais serão propostos neste trabalho. É amplamente reconhecido que o volume de publicações, assim como o seu impacto individual, medido vulgarmente pelo número de citações recebidas, são usados para validar a qualidade da ciência. No entanto, vários fatores adicionais, e de relevância, não foram considerados no estudo da DGEEC, como por exemplo, o investimento feito

em ciência e o número de investigadores nos vários países da UE. O investimento em ciência pode ter fontes variadas (privado e público). Numa primeira aproximação pode ser estimado pelo montante correspondente ao Orçamento de Estado (OE) alocado à ciência. Em Portugal, a fonte de financiamento para a ciência é, fundamentalmente, devida à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT).

Neste trabalho, serão feitas algumas considerações, de âmbito geral, considerando:

- (1) o cálculo e interpretação do impacto médio por publicação (referente ao primeiro documento apresentado pela DGEEC);
- (2) a correlação existente entre os dados referidos em (1) e os dados correspondentes ao volume da produção científica, normalizados pela população (indicador de produtividade – referente ao segundo estudo disponibilizado pela DGEEC);
- (3) a inclusão de um terceiro indicador, relativo ao investimento em ciência por habitante (que será traduzido no custo da produção de um artigo nos diferentes países Europeus). Note-se que a informação recolhida no ponto (2) produz, desde logo, uma alteração nas posições relativas de Portugal (e dos restantes países da UE-15) estabelecidas no primeiro estudo, ponto (1).

Em resumo, as considerações apresentadas têm como objetivo escarpelizar alguns dos dados e a forma como a sua interpretação deveria ser passível de muitas interrogações. As interpretações erróneas, e baseadas nos dados da DGEEC, teriam sido amplamente minimizadas se os documentos “Impacto” e “Volume” tivessem sido publicados em simultâneo e se, adicionalmente, nesse mesmo conjunto de dados, constassem os dados relativos ao investimento feito em ciência por habitante.

1. “IMPACTO” MÉDIO POR PUBLICAÇÃO NA UE-15

A forma como foi calculado o impacto médio por publicação do agregado UE-15 no documento da DGEEC, a nível global e por área científica, levantou dificuldades na sua leitura e interpretação. Este indicador de impacto foi essencialmente lido como um parâmetro puramente de qualidade, traduzindo assim a baixa qualidade da ciência portuguesa.

No documento da DGEEC, em cada país, num determinado período, o impacto médio por publicação é calculado da seguinte forma: o número de citações recebidas nesse período é dividido pelo número das respetivas publicações desse mesmo período.

Aplicando a mesma metodologia a todo o domínio, *i.e.*, o número total de citações dividido pelo número total de publicações dos 15 países europeus (UE-15) é obtido um determinado tipo de média – média de contagem global. Contudo, a média assim calculada tende a ser muito menor do que a calculada individualmente para a maior parte dos países. Claramente que a correspondente à contagem global não representa a tendência central e, em alguns casos, apenas países como o Luxemburgo, com uma produção científica reduzida, se encontram abaixo da média calculada.

Note-se que o cálculo direto da média aritmética efetuado sobre as médias de cada país, pode constituir uma alternativa ao cálculo da média de contagem global. A média aritmética produz, naturalmente, uma tendência central mais significativa. A questão que se impõe, no entanto, é a seguinte: porque é que a média da contagem global é tipicamente tão baixa? As publicações consideradas para cada país podem repetir-se noutros países, quando são publicações resultantes de colaboração internacional. Contudo, quando o domínio global é considerado, as publicações de colaboração são contabilizadas apenas uma única vez – considera-se a UE-15 como se de um só país se tratasse. Se as publicações em colaboração internacional receberem mais citações, estas ficam mais diluídas na contagem global do que na contagem das citações nos países individuais detentores das mesmas, reduzindo assim o número de citações por publicação no caso da contagem global. Isto pode explicar o comportamento não expectável do valor da média de contagem global. No limite, o impacto do agregado UE-15 poderia até ser inferior a todos os impactos individuais dos diferentes países.

De forma a ilustrar esta situação e auxiliar na interpretação do significado da média de contagem global, faça-se um

exercício simples e bastante simplificado, usando apenas 3 países (A, B e C) e considere-se que este conjunto de países, para um determinado período, tem uma publicação conjunta de colaboração, aqui designada por $1_{A/B/C}$ (a qual recebeu, durante o mesmo período, 3 citações), e cada um dos países, para o mesmo período, tem uma publicação onde não colaboram os outros dois, aqui designadas por 1_A , 1_B e 1_C (cada uma dessas publicações de “não-colaboração” recebeu 1 citação).

Parte-se do pressuposto, já identificado por outros autores [2], que publicações de colaboração recebem em média mais citações. Neste exercício, considera-se que o número de citações recebidas por uma publicação é proporcional aos países participantes.

Tabela 1 – Números de publicações e citações num determinado período de tempo

País	#Publ	#Cit	Impacto [#Cit/#Publ]
A	$1_{A/B/C}$ 1_A	3 1	$\frac{3+1}{1+1} = \frac{4}{2} = 2$
B	$1_{A/B/C}$ 1_B	3 1	$\frac{3+1}{1+1} = \frac{4}{2} = 2$
C	$1_{A/B/C}$ 1_C	3 1	$\frac{3+1}{1+1} = \frac{4}{2} = 2$
UE-3	$1_{A/B/C}$ 1_A 1_B 1_C	3 1 1 1	$\frac{3+1+1+1}{1+1+1+1} = \frac{6}{4} = 1.5$

Como se pode concluir pelos valores obtidos no exercício apresentado, o impacto médio por publicação na UE-3 (1.5) é inferior ao impacto médio por publicação em cada um dos países que fazem parte deste conjunto UE-3 (2).

Uma das leituras mais relevantes dos dados disponibilizados no primeiro documento da DGEEC é a seguinte: o desvio da média aritmética relativamente à média de contagem global da DGEEC é, em grande medida, reflexo da extensão da colaboração entre os países que fazem parte do conjunto sob análise, sendo também este desvio uma indicação de que o impacto (#Cit/Publ) não é meramente um indicador de qualidade e é afetado por outros fatores.

As publicações de colaboração, as quais colhem mais citações [e, reforce-se, não necessariamente pela qualidade (ou apenas pela qualidade) que possuem – mais à frente irão discutir-se estratégias de captação de citações], contribuem de forma positiva para o impacto do(s) país(es) detentores da publicação (sejam ou não os responsáveis por ela, *i.e.*, autores correspondentes). O exercício acima resolvido parece indicar que a diminuição do número de publicações em “não-colaboração” permite aumentar o impacto do país na UE-15.

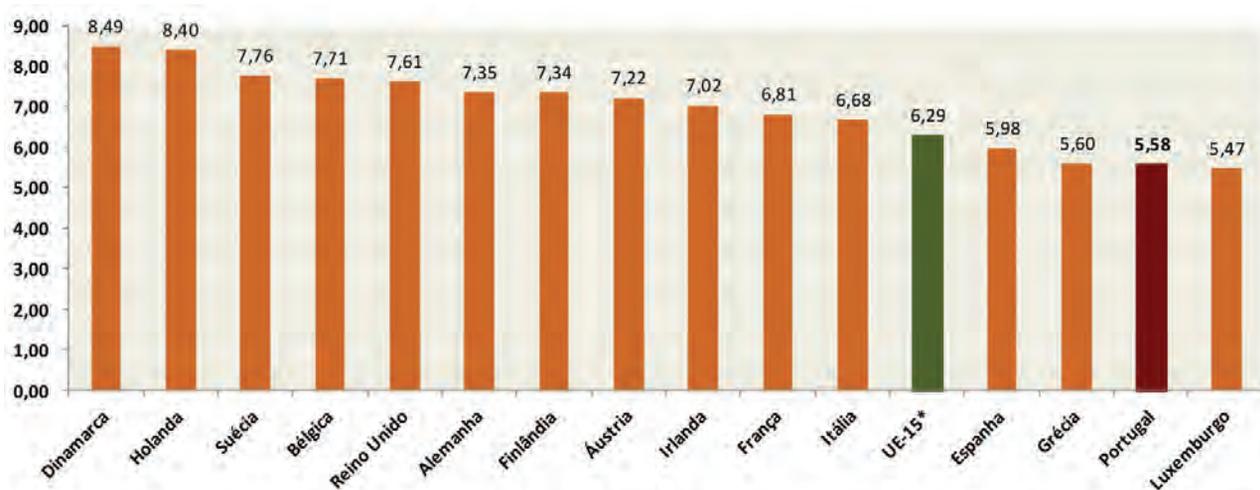


Gráfico 1 – Impacto médio por país da UE-15 no quinquénio 2008 – 2012. O impacto médio por publicação é a razão do número total de citações no quinquénio e do número total de publicações no mesmo quinquénio. O impacto médio do agregado UE-15 é calculado contabilizando a totalidade das publicações produzidas (e das citações recebidas) na UE-15 como um todo [Dados extraídos pela DGEEC da fonte: InCites™, Thomson Reuters (2012) - Módulo *Global Comparisons* (inclui *articles, notes e reviews*). Última atualização a 3 de julho de 2013.]

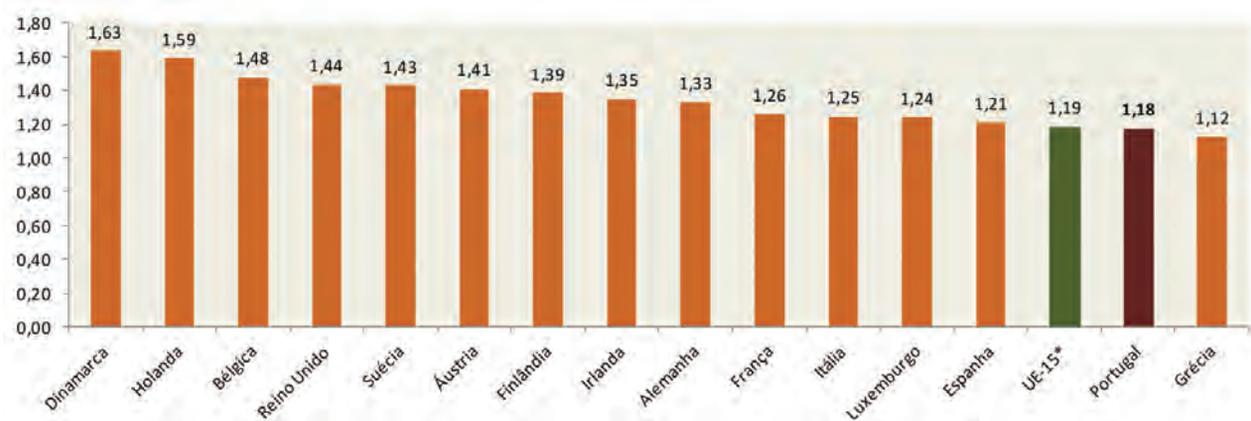


Gráfico 2 – Impacto médio normalizado por país da UE-15 no quinquénio 2008 – 2012. [Dados extraídos pela DGEEC da fonte: InCites™, Thomson Reuters (2012) - Módulo *Global Comparisons* (inclui *articles, notes e reviews*). Última atualização a 3 de julho de 2013.]

Em junho de 2014, a DGEEC anexou um apêndice, ao seu documento “Impacto” (publicado previamente – no início do corrente ano), intitulado “Impacto Normalizado”. O impacto normalizado por publicação é uma média ponderada do número de citações por publicação. Para cada conjunto de publicações pertencentes ao mesmo país, ano, área científica e tipologia foi calculado o rácio entre o número de citações recebidas e o número de citações esperadas. O número de citações esperadas baseia-se na média de citações a nível mundial para publicações pertencentes ao mesmo ano, área e tipologia. Posteriormente, para cada país procedeu-se ao somatório das citações normalizadas e à sua divisão pelo número total de publicações. Um valor acima de 1 indica que o impacto médio para o país está acima da média mundial, um valor abaixo de 1 indica o oposto.

O indicador impacto (e impacto normalizado), Figuras 1 e 2, posiciona (i) a Dinamarca e a Holanda no grupo de países topo, seguido do grupo constituído por (ii) Suécia, Bélgica e Reino Unido. Numa posição intermédia aparece o grupo de países constituído por (iii) Alemanha, Finlândia, Áustria e Irlanda. Com menores valores de indicador

impacto aparece o grupo de países constituído por (iv) França e Itália e, por fim, (v) a Espanha, Grécia, Portugal e Luxemburgo aparecem no grupo de países com menores valores de indicador impacto. Como já foi acima discutido, os valores do cálculo do indicador impacto e consequentemente a ordenação dos países, tendo por base apenas este indicador, é um reflexo, em parte, do volume de publicações em colaboração que cada país tem. Neste ponto, pode colocar-se uma questão: deveria Portugal aumentar o número de publicações em colaboração?

Ainda relativamente aos dados da DGEEC apresentados no documento “Impacto”, os resultados apresentados para algumas áreas do saber merecem ser comentados: (i) o caso da Engenharia (onde a Alemanha, surpreendentemente, aparece na penúltima posição); (ii) o caso da Física (em que o facto de se encontrar, via CERN, englobada na “Big Science” induzirá uma leitura que não pode ser extensível às outras áreas); (iii) o caso da área Ciências do Espaço (onde o impacto das publicações é largamente fruto da colaboração internacional, que não decorre *tout court* dos dados crus apresentados, e que pode conduzir a leituras diversificadas).

1.1 O CASO DA ENGENHARIA

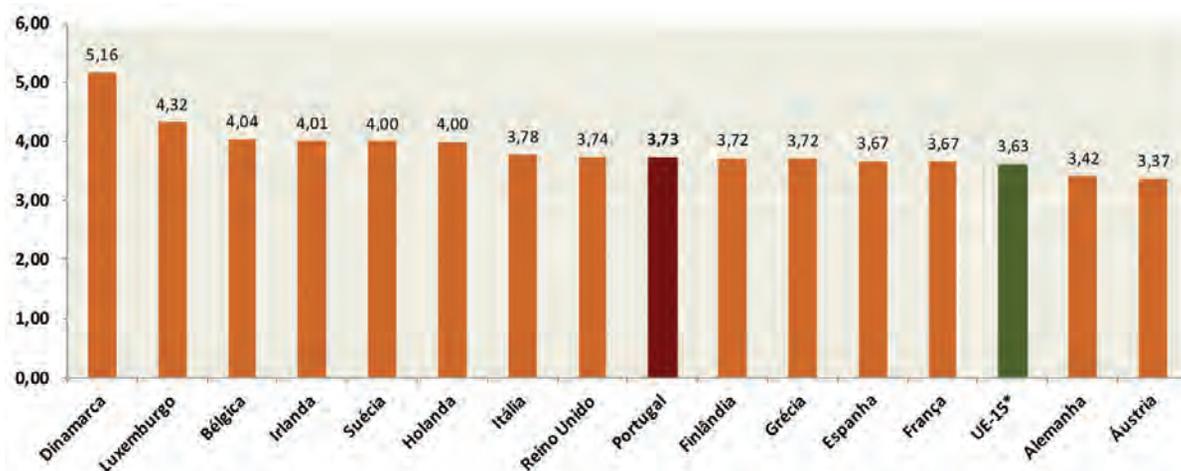


Gráfico 3 – Engenharia: Impacto médio por país da UE-15 no quinquénio 2008 – 2012. O impacto médio por publicação é a razão do número total de citações no quinquénio e do número total de publicações no mesmo quinquénio. O impacto médio do agregado UE-15 é calculado contabilizando a totalidade das publicações produzidas (e das citações recebidas) na UE-15 como um todo [Dados extraídos pela DGEEC da fonte: InCites™, Thomson Reuters (2012) - Módulo *Global Comparisons* (inclui *articles, notes* e *reviews*). Última atualização a 3 de julho de 2013.]

Como é que se pode explicar a posição da Alemanha (penúltimo lugar – Gráfico 3) no que respeita ao impacto da Engenharia na UE-15? Quando se fala em Engenharia, esta associa-se comumente à Alemanha! A leitura que se pode fazer relativamente à posição da Alemanha no documento da DGEEC é essencialmente que o impacto desta área científica não pode ser medido pelo número de citações por publicação. Antes de avaliar, é necessário caracterizar, e, com certeza, esta é uma área com algumas especificidades. Uma delas depreende-se com um canal privilegiado de comunicação por quem faz investigação em Engenharia – *Proceedings Paper* – tipo de documento que não foi tido em conta no estudo da DGEEC.

Fez-se um exercício simples, para o ano de 2013, para o caso de Portugal (transversal aos outros países da UE-15) relativamente ao número total de publicações de várias naturezas, a percentagem de *Proceedings Paper* na área da Engenharia é ca. 45%, já na área da Química é de apenas 1%!

Há outros fatores que podem também contribuir para a explicação das anomalias no caso da Engenharia. Por exemplo, muita da investigação nesta área pode ser feita em indústrias (ou mesmo em universidades) e as descobertas ou resultados científicos serem patenteados em vez de publicados na forma de artigo ou *Proceedings Paper*. Note-se que a DGEEC também não tomou em conta as patentes no cálculo do impacto.

1.2 O CASO DA FÍSICA

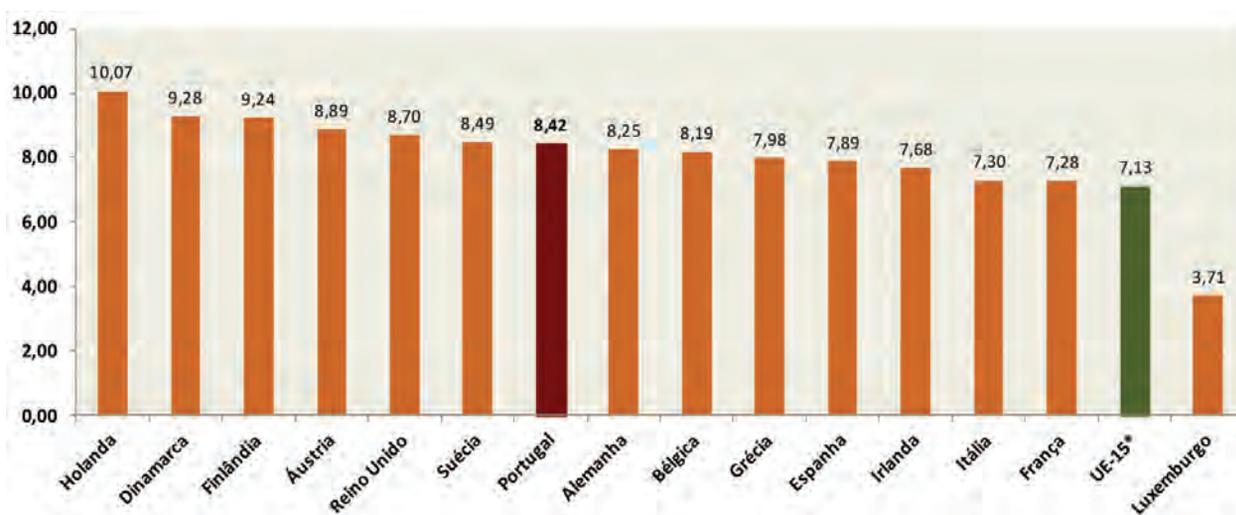


Gráfico 4 – Física: Impacto médio por país da UE-15 no quinquénio 2008 – 2012. O impacto médio por publicação é a razão do número total de citações no quinquénio e do número total de publicações no mesmo quinquénio. O impacto médio do agregado UE-15 é calculado contabilizando a totalidade das publicações produzidas (e das citações recebidas) na UE-15 como um todo [Dados extraídos pela DGEEC da fonte: InCites™, Thomson Reuters (2012) - Módulo *Global Comparisons* (inclui *articles, notes* e *reviews*). Última atualização a 3 de julho de 2013.]

O QUÍMICA DESEJA-LHE BOAS FESTAS

Para qualquer área científica, a avaliação da investigação (em todas as vertentes), tem de ser adaptada às suas especificidades e daí a importância crucial da caracterização detalhada das áreas. Para ilustrar esta importância e melhor perceber a posição da Física em Portugal relativamente a outras áreas ir-se-ão analisar as outras duas áreas pertencentes às ciências exatas – a Química e a Matemática.

O número médio de autores por publicação nas áreas da Química e da Matemática é 5 – 6 e 2 – 3, respetivamente. No caso da Física, no que respeita ao número médio de autores por publicação e consequentemente número de instituições envolvidas (colaborações), o facto de estar largamente associada a grandes organizações científicas, como é o caso do CERN, distancia-se de forma incomparável das outras duas áreas das ciências exatas. A publicação relativamente recente na área da Física – *Physics Letters B* 688 (2010) 21 – 42 – é espelho disso mesmo: 3222 autores, 208 instituições, 37 países.

Sabe-se que quanto maior for um número de autores de uma publicação e maior for a internacionalização da publicação, mais citações essa mesma publicação receberá.

Os fatores aqui mencionados poderão explicar parcialmente o impacto que a Física portuguesa tem na Europa (8,42 citações/publicação) e a posição que ocupa – 7.^a posição, relativamente ao impacto que a Química (6,24 citações/publicação) e a Matemática (1,75 citações/publicação) têm, posicionando-se ambas na 14.^a posição (penúltimo lugar).

1.3 O CASO DAS CIÊNCIAS DO ESPAÇO

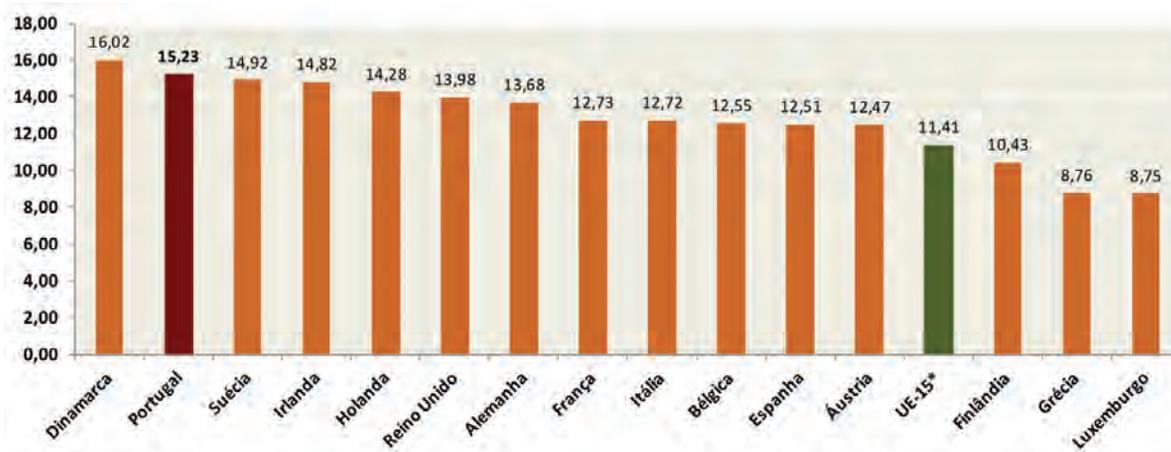


Gráfico 5 – Ciências do Espaço: Impacto médio por país da UE-15 no quinquénio 2008 – 2012. O impacto médio por publicação é a razão do número total de citações no quinquénio e do número total de publicações no mesmo quinquénio. O impacto médio do agregado UE-15 é calculado contabilizando a totalidade das publicações produzidas (e das citações recebidas) na UE-15 como um todo [Dados extraídos pela DGECC da fonte: InCites™, Thomson Reuters (2012) - Módulo *Global Comparisons* (inclui *articles, notes e reviews*). Última atualização a 3 de julho de 2013.]

No que respeita à área Ciências do Espaço, Portugal posiciona-se numa posição cimeira, em 2.^o lugar (Gráfico 5).

É sabido que há áreas científicas que não estão tão bem estabelecidas, nem são tão autossuficientes como outras. Naturalmente, as primeiras têm necessidade de recorrer a mais colaborações internacionais. Poderão então ser as colaborações internacionais em que Portugal está envolvido um dos fatores determinantes do impacto das Ciências do Espaço?

A nível mundial, todos os países (de forma mais ou menos extensa) estão envolvidos em colaborações científicas internacionais.

O conjunto de países europeus mais relevante, em termos de estabelecimento de colaborações com Portugal, inclui Espanha, Reino Unido, França e Alemanha. Note-se que, no que respeita à área da Física, a Suíça também aparece como um país relevante devido à investigação feita no CERN. Fora da Europa, os EUA aparecem como o país mais relevante.

A nível global, os EUA são o núcleo de colaborações mais importantes, seguidos pelo Reino Unido, Alemanha e França [3].

Os dados apresentados na Tabela 2 revelam que os países que estão no topo do *ranking* da DGECC – Impacto – são aqueles que privilegiam as publicações em colaboração: Dinamarca, Holanda, Suécia e Bélgica (*ca.* de 35 % das publicações destes países são publicações em colaboração com os principais núcleos globais de colaboração – EUA, Reino Unido, Alemanha e França).

Seguindo a mesma tendência, os países que estão nas últimas posições do *ranking* – depreciativamente designados por PIGS: Portugal, Itália, Grécia e Espanha –, são aqueles que têm uma menor percentagem de publicações em colaboração (*ca.* 27%; aproximadamente, menos 10% do que os países de topo).

As colaborações em que os países da UE-15 que são os maiores núcleos de colaborações (Reino Unido, Alemanha e França) estão envolvidos (*ca.* 24%) não influenciam as posições destes países no *ranking*.

O Luxemburgo é uma exceção: com uma percentagem de colaboração de quase 50% posiciona-se em último lugar.

Tabela 2 – Números de publicações dos países da UE-15, no período 2008 – 2013 e respetiva percentagem de colaboração com os principais núcleos a nível mundial – EUA, Reino Unido, Alemanha e França [Fonte: WoS (inclui *articles* e *reviews*). Pesquisa efetuada a 15 de julho de 2014.]

Países UE-15	Nr. Total Publicações	Nr. / % Colaboração	Posição Ranking Impacto DGEEC
Dinamarca	63946	23026 / 36	1
Holanda	161194	56582 / 35	2
Suécia	103741	33271 / 32	3
Bélgica	89120	32161 / 36	4
Reino Unido	504079	122868 / 24	5
Alemanha	460341	110166 / 24	6
Finlândia	51773	15180 / 29	7
Áustria	60067	25057 / 42	8
Irlanda	43788	16595 / 38	9
França	330969	79331 / 24	10
Itália	267409	76011 / 28	11
Espanha	235890	59048 / 25	12
Grécia	53380	15569 / 29	13
Portugal	49159	13227 / 27	14
Luxemburgo	2858	1552 / 54	15

No seguimento daquilo que foi dito e da hipótese que se formulou em termos de extensão de colaborações (*i.e.*, quanto maior a extensão de colaborações numa determinada área, maior será também o impacto dessa mesma área) ir-se-á averiguar, para o caso português, a extensão das colaborações para algumas áreas do conhecimento (Tabela 3).

Como se pode verificar a partir dos dados da Tabela 3, as áreas científicas com maior impacto na UE-15, são, de facto, aquelas que têm uma maior percentagem de colaboração internacional.

As Ciências do Espaço são o expoente máximo de visibilidade na Europa conseguida através da elevadíssima percentagem de trabalhos em colaboração (*ca.* 72%). Neste ponto, surge uma questão bastante relevante: qual será a percentagem de contribuição portuguesa (*i.e.*, autores cor-

respondentes de instituições portuguesas) [4]? Outros dois exemplos de áreas científicas que ganham bastante com a colaboração são a Física e a Imunologia.

As áreas científicas com menor impacto na Europa são, de facto, aquelas com menor percentagem de publicações em colaboração internacional: aqui incluem-se a Química e a Matemática.

Além das colaborações internacionais, existem outras estratégias de captação de citações (que não decorrem igualmente da leitura direta dos dados disponibilizados pela DGEEC e que devem ser lidos de forma cautelosa e crítica). Deixam-se aqui algumas formas/estratégias de captação de citações que não são necessariamente devidas à qualidade da publicação as quais distorcem mas não comprometem, apesar de tudo, a validade de uma avaliação bibliométrica não fundamentalista:

Tabela 3 – Portugal: Resultados para algumas áreas científicas, no período 2008 – 2013, respeitantes à percentagem de colaboração com os principais núcleos a nível mundial – EUA, Reino Unido, Alemanha e França. Como se trata de Portugal, sabe-se que as colaborações com o país vizinho, Espanha, são as de maior volume; desta forma, Espanha também foi considerada neste estudo [Fonte: WoS (inclui *articles* e *reviews*). Pesquisa efetuada a 15 de julho de 2014.]

Áreas Científicas	% Colaboração ^a	Posição Ranking “Impacto” DGEEC
Ciências do Espaço	72	2
Física	50	7
Imunologia	43	5
Química	30	14
Ciência dos Computadores	29	14
Ciência dos Materiais	29	14
Matemática	28	14

^a Address: Portugal AND (Spain OR England OR Scotland OR Wales OR United Kingdom OR UK OR France OR Germany OR Switzerland OR USA).

- i) Publicações em revistas com maior fator de impacto;
- ii) Clubes/redes de citações [5];
- iii) Auto-citações (as próprias auto-citações também contribuem para o aumento do número de citações por outros) [6]. Parece que as auto-citações são um ponto-chave! Ainda dentro das auto-citações há nuances: as “auto-citações rápidas” - estas caracterizam-se por figurarem nas duas primeiras frases da Introdução de uma publicação. Veja-se o exemplo num jornal relativamente prestigiado (pertence ao 2º quartil) *Journal of Applied Physics* 114(4), 2013, 043705 DOI: 10.1063/1.4816315, no qual os autores autocitaram 30 dos seus trabalhos nas primeiras duas frases da introdução;
- iv) Utilização de nomes de autores altamente citados (e com reputação internacional, inclusive Prémios Nobel) com diversos endereços institucionais, “puxando” determinadas instituições para o topo em determinados *Rankings* [7].

2. “VOLUME” – NÚMERO DE PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS NORMALIZADO PELA POPULAÇÃO – ALTERAÇÃO DAS POSIÇÕES RELATIVAS DOS DIFERENTES PAÍSES

O documento intitulado pela DGEEC como “Volume” foi tornado público cerca de um mês após ter sido conhecido o documento “Impacto”, discutido no ponto (1) deste trabalho.

O indicador bibliométrico “Volume” não é mais do que a produtividade científica da população dos países da UE-15.

Como se pode ver no Gráfico 6, para o caso da Química, baseado apenas no indicador “Impacto”, Portugal assume a 14.ª posição (penúltimo lugar). Já no *ranking* baseado no indicador “Volume”, Portugal encontra-se numa posição cimeira – correspondente ao 5.º lugar.

Com base apenas nestes dois indicadores, “Impacto” e “Volume”, pode dizer-se que, aparentemente, Portugal não tem um problema na quantidade de trabalho que publica (refletido no 5.º lugar do *ranking* “Volume”). O problema parece estar localizado no número de citações que as mesmas publicações recebem (refletido na penúltima posição do *ranking* “Impacto”, o qual é calculado pelo número de citações dividido pelo número de publicações).

A evolução de Portugal nos últimos 20 anos respeitante aos indicadores “Impacto” e “Volume” está traduzida no Gráfico 7.

Como se pode ver no Gráfico 7, no que respeita à produção científica em Portugal, este revela nos últimos 20 anos uma evolução francamente positiva: cresceu de um fator de escala (cerca de 100 para perto de 1250 artigos por milhão de habitante).

Para o mesmo intervalo de tempo, o número médio de citações por publicação mais do que duplicou (de ~2 para

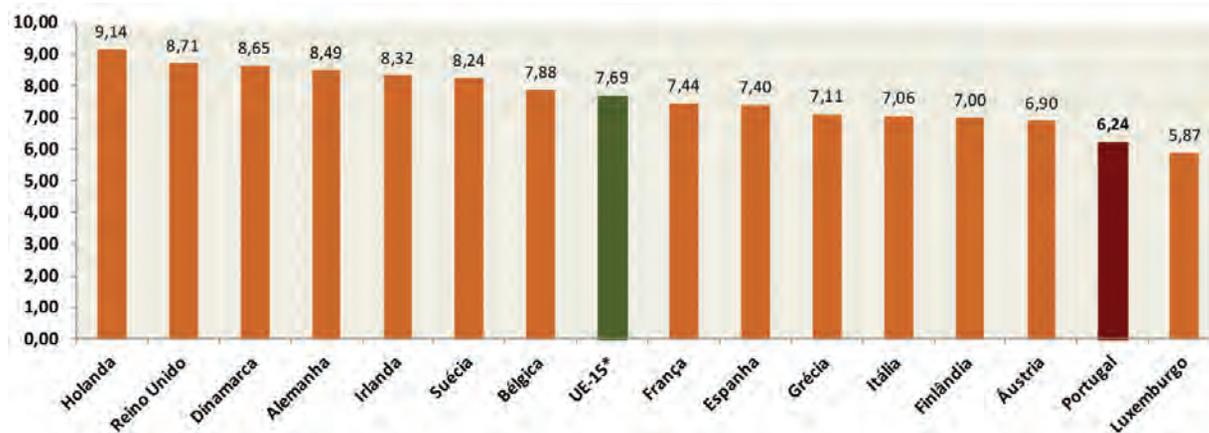


Gráfico 6 – Química: O gráfico que está na parte superior refere-se ao impacto médio por país da UE-15 no quinquénio 2008 – 2012. O impacto médio por publicação é a razão do número total de citações no quinquénio e do número total de publicações no mesmo quinquénio para a área científica em questão. O impacto médio do agregado UE-15 é calculado contabilizando a totalidade das publicações produzidas (e das citações recebidas) na UE-15 como um todo. O gráfico que está na parte inferior refere-se ao número de publicações indexadas no ano 2012 normalizadas pela população (milhão de habitantes) do respetivo país [Dados extraídos pela DGEEC da fonte: InCitesTM, Thomson Reuters (2012) - Módulo *Global Comparisons* (inclui *articles, notes e reviews*). Última atualização a 3 de julho de 2013. Dados da População – *Statistical Office of the European Communities* (Eurostat)]

~5,5). Mais ainda, este crescimento acompanhou a tendência que se verificou na UE-15.

Neste trabalho, falou-se do problema da assincronicidade dos estudos da DGEEC no que diz respeito ao conhecimento público dos indicadores “Impacto” e “Volume”. Contudo, para inferir sobre o estado da ciência portuguesa na Europa, há ainda um indicador adicional que, sem dúvida, se deveria ter feito acompanhar por aqueles dois, o investimento financeiro em ciência.

3. INVESTIMENTO FINANCEIRO EM CIÊNCIA POR HABITANTE: CUSTO DE UM ARTIGO NOS DIFERENTES PAÍSES EUROPEUS

No Gráfico 8 estão representados os países da UE-15 ordenados segundo os três indicadores, “Impacto”, “Volume” e investimento financeiro em ciência traduzido pelo custo de um artigo nos vários países da UE-15.

Note-se que o cálculo do custo médio de um artigo nos diferentes países da UE-15, apresentado no Gráfico 8, teve apenas em conta o investimento governamental. Naturalmente, que tal constitui uma aproximação, sabendo-se que países muito industrializados têm um forte financiamento em ciência por parte da indústria, o que não acontece em países como Portugal.

Os dois países onde o custo de um artigo é mais alto são Alemanha e Luxemburgo, seguidos por França, Áustria e

Finlândia. Neste *ranking*, onde quanto mais em baixo mais produtivo se pode considerar o país, Portugal surge em 13.º lugar, ao nível de Espanha, Reino Unido e Irlanda. A Grécia é um país que se destaca, apresentando-se como o que consegue produzir um artigo com o menor custo.

Se tivermos em conta que o Reino Unido e a Irlanda usufruem de um fortíssimo investimento extragovernamental em ciência, não contabilizado nestes cálculos, e que, consequentemente, os valores apresentados no Gráfico 8 para estes países se encontram subestimados, então poderá concluir-se que os países que estão na cauda em termos de “Impacto”, Portugal, Espanha e Grécia, são também aqueles que têm menos financiamento em Ciência!

Os países europeus com os investimentos em ciência mais modestos estão a trabalhar bem com poucos recursos. Estes resultados são uma indicação de que em Portugal, em particular, é necessário investir mais em ciência para se atingirem os níveis de outros países europeus com investimentos em ciência muito mais avultados (nomeadamente em termos de citações).

O CASO DE PORTUGAL: CITAÇÕES VS. PUBLICAÇÕES, CITAÇÕES VS. INVESTIMENTO FINANCEIRO, CITAÇÕES VS. NÚMERO DE INVESTIGADORES

Para ordenar um conjunto de países, neste caso os que fazem parte da UE-15, a nível global, *i.e.*, incluindo todas as áreas do saber, ou em termos de áreas científicas, a

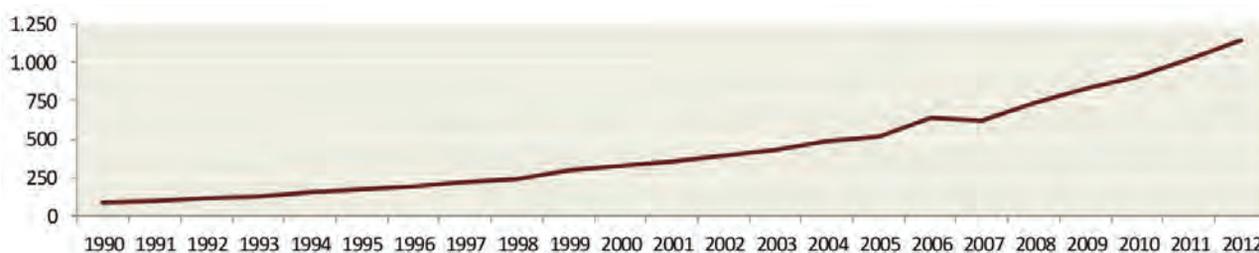
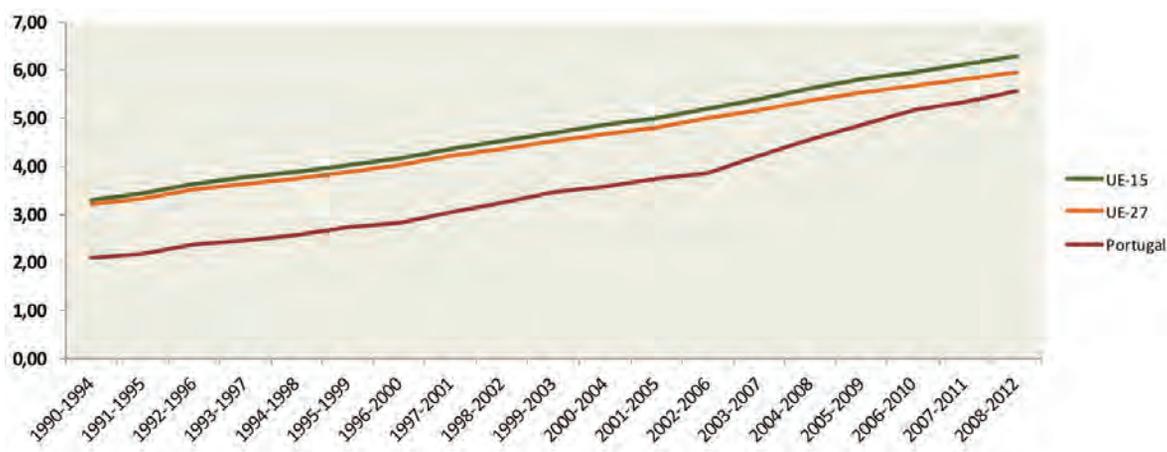


Gráfico 7 – Gráfico superior: Evolução do impacto médio por publicação indexada na *Web of Science* (artigos, revisões e notas): 1990 – 2012. O impacto médio por publicação obtém-se dividindo o número total de citações no quinquênio pelo número de publicações no mesmo quinquênio. Gráfico inferior: Evolução do número de publicações indexadas por milhão de habitantes em Portugal: 1990 – 2012 [Dados extraídos pela DGEEC da fonte: InCites™, Thomson Reuters (2012) – Módulo *Global Comparisons* (inclui *articles, notes e reviews*). Última atualização a 3 de julho de 2013. Dados da População – *Statistical Office of the European Communities* (Eurostat)]

caracterização prévia dos países/instituições em termos de áreas científicas que desenvolvem é crucial. [8] É também crucial conhecer os objetivos pelos quais se impõe uma ordenação dos países. A posição em que se encontra um país depende, naturalmente, dos objetivos previamente definidos. Uma caracterização adequada permitirá também uma escolha criteriosa de um conjunto de indicadores que reflitam as características dos sistemas sob estudo e que respondam aos objetivos previamente definidos. [9]

Uma questão crucial respeitante à ordenação de um conjunto de países é também a normalização. Voltando ao caso da normalização do número de citações; naturalmente, que o número de citações que recebe um determinado conjunto

de publicações num determinado período de tempo pode ser normalizado pelo número de artigos (“Impacto” – 1.º dados tornados públicos pela DGEEC). Este indicador mede, de facto, o impacto médio de cada publicação. Contudo, para instituições/países pequenos a produção é reduzida. Também o número de investigadores nos diferentes países varia. Estas características não são tidas em conta apenas no indicador “Impacto”.

As citações devem também ser normalizadas pelo investimento financeiro feito em ciência, *i.e.*, o número de citações por euro investido, bem como pelo número de investigadores do país sob análise, dando o número de citações que cada um recebe. Somente tomando em conta todos

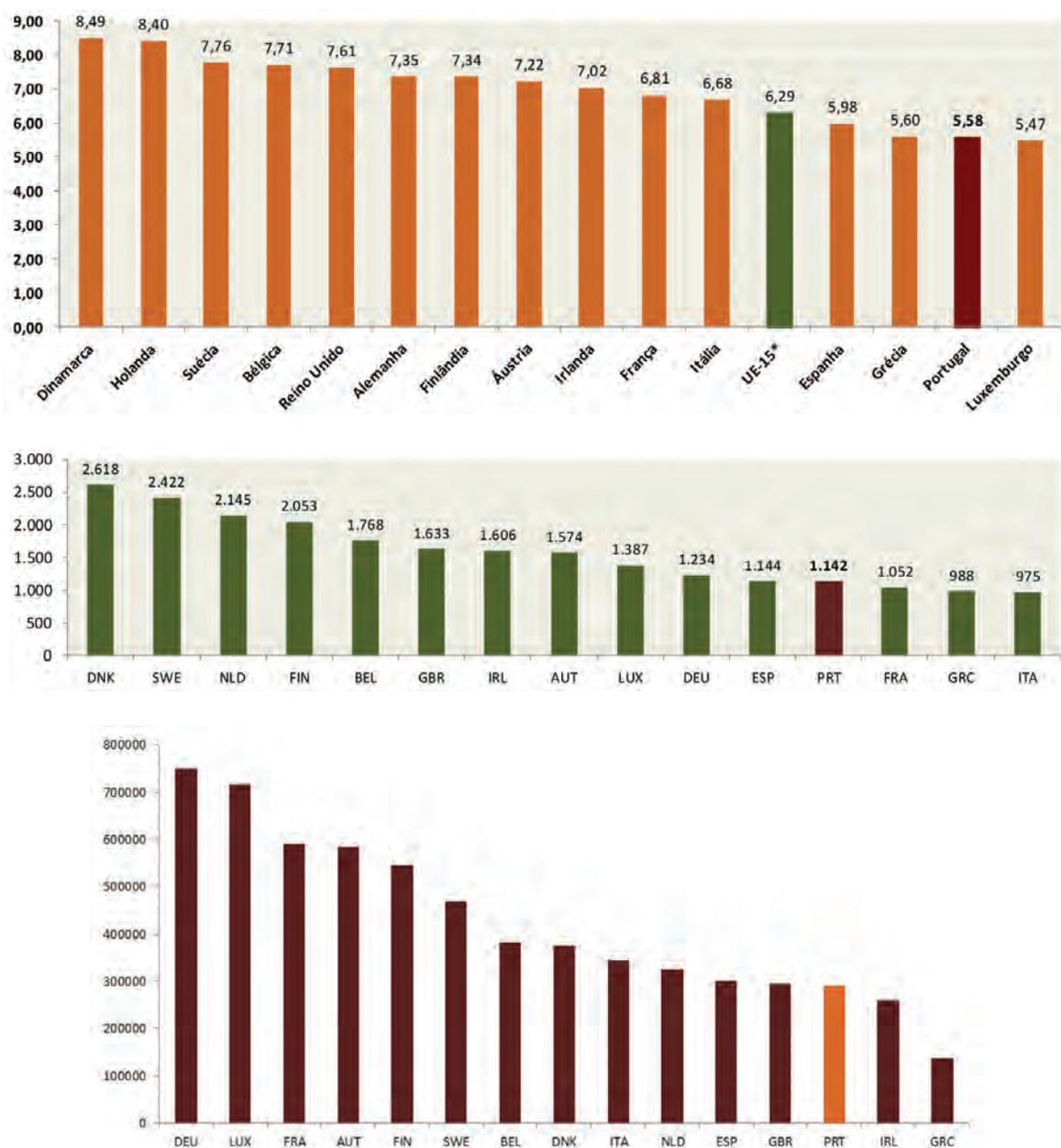


Gráfico 8 – Gráfico superior: Impacto médio por país da UE-15 no quinquénio 2008 – 2012. O impacto médio por publicação é a razão do número total de citações no quinquénio e do número total de publicações no mesmo quinquénio. O impacto médio da UE-15 é calculado contabilizando a totalidade das publicações produzidas (e das citações recebidas) na UE-15 como um todo. Gráfico do meio: Número de publicações indexadas no ano 2012 normalizadas pela população (milhão de habitantes) do respetivo país [Dados extraídos pela DGEEC da fonte: InCitesTM, Thomson Reuters (2012) - Módulo *Global Comparisons* (inclui *articles, notes e reviews*). Última atualização a 3 de julho de 2013. Dados da População – *Statistical Office of the European Communities* (Eurostat)]. Gráfico inferior: Custo de um artigo (em Euros) nos diferentes países da UE-15 – valores referentes a 2011 [Dados extraídos da PORDATA (2011) <http://www.pordata.pt/>.]

estes indicadores conjuntamente, se poderá inferir acerca da qualidade/impacto, produtividade e eficiência da ciência portuguesa em contexto europeu.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Química de Coimbra, CQC, financiado pelo Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através do projeto PEst-OE/QUI/UI0313/2014. A autora Tânia F.G.G. Cova agradece também à FCT pela bolsa de Doutoramento com a referência SFRH/BD/95459/2013.

REFERÊNCIAS

- [1] SDBS Web: <http://www.dgeec.mec.pt/np4/210/> (Direcção-Geral de Estatísticas da Educação e Ciência, acedido a 20-11-2014)
- [2] R. K. Pan, K. Kaski, S. Fortunato, *Scientific Reports* **2** (2012), Article number: 902 doi: 10.1038/srep00902 2012
- [3] C. L. Smith, *The Academic Executive Brief* **1** (2011), 2-5
- [4] T. F. G. G. Cova, S. Jarmelo, S. J. Formosinho, J. S. Seixas de Melo and A. A. C. C. Pais (2014), *Journal of Informetrics*, (aceite para publicação). DOI: 10.1016/j.joi.2014.11.005
- [5] J. P. A. Ioannidis, K. W. Boyack, H. Small, A. A. Sorensen, R. Klavans *Nature* **514** (2014) 561-562
- [6] SDBS Web: http://marginalrevolution.com/marginalrevolution/2007/04/does_selfcitati.html Marginal Revolution, (acedido a 20-11-2014)
- [7] L. Bornmann, J. Bauer (2014), *Journal of the Association for Information Science and Technology*, <http://arxiv.org/abs/1407.2037v6>
- [8] T. F. G. G. Cova, A. A. C. C. Pais, S. J. Formosinho, *Scientometrics* **94** (2013), 3, 1239-1251
- [9] J. A. S. Almeida, A. A. C. C. Pais, J. S. Formosinho, *Journal of Informetrics* **3** (2009), 134-142

ANTIGUIDADES CIENTÍFICAS

JOHN DAVY E A DESCOBERTA DO FOSGÉNIO



John Davy (1790-1868), natural de Penzance (Cornualha, Reino Unido), era um jovem de dezoito anos quando iniciou na *Royal Institution* a função de assistente do irmão mais velho, o célebre químico Humphry Davy. Deste período ficou-lhe uma grande apetência para a ciência praticada e

professada pelo irmão – ou não estivesse ela nos genes familiares¹ – mesmo que dois anos depois tenha ido estudar Medicina para Edimburgo. Após a obtenção do diploma de médico, em 1814, John Davy viria a ser *Fellow* da *Royal Society* de Londres, tendo até ao fim dos seus dias servido como médico militar nas muitas partes do globo pertencentes ao Império Britânico.

Da sua actividade científica no domínio da Química destacou-se a descoberta em 1812 do fosgénio (dicloreto de carbonilo, COCl_2). Ao fazer reagir volumes iguais de monóxido de carbono e de cloro expostos à luz solar, John

Davy verificou que ao fim de cerca de meia hora de reacção a cor esverdeada do cloro tinha desaparecido e que os dois gases se tinham combinado, reduzindo-se o volume original da mistura para metade. A designação de *fosgénio*, por ele criada, deveu-se ao facto do novo composto ter sido obtido por acção da luz (*phos* em grego).²

Curiosamente isto passou-se quando não tinham decorrido mais de quatro anos após a lei da combinação dos volumes dos gases ter sido enunciada por Gay-Lussac. Tal bastaria, todavia, para que John Davy estivesse ciente da importância da medição rigorosa dos volumes dos gases envolvidos nas reacções, tendo chegado a referir que a “relação de proporções é uma das mais belas partes da filosofia química e a que se revela mais promissora, quando posta em prática, para elevar a Química ao estado e à exactidão de uma ciência matemática”³.

Ao longo do século XIX o fosgénio viria a adquirir importância industrial, em particular na produção de corantes; o século XX haveria, porém, de lhe dar outras aplicações...

(fonte: M.E. Weeks, *J. Chem. Educ.* **13** (1936) 503-507)

João Paulo André
(jandre@quimica.uminho.pt)

¹ O primo Edmund Davy também se notabilizou como químico (vide J. Russel, *J. Chem. Educ.* **30** (1953) 302-304)

² Artigo original da descoberta do fosgénio: *Phil. Trans.*, **102** (1812) 144-151

³ Vide T.A. Ryan, E.A. Seddon, K.R. Seddon, C. Ryan, “Phosgene: And Related Carbonyl Halides”, Elsevier, Amesterdão, 1996

O LABORATÓRIO DE DEFESA QUÍMICA DO EXÉRCITO - DESAFIOS DA IDENTIFICAÇÃO INEQUÍVOCA DE AGENTES QUÍMICOS DE GUERRA

Tenente Coronel Farmacêutica Maria Ângela Furtado*, Major Farmacêutica Vânia Tira-Picos

LabDefQE, Laboratório de Defesa Química do Exército
furtado.ma@mail.exercito.pt

The Chemical Defense Laboratory of the Army – challenges in the unambiguous identification of chemical warfare agents – *Toxic chemicals have been used for various nefarious purposes since Antiquity but only since the First World War have sophisticated mechanisms been developed for their application as “chemical weapons”.*

More recently, the NATO forces, including Portugal, have been developing protection systems that minimize the number of military casualties caused by these weapons.

The use of chemical warfare agents has also spread to the civilian sector, due to the ease of their production and to the possible misuse of the facilities of chemical industries for illicit purposes. This situation led to the need to implement measures for protection of the civilian population.

The Laboratory of Chemical Defense (LabDefQE) is integrated in the division of Biological, Chemical and Radiological Defense of the Army, with the mission of unambiguous identification of chemical agents. This laboratory is a central organ for making medical, military and political decisions.

This article summarizes the activities of LabDefQE, and discusses certain technical and analytical challenges inherent in the processing of samples acquired in scenarios in which chemical agents have been used.

Os agentes químicos tóxicos são utilizados para diversos fins nefastos desde a Antiguidade. No entanto, só a partir da I Guerra Mundial se começaram a desenvolver mecanismos sofisticados para a sua utilização como “armas químicas”. Mais recentemente, as forças NATO incluindo Portugal, têm vindo a desenvolver sistemas de protecção das suas forças, no sentido de minimizarem o número de baixas face a este tipo de ameaça.

A utilização de agentes químicos de guerra alargou-se igualmente à sociedade civil, devido à facilidade da sua produção e ao eventual desvio das capacidades das indústrias químicas para fins ilícitos. Esta situação levou à necessidade de implementação de medidas de protecção também ao nível civil.

O Laboratório de Defesa Química (LabDefQE), integrado na componente de Defesa Biológica, Química e Radiológica do Exército com a missão de identificação inequívoca de agentes químicos, constitui-se como órgão fundamental na tomada de decisões médicas, militares e políticas.

Neste artigo são sumarizadas as actividades do LabDefQE, referindo-se determinados desafios técnicos e analíticos inerentes ao processamento de amostras colhidas, em situações envolvendo utilização de agentes químicos.

1. INTRODUÇÃO

Em determinada época da evolução da espécie humana, o Homem reconheceu que as substâncias químicas provocavam diferentes efeitos, que lhe poderiam ser benéficos ou prejudiciais [1].

O conhecimento dos efeitos tóxicos de algumas destas substâncias foram posteriormente aproveitados de modo a que estas pudessem ser utilizadas como armas (agentes químicos). Desde então, têm sido assinaladas inúmeras situações de guerra química ao longo da história militar, sendo o caso mais recente, a luta armada na Síria, onde se tem recorrido ao uso de armas químicas, originando inúmeras vítimas.

As Forças Armadas estão sujeitas, quer no Teatro de Operações, quer noutros cenários, a ataques com agentes químicos, sendo necessário avaliar operacionalmente estes riscos, no sentido de minimizar o número de baixas e o insucesso operacional. Torna-se igualmente importante a

identificação inequívoca de âmbito forense, principalmente em situações em que haja suspeição de violação de tratados internacionais. A definição exacta do agente químico utilizado possibilita apoiar atempadamente as decisões da NATO e outras decisões políticas e militares.

O recurso aos ataques químicos não se restringe apenas a conflitos militares, sendo igualmente perpetrado por grupos terroristas. Nos últimos anos registaram-se inúmeras ocorrências contra populações, sendo uma das mais paradigmáticas a sucedida em 1995 no metro de Tóquio, onde se fez uso de sarin tendo falecido mais de uma dezena de pessoas [2].

Estas e outras situações demonstraram ao mundo a imprevisibilidade e a facilidade com que pode ser executado um ataque químico. Em condições ambientais adequadas, as armas químicas poderão causar, numa única utilização, um elevado número de baixas, superior ao das armas convencionais; e sendo de muito fácil produção e de baixo custo, são denominadas por muitos como “bomba atómica dos

pobres” [1]. Por estes motivos, e constituindo a ameaça química uma ameaça latente e real, a Defesa contra estes agentes (Defesa Química) passou a ser objecto de preocupação ao nível governamental e internacional, destacando-se neste caso, a Organização para a Proibição das Armas Químicas (OPAQ).

Portugal dispõe de um dispositivo de actuação para emergências químicas, sob a responsabilidade da Autoridade Nacional de Protecção Civil (ANPC). Em incidentes envolvendo químicos tóxicos abrangidos pela Convenção das Armas Químicas (CAQ), o Exército poderá ser chamado a intervir, através do Elemento de Defesa Biológico Químico e Radiológico (ElemDefBQR), que integra a Equipa Avançada de Defesa Química do Laboratório de Defesa Química do Exército (LabDefQE) [3].

Esta Equipa será a responsável pela recolha forense da amostra química e, já em laboratório, pelo restante processamento e identificação inequívoca do agente. O LabDefQE possui então uma componente fixa ou estrutura laboratorial, e uma componente modular projectável de cariz operacional, a Equipa Avançada de Defesa Química.

Seguidamente são referidas determinadas estratégias de colheita e de identificação analítica praticadas pelo LabDefQE, aludindo-se a questões a ser equacionadas durante o processamento analítico, nomeadamente as inerentes à matriz, às propriedades físico-químicas e ao risco tóxico dos agentes químicos.

2. QUÍMICOS A ANALISAR E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

De acordo com o fim a que se destinam, classificam-se os químicos objecto de análise em três grandes grupos:

- Grupo 1 – Agentes químicos de guerra;
- Grupo 2 – Químicos tóxicos industriais;
- Grupo 3 – Agentes antimotim.

No Grupo 1, agentes químicos de guerra, incluem-se todos os químicos que têm vindo a ser desenvolvidos para fins bélicos, ou seja, para serem utilizados especificamente como armas químicas. Dentro deste grupo incluem-se os agentes neurotóxicos (químicos da série G (tabun, sarin, soman) e série V (VX), os agentes vesicantes (mostardas de enxofre, mostardas nitrogenadas, *Lewisites*), os sufocantes (fosgénio e cloro) e outros.

No Grupo 2, químicos tóxicos industriais, incluem-se todos os químicos utilizados para fins pacíficos em variadíssimas actividades industriais, como por exemplo a indústria têxtil, a indústria farmacêutica e a indústria agroquímica, mas que pelas suas propriedades químicas/tóxicas poderão ser utilizados, ou isoladamente ou como precursores, para produção dos químicos do Grupo 1, e portanto terem uso como armas químicas. São então químicos de duplo uso, como por exemplo o tioglicol, precursor das mostardas

de enxofre e utilizado também em indústrias de tintas e plásticos.

No Grupo 3, agentes antimotim, incluem-se alguns químicos utilizados pelas forças de segurança para controlar a ordem pública, com propriedades que provocam incapacidade temporária à exposição, mas que dependendo da dose, poderão originar lesões mais graves. Inclui-se neste grupo por exemplo a cloroacetofenona (CN), vulgo gás lacrimogénio.

Temos então três grupos alvo de análise, compostos sobretudo por substâncias químicas orgânicas, com diferentes propriedades físicas e químicas, podendo ser neutras, básicas ou ácidas; voláteis ou não voláteis; apresentando a maioria átomos de flúor, enxofre, cloro, nitrogénio e oxigénio [4].

3. COLHEITA DA AMOSTRA

Em situações envolvendo a utilização de agentes químicos de guerra, num conflito armado ou num ataque terrorista, ou noutro tipo de incidentes envolvendo produtos químicos tóxicos, a Equipa Avançada de Defesa Química do LabDefQE poderá ser chamada a intervir.

Esta Equipa, composta por peritos militares químicos, tem a capacidade de se deslocar rapidamente ao terreno com o objectivo de identificar preliminarmente a ameaça e colher amostras (Figura 1A) que serão analisadas com maior rigor científico no LabDefQE. Não menos importante é garantir a não existência de risco tóxico, após processo de descontaminação das pessoas envolvidas e do terreno abrangido pelo incidente (Figura 1B).



Figura 1A – Amostra colhida por perito do LabDefQE



Figura 1B – Descontaminação dos peritos após colheita

A identificação preliminar em campo é realizada com recurso a sistemas de detecção/identificação portáteis de diversos tipos de tecnologia mais ou menos sofisticada, que permitem rapidamente efectuar uma primeira abordagem à classe e grau de concentração do agente químico em causa. O Exército Português possui alguns sistemas de referência NATO, baseados nas tecnologias de infravermelho, espectroscopia de mobilidade iónica, detector de fotometria de chama, entre outros [5].

A boa amostragem é, sem margem de dúvida, a fase mais crítica para que uma análise laboratorial seja bem-sucedida, sendo o conhecimento e experiência do perito (operador da colheita), factores contribuintes para o sucesso [4]. A colheita da amostra coloca desafios que terão que ser superados:

- a. A existência de várias matrizes onde se poderão encontrar os químicos-alvo, como por exemplo:
- Líquidos (água, água do mar, solventes orgânicos, misturas, emulsões,...)
 - Solos (areia, argila, relva,...)
 - Superfícies (metal, betão, madeira, têxteis,...)
 - Gases
 - Biológicas (biomédicas, animais e vegetais)
- b. O conhecimento das propriedades físico-químicas dos químicos-alvo, face às condições meteorológicas e ambientais;
- c. As concentrações em que os químicos se apresentam, na maioria das vezes desconhecidas, podem variar desde níveis vestigiais até a níveis máximos correspondentes aos químicos não diluídos;
- d. O número elevado de compostos químicos-alvo a considerar (centenas de milhar) face à Convenção das Armas Químicas [4];
- e. A necessidade de protecção individual, na maioria das vezes protecção máxima conseguida com fatos de classe A (classificação EPA/USA), que embora confira máxima protecção e segurança, causa desconforto fisiológico, dificultando a execução de movimentos precisos e minuciosos, tendo igualmente limitação de tempo de uso, ao fim do qual terá de ser removido [6];
- f. O preenchimento de uma série de documentos que irão garantir a segurança da cadeia de custódia, em situações que requeiram prova forense (ex: violação de tratados internacionais ou ataques terroristas).

A existência de procedimentos de colheita, devidamente validados, torna-se então obrigatória para evitar erros dificilmente remediáveis [4]. Para além disso, devido ao facto de a maioria dos agentes utilizados como armas possuírem baixa persistência no terreno, algumas horas após a primeira colheita dificilmente se conseguirá efectuar com a mesma eficácia, nova amostragem.

A colheita de amostras biomédicas torna-se obrigatória nas situações em que há necessidade de prova de utilização de determinado agente químico sobre uma população, sendo sempre executada com requisitos forenses.

4. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Uma boa amostragem e uma estratégia simples e bem planeada de preparação das amostras a analisar são essenciais para alcançar o objectivo com êxito, isto é, a identificação inequívoca do agente químico em causa. Essa estratégia passa inevitavelmente por conhecer a fundo o risco tóxico e as propriedades físico-químicas dos químicos-alvo, para os conseguir separar das matrizes onde se encontram.

Quando possível, a colheita da amostra é acompanhada pela colheita de uma amostra *background*, correspondente ao mesmo tipo de matriz, mas que garantidamente não contenha o analito suspeito. Esta, tal como o branco ou o controlo, sofre o mesmo processamento que a amostra.

5. PROPRIEDADES DOS AGENTES QUÍMICOS

Os agentes químicos de guerra são produtos químicos sintéticos extremamente tóxicos que podem ser dispersos, na forma de gás, líquido ou aerossol, ou como agentes adsorvidos a partículas em forma de pó. Na maioria das vezes são imperceptíveis aos sentidos, possuindo uma acção rápida e persistente após disseminação [6]. O efeito letal do químico é tanto maior quanto: maior a sua toxicidade; mais baixa a sua corrosividade; maior a sua estabilidade química e resistência ao calor libertado no processo de dispersão; e quanto maior for a sua resistência à degradação por factores externos (ambientais). Possuem diferentes características estruturais pertencendo a várias classes de compostos químicos; têm propriedades físico-químicas distintas (tabela 1) e provocam diferentes efeitos fisiológicos sobre as vítimas [6].

De acordo com a sua volatilidade, os agentes químicos classificam-se em persistentes e não-persistentes. Quanto maior a volatilidade de um agente químico, mais facilmente se evapora e dispersa. Os agentes químicos mais voláteis

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas dos agentes químicos de guerra (Fonte: ref. 6)

	Tabun	Sarin	Soman	Vx	Mostarda Enxofre	Mostarda Nitrogenada	Lewisite	Cianeto de Hidrogénio	Cloro	Fosgénio	CN
Massa molar (g/mol)	162,12	140,09	182,19	267	159,08	204,54	207,32	27,03	70,9	98,92	154,59
Densidade Relativa de Vapor	5,63	4,86	5,6	7,29	5,4	7,1	7,1	1,007	2,5	3,4	5,3
Densidade Relativa de Líquido (25 °C)	1,07	1,102	1,02	1,012 (a 20 °C)	1,27	1,24	1,89	0,687	1,393	1,381	
Ponto de Fusão (°C)	-50	-57	-42	-39	14,5	-3,7	-18 (trans/cis)	-13,3	-101	-128	54
Ponto de Ebulição (°C)	248	147	198 (calc.)	298 (decomp.)	228 (decomp.)	256 (decomp.)	190 (trans/cis)	25,7	-34	7,6	248
Pressão de Vapor (mm Hg, 25 °C)	0,07	2,9	0,4	0,0007	0,11	0,0109	0,35	742	5168	1180	5,4x10 ⁻³
Volatilidade (mg/m ³ , 25 °C)	610	22000	3900	10,5	610	121	4480	1080000	2,19x10 ⁷	4,3x10 ⁶ (a 7,6 °C)	34
DL ₅₀ (pele, mg/kg)	1-1,5	24	10-15	<5	100	10 (estim.)	30	100 (líq.)			
DL ₅₀ (respiratória, mg.min/m ³)	135-400	70-100	70-400	30	1000-1500	1500	1400	2000	Não existem dados	3200	7000-14000

como por exemplo o cloro, o fosgênio e o cianeto de hidrogênio (Tabela 1) são agentes não-persistentes, enquanto os menos voláteis, como por exemplo a mostarda de enxofre e o VX, são agentes persistentes [6,7].

De acordo com a estrutura química, alguns dos agentes químicos podem ser classificados em compostos organofosforados, organossulfurados, organofluorados e arsenicais [6].

De um modo geral, recorre-se à classificação dos agentes de acordo com o efeito fisiológico que provocam, sendo esta a classificação adoptada neste artigo. Assim, os agentes químicos utilizados como armas químicas classificam-se em:

- Neurotóxicos;
- Vesicantes;
- Hematotoxicos;
- Sufocantes;
- Antimotim.

5.1. NEURÓTÓXICOS

Este grupo engloba os agentes mais tóxicos, com efeitos ao nível do Sistema Nervoso Central, daí a sua designação. Fazem parte deste grupo os agentes da série G, como o tabun (GA), sarin (GB), soman (GD) e o VX (estruturas representadas na Figura 2) [6,7].

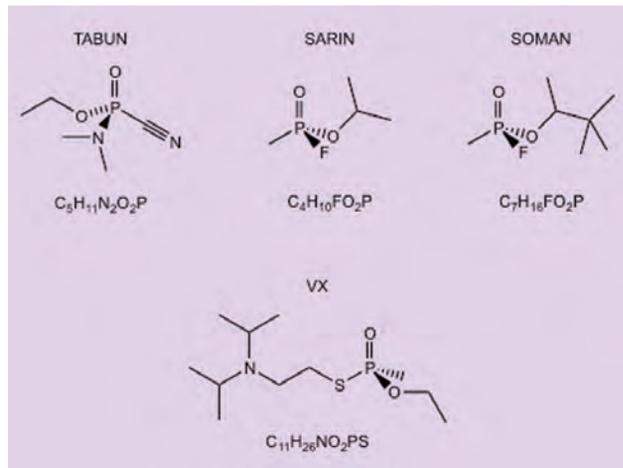


Figura 2 – Estrutura química dos neurotóxicos

São líquidos incolores à temperatura ambiente, e são empregues sob a forma de aerossol a partir do rebentamento de munições que os possuem, ou por aspergimento.

A série G, devido à sua moderada volatilidade, tem como principal via de absorção a inalação, enquanto o VX, por ser um agente de menor volatilidade e de carácter persistente (pode persistir no ambiente até várias semanas após disseminação), é absorvido preferencialmente por via cutânea.

O poder letal destes agentes manifesta-se em geral em escassos minutos, dependendo da dose. Actuam por inibição da acetilcolinesterase, enzima que hidrolisa o neurotrans-

missor acetilcolina. Consequentemente, a acetilcolina, responsável pela transmissão do impulso nervoso através das sinapses neuronais, acumula-se nos sítios de transmissão colinérgica, o que leva à superestimulação das estruturas enervadas. Os efeitos dessa acumulação são vários, sendo os mais relevantes: convulsões, depressão respiratória, arritmia cardíaca e fraqueza. Nos casos mais graves, a vítima falece por paragem respiratória.

A elevada toxicidade destes agentes deve-se então à grande afinidade pela enzima acetilcolinesterase, inibindo-a, devido à sua ligação com o grupo químico apresentado na Figura 3. Para se efectuar a união "agente-enzima", a ligação P-X cinde-se.

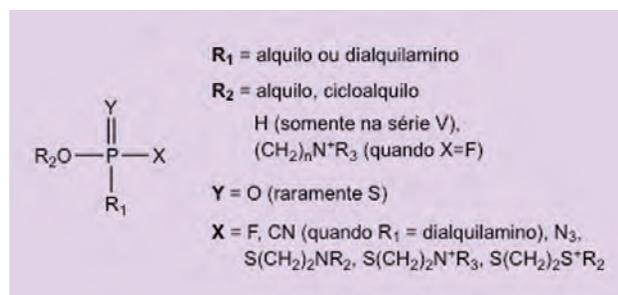


Figura 3 – Fórmula geral dos organofosforados

Quando o grupo de saída X é do tipo $-OR_3$, onde R_3 é alquilo ou arilo, a toxicidade diminui. Os agroquímicos organofosforados possuem este grupo [1].

5.2. VESICANTES

São compostos tóxicos que produzem lesões ao nível da pele, semelhantes às provocadas pelas queimaduras. Neste grupo incluem-se as mostardas e os arsenicais, sendo a mostarda de enxofre (HD), muitas vezes denominada como o "rei dos agentes químicos", o agente com maior importância histórica. Incluem-se também dentro deste grupo as mostardas nitrogenadas (HN1, HN2 e HN3) e as *lewisites* (L1, L2 e L3). A Figura 4 mostra as estruturas químicas de vários vesicantes [6,7].

A mostarda de enxofre pura apresenta-se como um líquido inodoro e incolor à temperatura ambiente, contudo na sua forma impura apresenta um odor característico a mostarda ou alho. Possui uma volatilidade muito baixa, é muito solúvel em solventes orgânicos e muito pouco solúvel em água.

As mostardas nitrogenadas puras apresentam-se como líquidos incolores. Em relação às mostardas de enxofre, são menos voláteis, menos solúveis em água e mais resistentes aos agentes de oxidação, embora menos estáveis quando armazenadas.

Os arsenicais (*lewisites*) puros apresentam-se igualmente como líquidos incolores, possuindo odor metálico. A sua solubilidade em água é semelhante à mostarda de enxofre mas são relativamente instáveis quando armazenados. Assim verifica-se que, tanto as mostardas nitrogenadas como os arsenicais falham num dos critérios básicos do ponto de

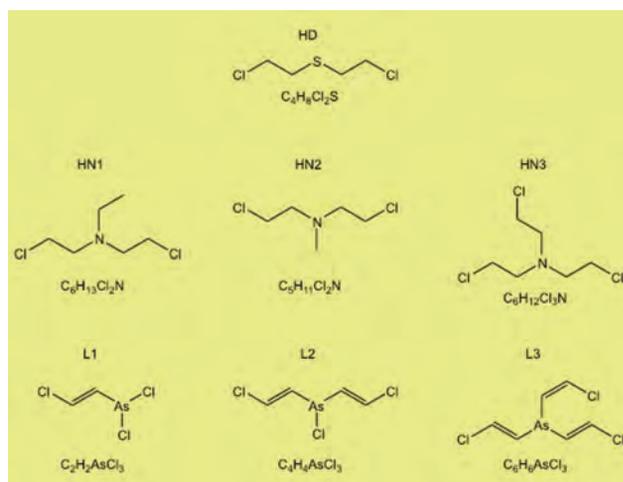


Figura 4 – Estruturas químicas dos agentes vesicantes

vista da sua utilização como armas químicas, degradando-se durante o armazenamento.

As mostardas são lipofílicas e atravessam rapidamente a pele, conseguindo penetrar na maioria dos têxteis e na borracha. São extremamente tóxicas actuando ao nível da divisão celular, possuindo um período de latência de algumas horas, durante o qual não existem efeitos clínicos resultantes da exposição a esses agentes. Este tempo de latência depende da dose, do tempo de exposição e das condições meteorológicas. A principal via de exposição é a pele, em que nos estados mais graves surgem flictenas, e também as mucosas ao nível dos olhos e vias respiratórias.

As *lewisites* são lipofílicas e são absorvidas pela pele de vezes mais rapidamente do que as mostardas, com manifestação imediata de dor e eritema.

5.3. HEMATÓXICOS

São compostos tóxicos do grupo do cianogénio que actuam ao nível celular através da inibição de certas enzimas mitocondriais, prejudicando a respiração celular. Os mais representativos dentro desta classe são o cianeto de hidrogénio e o cloreto de cianogénio (Figura 5) [6,7].

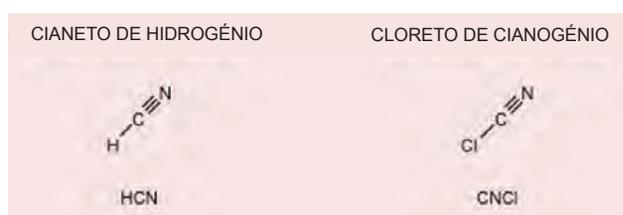


Figura 5 – Estrutura química de agentes hematóxicos

Os efeitos clínicos revelam-se a elevadas doses de exposição e incluem: taquipneia dolorosa, falta de coordenação dos movimentos, irregularidade no ritmo cardíaco, convulsões, coma, paragem respiratória e, por fim, morte.

No seu estado puro, e de acordo com a temperatura ambiente, poderão apresentar-se tanto no estado líquido como gasoso.

A elevada volatilidade dos agentes desta classe restringe a sua utilização como arma química a espaços confinados, como foi o caso do seu uso durante a II Guerra Mundial nas câmaras de gás.

5.4. SUFOCANTES

Os agentes sufocantes são químicos tóxicos que actuam principalmente ao nível do tracto respiratório, isto é, nariz, garganta e principalmente nos pulmões. Dentro desta classe destacam-se o cloro e o fogsénio (Figura 6), os mais conhecidos [6,7].

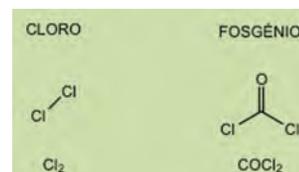


Figura 6 – Cloro e fogsénio

De um modo geral, são mais pesados do que o ar e poderão apresentar-se tanto no estado gasoso como no líquido à temperatura ambiente.

O efeito letal destes agentes depende da dose de exposição e a causa da morte deve-se ao desenvolvimento de edema pulmonar e paralisia do centro respiratório devido a anoxia [7].

5.5. ANTIMOTIM

Os agentes antimotim são químicos tóxicos, sendo os mais vulgares a cloroacetofenona (CN), o clorobenzilideno malonitrilo (CS) e a dibenzoxazepina (CR) [6,7].

Estes agentes, exemplificados na Figura 7, podem ser classificados de acordo com o efeito que produzem em lacrimajantes (provocam lágrimas e irritação ocular), esternutatórios (provocam espirros e irritação do tracto respiratório superior) e eméticos (causadores do vómito). São sólidos

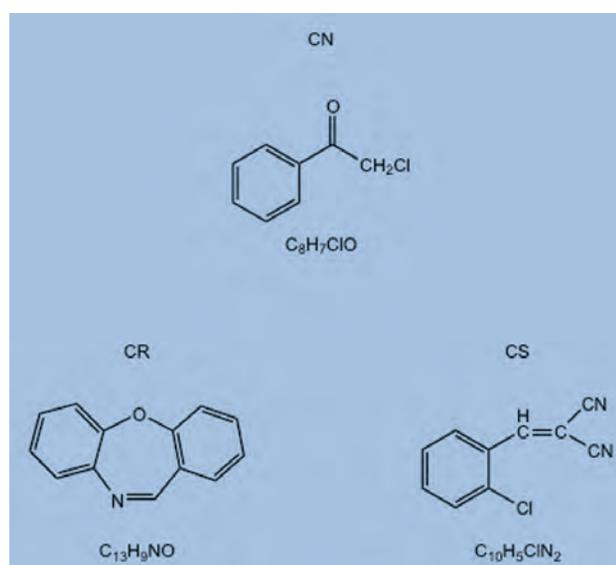


Figura 7 – Estrutura química de agentes antimotim

à temperatura ambiente, sendo disseminados na forma de aerossóis. São muito pouco solúveis em água, mas solúveis na maioria dos solventes orgânicos. Caracterizam-se pelo rápido início dos efeitos (3 a 10 segundos), curta duração de acção e margem de segurança elevada.

6. IDENTIFICAÇÃO INEQUÍVOCA DE AGENTES QUÍMICOS DE GUERRA

Embora a Equipa Avançada de Defesa Química possua algumas indicações acerca do grupo de compostos e grau de contaminação do local do incidente (identificação preliminar), o processo de identificação, propriamente dito, de um agente químico, inicia-se com a recepção das amostras no LabDefQE. O contentor de amostras é recepcionado numa sala de segurança de risco tóxico máximo (sala de pressão negativa) (Figura 8A) e desselado no interior de uma câmara de segurança classe II tipo B2 (câmara de fluxo de ar laminar vertical com 100% de exaustão – Figura 8B). É igualmente importante garantir previamente a segurança do perito, através de vestuário e calçado protectores adequados ao grau de ameaça, como ilustram as Figuras 8A e 8B.



Figura 8A – Entrada para a sala de pressão negativa do LabDefQE

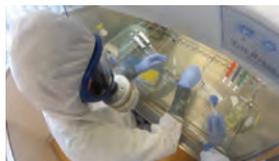


Figura 8B – Preparação de amostra em câmara de fluxo de ar laminar

Após a recepção seguem-se os processos de triagem (*screening*), preparação da amostra, confirmação e finalmente a interpretação dos resultados.

Qualquer amostra é submetida a uma preparação antes da análise propriamente dita, a fim de se escrutinar todos os agentes químicos, os seus produtos de degradação, de reacção (produtos secundários) ou de metabolização (amostras biomédicas) eventualmente presentes.

O processo de preparação abrange diferentes vias de preparação (*screening*), dependentes do tipo de amostra, dos agentes a pesquisar e dos métodos analíticos disponíveis. O *screening* destes compostos inicia-se sempre com a subdivisão da amostra em diferentes fracções representativas (sub-amostras). Cada uma das sub-amostras será então sujeita a diferentes procedimentos, incluindo processos extractivos de acordo com as propriedades físico-químicas dos analitos (polaridade, pK_a , solubilidade, volatilidade, etc.), da matriz onde se encontram e das técnicas analíticas existentes no laboratório [8].

Nos processos extractivos é frequente recorrer-se à técnica SPE (*Solid Phase Extraction*), com o objectivo de isolar facilmente os químicos-alvo, ou como limpeza da matriz. É o caso da eliminação dos sais (interferentes) presentes no solo que, desta forma, são fácil e rapidamente descartados [8].

Após processo extractivo as amostras são analisadas recorrendo-se na maioria das vezes a técnicas cromatográficas de *screening*, sendo a GC, GC-MS e LC-MS as de utilização mais comum. Como a maioria dos químicos contidos na CAQ contém átomos de P, S ou N na sua estrutura, é frequente fazer-se uso de alguns detectores específicos acoplados ao GC, como por exemplo o detetor NPD, FPD, ECD ou AED, que através dos tempos de retenção relativos (t.r.r.) de químicos-padrão, poderão indiciar de um modo rápido, a presença dos analitos alvo. Não havendo um detector de máxima sensibilidade para todos os compostos, devem submeter-se as soluções a diferentes detectores em paralelo, mantendo contudo as mesmas condições cromatográficas, nomeadamente o mesmo tipo de fase estacionária utilizada. Deste modo, consegue-se obter rapidamente a máxima informação, comparando os sinais obtidos nos diferentes detectores a um mesmo tempo de retenção [8].

Em muitos casos a derivatização (técnica de microsíntese) é utilizada como método pré-preparativo para análise por cromatografia gasosa. A derivatização executa-se essencialmente para conferir maior estabilidade térmica aos analitos que apresentam polaridade e elevada volatilidade, favorecendo igualmente a especificidade e a sensibilidade na sua detecção, visto que na maioria das vezes se encontram em concentrações ínfimas (na ordem das ppm/ppb).

O LabDefQE utiliza técnicas espectrométricas acopladas à cromatografia gasosa e à cromatografia líquida, auxiliando-se igualmente de alguns detectores sensíveis e específicos, como o detetor NPD, de nitrogénio e fósforo.

A Figura 9 mostra a marcha analítica em prática pelo LabDefQE para amostras de solo, visualizando-se as diferentes vias de extracção, consoante a técnica analítica a utilizar (GC ou LC), e dentro destas, os procedimentos destinados a identificar os agentes abrangidos pela CAQ [9]. Assim, por exemplo refere-se: o processo de limpeza com resinas de troca catiónica (por SPE) a que uma das subamostras é submetida, a fim de retirar o excesso de sais presentes no solo; os processos de derivatização por silição ou por metilação, sendo a primeira destinada aos compostos com grupos –OH ou –COOH, como os produtos de degradação dos neurotóxicos, e a metilação dirigida aos compostos com grupos N e S, existentes nos agentes mostarda [8].

Depois do *screening* de compostos há que confirmar os resultados positivos presuntivos. Para obtenção de um resultado inequívoco, uma amostra tem que ser analisada pelo menos por duas técnicas analíticas diferentes, sendo uma delas obrigatoriamente uma técnica espectrométrica.

Muitos dos laboratórios designados pela OPAQ utilizam como técnicas analíticas confirmatórias principais a de GC-MS por impacto electrónico (EI) e a de GC-MS por ionização química (CI). O LabDefQE faz uso destas duas técnicas (Figura 10A). A confirmação é então realizada por GC-MS-EI com interpretação e comparação de espectros de massa do analito face a dados de referência e por GC-MS-CI que atesta a sua massa molecular [8].

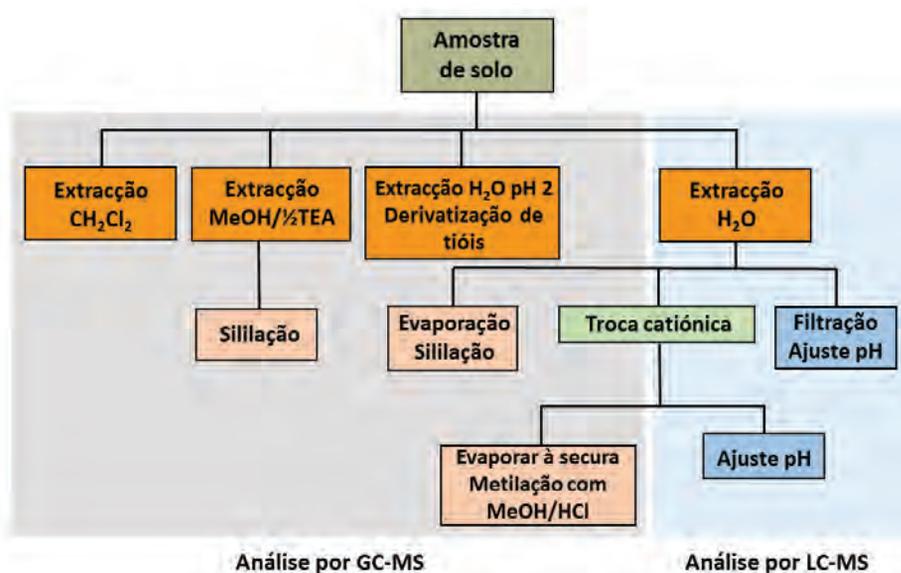


Figura 9 – Diferentes tratamentos das várias porções de amostra de solo (Fonte: ref. 8)]

Para além da tecnologia GC-MS, o LabDefQE dispõe também de um LC-HRMS (espectrómetro de alta resolução), visualizado na Figura 10B, técnica recente e inovadora, que permite detectar massas dos compostos até à quinta casa decimal.



Figura 10A – GC-MS (modo EI ou CI)



Figura 10B – LC-HRMS

Padrões de referência de agentes químicos, seus precursores e produtos de degradação são necessários para se poder emitir um resultado inequívoco. Este é um dos desafios que se coloca aos laboratórios deste tipo, uma vez que, como é óbvio, não é fácil a aquisição destes compostos tóxicos, por quase ausência de comercialização, havendo frequen-

te a necessidade de efectuar a síntese de determinados compostos alvo para que se possa garantir o resultado analítico.

Um resultado inequívoco obriga então à avaliação rigorosa de todo o processamento da amostra desde a fase de amostragem até ao resultado final, que passam pelo equacionamento de diversos factores que poderão pôr em causa o seu sucesso, a saber:

- O agente químico poderá não se encontrar com a estrutura intacta, apresentando-se como um ou mais produtos de degradação ou de reacção. Os agentes químicos, na maioria dos casos, degradam-se após libertação ou reagem originando novos compostos, devido às suas propriedades físico-químicas, às condições meteorológicas, às condições do terreno, ou ao tempo que decorre entre a libertação e a colheita. As soluções químicas entretanto eventualmente aplicadas no terreno como descontaminantes, poderão igualmente provocar uma maior decomposição do agente, levando em casos extremos ao desaparecimento do mesmo;
- A coexistência de quantidades excessivas de interferentes (agentes mascarantes) como por exemplo insecticidas, adubos, tintas, entre outros, que por se encontrarem em grande concentração, mascaram a presença dos agentes químicos/produtos de degradação;
- A existência de milhares de químicos que terão de ser considerados e que não se encontram descritos na CAQ [4, 8].

De notar que os produtos da degradação dos agentes são, na maioria das vezes, também precursores da sua síntese. A Figura 11 exemplifica o espectro de massa e cromatograma obtidos por GC-MS do tiodiglicol

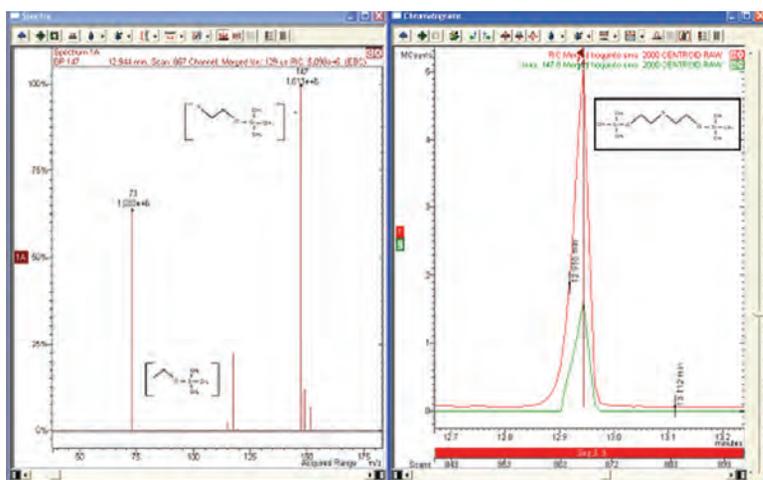


Figura 11 – Imagem de espectro de massa e cromatograma do tiodiglicol (derivatização por BSTFA) obtido por um dos GC-MS do LabDefQE

(após derivatização por sililação), principal precursor e produto de degradação das mostardas de enxofre.

Em suma, os principais desafios inerentes à identificação inequívoca de agentes após incidente químico dizem respeito, essencialmente, ao elevado número de agentes químicos a considerar, às suas diferentes características e concentrações; à existência de matrizes variadas e complexas; à necessidade de efectuar a análise de cada amostra com pelo menos duas técnicas analíticas diferentes (uma das quais espectrométrica); à possibilidade de inexistência do perfil de fragmentação do analito em biblioteca e à necessidade de realização de síntese do mesmo para confirmação da identificação, devido à indisponibilidade do respectivo padrão.

7. CONCLUSÕES

Os incidentes químicos constituem uma ameaça permanente, exigindo por parte dos responsáveis militares e governamentais, um empenho contínuo na actualização dos mecanismos de protecção e defesa contra novas ameaças, e consequentemente na formação e treino das Forças Armadas e entidades civis.

O LabDefQE, parte da componente de Defesa BQR do Exército, tem vindo a desenvolver estratégias de colheita e identificação analítica de agentes químicos que possibilitam, no menor intervalo de tempo, efectuar a avaliação operacional do risco tóxico. Configura-se como laboratório único ao nível nacional, por congregar a capacidade laboratorial com a operacional, através da projecção modular de peritos ao terreno do incidente.

O LabDefQE encontra-se igualmente envolvido em áreas relevantes e inovadoras tais como: a avaliação de risco tóxico através da descoberta de novos marcadores biológicos (biomarcadores); o desenvolvimento de meios de descontaminação mais eficazes; a melhoria de equipamentos de protecção individual ou o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficazes de detecção no terreno. Decorrem neste momento projectos I&D ligados a algumas destas áreas.

Apesar das várias actividades associadas à sua missão, em situações reais envolvendo vítimas, o LabDefQE desempenha igualmente um papel preponderante no apoio à decisão médica, na confirmação do diagnóstico e na monitorização clínica.

LISTA DE ABREVIATURAS

AED – *Atomic Emission Detector*
ANPC – Autoridade Nacional de Protecção Civil
CAQ – Convenção das Armas Químicas
CI – *Chemical Ionization*

ECD – *Electron Capture Detector*
EI – *Electronic Impact*
ElemDefBQR – Elemento de Defesa Biológico Químico e Radiológico
EPA/USA – *Environmental Protection Agency/United States of America*
FPD – *Flame Photometric Detector*
GC – *Gas chromatography*
HRMS – *High Resolution Mass Spectrometry*
I&D – Investigação e Desenvolvimento
LC – *Liquid Chromatography*
LabDefQE – Laboratório de Defesa Química do Exército
MS – *Mass Spectrometry*
NATO – *North Atlantic Treaty Organization*
NPD – *Nitrogen Phosphorus Detector*
OPAQ – Organização para a Proibição das Armas Químicas
ppb – partes por bilião
ppm – partes por milhão
SPE – *Solid Phase Extraction*

AGRADECIMENTOS

Aos militares do LabDefQE pelos contributos prestados na elaboração deste artigo.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Silva, I. Borges Jr., J.D. Figueiroa-Villar, A. T. de Castro, *Quim. Nova*, **10** (2012) 2083-2091
- [2] World Health Organization (WHO), “Public health response to biological and chemical weapons: WHO guidance 2nd edition”, WHO, Geneva, 2004
- [3] ANPC, “Directiva Nacional Operacional n.º 3 – NRBQ: Dispositivo Integrado de Operações Nuclear Radiológico Biológico e Químico”, ANPC, Carnaxide, 2010
- [4] M. Mesilaakso, “Chemical Weapons Convention Chemical Analysis: Sample Collection, Preparation and Analytical Methods”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005
- [5] R. Sferopoulos “A Review of Chemical Warfare Agent (CWA) Detector Technologies and Commercial-Off-The-Shelf Items”, Defense Science and Technology Organisation, Victoria, 2009
- [6] K. Ganesan, S.K. Kaza, R. Vjayaraghavan, *Journal of Pharmacy & BioAllied Sciences*, **2** (2010) 166-178
- [7] NATO, “AMedP-6(C) Handbook on the Medical Aspects of NBC Defensive Operations -VOL. III - Chemical”, NATO, 2006
- [8] P. Vanninen, “Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament”, University of Helsinki, Helsinki, 2011
- [9] Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW), “Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction”, OPCW

O FIM DA GUERRA QUÍMICA E A ORGANIZAÇÃO PARA A PROIBIÇÃO DAS ARMAS QUÍMICAS (OPAQ)

Cristina Baptista Rodrigues*

cris.baptista.rodrigues@gmail.com

The Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) and the End of Chemical Wars – *Nothing better than the year of the centenary of the outbreak of World War I, where there was an intensive use of chemical weapons, to make known the Convention for the Prohibition of Chemical Weapons and the work of the Organization that has the mission to create a world free of such weapons of mass destruction – the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW).*

Nada melhor que o ano do centenário do início da I Guerra Mundial, onde houve um uso intensivo de armas químicas, para dar a conhecer a Convenção para a Proibição das Armas Químicas e o trabalho da Organização que tem por missão criar um mundo livre deste tipo de armas de destruição maciça - a Organização para a Proibição das Armas Químicas (OPAQ).

1. A ORGANIZAÇÃO PARA A PROIBIÇÃO DAS ARMAS QUÍMICAS

Um ano depois de ter ganhado o Prémio Nobel da Paz de 2013 (Figura 1), a Organização para a Proibição das Armas Químicas (OPAQ, internacionalmente conhecida como OPCW - *Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons*) continua a ser para uma grande maioria dos químicos, uma ilustre desconhecida.



Figura 1 – Medalha do Prémio Nobel da Paz 2013

A OPAQ surgiu em 29 Abril de 1997 como a organização responsável pela implementação da Convenção para a Proibição das Armas Químicas (CPAQ) [1], assinada em 13 de Janeiro de 1993 por 130 países (Figura 2).

A CPAQ é o primeiro tratado mundial com um sistema de verificação para banir e verificar a eliminação e não proliferação de uma categoria de armas de destruição maciça. Dezassete anos após a criação da OPAQ, a Convenção para a Proibição das Armas Químicas é o tratado multinacional de desarmamento com maior implementação, abrangendo 98% da humanidade. Apenas seis países se encontram fora da Convenção: Israel, Mianmar, Angola, Coreia do Norte, Egipto e Sudão do Sul. De acordo com dados relativos a Setembro de 2014, 82,78 % do total declarado de 72524 to-



Figura 2 – Assinatura da Convenção para a Proibição das Armas Químicas

neladas de armas químicas já foi destruído. Estes números incluem o arsenal sírio que foi declarado e extraído de um país em guerra civil e destruído num período de tempo de pouco mais de dez meses.

2. BREVE HISTÓRIA DAS ARMAS QUÍMICAS E DO SEU DESARMAAMENTO

O uso de produtos químicos em guerra devido às suas propriedades tóxicas data da Antiguidade. Um dos primeiros casos descritos foi o uso durante a Guerra do Peloponeso (431-404 a.C.) no ataque à cidade de Plateia, onde uma nuvem de vapores de dióxido de enxofre provocado pela queima de madeira saturada em alcatrão e enxofre cobriu a cidade sitiada [2].

O uso do “fogo grego” pelos bizantinos em batalhas navais é outro exemplo de uso de um produto químico em guerra na Antiguidade. A composição do fogo grego ainda se mantém em discussão, acreditando-se ser uma mistura de petróleo, nafta, fosfite de cálcio e nitrato de potássio.

Durante muito tempo o uso de produtos químicos em guerra não era considerado adequado militarmente devido ao desconhecimento científico e à incapacidade de sintetizar

* Ex-Chefe do Departamento de Assistência e Protecção da OPAQ

produtos cuja toxicidade fosse suficientemente grande para serem aplicados em guerra. Um outro factor dissuasor era o sentido moral de alguns militares que consideravam a utilização de substâncias venenosas como não éticas.

No entanto, com o desenvolvimento da Química e a criação de novos produtos químicos, no século XIX houve, por parte dos países, esforços para limitar o uso de veneno ou armas envenenadas em guerra por se considerar o uso destas armas como inumanas e de efeitos incontrolláveis e indiscriminados, em linha com a Declaração de Bruxelas de 1874. Uma revisão desta Declaração foi feita na Conferência Internacional da Paz em Haia de 1899, que proibiu o emprego de projecteis que dispersassem gases asfixiantes [3].

Em Agosto de 1914, as tropas francesas usaram bombas de bromoacetato de etilo (Figura 3), uma substância com actividade lacrimogénia, para forçar os alemães a saírem das trincheiras. Esse ataque foi ineficaz em termos militares devido às pequenas quantidades, que se dispersavam muito rapidamente quando usadas ao ar livre. Estes ataques foram utilizados pelos alemães, em especial por Fritz Haber, para criar o argumento de que não eram os primeiros a quebrar a Convenção de Haia. Além do mais, os aliados tinham feito um embargo aos nitratos importados pela Alemanha e usados na fabricação de explosivos. Após várias tentativas utilizando clorossulfonato de *o*-anisidina (Figura 3), um produto pouco tóxico mas produzido em grandes quantidades na indústria das tintas, os alemães lançaram um ataque maciço no dia 22 de Abril de 1915 às cinco horas da tarde em Ypres, Bélgica, onde 168 toneladas de cloro foram libertadas a partir de 6000 recipientes ao longo de vários quilómetros da frente, causando cerca de 15000 baixas, incluindo 3000 vítimas mortais [4]. Apesar do ataque ter sido devastador, não teve o impacto esperado pelos militares alemães.

Em Setembro de 1915, os ingleses dispersaram 150 toneladas de cloro que causaram mais baixas nos próprios solda-

dos ingleses que no inimigo devido à alteração da direcção do vento [5].

Foram, entretanto, desenvolvidos respiradores primitivos compostos de panos embebidos em água e urina que eram usados como máscaras e limitavam o efeito do cloro. No final de 1915, a Alemanha usou pela primeira vez fosgênio (Figura 3) e os ingleses um ano mais tarde. Os franceses, desde o início da guerra, dedicavam-se ao estudo do uso do cianeto de hidrogénio sem grandes resultados uma vez que é um agente pouco persistente (muito volátil) e menos denso que o ar, o que fazia com que a sua utilização em campo aberto fosse muito pouco eficaz.

Um outro momento importante na história da guerra química foi o uso em 1917, pelos alemães, de iperite (Figura 3), conhecido por gás mostarda ou mostarda de enxofre e cujo nome IUPAC é sulfureto de bis(2-cloroetilo). A iperite é, na realidade, um líquido com um alto ponto de ebulição (218 °C), pouco solúvel em água, que em contacto com a pele causa lesões com um período de latência de várias horas. Estas lesões aparecem sob a forma de ampolas nas zonas do corpo onde se acumula o suor, uma vez que é um forte agente alquilante que inclui no seu mecanismo de acção a presença de água [2]. A iperite alterou significativamente o conceito de equipamento de protecção individual uma vez que o uso da protecção respiratória se mostrava insuficiente. A iperite e os outros agentes vesicantes que se lhe seguiram requeriam o desenvolvimento de uniformes e luvas para proteger a pele dos soldados o que, ao mesmo tempo, diminuía a mobilidade e o conforto dos combatentes.

Outras substâncias foram utilizadas durante a I Guerra Mundial (Figura 3), num total de mais de 124000 toneladas de 21 produtos químicos diferentes, tendo morrido cerca de 90000 pessoas [6] e, aproximadamente, 1,3 milhões de pessoas sofreram os seus efeitos [1]. Estes dados não reflectem um número desconhecido de casos de “pneumonia química”, um tipo de cancro causado pelo gás mostarda.

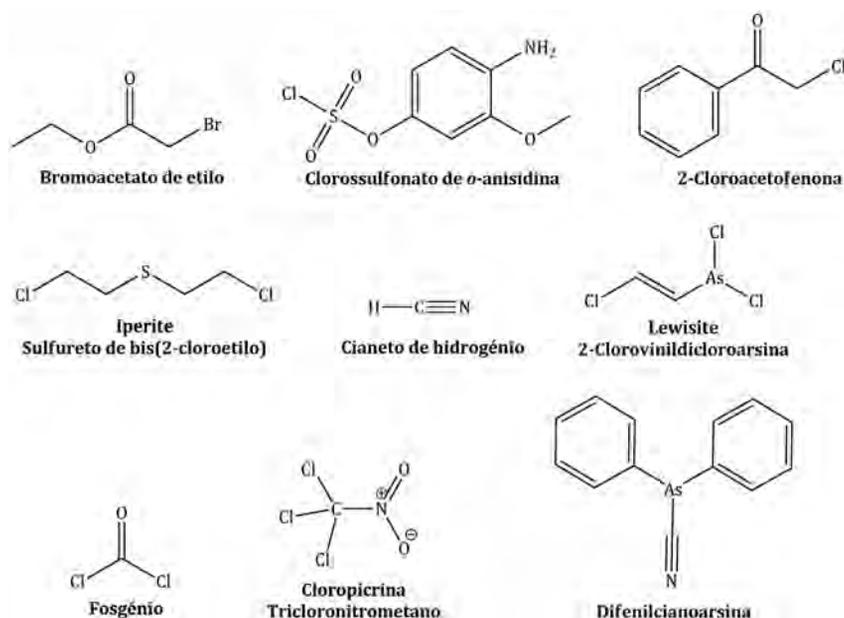


Figura 3 – Exemplos de compostos químicos usados como armas químicas durante a I Guerra Mundial

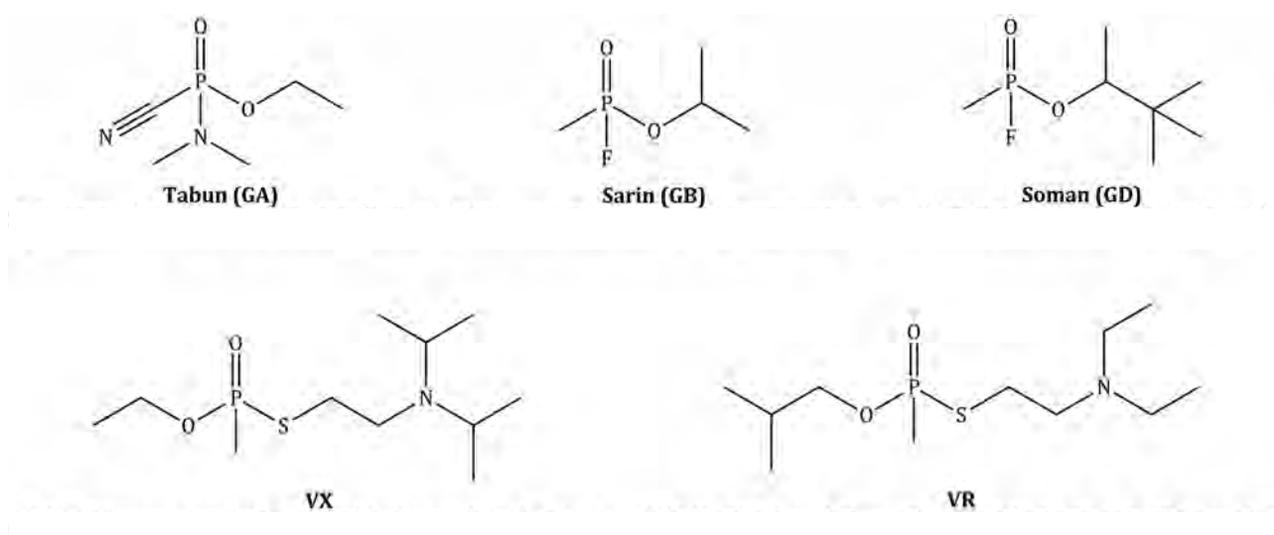


Figura 4 – Estruturas dos gases de nervos

Apesar de o número de vítimas de armas químicas não ser muito grande em relação ao número total de baixas durante a I Guerra Mundial (dez milhões de militares e sete milhões de civis), a opinião pública estava aterrorizada e opunha-se fortemente ao seu uso. O Protocolo de Genebra, assinado em 1925 por todas as grandes potências da época, excepto os Estados Unidos e o Japão, proibiu “o uso em guerra de gases asfixiantes, venenosos ou outros e todos os análogos líquidos, materiais ou dispositivos que foram justamente condenados pela opinião pública do mundo civilizado” [7]. No entanto, não proíbe a posse de agentes ou o seu uso em caso de retaliação. A existência deste protocolo não impediu, no entanto, o uso deste tipo de armamento quer por estados que ratificaram o protocolo de Genebra, como a Itália que usou gás mostarda na Abissínia em 1935-1936, quer pelo Japão contra a China (1937-1938). Os japoneses começaram por usar 2-cloroacetofenona (Figura 3), um agente de controlo de motins, mas também difenilcianoarsina (Figura 3) e iperite. As tropas chinesas que não possuíam nenhum tipo de protecção retiravam-se quando confrontadas com o uso dos agentes químicos [8].

Durante a década de 1930, e como resultado da investigação sobre novos pesticidas, os químicos alemães da IG Farben em Leverkusen descobriram os gases de nervos. Gerhard Schrader sintetizou pela primeira vez tabun (GA; *N,N*-dimetilfosforamidocianidato de etilo (Figura 4) em 1936. A Alemanha produziu cerca de 12000 toneladas de tabun desde 1942 até 1945. O sarin (GB; metilfosfonofluoridrato de *O*-isopropilo (Figura 4) foi descoberto em 1938 mas a sua produção envolvia o uso de produtos químicos altamente corrosivos que criaram diversos problemas na sua produção, que apenas atingiu 500 toneladas. O soman (GD; metilfosfonofluoridrato *O*-pinacolilo (Figura 4) foi descoberto em 1944 pelo grupo de Richard Kuhn no Instituto Kaiser (prémio Nobel da Química em 1938). Estes compostos foram depois desenvolvidos como armas pelo regime Nazi que os armazenou mas nunca os usou durante a II Guerra Mundial.

Não só a Alemanha tinha arsenal químico; todas as outras grandes potências da época anteciparam o uso deste tipo de

armamento durante a II Guerra Mundial apesar de isso não ter acontecido, tendo inclusive sido feito cartazes alusivos às suas propriedades (Figura 5). As razões são incertas e ainda em discussão por alguns historiadores, parecendo que o medo de retaliação, o desconhecimento dos arsenais inimigos, o estigma das armas químicas junto da opinião pública e o nível de protecção disponível tiveram um efeito dissuasor.

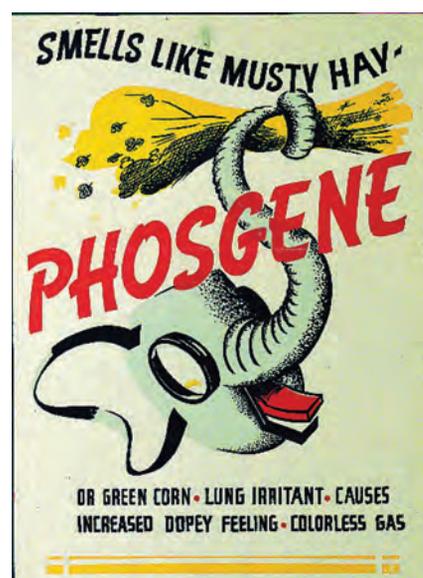


Figura 5 – Poster da II Guerra Mundial [9]

Depois da II Guerra Mundial, o arsenal alemão foi dividido pelos aliados bem como os seus técnicos. A União Soviética transferiu grandes quantidades de munições para a Rússia e as fábricas de produção do Terceiro Reich ficaram dentro da esfera de controlo soviético. Uma grande parte do arsenal foi lançado ao mar Báltico e no estreito de Skagerrak [10] onde ainda hoje causam problemas ambientais.

A seguir à II Guerra Mundial os Estados Unidos continuaram a investigação dos mecanismos de acção dos gases de nervos para desenvolvimento de protecção mais eficaz. Ranajit Ghosh e J. F. Newman sintetizaram amiton (VG; S-[2-(dietilamino)etil]fosforotiolato de *O,O*-dietilo) (Fi-

gura 6) em 1952 pela primeira vez. Após diversos testes concluíram que se tratava de uma substância muito tóxica para o homem, não tendo por isso muitas utilizações civis. Os químicos militares alteraram ligeiramente a molécula para a tornar mais persistente, criando o VX (S-[2-(diisopropilamino)etil]metilfosfonotioato de O-etilo) (Figura 4). Mais tarde, os cientistas russos desenvolveram o VR (*N,N*-dietil-2-(metil-(2-metilpropoxi)fosforil)sulfaniletanamina) (Figura 4), mais conhecido por VX Russo [6].

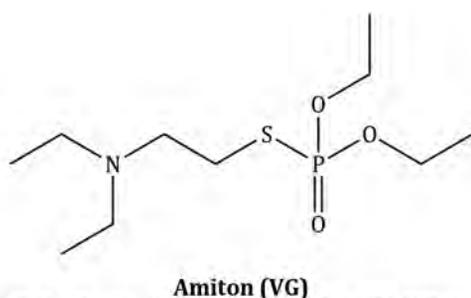


Figura 6 – Estrutura do amiton

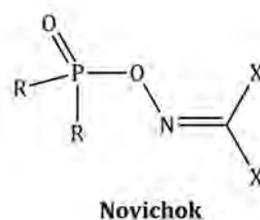
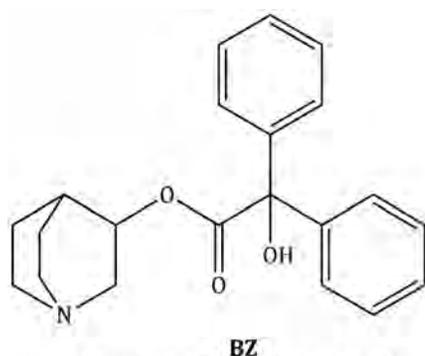
Os gases de nervos são todos líquidos à temperatura ambiente e possuem diferente volatilidade, sendo os agentes G (tabun, sarin e soman) bastante mais voláteis que os agentes V, que são mais persistentes (Tabela 1).

Os gases de nervos, assim como outros pesticidas organofosforados, são inibidores da enzima acetilcolinesterase que degrada a acetilcolina. O seu efeito baseia-se na actuação dos fosfatos orgânicos por fosforilação de enzimas que contenham um resíduo de serina nos seus sítios activos, entre elas a acetilcolinesterase, inactivando-as. A acetilcolinesterase é responsável pela degradação de acetilcolina, um neurotransmissor. A acumulação da acetilcolina nas sinapses, em resultado da inactivação da acetilcolinesterase, provoca hiperestimulação colinérgica, com efeitos tóxicos para o sistema nervoso autónomo, para o sistema nervoso central e para as junções neuromusculares. Os efeitos nocivos caracterizam-se por sudorese e vômitos seguidos de perda do controlo muscular, sensação de opressão no tórax, convulsões e, finalmente, morte por asfixia. Em doses suficientemente altas, a morte é instantânea. Na realidade, com apenas uma gota na pele, o agente VX, por exemplo, pode matar um ser humano em poucos minutos.

Durante a Guerra Fria, outros compostos foram desenvolvidos por diversas potências, sendo os mais conhecidos os agentes incapacitantes como o BZ (benzilato de 3-quinuclidinilo) criado pelos norte-americanos e os agentes neurotóxicos onde não existe ligação carbono-fósforo, os novichok, desenvolvidos pelos russos desde os anos 70 e 80 e publicados em 1992 já depois das negociações da CPAQ (Figura 7).

Tabela 1 – Propriedades de alguns gases de nervos

	Tabun (GA)	Sarin (GB)	Soman (GD)	VX
Densidade (g/cm ³) (25 °C)	1,073	1,102	1,022	1,012 (20 °C)
P _e (°C)	247	147	167 (decomp.)	298
P _f (°C)	-50	-56	-42	-39
Pressão de vapor (mm Hg, 25 °C)	0,07	2,9	0,4	0,0007
Volatilidade (mg/m ³ , 25 °C)	610	29.800 (30 °C)	3.900	10,5
Solubilidade em água % (m/m) (25 °C)	10	∞	2	3 (∞ < 9,5 °C)
IDLH (mg/m ³) [11]	0,1	0,1	0,1	0,003



R = alquilo, alcoxi, alquilamino
X = F, Cl, Br, CN

Figura 7 – Estruturas do benzilato de 3-quinuclidinilo (BZ) e agentes novichok

Também as munições sofreram um grande desenvolvimento durante a guerra fria com o aparecimento das armas binárias. Neste tipo de sistema, a reacção de produção do agente químico é feita dentro da munição, o que aumenta a segurança da manipulação e do transporte para o teatro de guerra.

E quanto ao uso de armas químicas depois de 1945? Os casos mais conhecidos são o uso pelo Iraque durante a Guerra Irão-Iraque entre 1982 e 1988. O governo de Sadam Hussein utilizou iperite e tabun contra as tropas iranianas em diversas ocasiões, causando um total de mais de 30 000 baixas, e sarin contra a população curda de Halabja em 16 de Março de 1988, causando mais de 2000 vítimas entre as quais mulheres e crianças [12].

Contudo foi a seita japonesa Aum Shimriko que marcou o início de uma era quando produziu e utilizou sarin em Matsumoto em 1994 e no metro de Tóquio em 1995. Pela primeira vez, uma organização terrorista utilizou armas de destruição maciça contra a população civil causando o pânico. Estes dois ataques não causaram um elevado número de baixas (doze mortos em Tóquio e sete em Matsumoto) mas a mácula da utilização de armas químicas fez destes ataques um marco da História.

Em 21 Agosto de 2013, aquando da primeira investigação conjunta das Nações Unidas e da OPAQ à Síria, nos subúrbios de Damasco, não muito longe do hotel onde se hospedavam os inspectores internacionais, ocorreu um ataque com sarin com mais de 3600 vítimas civis [13]. Este ataque impressionou a opinião pública e desencadeou um movimento mundial de indignação que culminou com a adesão da Síria à CPAQ e a destruição do arsenal químico sírio.

A extracção do arsenal num estado em guerra civil e a sua destruição representou o maior desafio que a OPAQ enfrentou e superou durante a sua existência. Este não foi, no entanto, o último caso de uso de armas químicas. Uma investigação levada a cabo pela OPAQ no último mês de Maio concluiu que tinha sido utilizado também cloro em aldeias no Norte da Síria no início de 2014 [14].

3. DEFINIÇÃO DE ARMA QUÍMICA

Mas afinal o que é uma arma química? E que produtos químicos são usados em munições químicas (tal como mostra a Figura 8)?



Figura 8 – Munições químicas

De acordo com a CPAQ, a definição de armas químicas contempla não só os agentes químicos de guerra mas também outros compostos que pela sua acção química possa causar danos aos seres vivos. Esta definição encontra-se no Artigo II da Convenção [1]:

“1- Por “armas químicas” entende-se, conjunta ou separadamente, o seguinte:

- a) Os produtos químicos tóxicos e seus precursores, excepto quando se destinem a fins não proibidos pela presente Convenção, desde que os tipos e as quantidades desses produtos sejam compatíveis com esses fins;
- b) As munições e dispositivos especificamente concebidos para causar a morte ou provocar lesões através das propriedades tóxicas dos produtos químicos especificados na alínea a), quando libertados como resultado da utilização dessas munições ou dispositivos;
- c) Qualquer equipamento especificamente concebido para ser utilizado em relação directa com a utilização das munições e dispositivos especificados na alínea b).

2 - Por “produto químico tóxico” entende-se todo o produto químico que, pela sua acção química sobre os processos vitais, possa causar a morte, a incapacidade temporária ou lesões permanentes em seres humanos ou animais. Ficam abrangidos todos os produtos químicos deste tipo, independentemente da sua origem ou método de produção, e quer sejam produzidos em instalações, como munições ou de outra forma.”

A CPAQ divide os produtos químicos que controla em três listas diferentes. Na Lista 1 constam os agentes químicos de guerra; os compostos com uma estrutura química semelhante que se preveja terem propriedades toxicológicas semelhantes; os precursores dos agentes químicos da última etapa da síntese dos compostos previamente descritos, quer esta síntese aconteça nas instalações fabris quer nas munições, e que não tenham mais nenhuma outra aplicação, como os descritos na Tabela 2.

Na Lista 2, a Lista 2A inclui os produtos químicos tóxicos não enumerados na Lista 1 (Tabela 3); a Lista 2B abrange os precursores relacionados com os produtos da Lista 1 ou com os produtos anteriores com pouca utilização industrial, como por exemplo o tricloreto de arsénio ou tioglicol, entre outros.

A Lista 3 é composta pelos produtos químicos tóxicos que já foram produzidos, armazenados ou utilizados como armas químicas ou são precursores de agentes químicos de guerra mas que são produtos comuns na indústria química (Tabela 4).

Tabela 2 – Exemplos de compostos da Lista 1 da CPAQ

Nome	Nome IUPAC	CAS
Sarin	Metilfosfonofluoridrato de <i>O</i> -isopropilo	107-44-8
Soman	Metilfosfonofluoridrato de <i>O</i> -pinacolilo	96-64-0
Tabun	<i>N,N</i> -dimetilfosforamidocianidato de <i>O</i> -etilo	77-81-6
VX	<i>S</i> -[2-(Diisopropilamino)etil]metilfosfonotiolato	50782-69-9
Iperite (mostarda de enxofre)	Sulfureto de bis(2-cloroetilo)	505-60-2
Lewisite	2-Clorovinildicloroarsina	541-25-3
Mostarda de azoto	Bis(2-cloroetil)etilamina	538-07-8
Saxitoxina	3a <i>S</i> -(3a- α ,4- α ,10aR [*])-2,6-diamino-4-(((amino-carbonil)oxi)metil)-3a,4,8,9-tetra-hidro-1 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -pirrolo(1,2- <i>c</i>)purina-10,10-diol	35523-89-8
Ricina	-	9009-86-3
DF	Difluoreto de metilfosfonilo	676-99-3
QL	<i>O</i> -2-Diisopropilaminoetilmetilfosfonito de <i>O</i> -etilo	57856-11-8
Clorosarin	Metilfosfonocloridrato de <i>O</i> -isopropilo	1445-76-7
Clorosoman	Metilfosfonocloridrato de <i>O</i> -pinacolilo	7040-57-5

Tabela 3 – Produtos químicos da Lista 2A da CPAQ

Nome	Nome IUPAC	CAS
Amiton	<i>S</i> -[2-(Dietilamino)etil]fosforotiolato de <i>O,O</i> -dietilo	78-53-5
PFIB	1,1,3,3,3-Pentafluoro-2-(trifluorometil)prop-1-eno	382-21-8
BZ	Benzilato de 3-quinuclidinilo	6581-06-2

Tabela 4 – Produtos químicos da Lista 3 da CPAQ

Nome	CAS
Fosgénio (Dicloreto de carbonilo)	75-44-5
Cloreto de cianogénio	506-77-4
Cianeto de hidrogénio	74-90-8
Cloropicrina (Tricloronitrometano)	76-06-2
Oxicloreto de fósforo*	10025-87-3
Tricloreto de fósforo*	7719-12-2
Pentacloreto de fósforo*	10026-13-8
Fosfito de trimetilo*	121-45-9
Fosfito de dietilo*	122-52-1
Monocloreto de enxofre*	10025-67-9
Dicloreto de enxofre*	10545-99-0
Cloreto de tionilo*	7719-09-7
Etildietanolamina*	139-87-7
Metildietanolamina*	105-59-9
Trietanolamina*	102-71-6

* precursores

4. A CONVENÇÃO PARA A PROIBIÇÃO DAS ARMAS QUÍMICAS

Mas como funciona a Convenção? Como é feito o controlo da destruição dos arsenais de armas químicas e que outros mecanismos contém a Convenção que assegurem a não proliferação deste tipo de armamento? A CPAQ baseia-se em quatro pilares principais: dois relacionados com o controlo dos arsenais e não proliferação, e dois de apoio ao desenvolvimento dos Estados Parte da Convenção.

DESTRUIÇÃO DOS ARSENAIS QUÍMICOS E VERIFICAÇÃO DA NÃO PROLIFERAÇÃO

Dois dos pilares da CPAQ estão relacionados com o controlo e destruição de armas químicas e baseiam-se no estudo e aprovação dos processos de destruição dos produtos químicos tóxicos e das instalações de produção declarados pelos países possuidores; no controlo permanente aos locais de destruição dos produtos da Lista 1; e em inspeções às instalações industriais que produzem, importam, armazenem ou consumem os produtos listados nas Listas 2 e 3 ou que produzem quantidades superiores a trinta toneladas de produtos químicos orgânicos individuais que conte-

nam flúor, fósforo ou enxofre, ou quantidades superiores a 200 toneladas de outros produtos químicos orgânicos individuais.

Os países possuidores são responsáveis pela destruição de todo o arsenal e das instalações de produção. São também responsáveis pela criação e manutenção de estruturas para a destruição das munições (Figura 9) e dos produtos químicos tóxicos. Estas estruturas são monitorizadas pelos inspectores da OPAQ. Estes mantêm também um controlo apertado sobre os locais de armazenamento dos arsenais químicos a destruir.



Figura 9 – Desmantelamento de uma munição

As indústrias abrangidas pela Convenção têm de declarar, sessenta dias antes do início de cada ano civil, a quantidade de produtos químicos prevista produzir e consumir durante o ano seguinte e, noventa dias após o final do ano civil, a quantidade de produtos químicos abrangidos, produzidos ou consumidos no ano transacto. Estas declarações são compiladas por uma estrutura nacional, a Autoridade Nacional para a CPAQ responsável por fazer o contacto com a OPAQ e por comunicar estes dados. A Autoridade Nacional é também responsável por compilar os totais nacionais de produtos importados/exportados pelas empresas no país e informar a OPAQ desses totais.

Assim, a OPAQ consegue não só ter controlo sobre a destruição dos produtos da Lista 1 mas também verificar a utilização de outros produtos químicos, que poderão ser usados para produzir novas armas químicas. De Abril de 1997 até Setembro de 2014, num total de 4913 instalações fabris inspeccionáveis em 86 países, a organização efectuou 5545 inspecções, tendo sido verificadas 265 instalações relacionadas com armas químicas e 2024 instalações industriais.

OS PILARES DA CPAQ DE APOIO AO DESENVOLVIMENTO DOS ESTADOS PARTE: ASSISTÊNCIA E PROTECÇÃO E COOPERAÇÃO INTERNACIONAL

Os estados, ao assinarem a CPAQ, garantem o direito a receber, da parte da organização, assistência e protecção se armas químicas forem usadas contra si. A CPAQ também apoia o desenvolvimento do uso da Química para fins pacíficos através de mecanismos de cooperação internacional.

Em termos de assistência e protecção a OPAQ gere ofertas feitas pelos diversos Estados Parte em termos de equi-

pamento, apoio médico e medicamentos, conhecimentos técnicos e formação (Figuras 10-12). Esta assistência pode ser preventiva, pois prepara os Estados para responder a um ataque com armas químicas, ou activa, ao coordenar a assistência a um Estado que tenha sido atacado com este tipo de armamento.



Figura 10 – Curso de assistência e protecção em 2008 na China

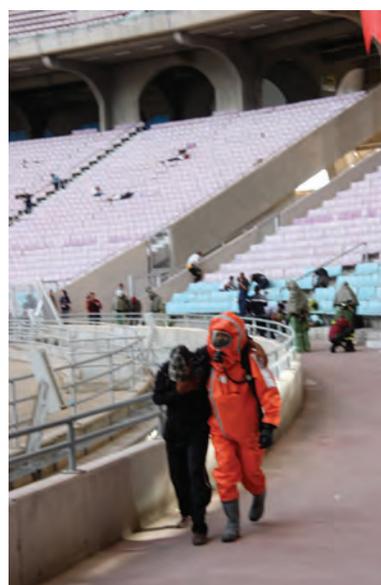


Figura 11 – Exercício de assistência e protecção na Tunísia



Figura 12 – Exercício de descontaminação

A formação prevista pelo mandato da OPAQ aos Estados está dirigida à criação de resposta a ataques com armas químicas. Em termos práticos, para a maioria dos países, o im-

portante é o trabalho que a Organização faz para criar capacidade de resposta a qualquer tipo de incidente químico quer ele seja de origem bélica, criminoso ou acidental. Este apoio revela-se extremamente importante, especialmente para países com menores recursos onde o aconselhamento técnico oferecido pela organização permite desenvolver ou até criar o plano nacional de emergências químicas.

A cooperação internacional para o desenvolvimento da Química, conforme está descrito nos termos do artigo XI da CPAQ [1], apoia a comunidade científica no desenvolvimento da capacidade científica nacional em Química, Engenharia Química e disciplinas afins. A CPAQ reconhece que a educação e o conhecimento são fundamentais para o desenvolvimento de aplicações pacíficas e éticas da Química, que contribuem para o progresso socioeconómico dos Estados Membros [15]. Para isso a CPAQ organiza estágios, apoia conferências, organiza formação em diversas áreas da Química, como a química analítica, segurança química (*Safety and Security*), entre outras.

Estes dois pilares e o apoio às Autoridades Nacionais fazem da CPAQ não só o único tratado internacional que destrói uma categoria de armas de destruição maciça, mas também um mecanismo de apoio ao desenvolvimento dos pequenos países signatários da Convenção.

5. E DEPOIS DA DESTRUIÇÃO DOS ARSENALS...

Faz sentido a OPAQ continuar a existir e em que moldes?

A discussão do futuro da organização após a destruição dos arsenais declarados ganhou relevância em 2010 aquando da tomada de posse do actual Director-geral, Embaixador Ahmet Üzümcü. No entanto, a queda de Muamar Khadafi na Líbia e a guerra civil na Síria fizeram a OPAQ lembrar-se de que sem a Convenção ter atingido a universalidade não há garantias de um mundo livre de armas químicas.

A CPAQ também não descarta a descoberta de novas substâncias químicas tóxicas e a sua utilização nos campos de batalha por Estados não-Parte ou pelos Estados Parte em violação do CPAQ, ou por actores não estatais. Por esta razão, a interacção da OPAQ com uma comunidade científica global dinâmica, a observação cuidadosa da evolução da ciência e da tecnologia, o desenvolvimento de novas ou mais extensas medidas internacionais de verificação, e respectiva legislação, permitirão desenvolver procedimentos de prevenção, e de resposta adequada em tempo real, aos casos de emergência. No entanto, conter, prevenir, proteger e resgatar dos efeitos adversos de incidentes com produtos químicos tóxicos revelar-se-á sempre um desafio que requer coordenação e cooperação de todos os intervenientes, desde a comunidade científica até aos agentes de primeira resposta passando pelos industriais e legisladores.

A OPAQ encontra-se ciente desta necessidade e tem mudado consideravelmente nos últimos quatro anos, passando de uma organização voltada para si própria para uma orga-

nização que quer ganhar visibilidade não só pela destruição dos arsenais químicos mas também pelo apoio à ciência e ao desenvolvimento.

Por último, a OPAQ não pode viver sem um exército de químicos e a comunidade dos químicos não pode existir sem considerar e reconhecer a OPAQ como um parceiro para o desenvolvimento do uso pacífico da Química.



AGRADECIMENTOS

Aos colegas da OPAQ porque sem o trabalho deles nunca teria recebido 1/500 da glória do Prémio Nobel.

Às minhas amigas João, Teresa, Maria do Céu, Célia, Lena,... pelo apoio e por não me deixarem sozinha na Holanda. À Doutora Maria João Marcelo Curto, pelo apoio e oportunidade de trabalhar nesta área.

À minha família, em especial à minha filha e ao meu marido pelo carinho e paciência, sem eles não me teria sido possível embarcar na aventura de ajudar a libertar o mundo destas armas terríveis.

REFERÊNCIAS

- [1] Convenção para a Proibição de Armas Químicas, Diário da República, I Série-A, n.º 169/96, 1.º Suplemento
- [2] Swedish Defense Research Agency: FOI briefing book Chemical Weapons –threat, effects and protection, Ed: L. Karlsson Engman, A. Lindblad, A-K. Tunemalm, O. Claesson, B. Lilliehöök, Number 2, 2002
- [3] R. Pita, “Armas Químicas, La ciencia en manos del mal”, Plaza y Valdés Editores, 2008
- [4] OPCW, The story of Chemical weapons ban, AO - 2875, 2007
- [5] R. Pita, “Guerra Química Preguntas y Respuestas”, Ediciones Atlantis, Madrid, 2012
- [6] J. Tucker, “War of Nerves: Chemical Warfare from World War I to Al-Qaeda”, New York, Pantheon Books, 2006
- [7] <http://disarmament.un.org/treaties/t/1925/text> (UNODA, United Nations Office for Disarmament Affairs, acedido a 10-09-2014)
- [8] Stockholm International Peace Research Institute (SIPRI): the problem of chemical and biological warfare, Volume1: the rise of CB Weapons, Estocolmo, AlmqvistWilsell, 1971
- [9] <http://www.medicalmuseum.mil/assets/images/galleries/>

- world_war_II/phosgene.jpg (NMHM, National Museum of Health and Medicine, acessado a 20-09-2014)
- [10] http://mercw.org/?option=com_content&view=article&id=48&Itemid=59 (MERCW, Modelling of Ecological Risks Related to Sea-Dumped Chemical Weapons, acessado a 10-09-2014)
- [11] <http://www.cdc.gov/niosh> (Centers for Disease Control and Prevention, acessado a 20-09-2014)
- [12] http://news.bbc.co.uk/onthisday/hi/dates/stories/march/16/newsid_4304000/4304853.stm (BBC ON THIS DAY 16 March 1988: "Thousands die in Halabja gas attack", BBC News, acessado a 10-09-2014)
- [13] <http://www.cbw-events.org.uk/syria.html> (CBW Events, acessado a 10-09-2014)
- [14] <http://www.opcw.org/news/article/opcw-fact-finding-mission-compelling-confirmation-that-chlorine-gas-used-as-weapon-in-syria/> (Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons, acessado a 19-09-2014)
- [15] B.V. Kigarebe, C.B. Rodrigues, "The Chemical Weapons Convention and the Work of the Organisation for the Prohibition Chemical Weapons (OPCW)" in Chemicals, Environment, Health: A Global Management Perspective, Philip Wexler, Jan van der Kolk, Asish Mohapatra & Ravi Agarwal eds. CRC Press, 2011

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

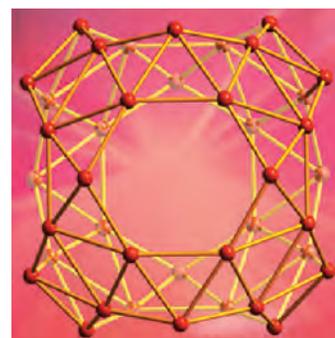
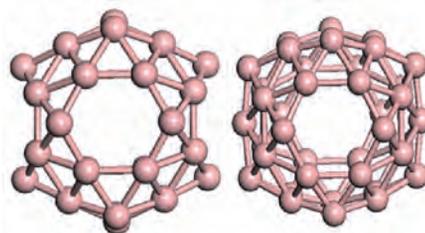
MOLÉCULAS DE BORO ANÁLOGAS AO FULERENO

Desde a descoberta do fulereno C_{60} em 1985 e o subsequente prémio Nobel atribuído a Robert Curl, Harry Kroto e Richard Smalley, em 1996, os investigadores têm tentado obter estruturas semelhantes com outros elementos.

Em Junho de 2014, cálculos sistemáticos realizados por investigadores chineses sugerem a existência de um análogo de boro do fulereno, a molécula B_{38} . Esta molécula, sugerida por Yanming Ma e seus colegas da Universidade de Jilin, Changchun, China, é um icosaedro constituído por 56 triângulos e quatro hexágonos. Trata-se do primeiro exemplo energeticamente estável de um *cluster* icosaédrico de boro a ser encontrado. O arranjo hexagonal dos átomos de boro e a sua densidade relativamente à disposição triangular resulta numa diferença energética HOMO-LUMO e aromaticidade elevadas, proporcionando uma estabilidade química inesperadamente alta.

Mais recentemente, em Julho de 2014, uma equipa de investigadores de universidades chinesas e americana reportaram a primeira evidência experimental da existência de uma estrutura de boro análoga ao fulereno, o anião B_{40}^- . Este *cluster* foi obtido através da vaporização de boro e separação das estruturas formadas por espectrometria de massa. A análise por espectroscopia fotoelectrónica sugere que o anião se apresenta sob a forma de dois isómeros, um deles com uma estrutura análoga ao fulereno e outra *quasi*-planar. A existência destes dois isómeros foi prevista através de cálculos teóricos e o conjunto dos seus espectros calculados possui uma correspondência significativa com o espectro experimental. "Se essa interpretação estiver correcta, teremos observado o primeiro fulereno de boro", referiu Lai-Sheng Wang, um dos membros da equipa.

(Fontes: Buckyball boron, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/07/boron-cage-b38-fullerene>; <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/07/first-experimental-evidence-boron-fullerene-bucky-ball-buckminsterfullerene>; J. Lv *et al*, *Nanoscale* (2014) doi: 10.1039/c4nr01846j; H.-J. Zhai *et al*. *Nature Chemistry* (2014) doi:10.1038/nchem.1999



Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)



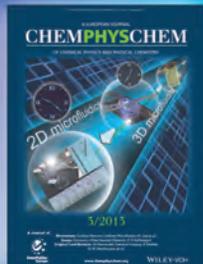
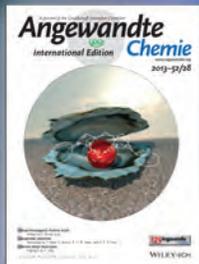
QUÍMICA

O seu boletim trimestral

Vá a www.spq.pt e torne-se sócio!

New Journal

ChemElectroChem
is a sister journal of:



**Co-Chairs of the
Editorial Advisory Board:**



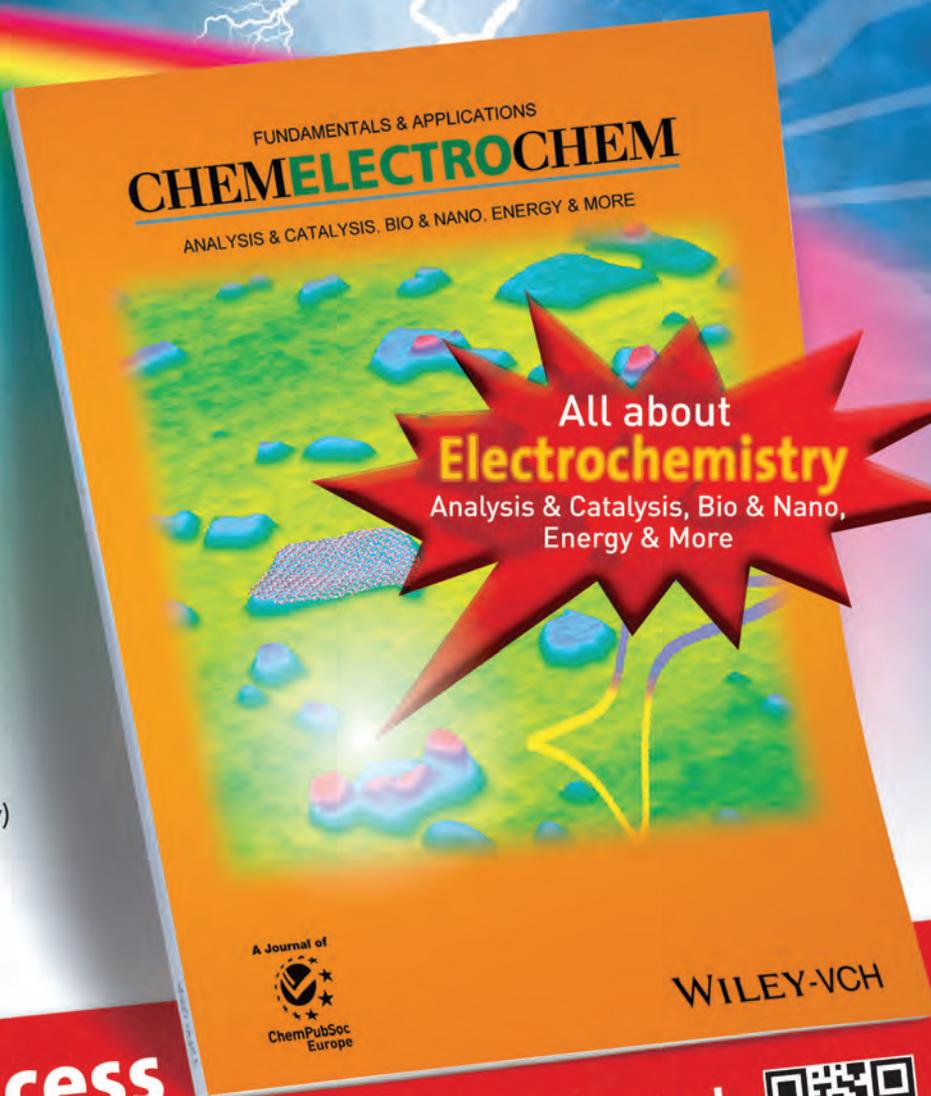
Bing-Wei Mao
(Xiamen University, China)



Wolfgang Schuhmann
(Ruhr-Universität Bochum, Germany)



Jean-Marie Tarascon
(Université de Picardie, France)



Free Online Access

In 2014 for all users from institutions that have registered

Ask your librarian to register for complimentary online access TODAY
www.wileyonlinelibrary.com/newjournals-optin



ChemElectroChem

is a journal of ChemPubSoc Europe –
an organization comprising
16 European chemical societies.

www.chempubsoc.eu



www.chemelectrochem.org

WILEY-VCH

FRITZ HABER: HÉROI E VILÃO OU AS DUAS FACES DA CIÊNCIA

Paulo J. Mendes

Departamento de Química, Escola de Ciências e Tecnologia, Centro de Química de Évora, Instituto de Investigação e Formação Avançada, Universidade de Évora
pjgm@uevora.pt

Fritz Haber: Hero and Villain or the Two Faces of Science – *The industrial process of ammonia synthesis, which began about 100 years ago, has become an essential pillar of life on the planet due to its importance in the production of fertilizers. However, it was also supported the war machine, making it a form of life destruction. Connecting these two realities is an event - World War I - where scientific communities found themselves intertwined in the promotion and development of new weapons, and a leader - Fritz Haber - a scientist-warrior, whose 80th anniversary of his death is renowned this year. There has never been such a close connection between science and the military, and which were so clearly exposed the two faces of science. In this article we intend to take a trip through the life path of Fritz Haber, a man who was known by important scientific inventions which earned him the Nobel Prize in Chemistry, but also that laid science at the service of the German war machine and further established the foundation of a new form of war, the chemical warfare.*

O processo de síntese industrial de amoníaco, iniciado há cerca de 100 anos, tornou-se um pilar essencial da vida no planeta pela sua importância na produção de fertilizantes. No entanto, também serviu para sustentar a máquina de guerra, tornando-se num meio de destruição de vidas humanas. A ligar estas duas realidades está um acontecimento - a I Guerra Mundial - onde as comunidades científicas se viram enredadas na promoção e desenvolvimento de novas armas, e um protagonista - Fritz Haber -, um cientista-guerreiro, cujo 80.^o aniversário da sua morte se assinala este ano. Nunca até então tinha havido uma ligação tão estreita entre a ciência e o poder militar e onde tão claramente se expuseram as duas faces da ciência. Neste artigo pretende-se fazer uma viagem pelo percurso de Fritz Haber, um homem que ficou conhecido pelas descobertas científicas que lhe valeram o prémio Nobel da Química mas também por ter posto a ciência ao serviço da máquina bélica alemã, lançando adicionalmente as bases de uma nova forma de guerra, a guerra química.

INTRODUÇÃO

Assinala-se este ano o 80.^o aniversário da morte de Fritz Haber, químico alemão, e figura controversa do seu tempo. Não será fácil definir Haber, tais as contradições em que viveu [1]. Terá sido ao mesmo tempo um herói e um vilão. Herói, pelas descobertas científicas que realizou, principalmente a descoberta e desenvolvimento de um processo industrial de síntese de amoníaco, com importante repercussão na produção de fertilizantes, e com o qual ganharia o Prémio Nobel da Química de 1918. Vilão por ter usado a ciência para fins menos nobres, nomeadamente por ter lançado as bases da guerra química e ter tido um papel activo na sua condução durante a I Guerra Mundial. Haber foi um judeu mas, ao mesmo tempo, um patriota alemão. Aqui, a contradição não será da responsabilidade do próprio, antes resulta das circunstâncias sociais e políticas de parte do período conturbado em que viveu. Finalmente, deparamo-nos com o aparente paradoxo de ter sido vítima dos nazis e, ao mesmo tempo, ser acusado de crimes de guerra. Haber terá sido admirado por uns e odiado por outros; muitos ainda, recusando-se a admirá-lo, não o condenam. No entanto, talvez para a maioria, a atitude mais fácil perante a sua figura seja a indiferença, preferindo ignorar a sua memória. Talvez por isso o nome de Haber se tenha desvanecido ao longo do tempo. Agora que se assinala, simultaneamente, o

80.^o aniversário da sua morte e os cem anos da eclosão da I Guerra Mundial, talvez seja a altura de não desviar o olhar e voltar a recordá-lo.

JUVENTUDE

Recuemos até 1868 e viajemos até Breslau, na Baixa Silésia, Prússia (actualmente a cidade de Wrocław, na Polónia). A 9 de Dezembro desse ano, Fritz Haber vê a luz do dia no seio de uma família judaica, uma das maiores, mais antigas e unidas da cidade. Talvez o nome da criança ora nascida tenha sido inspirado no “velho Fritz”, o epíteto dado pelos prussianos a Frederico II (Frederico, o Grande) que havia reinado durante 46 anos no século anterior. O seu pai, Siegfried Haber, era um comerciante de produtos químicos. A sua mãe, Paula Haber, era prima de Siegfried. O parto fora doloroso, difícil e com complicações que levaram a que Paula Haber viesse a falecer três semanas depois, quase ao raiar do novo ano. Enquanto criança e jovem, Haber viveu num período de expansão económica sem precedentes que fizeram do Império Alemão, resultante da chamada guerra franco-prussiana (1870-1871), o estado mais poderoso da Europa e que transformou a sua estrutura social. O bem-estar financeiro da família Haber, tal como a bem-sucedida integração dos judeus instruídos na sociedade privilegiada da época, terão possibilitado a Haber ter acesso ao teatro e

a uma educação em filosofia clássica e literatura durante o *Gymnasium* (ensino liceal). Viria a interessar-se pela Química, tendo o seu tio Hermann cedido espaço no seu apartamento para realizar as primeiras experiências químicas. Em algum momento Haber teve a possibilidade de escolher entre gerir os negócios da família, lançar-se por conta própria na indústria ou seguir uma carreira académica. Quando terminou os seus estudos liceais acabou por decidir-se pela última, na área da Química, apesar das reticências do pai que preferia vê-lo dedicar-se aos negócios da família.



Figura 1 – Primeira imagem conhecida de Fritz Haber [1]

DESASSOSSEGO

É assim que, no Outono de 1886, com 18 anos, Haber rumo às luzes da cidade de Berlim. Encontra uma cidade fervilhante, em claro processo de modernização, orgulhosamente carregando a marca da indústria. Entra na Universidade Friedrich Wilhelm (actual Universidade Humboldt) para estudar Química e Física, atraído pela reputação do seu director, August Wilhelm von Hoffmann, e de Hermann von Helmholtz. Haber veio à procura de liberdade e aventura intelectual. No entanto, encontra principalmente desapontamento. As aulas de Helmholtz seriam pouco inspiradoras e as aulas com o professor de Química seriam entediantes pois as experiências mostradas revelavam-se triviais e nada desafiantes aos olhos, exigentes, de Haber. Não estava muito satisfeito o jovem Haber com o seu tempo em Berlim até que o nome famoso de Robert Bunsen o atraiu para o instituto com o mesmo nome, em Heidelberg, onde passou o semestre de Verão de 1887. No entanto, Bunsen quase extinguiu a chama da paixão de Haber pela Química... De facto, Bunsen era uma figura pouco acessível, do alto dos seus 76 anos, e com pouco interesse em inspirar os seus alunos na demanda dos segredos da natureza.

Entretanto, aproximava-se o vigésimo aniversário de Haber e, com ele, o dever militar. No Outono de 1888 junta-se ao regimento de artilharia de campanha na cidade natal de Breslau. O ano que passou a cumprir o serviço militar trouxeram-lhe a disciplina e a autoconfiança que iriam ser

decisivas para o resto da vida. Vislumbrou também que a carreira militar poderia ser uma via para adquirir notoriedade, tendo aspirado a tornar-se oficial. À época, os oficiais prussianos gozavam de enorme prestígio: haviam sido herdeiros dos fundadores da nação, tinham unificado o *Reich* alemão e encarnavam as virtudes alemãs da disciplina e do dever. Haber concorreu, assim, para um lugar de oficial mas não conseguiu estar entre os *eleitos*. Ficou frustrado. Restava-lhe voltar aos estudos universitários em Berlim (fê-lo no Outono de 1889) e à agonia da incerteza no futuro. Durante os meses finais em Berlim dedicou-se ao campo florescente da Química Orgânica. Acabou por fazer uma dissertação sobre derivados de piperonal (1,3-benzodioxol-5-carboxaldeído), sob supervisão de Carl Liebermann, na *Technische Hochschule Charlottenburg* (actual Universidade Técnica de Berlim). A 29 de Maio de 1891, realizou os exames finais em Química, Física e Filosofia na Universidade Friedrich Wilhelm, tendo obtido um desempenho admirável em Filosofia, adequado no campo escolhido da Química e fraco em Física. Foi o suficiente para ser aprovado e poder ser tratado por Dr. Fritz Haber (Figura 2).



Figura 2 – Fritz Haber, pouco depois da sua graduação, em 1891 [1]

Após a graduação Haber concorre, juntamente com Richard Abegg, que havia conhecido durante o último ano de estudos universitários, a um lugar de assistente de investigação do mais reputado químico-físico da Alemanha, Wilhelm Ostwald, na altura professor na Universidade de Leipzig. Abegg foi aceite mas Ostwald nunca se tornou receptivo a receber Haber, que se viu num beco sem saída profissional. Concluídos os estudos universitários e sem planos para o futuro, Haber volta a Breslau, a casa do progenitor (atente-se ao paralelismo que os nossos estudantes graduados vivem nos dias de hoje!). Através dos conhecimentos empresariais do pai, Haber passa por uma sucessão de estágios de curta duração como aprendiz na indústria química. No Outono de 1891 tenta novamente a sorte no mundo universitário como assistente, desta vez em Zurique, mas haveria de ficar apenas um semestre queixando-se do autoritarismo do professor. Com vinte e três anos de idade, Fritz Haber volta para Breslau, aparentemente resignado a seguir as pisadas do pai no comércio. Trabalha com ele

durante seis meses mas a parceria corre mal devido a uma decisão de gestão de Fritz Haber que se revelaria financeiramente desastrosa. Expulso pelo pai dos negócios, Fritz muda-se para a cidade de Jena, onde irá trabalhar como assistente de investigação de Ludwig Knorr na Universidade Friedrich Schiller. Infelizmente, Knorr trabalhava no domínio da Química Orgânica, uma área que Haber aprendeu a detestar. Descobriu, contudo, que a investigação era a sua verdadeira vocação e haveria de canalizar todas as suas forças nessa carreira. Durante o seu tempo em Jena, Haber haveria de converter-se ao cristianismo mas as motivações para o ter feito nunca foram esclarecidas [1].

FIXAÇÕES

Em 1894 chegam, finalmente, as boas notícias. No seguimento de um convite de Hans Bunte para ser seu assistente, Haber mudou-se para a *Technische Hochschule* em Karlsruhe na Primavera desse ano, tendo sido contratado em Dezembro. Karlsruhe era uma cidade ideal para Haber se *fixar*: tolerava bem os judeus e a universidade era financiada generosamente pelo governo local e tinha ligações privilegiadas com a maior companhia de químicos do país, a *Badische Anilin & Soda Fabrik*, mais conhecida por BASF, situada nas proximidades. Haber haveria de permanecer na cidade e no instituto por dezassete anos, onde viveria tempos de glória e andaria nas *luzes da ribalta*. O Instituto de Química de Karlsruhe era uma instituição jovem, relativamente desprovida de formalidades ou daquilo que a tradição tem de menos positivo. Os supervisores deram-lhe uma liberdade considerável para trabalhar e Haber pôde, finalmente, emancipar os seus dotes científicos até onde a sua energia e a mente podiam alcançar. Através de trabalho árduo e de alguma sorte (muito dependente do primeiro), Fritz Haber mudou o seu historial científico de um previsível *relato de um naufrago* para um *héroi* (pouco) *discreto*. Haber trabalhou dia e noite, absorvendo o conhecimento dos seus pares, preparando palestras e realizando experiências que o levariam a publicar em revistas científicas de qualidade. Por vezes, contactava com o mundo real, visitando fábricas e laboratórios da indústria, estudando as suas práticas e problemas. Um dos seus trabalhos iniciais envolveu a combustão e decomposição de hidrocarbonetos levando-o à publicação do seu primeiro livro em 1896, intitulado *Untersuchungen Experimental iiber Zerstetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen* (Investigações Experimentais sobre a Decomposição e Combustão de Hidrocarbonetos), que também serviu como tese de habilitação para a sua promoção a *Privatdozent*. Os anos seguintes foram o período mais produtivo de Haber, quer em termos do número total de publicações (quase cinquenta) quer na variedade de tópicos que pesquisou, abarcando as áreas da tecnologia química, electroquímica e química em fase gasosa. Em 1897 interessa-se pela teoria e aplicações industriais da electroquímica e, em 1898, publica o seu segundo livro, *Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage* (A Base Teórica da Electroquímica Técnica). O livro trouxe-lhe reconhecimento no mundo académico tendo-se tornado *Außerordentlicher Professor*, apenas um degrau abaixo da categoria agora designada de *Professor Catedrático*. Quando abriu uma nova cátedra

de Química-Física, o lugar foi ocupado por Max Julius Le Blanc, discípulo de Ostwald, o que provocou a ira de Haber. Fosse por causa do trabalho excessivo, personalidade ou ambição frustrada, os conhecidos “nervos” de Haber, que já o haviam atormentado antes, voltaram a atacar. Praticamente todos os anos, desde o Verão de 1898, Haber refugiava-se num sanatório para tratar um *cocktail* de sintomas que incluíam exaustão física, irritabilidade, insónias, ansiedade e hiper-reactividade às críticas. No entanto, consta que os efeitos benéficos de tais retiros não duravam muito tempo...

Em 1899, o seu amigo Richard Abegg, discípulo de Walther Nernst, começa a leccionar na universidade da terra natal de Haber. Abegg haveria de ser orientador académico de uma jovem que foi a primeira mulher a doutorar-se na universidade de Breslau. O seu nome, Clara Immerwahr. Clara era filha de Philipp Immerwahr, primo de Georg Lunge com quem Haber trabalhara nos seus tempos em Zurique. Haber já conhecia Clara, aquando das suas estadas na sua terra natal. Algures em 1899 ter-se-á *fixado* de amores pela bela jovem, então com vinte e nove anos (Figura 3). Em 1901, durante um encontro da Sociedade Alemã de Electroquímica em Freiburg, Haber terá persuadido Clara (após muita insistência, diga-se de passagem) a juntarem as suas vidas. Meses depois, em Agosto do mesmo ano, os dois jurariam fidelidade eterna. Para Haber, o casamento foi uma bênção, conseguindo alguma estabilidade emocional e posição social. Pôde continuar o seu trabalho, ainda com maior paixão. Para Clara, contudo, o casamento provocou-lhe uma crise de identidade. Trocou uma possível carreira científica pelo papel aborrecido de dona-de-casa. A 1 de Junho de 1902 nasce o único filho de ambos, ao qual deram o nome do tio de Haber, Hermann.



Figura 3 – Clara Immerwahr, com quem Haber casou em 1901 [1]

Nos anos seguintes, Haber publica inúmeros artigos científicos e livros em várias áreas. Em 1905 publica o livro, *Thermodynamik Technischer Gasreaktionen* (Termodinâ-

mica de Reacções Gasosas Técnicas). Um ano depois, Walther Nernst publicou o seu “teorema do calor” que veio a ser conhecido mais tarde como a terceira lei da termodinâmica e que lhe valeu o Prémio Nobel da Química de 1920. As considerações que Haber escreveu no livro quase lhe permitiram chegar às conclusões de Nernst. Esteve tão perto que nunca se perdeu a si mesmo pela oportunidade perdida. O seu ciúme contribuiu para a rivalidade com Nernst, que se tornou mais acirrada em anos posteriores. No domínio da electroquímica, os seus trabalhos centraram-se na preparação de vários compostos orgânicos importantes, como o nitrobenzeno (1904), no estudo da célula combustível de hidrogénio-oxigénio (1907) e no estudo pioneiro sobre o eléctrodo de vidro (1909). O trabalho sobre o primeiro desses temas levou-o a publicar outro livro, intitulado *Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie* (Os Processos Electrolíticos de Química Orgânica), publicado em 1910 e escrito em colaboração com Alexander Moser. Os trabalhos sobre o eléctrodo de vidro serviram de base para o desenvolvimento posterior do medidor de pH. Contudo, seria o seu trabalho no domínio das reacções gasosas que haveria de o focar no trabalho científico que o tornou famoso, a síntese do amoníaco.

Por alturas da publicação do livro sobre a termodinâmica das reacções gasosas, em 1905, Haber ainda não havia atingido o topo da carreira. Entretanto, em 1906, o lugar de professor de Química-Física no instituto fica vago após Max Julius Le Blanc se ter mudado para a universidade de Leipzig. Era a oportunidade de Haber. No entanto, o processo de selecção dos candidatos levou a que fosse preterido em favor de Fritz Foerster, que já era professor na universidade de Dresden. A comissão de professores declarou que as qualificações científicas de ambos eram idênticas mas votou favoravelmente por Foerster tendo em conta as suas qualidades pessoais. Haber sentiu-se perseguido, muito provavelmente por causa da sua ascendência judaica ou por causa das inimizades internas que tinha gerado em virtude da sua ambição pessoal. Recorreu, por isso, aos seus amigos poderosos, nenhum mais bem colocado do que o ex-reitor da universidade Carl Engler, director do instituto e ex-membro do parlamento do estado de Baden. O caso chegou ao ministro da educação de Baden e, uma semana depois da votação da comissão, o nome de Haber surgiu no primeiro posto do concurso. A 10 de Agosto de 1906 foi assinada a ordem oficial de nomeação do Dr. Fritz Haber para a posição de Professor no serviço público do estado alemão. Finalmente, Haber tinha atingido a posição que sempre tinha desejado.

Em finais do século XIX, a questão do aumento da produção agrícola era tema de debate, nomeadamente na Europa [2]. A fertilização dos campos agrícolas era necessária e urgente para alimentar uma população mundial em crescimento. A Europa importava milhões de toneladas de fertilizante para o efeito, nomeadamente de nitrato do Chile. Porém, ao ritmo da extracção, dentro de pouco tempo as reservas esgotar-se-iam e urgia encontrar formas alternativas da sua obtenção. Sabia-se que o ar era uma fonte inesgotável de nitrogénio. No entanto, era necessário *fixá-lo*, isto é, combiná-lo, com outros elementos para que pudesse

ser posteriormente transformado em fertilizantes. A forma de fixação mais simples seria a da sua combinação com hidrogénio, com formação de amoníaco. Haber viria a ter um papel fundamental neste processo. Muitos outros antes dele tiveram a mesma pretensão. Wilhelm Ostwald foi o que mais sucesso teve na demanda, tendo reivindicado em 1900 junto da BASF ser possível a produção de amoníaco a partir dos seus elementos, combinando temperaturas e pressões elevadas, a presença de um catalisador de ferro e a recirculação dos gases. No entanto, retirou a pretensão quando Carl Bosch, um jovem químico ao serviço da empresa, mostrou que a pequena quantidade de amoníaco que se formava não se devia à fixação do nitrogénio do ar mas sim à hidrogenólise do nitrato de ferro (FeN_3), formado durante o tratamento prévio do catalisador antes das experiências.

O trabalho de Haber na síntese do amoníaco terá começado em 1903, após um inesperado pedido da companhia de Viena *Österreichische Chemische Werke*, dos irmãos O. e R. Margulies. Os industriais tinham detectado traços intrigantes de amoníaco na sua fábrica de produtos químicos e perguntaram-se se não tinham, por acaso, descoberto uma forma até então desconhecida de produzir tão valioso produto. Pediram a Haber para os ajudar. Este, após alguma resistência inicial, aceitou a oferta (a companhia austríaca ofereceu-lhe um suporte financeiro generoso...) e iniciou as suas experiências aproveitando os trabalhos dos colegas que o precederam. Começou por estudar a proporção de amoníaco obtida no equilíbrio a temperaturas elevadas (1000 °C), à pressão atmosférica e usando ferro como catalisador. A proporção obtida revelou ser muito baixa (logo, a reacção seria industrialmente pouco viável) para justificar mais estudos e informou os irmãos Margulies do facto. Em 1905 publica, juntamente com o seu assistente Gabriel van Oordt, os resultados deste trabalho. Haber teria colocado uma pedra sobre o assunto se não fosse a intromissão de Nernst. Através de carta, no Outono de 1906, este contestou o valor da proporção de amoníaco no equilíbrio obtido por Haber pois não batia certo com o valor previsto com base no seu “teorema do calor”. Disse a Haber ter pedido a um estudante para repetir a experiência, agora usando gases pressurizados. Referiu que tinha obtido um ponto de equilíbrio significativamente diferente do das experiências de Haber e que iria apresentar os resultados aquando do encontro da *Bunsen Society for Applied Physical Chemistry*, a realizar na Primavera seguinte. A perspectiva de correcção pública por Nernst era intolerável. Haber entra em acção e repete as experiências mas de forma mais elaborada usando diferentes tamanhos de recipientes e diferentes catalisadores. Os novos resultados ainda não concordavam com os de Nernst mas estavam bem mais próximos. Adivinhava-se uma luta titânica no encontro da Primavera. Nernst contestou publicamente os primeiros resultados de Haber ao que este retorquiu apresentando os novos resultados obtidos. Mais uma vez Nernst contestou veementemente os novos resultados (referindo-se a eles como altamente incorrectos), apesar dos valores obtidos serem bastante mais próximos do previsto com base na formulação termodinâmica do próprio Nernst... Não teria sido fácil lidar com as críticas, principalmente vindas de alguém com a reputação de

Nernst. Para Haber, e talvez também para Nernst, a disputa tornou-se um duelo pessoal, uma questão de ego e estatuto.

Haber não poderia dar-se por vencido. Voltaria ao laboratório e dedicar-se-ia à captura do nitrogénio do ar com muito mais determinação. O amoníaco tornar-se-ia uma obsessão quase...demoníaca. Haber adquiriu um compressor que lhe permitiu trabalhar com os gases a pressões duzentas a trezentas vezes mais elevadas do que a pressão atmosférica. Nernst já havia comprimido os gases nas suas experiências, mas apenas de forma moderada, e havia produzido maiores quantidades de amoníaco. Haber terá pensado que talvez em condições ideais de pressão e temperatura e utilizando uma catalisador adequado poderia obter grandes quantidades de amoníaco, e o arrefecimento posterior para o obter na forma líquida permitiria isolá-lo. Quanto mais Haber pensava sobre o assunto, mais ele sentia que valia a pena prosseguir. Teve a sorte de contar com um novo assistente britânico, Robert Le Rossignol, que demonstrou possuir uma grande apetência para o *design* engenhoso de equipamento experimental. Rapidamente descobriram a vantagem de se trabalhar a maiores pressões. No entanto, havia o inconveniente dos custos económicos industriais associados a estas condições. Assim, seria preferível trabalhar a pressões mais baixas, mas o conseqüente deslocamento do equilíbrio em desfavor da quantidade de amoníaco teria de ser compensado com o uso de temperaturas mais baixas, desfavorecendo a velocidade da reacção. Após fixarem as condições razoáveis de pressão e temperatura virariam a sua atenção para a escolha de um catalisador adequado e para um sistema apropriado de circulação de gases.

Poucos anos antes, em 1903, tinha emergido o processo Birkeland-Eyde (oxidação do nitrogénio atmosférico por sobreaquecimento do ar através de um arco eléctrico) como um método promissor de fixação de nitrogénio. A oxidação produz óxido nítrico que, por oxidação posterior a dióxido de nitrogénio e dissolução em água, produz ácido nítrico. No entanto, os custos energéticos envolvidos eram extraordinariamente elevados e a sua viabilidade económica duvidosa. Haber e um outro seu pupilo, A. König, abraçaram o estudo da produção de NO através da utilização de arco voltaico tendo publicado um artigo em 1907 em que defendiam o uso de temperaturas mais baixas para aumentar a eficiência do processo. Rapidamente o trabalho chamou a atenção da BASF. Carl Engler, colega de Haber na *Technische Hochschule* e membro da administração da BASF, sondou-o para trabalhar para a empresa. O acordo haveria de chegar a 6 de Março de 1908. Na realidade foram dois acordos: o primeiro, entre Haber, König e a BASF, em torno da síntese de gases nitrogenados pelo método do arco voltaico, pelo qual Haber ganharia dez mil marcos após aprovação da patente; o segundo, entre Haber e a BASF, garantiria ao primeiro seis mil marcos por ano até Fevereiro de 1911 (mais tarde alargado a Outubro de 1914), para apoiar os trabalhos sobre a síntese de amoníaco. Todas as descobertas patenteáveis tornar-se-iam propriedade da BASF e Haber receberia 10% dos ganhos durante a duração das patentes. À época, a BASF estava verdadeiramente interessada em melhorar o processo Birkeland-Eyde

e só com grande relutância apoiou os trabalhos da síntese do amoníaco. Haber sabia, contudo, já em 1908, que a oxidação do ar por arco eléctrico não era o caminho para a fixação de nitrogénio em grande escala. Os seus trabalhos neste assunto, com a colaboração de três assistentes, prosseguiram até 1910 e culminaram com a publicação de vários artigos sumariando vários anos de pesquisa.

Entretanto, a pesquisa na síntese de amoníaco foi incrementada, mais uma vez com a ajuda de Nernst. Para alarme de Haber, Nernst anunciou que acreditava que podia ser possível criar amoníaco pois estava a trabalhar numa solução para o problema que tornaria todo o comércio de nitratos obsoleto. Felizmente para Haber, os esforços de Nernst não resultaram mas deixaram-no em pânico, tendo exortado os seus novos patrões da BASF para a necessidade de conjugarem esforços na síntese do amoníaco. No entanto, não era fácil, à época, trabalhar com pressões e temperaturas elevadas. Válvulas especiais tiveram de ser produzidas para controlar o fluxo de gases, tendo valido a habilidade extraordinária de Le Rossignol para as fazer. Os estudos sobre a circulação dos gases resultaram na primeira patente sobre a síntese de amoníaco. A patente N° 235421, publicada em 8 de Junho de 1911, ficou conhecida como a “patente da circulação”. A reivindicação aludia a um “*processo de síntese de amoníaco a partir uma mistura apropriada de nitrogénio e hidrogénio, a pressão constante, usando catalisadores aquecidos e transferência de calor dos gases da reacção para a mistura de gases à entrada*” [2].

A fim de obter rendimentos que tornariam o processo comercialmente viável, era imperativo descobrir catalisadores metálicos que induzissem a conversão rápida a temperaturas entre 500 e 600 °C. Os candidatos naturais à época seriam o crómio, manganês, ferro ou níquel mas a escolha final de Haber recaiu no ósmio. Porquê o ósmio? Talvez porque na altura Haber era também consultor de uma empresa de fabrico de lâmpadas incandescentes, a *Deutschen Gasglühlicht-Aktiengesellschaft*, que usava ósmio nos filamentos (mais tarde viria a ser substituído por tungsténio) e, portanto, teria acesso facilitado ao metal. O uso de ósmio como catalisador foi experimentado na terceira semana de Março de 1909, tendo permitido melhorar o rendimento da síntese de amoníaco para 6%. Quando arrefecido a temperaturas negativas, o amoníaco liquefez-se e correu por um tubo para um colector. Haber, eufórico, informou os directores da BASF desse facto, tendo insistido com eles para a necessidade de adquirir todo o ósmio na posse da *Deutschen Gasglühlicht-Aktiengesellschaft* (a empresa tinha acumulado, à época, a maior parte do ósmio produzido) para se precaverem do previsível aumento de preço. No entanto, os directores da BASF mantinham o seu cepticismo quanto à viabilidade comercial do processo. Carl Engler intercedeu junto da direcção da BASF e, a 26 de Março de 1909, uma delegação composta por Henrich von Brunck (director de investigação), August Bernthsen (director dos laboratórios) e Carl Bosch (o mesmo que tinha descreditado Ostwald cerca de uma década antes sobre o mesmo assunto) visitou o laboratório de Haber. Quando este os informou das condições para a produção de amoníaco,

nomeadamente o uso de pressões da ordem das 100 atm, Bernthsen pôs as mãos à cabeça, horrorizado, tendo referido que ainda no dia anterior “*tivemos uma autoclave a uma pressão de apenas 7 atm a voar pelo ar!*” [2]. Felizmente, a reunião acabou por correr bem e Carl Bosch assumiu a responsabilidade, na empresa, pelo acompanhamento do processo. Cinco dias depois desta reunião auspiciosa, nova patente foi registada, a chamada “patente do ósmio”.

Haber continuou a investigação tentando afinar as condições experimentais, nomeadamente procurando catalisadores mais eficientes. A escolha recaiu sobre o urânio, com o qual obteve rendimentos de formação de amoníaco de 10%, valor bastante apelativo em termos comerciais e nova patente foi registada. A 2 de Julho do mesmo ano, a montagem experimental construída produziu amoníaco de forma ininterrupta durante 5 horas, com um rendimento de 80 g/h de NH_3 (Figura 4). A excitação foi grande no seio das pessoas que testemunharam o evento, alastrada ao resto das pessoas do departamento (Figura 5). A terceira patente-chave de Haber sobre a síntese de amoníaco, a n.º 238450, viria a ser publicada em 28 de Setembro de 1911, tendo ficado conhecida como a “patente da pressão elevada”. A reivindicação refere “*o processo para a produção de amoníaco a partir dos seus elementos, por via catalítica e sob pressão e temperatura elevada, cuja característica é a de que a síntese se realiza sob pressão muito elevada de 100 atm, mas sendo eficiente a 150-250 atm ou superior*” [2]. Neste momento, não havia dúvidas sobre a viabilidade da síntese de amoníaco a partir dos seus elementos e von Brunck convenceu-se finalmente que a BASF deveria comprometer os recursos necessários para a comercialização. O passo seguinte foi fazer o *scale up* da montagem experimental de Haber para a escala piloto e assegurar o abastecimento de nitrogénio e hidrogénio. Foi, contudo, dada a recomendação de tentar substituir os catalisadores (ósmio ou urânio) por metais mais baratos e de mais fácil acessibilidade. A Carl Bosch coube a tarefa de fazer o *scale up*. O nitrogénio necessário viria a ser obtido através do processo de destilação fraccionada do ar, devido a Linde, e o hidrogénio através do chamado gás de água, obtido pela

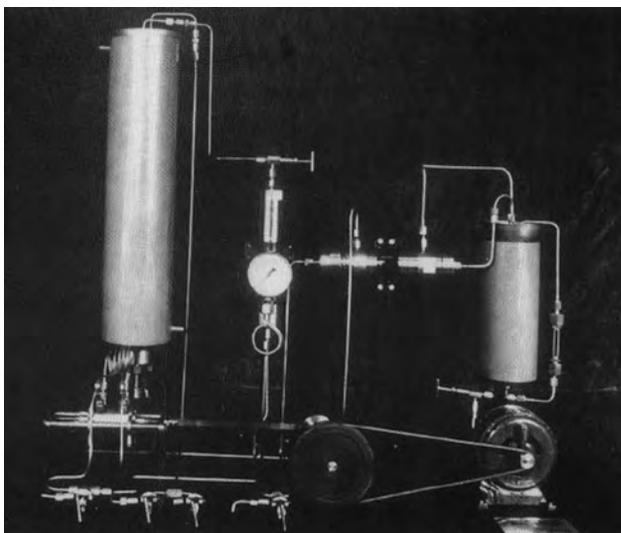


Figura 4 – Equipamento de Haber-Le Rossignol para a síntese de amoníaco [3]



Figura 5 – Departamento de Haber na *Technische Hochschule Karlsruhe*, 1908. Fritz Haber sentado ao meio (quinto a contar da esquerda, imediatamente atrás da pessoa sentada à frente) e Le Rossignol, também sentado, é o segundo a contar da esquerda. [3]

reacção do coque com vapor de água. A tarefa de encontrar um catalisador adequado e barato coube a Alwin Mittasch, assistente de Bosch, e seus colaboradores. O ferro viria a ser o eleito, não na forma pura tal como Ostwald tinha usado centenas de vezes anos antes durante as suas experiências, mas sob a forma de “ferro impuro”, uma mistura de Fe, Al_2O_3 , K_2O , CaO e MgO.

Entretanto, várias empresas (Kunheim, Griesheim-Elektron, Hoechst), bem como Fritz Jost, colaborador de Nernst, que em 1906 havia obtido a amoníaco a 50 atm, contestaram as patentes básicas de Haber. Curiosamente, Haber foi defendido por Nernst (a BASF, astuciosamente, manipulou Nernst tendo-lhe oferecido um “honorário” anual de dez mil marcos durante cinco anos e ele prontamente empenhou-se em defender a patente de Haber). A Hoechst recrutou Ostwald para a sua causa. Os rivais Haber e Nernst ficaram do mesmo lado da barra em tribunal. Haber e a BASF venceram a disputa a 4 de Março de 1912. Quis o destino que nesse dia estivessem presentes na sala do tribunal um Prémio Nobel (Ostwald, 1909) e três futuros Prémios Nobel: Haber (1918), Nernst (1920) e Bosch (1931). Não consta que tal se tenha repetido.

Carl Bosch viria a estar ligado indubitavelmente ao processo de síntese industrial mais importante do mundo. De facto, transformou a montagem experimental de Haber e Le Rossignol num sucesso comercial num espaço de tempo extraordinariamente curto. Em apenas quatro anos passou-se de um conversor da altura de 75 centímetros, montado na bancada do laboratório de Haber na *Technische Hochschule Karlsruhe* e produzindo 80-100 g/h de NH_3 , para um conversor da altura de oito metros, instalado na primeira fábrica de amoníaco em Oppau, perto de Ludwigshafen, com uma produção de 200 kg/h de NH_3 . Durante o primeiro ano completo de funcionamento da fábrica de Oppau, em 1914, *fixaram-se* cerca de 20 toneladas de nitrogénio por dia. Pouco tempo depois, uma fábrica de muito maior dimensão haveria de começar a laborar em Leuna, perto de Halle. O trabalho da síntese do amoníaco foi um dos marcos científicos mais importantes do século XX: revolucionou a indústria dos fertilizantes, sem a qual não teria sido possível a expansão da população mundial de 1,6 biliões de pessoas em 1900 para os cerca de 7 biliões de hoje. Em 2013, a pro-

dução anual de amoníaco foi estimada em 140 milhões de toneladas, dos quais cerca de 80% foram usados na indústria dos fertilizantes [4].

PATRIOTISMO

Em 1888, Wilhelm II ascendeu ao trono da Alemanha. Era neto da Rainha Vitória de Inglaterra e parente de muitos monarcas europeus, nomeadamente do rei Jorge V de Inglaterra e do czar Nicolau II, o último monarca do Império Russo antes da Revolução de 1917 que aboliu a monarquia. Wilhelm II era um jovem impetuoso, dominado por visões de um destino grandioso para a Alemanha, tendo a propensão para provocar outras nações com discursos agressivos e atitudes belicistas. O imperador alemão considerava-se um monarca avançado, dos *tempos modernos*, pois promovia entusiasticamente as artes e as ciências, bem como a educação pública e o bem-estar social. Em 1910 convocou os homens poderosos da nação germânica, industriais e banqueiros, para o apoiarem numa política assente no casamento entre a ciência e o patriotismo. A ideia, sugerida pelo teólogo alemão Adolf von Harnack, seria colocar a ciência (e os homens por trás dela) ao serviço da pátria alemã. Para tal, Harnack havia proposto ao imperador que estabelecesse uma série de instituições de investigação de elite, os chamados “Institutos Kaiser Wilhelm”, suportados financeiramente pelos industriais e banqueiros alemães. Um dos homens presentes na reunião era o banqueiro Leopold Koppel que ouviu a proposta com muito interesse. Ele viu uma oportunidade de ganhar a gratidão e confiança do imperador e, ao mesmo tempo, potenciar a ciência para seu próprio benefício. Koppel conhecia o homem certo para levar a cabo seu plano. Ao regressar ao seu escritório, chamou Fritz Haber a Berlim para lhe revelar a sua proposta.

Koppel conhecia Haber dos tempos em que este era consultor técnico da *Deutschen Gasglühlicht-Aktiengesellschaft*, uma das empresas controladas por ele e que forneceu o ósmio para os estudos de Haber sobre a síntese de amoníaco. Era uma oferta a que Haber não podia resistir. Teria um orçamento operacional generoso para gerir, o estatuto de oficial do estado, uma cátedra na Universidade de Berlim e, como cereja no topo do bolo, a possibilidade de ser membro da prestigiosa Academia de Ciências da Prússia. Mais tarde, Koppel haveria de informar o imperador que estava disposto a financiar a totalidade da construção do Instituto Kaiser Wilhelm para a Físico-Química e Electroquímica e também uma grande parte dos seus custos operacionais anuais. Só havia uma condição: que Fritz Haber fosse o seu director-fundador. Haber aguardou vários meses pelos desenvolvimentos até que recebeu a notícia que a sua vida iria mudar. Em Julho de 1911 muda-se, com a mulher e filho, para Berlim para ocupar o lugar de director do Instituto (Figura 6), hoje *Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft*.

Em Berlim, Fritz Haber metamorfoseou-se de grande investigador científico para *cidadão Fritz* e patriota. Haber havia chegado a Berlim numa altura de fervor imperialista e sob uma atmosfera de uma possível guerra iminente. A expansão económica exigia expansão territorial e as provo-



Figura 6 – Instituto Kaiser Wilhelm para a Físico-Química e Electroquímica (ca 1912). Mansão de Haber à direita. [3]

cações alemãs contra os países vizinhos e seus interesses, nomeadamente britânicos e franceses, eram recorrentes. Como membro da elite da nação, o sentimento patriótico de Haber foi aumentando, tendo concordado com os seus pressupostos: que o seu país, cercado por inimigos, exigia lealdade; que as suas forças armadas em crescimento podiam servir a causa da paz; que a nação, se unida, nunca poderia ser derrotada. Os dias no laboratório tornar-se-iam cada vez mais escassos já que a actividade de gestão lhe tomava praticamente todo o tempo. Contudo, não saiu do laboratório contra a sua vontade. Deixou-o voluntariamente, trocando-o por outros valores: poder, honrarias e a influência nacional. Haber aceitou e, por vezes, exigiu um lugar nos conselhos do governo, aconselhando os líderes da Alemanha nas áreas da ciência, indústria e até mesmo da guerra. Foi abrindo caminho nos círculos governamentais através da sua inteligência e força de personalidade. Acabaria por ser nomeado *Geheimrat*, ou conselheiro particular, um título originário dos tempos feudais que sugeria um papel como conselheiro do trono.

Em Dahlem, na extremidade ocidental de Berlim, crescia entretanto um complexo de edifícios que haveria de albergar uma grande comunidade científica. Seria a almejada “Oxford alemã” em que Fritz Haber seria, em muitos aspectos, personalidade central. Haber persuadiu outros cientistas a juntarem-se a ele em Dahlem, nomeadamente Richard Willstätter (Prémio Nobel da Química de 1915) e Albert Einstein (Prémio Nobel da Física de 1921). O primeiro haveria de ser o director do Instituto Kaiser Wilhelm para a Química tendo-se tornado a sua alma gémea e defensor. O segundo haveria de tornar-se director do Instituto Kaiser Wilhelm para a Física. Einstein era a antítese de Haber em termos de personalidade. Apesar de Einstein ser um dos principais críticos do seu patriotismo exacerbado, eram amigos. Segundo consta, Haber teria agido, por vezes, como confidente de Einstein e intermediário entre este e sua esposa Mileva nos seus conflitos conjugais. O casamento entre ambos haveria de terminar em separação.

Por essa altura, outro conflito, de maiores proporções, aproximava-se da Europa e outras separações haveriam de ocorrer. Enquanto Albert Einstein se despedia da vida conjugal com Mileva em Berlim, o Arquiduque Francisco Fernando, herdeiro do trono real da Áustria, despedia-se

da vida em Sarajevo, morto por uma saraivada de tiros disparados por um cidadão sérvio. O orgulho, medo e rivalidades nacionais que se acumularam ao longo do tempo na Europa haveriam de retumbar numa força destrutiva. Uma morte, ou melhor, duas já que a jovem arquiduquesa também faleceu, haveria de originar milhões de vítimas em quatro anos de morticínio dificilmente explicáveis. As duas grandes alianças da Europa colocaram-se em lados opostos da barricada. A Alemanha aliou-se à Áustria. A Rússia, apoiada pela França e, indirectamente, pela Grã-Bretanha, mobilizou as suas forças armadas em defesa da Sérvia. A 1 de Agosto, a Alemanha declara guerra à Rússia e, dois dias depois, à França. Um sentimento de patriotismo varreu toda a Alemanha e os académicos foram apanhados na onda. O de Haber levou-o a assinar, em Outubro de 1914, o manifesto “Pela Civilização”, do dramaturgo e poeta Ludwig Fulda. O manifesto proclamava o militarismo alemão como salvador da cultura germânica (“*o exército alemão e os alemães são um só*”) [1]. Assinaram o documento 93 cientistas. Entre eles encontravam-se, além de Fritz Haber, os três antigos Prémios Nobel Paul Ehrlich (1908, Fisiologia), Emil Fischer (1902, Química) e Wilhelm Ostwald (1909, Química) e dois que viriam a recebê-lo no futuro, Richard Willstätter (1915, Química) e Walther Nerst (1920, Química). Todos estavam convencidos de que a Alemanha não tinha qualquer responsabilidade pelo deflagrar da guerra e que simplesmente tinha de se defender. Pela mesma altura, um contramanifesto apelando à unidade europeia e ao fim da guerra, assinado por Albert Einstein, viria a ter quatro assinaturas...

Os alemães acharam que a guerra seria rápida e a exaltação cegou-os. Porém, o entusiasmo durou pouco uma vez que se tornou óbvio que a Alemanha não iria conseguir uma vitória rápida na frente ocidental. Após a perda terrível de vidas humanas trazida por um enorme gasto de munições durante a primeira Batalha do Marne (6 - 9 Setembro, 1914), percebeu-se que a guerra de trincheiras exigiria mais explosivos do que o previsto. A fonte imediata de nitratos necessária para a produção de explosivos provinha do Chile. No entanto, as linhas de abastecimento através do Atlântico estavam agora bloqueadas por navios de guerra britânicos. Portanto, a fim de ser capaz de travar uma guerra prolongada, a Alemanha teria que reestruturar grande parte da sua base de recursos. Sucediavam-se reuniões no Ministério da Guerra alemão envolvendo cientistas e industriais, entre eles, Fritz Haber e Carl Bosch. Era imperioso alimentar a máquina de guerra alemã com combustível e munições. Haber ofereceu os seus préstimos e os recursos do instituto que dirigia em Berlim ao serviço do seu país. Carl Bosch asseguraria os préstimos da BASF e outros assegurariam os préstimos de outras fábricas. Estavam lançados os dados para a promoção de uma aliança entre a ciência, a indústria e a máquina bélica alemã. Esta seria a primeira contribuição de Fritz Haber para o esforço de guerra. Numa questão de meses foram construídas fábricas para produção de nitratos. O amoníaco, que tinha como principal destino a produção de sulfato de amónio para ser usado como fertilizante, permitindo “*fazer pão a partir do ar*” e alimentar seres humanos, deu lugar à produção de nitratos e outros explosivos que permitiam produzir “*pólvora a partir do*

ar” e alimentar a máquina de guerra e o sofrimento humano. Este é um exemplo paradigmático onde se revelam os benefícios e os malefícios da ciência e a eterna relação entre a ciência e a consciência (ou a falta dela). Jorge Calado, no seu recente ensaio sobre limites da ciência [5] refere Fritz Haber como tendo sido “*o primeiro a dar a trincadela na maçã (lustrosa por fora mas envenenada por dentro) da ciência potencialmente perigosa nas suas aplicações...*”.

A *maçã* seria apetitosa pois Haber, fazendo uso do seu fervoroso patriotismo, foi mais longe e aliou as suas qualidades científicas às de liderança e de organização, concebendo e supervisionando uma nova forma de guerra no teatro de operações durante a I Guerra Mundial: a guerra química. A ideia tinha partido de um oficial alemão, Max Bauer, que sugeriu a utilização de gases nocivos para obrigar os soldados inimigos a saírem das trincheiras (as tropas francesas haviam utilizado bombas de bromoacetato de etilo em Agosto de 1914 para o mesmo fim). Fizeram-se reuniões com químicos proeminentes, entre eles Walther Nerst e Carl Duisberg, na altura chefe da Bayer. Foi proposta a utilização de clorossulfonato de *o*-anisidina, altamente irritante, que haveria de ser testada no final de Outubro numa zona próxima de Neuve-Chapelle, França, com resultados (militarmente) interessantes. Nos primeiros meses da guerra, franceses e alemães haveriam de utilizar vários gases lacrimogéneos, não letais, nas suas munições. Para o alto comando alemão, contudo, era importante que fossem usadas armas químicas mais letais, tendo Haber assumido a responsabilidade de coordenar o seu desenvolvimento.

No início de 1915, Haber sugeriu a utilização de cloro no campo de batalha ao alto comando alemão, que aprovou e o encarregou da sua implementação. Fritz Haber, agora um cientista-soldado sem patente militar mas com grande autoridade, haveria de estar na frente de batalha para supervisionar pessoalmente a sua utilização (Figura 7). Rodeou-se de um grupo de pessoas que viria a constituir uma unidade especial do exército para o efeito, o 35.º Regimento *Pioneer* [6]. A *lista de Haber* incluía Otto Hahn, Wilhelm Westphal, Erwin Madelung, James Franck e Gustav Hertz. Três deles haveriam de ser futuros Prémios Nobel: Hahn (1944, Química), Franck (1925, Física) e Hertz (1925, Física). A 22 de Abril de 1915, em Ypres (França) foi lançado o primeiro ataque. Nesse dia, às 17 h e sob vento favorável, foram abertos mais de 5000 cilindros contendo 168



Figura 7 – Haber na frente de guerra durante a I Guerra Mundial [3]

toneladas de cloro. A nuvem amarelo-esverdeada formada, com cerca de quinze metros de altura e seis quilómetros de comprimento, haveria de causar milhares de vítimas [6]. O ataque foi repetido dois dias depois, causando ainda mais vítimas. Uma nova era tinha nascido no uso da Química. A letalidade do ataque com cloro em Ypres levou o alto comando militar alemão a adoptar a guerra química e Haber foi promovido, por decreto imperial, ao posto de capitão. Vinte anos depois da sua primeira tentativa, o filho do comerciante judeu de Breslau tornava-se, finalmente, um oficial. Uma das vítimas indirectas do *trabalho* de Haber foi a sua mulher Clara. Quando descobriu o envolvimento do marido na guerra química, que ela considerava como “*abominação da ciência e um sinal de barbárie*” [1], o casamento, já de si vacilante devido ao seu papel frustrante de dona-de-casa, tornou-se insustentável. Dias depois de Haber ter ostentado com orgulho o seu novo uniforme, na noite de 1 para 2 de Maio, *Clara decide morrer* usando a pistola do exército do marido para o efeito. O corpo, inanimado no jardim da mansão, foi encontrado pelo filho de ambos, Hermann, com 13 anos. No dia seguinte, Haber, sem possibilidade de gozar licença, partiria para a frente oriental, para se juntar ao seu regimento.

Em meados de 1915, Fritz Haber era já considerado o czar da guerra química e o seu instituto parecia um acampamento militar: chegaram a trabalhar lá 1500 pessoas, 150 das quais cientistas. Entretanto, no campo de batalha, o cloro haveria de dar lugar ao fósforo e, mais tarde, ao gás mostarda (ou iperite), gases bastante mais tóxicos. Haber considerou o uso das armas químicas como um importante marco na “arte da guerra” e viu o seu efeito psicológico como fundamental ao referir que “*todas as armas modernas, embora aparentemente destinadas a causar a morte do adversário, na realidade, devem o seu sucesso ao vigor com que temporariamente quebram a força psicológica do adversário*” [1]. Argumentou ainda que a guerra química era mais “humana” do que o convencional, uma vez que encurtaria a guerra. A realidade viria a desmenti-lo. Os aliados usariam o seu próprio arsenal químico e a guerra haveria de prolongar-se. A guerra química tornou-se, assim, um completo fracasso militar, não fornecendo nenhuma vantagem para qualquer das partes. Pelo contrário, provocou um sofrimento incomensurável, que continuou por dezenas de anos na pele dos que sobreviveram aos ataques com produtos químicos. O que haveria de pôr fim à guerra não foi o uso das armas químicas, mas sim o colapso económico da Alemanha e a exaustão das forças alemãs no campo de batalha. No final de Setembro de 1918, os comandantes militares declararam a guerra perdida e solicitaram aos civis que negociassem um acordo de paz. Entretanto, ainda nos tempos de cólera, Haber encontrou tempo para o amor. Em 1917 haveria de casar com Charlotte Nathan, uma gerente de negócios na *Sociedade Alemanha 1914*, um clube que Haber frequentava quase todos os dias quando estava em Berlim (Figura 8). Tiveram dois filhos, Eva e Ludwig. Ludwig (Lutz) tornou-se um respeitado historiador de economia, tendo escrito muitos anos depois um livro em que retracta o papel do pai no programa de guerra química durante I Guerra Mundial [7].

Um ano depois do armistício, havia rumores que Haber faria parte de uma lista de 900 alegados criminosos de guerra



Figura 8 – Haber, Nathan e o filho de Haber, Hermann (à esquerda), a seguir à cerimónia de casamento [1]

que os aliados queriam deter e levar a julgamento. Haber deixou crescer a barba e fugiu para a Suíça com a família (Charlotte, Hermann e Eva) na esperança de garantir imunidade judicial. O tempo foi passando e, como os rumores não se confirmaram, poucos meses depois regressou a Berlim e ao seu instituto. Haber continuou ligado ainda durante algum tempo depois da guerra ao desenvolvimento e produção de armas químicas. Para ludibriar os controlos instituídos pelo Tratado de Versalhes, parte do programa havia sido transferido para o Instituto Biológico Imperial da Agricultura e Florestas onde antigos associados de Haber desenvolviam insecticidas e estudavam os seus efeitos em animais. Entre os agentes então desenvolvidos estariam vários insecticidas à base de cianeto de hidrogénio, incluindo o Zyklon B, mais tarde usado pelos nazis nos campos de extermínio de judeus durante a II Guerra Mundial. Ironicamente, vários membros da família de Haber contar-se-iam entre as vítimas. Haber também teve uma participação activa na tentativa de construção de uma fábrica de armas químicas na Rússia, no âmbito de uma cooperação secreta entre as autoridades militares alemãs e russas que não se viria, entretanto, a concretizar por questões financeiras, tendo o projecto sido abandonado em 1926. Tanto quanto se sabe, este terá sido o último episódio do envolvimento de Haber no mundo sombrio do armamento químico.

A sombra do envolvimento com a guerra química pairou sobre Haber para o resto da sua vida e a atribuição do Prémio Nobel da Química de 1918 pela síntese do amoníaco, em 1920 (neste ano foram anunciados os Prémios Nobel de 1914 a 1919), foi controversa por essa razão. Os franceses, belgas e britânicos indignaram-se com a atribuição pois a justificação para o Prémio tinha por base a importância da síntese do amoníaco para a agricultura, encobrindo a sua relevância para a indústria dos explosivos e o papel activo de Haber na I Guerra Mundial. Alguns laureados recusaram os prémios e um deles não compareceu à cerimónia



Figura 9 – Haber, por alturas da atribuição do Prémio Nobel [9]

de atribuição. A palestra de Haber na cerimónia (Figura 9) foi totalmente omissa na questão da “pólvora a partir do ar” tendo-se falado apenas do lado virtuoso da síntese do amoníaco [8].

Entre 1920-1926, Haber continuou ainda a colocar o patriotismo ao serviço do seu país tendo embarcado na *febre do ouro*, trabalhando num projecto patriótico para extrair ouro da água do mar. A hiperinflação que atingiu a Alemanha depois do armistício e a necessidade de pagamento das reparações de guerra aos países vencedores assim o exigiam. No entanto, o projecto teve de ser abandonado pois verificou-se que a concentração de ouro no mar era demasiado baixa para que a sua extracção fosse rentável. No mesmo período, e devido à inflação, Haber haveria de perder grande parte da sua fortuna.

RESIGNAÇÃO

Fritz Haber não era, por natureza, um homem reflectivo. Preferia olhar em frente, resolver problemas, ser pró-activo. No entanto, os acontecimentos dos últimos anos e o avançar da idade tornaram-no mais introspectivo. O pai havia falecido em 1920, o que o marcou. Aos amigos confessava as suas angústias e fraquezas e falava-lhes dos seus recorrentes problemas de saúde (nomeadamente insónias e cardíacos) que o obrigavam a fazer exames de todos os tipos. Sentia-se com poucas forças para a escrita científica. O período 1926-1933 foi, assim, uma espécie de *Outono do Patriarca*. Dentro do seu instituto Haber vagueava pelos corredores monitorizando o trabalho dos jovens investigadores que havia contratado. Deu-lhes liberdade científica alargada para criar uma atmosfera de pensamento científico livre e empreendedor. Apesar dos problemas de saúde, não parou de fundar novas instituições e procurar financiamento para as antigas. Além das suas funções na *Kaiser Wilhelm Society* e na Academia de Ciências da Prússia, Haber ajudou a criar o Comité de Emergência para a Ciência Alemã que recrutava financiamento através da indústria

privada e de fundos governamentais. Liderou também os esforços para curar as feridas do tempo da guerra que levaram à divisão da ciência europeia, facilitando o retorno da Alemanha ao *International Research Council* e à IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Em matéria de amores, o segundo casamento de Haber haveria de terminar em 1927, após dez anos de uma relação algo conflituosa.

Entretanto, tinha chegado a Grande Depressão. O comércio mundial caiu 60% em quatro anos (1929-1932), causando forte impacto nos países industrializados onde o desemprego em massa haveria de provocar fome e desespero [10]. Na Alemanha, a chamada República de Weimar, estabelecida na Alemanha após a I Guerra Mundial, em 1919, tenta a todo o custo relançar a economia, entretanto já depauperada nos anos da década de 1920 em virtude da necessidade de pagamento das reparações de guerra às potências vitoriosas, aliada à hiperinflação e ao grande aumento da dívida externa do país. A política de *ajustamento* (eufemismo para *cortes em despesas sociais*) seguida não teve o efeito desejado e, quando a recessão chegou ao seu auge em 1932, a República de Weimar perdera toda sua credibilidade junto da população alemã. Os efeitos na opinião pública da política seguida tiveram como consequência o aumento do sentimento nacionalista, alimentado pela questão do pagamento das reparações de guerra e também pela inclusão, no tratado de paz de Versalhes, da chamada cláusula da “culpa da guerra”, fazendo da Alemanha a única responsável pela mesma. Durante este período foi, assim, inevitável assistir-se à ascensão dos partidos políticos extremistas, com o partido nazi de Adolf Hitler à cabeça e que haveria de chegar ao poder a 30 de Janeiro de 1933. A 23 de Março do mesmo ano, a democracia capitulou quando o parlamento entregou todo o poder ao *grande ditador*. As perseguições aos judeus já tinham começado. Não demorou muito tempo para Haber perceber que poderia tornar-se um alvo da repressão dos nacional-socialistas. A conversão ao cristianismo décadas antes seria irrelevante; o que contaria seria a sua origem judaica. Menos de uma semana depois, os pressentimentos de Haber tornaram-se realidade. Como director de um instituto, Haber seria obrigado a implementar a “Lei para a Restauração do Serviço Civil Profissional” de Hitler, de 7 de Abril de 1933, e despedir todos os seus colegas de trabalho judeus. Exceptuavam-se aqueles que tinham sido soldados na I Guerra Mundial. Haber, como veterano da guerra, poderia ter ficado na direcção do instituto. Ponderou aceitar a benesse mas depressa teve consciência que a sua situação seria intolerável. A 30 de Abril entregou a sua carta de resignação e, em protesto pela política nazi, declarou firmemente que as considerações raciais eram incompatíveis com a sua visão sobre os deveres académicos. A renúncia de Haber ao cargo não teve, contudo, efeitos imediatos. Deu a si mesmo e aos seus empregadores cinco meses, até 1 de Outubro de 1933, para se encontrar um sucessor.

EPÍLOGO

O resto da vida de Haber transformou-se na *crónica de uma morte anunciada*. Foi acumulando perdas-financi-

ras, físicas e espirituais: a sua casa, o seu instituto, a sua fortuna, as suas forças, fé e identidade. *Quando tudo se desmorona*, sente-se traído pela nação que tanto tinha ajudado. Durante os cinco meses que ainda esteve no instituto ajudou a colocar alguns jovens cientistas judeus noutras instituições fora da Alemanha. Quanto ao seu futuro, Haber sentia-se incapaz de tomar qualquer decisão. Pretendia sair da Alemanha mas sentia-se demasiado ligado ao país. Estava fraco demais para trabalhar para o tempo inteiro mas não podia imaginar-se aposentado. Durante o Verão de 1933, Haber haveria de viajar pela Europa à procura de uma instituição científica que pudesse oferecer-lhe um cargo honorário. Não encontrou nenhuma. Entretanto, recebeu dois convites: um de Chaim Weizmann (futuro primeiro presidente de Israel) para emigrar para a Palestina e ajudar a estabelecer instituições científicas no território; o outro de Sir William Pope para uma posição na Universidade de Cambridge. Haber acaba por decidir aceitar o segundo. Em Cambridge encontrou alguns colegas europeus, muitos dos quais haviam criticado o seu envolvimento na guerra química, o mais proeminente dos quais Ernest Rutherford. No entanto, o rigoroso Inverno inglês de 1933-1934 teve um efeito severo sobre a saúde frágil de Haber. Pediu ao seu médico, Dr. Rudolf Stern, que se juntasse a ele em Basileia para onde seguiria para um sanatório em Locarno, na Suíça. Não chegaria a frequentá-lo. O seu coração traiu-o a 29 de Janeiro de 1934, vindo a falecer num hotel em Basileia na presença do seu médico pessoal. De acordo com a sua vontade, as cinzas da sua primeira mulher, Clara, foram enterradas ao lado dele. No entanto, não em Dahlem, como era da sua vontade, mas em Basileia. Não há nenhum epítáfio inscrito na sua lápide (Figura 10). Pouco tempo antes de falecer terá dito a Chaim Weizmann que tinha tido o



Figura 10 – Campa de Haber e Clara em Hörnli, Basileia, Suíça [3]

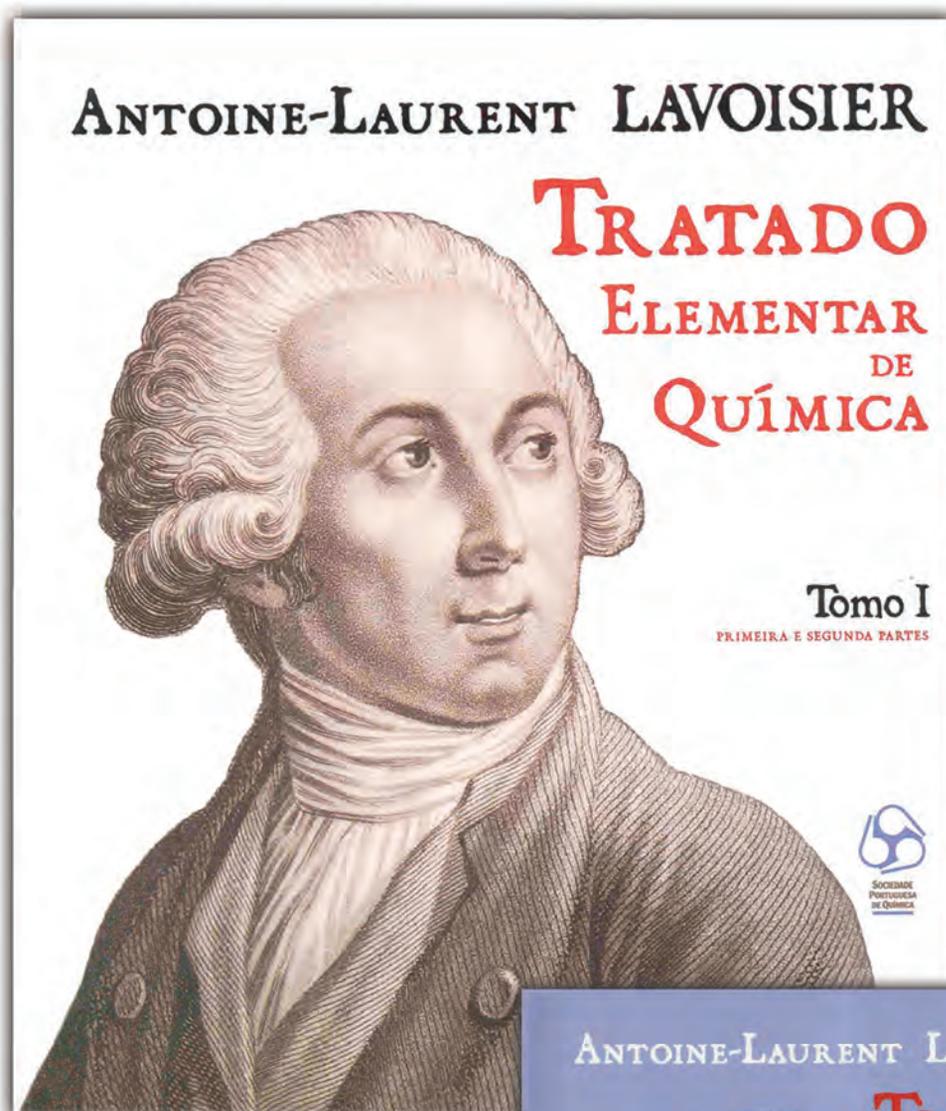
mundo a seus pés: “Eu era um dos mais poderosos homens da Alemanha. Fui mais do que um grande comandante do exército, mais do que um capitão de indústria. Fui o fundador das indústrias; o meu trabalho era essencial para a expansão económica e militar da Alemanha. Todas as portas estavam abertas para mim.” [1]. Einstein haveria de dizer, contudo, que Haber *“foi forçado a experimentar toda a amargura de ser abandonado pelas pessoas do seu círculo, um círculo que se importava muito com ele, mesmo reconhecendo os seus dúbios actos de violência. Foi a tragédia do judeu alemão: a tragédia de um amor não correspondido.”* [1]. Um ano antes da sua morte, quando Hitler chegou ao poder, Haber escrevera ao amigo Richard Willstätter: *“Combato com menos forças os meus quatro inimigos: a insónia, as reivindicações financeiras da minha ex-mulher, a preocupação com o futuro e a sensação de que cometi erros graves na vida.”* [1]. Haber nunca chegou a dizer que erros tinham sido.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Cristina Rodrigues e à Cristina Galacho a amabilidade que tiveram em contribuir para a melhoria deste artigo.

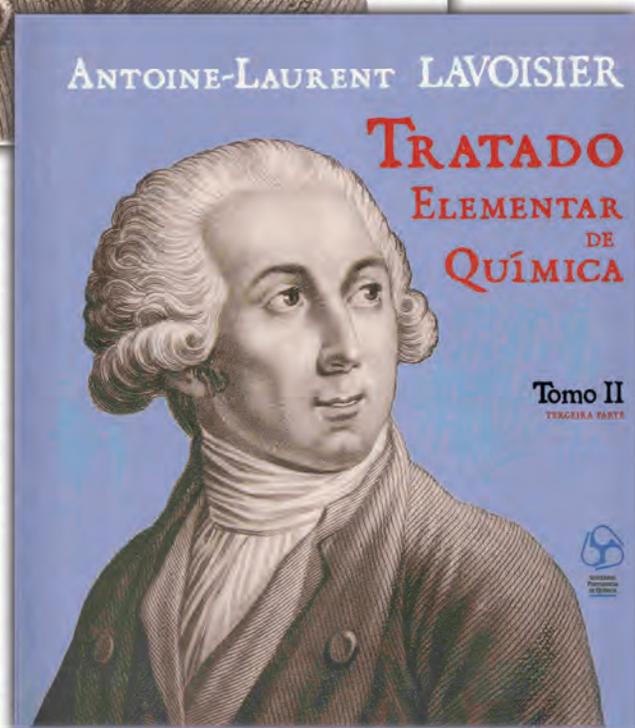
REFERÊNCIAS

- [1] D. Charles, “Master Mind. The Rise and Fall of Fritz Haber, the Nobel Laureate Who Launched the Age of Chemical Warfare”, HarperCollins e-Books, 2005
- [2] V. Smil, “Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production”, The MIT Press, Massachusetts, USA, 2001
- [3] https://www.fhi-berlin.mpg.de/history/Friedrich_Haber-Article.pdf (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, acedido a 10-10-2014)
- [4] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2014-nitro.pdf> (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014, acedido a 10-10-2014)
- [5] J. Calado, “Limites da Ciência”, Fundação Francisco Manuel dos Santos, Lisboa, 2014
- [6] “Chemical Warfare Agents Chemistry, Pharmacology, Toxicology, and Therapeutics”, J.A. Romano Jr., B.J. Lukey, H. Salem (Eds.), CRC Press, 2008
- [7] L. Haber, “The Poisonous Cloud: Chemical Warfare in the First World War”, Oxford University Press, Oxford, 1986
- [8] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918/haber-lecture.html (The Official Web Site of the Nobel Prize, acedido a 10-10-2014)
- [9] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918/haber-bio.html (The Official Web Site of the Nobel Prize, acedido a 10-10-2014)
- [10] E. Hobsbawm, “A Era dos Extremos”, Editorial Presença, 2002



O «Tratado Elementar de Química» de Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), publicado em Paris em 1789, é um dos grandes clássicos da Química. Escrito na nova nomenclatura proposta também por Lavoisier, em conjunto com Morveau, Berthollet e Fourcroy, é a primeira obra de química moderna, abandonando-se as inadequadas designações de raízes alquímicas e a desacreditada teoria do flogisto. No tratado, ilustrado pela mulher do autor, Marie-Anne-Pierrette Paulze Lavoisier, formula-se de forma clara a conservação da matéria e define-se elemento químico de forma operacional.

No centenário da fundação da Sociedade Portuguesa de Química, publica-se finalmente uma cuidada tradução portuguesa do «Traité», modernizada e anotada.



TOMO I e II

P.V.P.: 32 euros

Sócios da SPQ: 20 euros

ENCOMENDAS À SPQ

Av. da República 45, 3º esq - 1050-187 Lisboa

Telefone: 21 793 46 37

email: sede@spq.pt

ANTAGONISTAS DO RECEPTOR NMDA: TRÊS DÉCADAS DE EVOLUÇÃO NO COMBATE ÀS DOENÇAS NEURODEGENERATIVAS

Nuno A.L. Pereira, Maria M.M. Santos*

Research Institute for Medicines (iMed.U LISBOA), Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa
 mariasantos@ff.ulisboa.pt

NMDA Receptor Antagonists: three decades of progress in the struggle against neurodegenerative disorders – *N-Metil-D-Aspartate (NMDA) receptors are ion channels of the ionotropic glutamate receptors (iGluR) family. They are located in the neuron cell membrane and play a very important role in the cognition, learning and memory functions. When overactivated they induce neuron death that can lead to neurodegenerative disorders such as Alzheimer's and Parkinson's diseases.*

Neurodegenerative disorders are one of the major scourge among society, especially in developed countries where life expectancy is higher. Since NMDA receptors were revealed 33 years ago, intense research has uncovered its true role in the function of the central nervous system. In particular, in several neurological and psychiatric diseases NMDA receptor dysfunction is observed. Currently, the available treatments that target NMDA receptors are only able to slow down the biochemical pathway progression of mental dementia through chronicle uptake regimes. For this reason, NMDA receptors have captured much research attention in the struggle against neurodegenerative disorders which accordingly with World Health Organization (WHO) affect over 36 million individuals worldwide. This article focus on a brief review of the main NMDA receptor antagonists developed so far.

Os receptores *N*-Metil-D-Aspartato (NMDA) são canais iónicos da família dos receptores do glutamato (iGluR). Estão localizados nas membranas dos neurónios, tendo um papel importante na cognição, aprendizagem e memória. Quando estes receptores têm uma actividade exacerbada induzem a morte neuronal dando origem a patologias neurodegenerativas, tais como as doenças de Alzheimer e de Parkinson.

As doenças neurodegenerativas são um dos maiores flagelos da sociedade actual, em particular nos países desenvolvidos onde a esperança média de vida é maior. Desde a sua descoberta há 33 anos, os receptores NMDA têm sido alvo de intensa investigação devido ao seu papel fundamental na função do sistema nervoso central. Em particular, em várias doenças neurológicas e psiquiátricas ocorrem disfunções do receptor NMDA. Actualmente o tratamento mais comum passa pela administração de medicamentos para utilização crónica que apenas atrasam os processos bioquímicos inerentes à evolução da enfermidade. Por esta razão, os receptores de NMDA têm sido um importante alvo terapêutico para o combate da demência mental que, segundo a Organização Mundial de Saúde, afecta cerca de 36 milhões de pessoas a nível mundial. Este artigo pretende fornecer aos leitores uma breve revisão dos principais antagonistas dos receptores NMDA sintetizados até hoje.

OS RECEPTORES *N*-METIL-D-ASPARTATO

Os receptores NMDA são heterómeros tetraméricos formados por diferentes combinações de subunidades, que juntas formam o canal iónico. As subunidades são divididas em três subfamílias de acordo com a homologia das suas sequências: GluN1, GluN2 (GluN2A, GluN2B, GluN2C e GluN2D), e GluN3 (GluN3A e GluN3B) [1].

Para ser funcional um receptor NMDA necessita de pelo menos uma subunidade GluN1 e uma subunidade GluN2 (Figura 1) contendo o sítio de ligação para os agonistas. Para serem activados, é necessária a ligação simultânea de dois agonistas endógenos, a glicina e o (*S*)-glutamato. Após a ligação dos agonistas, com a despolarização simultânea da membrana neuronal, ocorre a abertura do canal iónico com a libertação dos iões magnésio (Mg^{2+}) que o

bloqueiam, sendo assim possível a passagem de iões Na^+ e Ca^{2+} para o interior da célula e de iões K^+ para o exterior desta [2-4].

Uma activação excessiva dos receptores NMDA, causada por um excesso de (*S*)-glutamato (Figura 1), conduz a um aumento excessivo dos níveis de Ca^{2+} intracelular causando morte celular neuronal (fenómeno chamado de excitotoxicidade) [1]. Existem diversos locais de ligação no receptor NMDA, além do local de ligação do glutamato, que permitem diversas interacções alostéricas, tais como, sítio de ligação da glicina, sítio de ligação de poliaminas, sítio de ligação do zinco, sítio de ligação da fenciclidina, sítio de fosforilação, assim como sítios que podem ser modulados por diferentes pH e estados redox. Várias espécies químicas (ex: protões, poliaminas e Zn^{2+}), que são encontradas endogenamente no sistema nervoso central, actuam como potentes moduladores dos receptores de NMDA.

Veja todos os benefícios para sócios em www.spq.pt

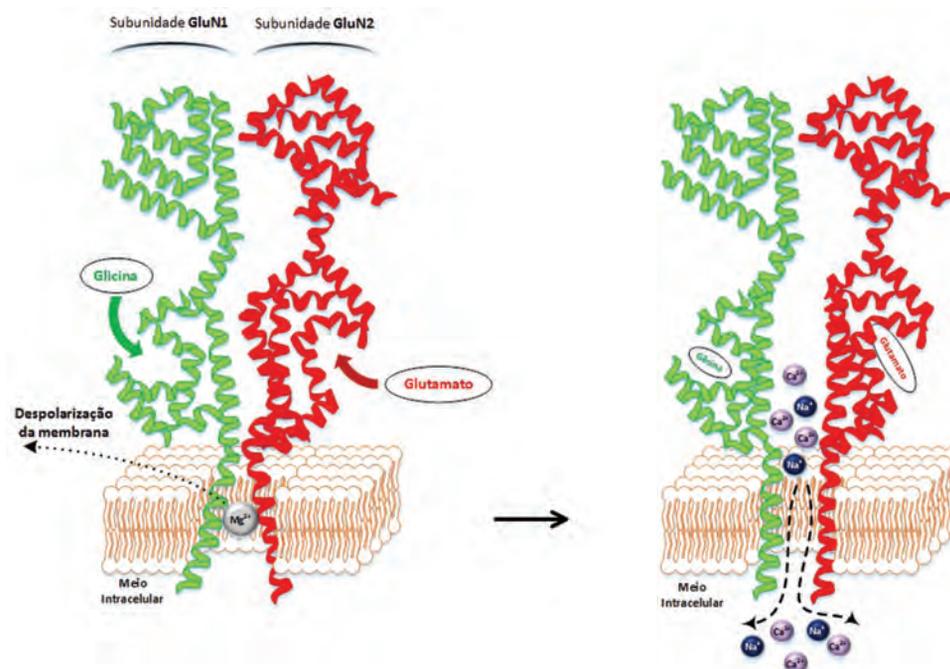


Figura 1 – Representação esquemática de um receptor NMDA. A alteração do potencial de membrana durante a sinapse causa a liberação do íon Mg^{2+} . Ao mesmo tempo, ocorre a ligação simultânea dos agonistas, glicina na subunidade GluN1 (verde) e glutamato na subunidade GluN2 (vermelho), o que confere ao receptor permeabilidade para os íons Ca^{2+} e Na^{+} para o interior do neurônio de forma a restabelecer o potencial de membrana

ANTAGONISTAS DO RECEPTOR NMDA

As principais famílias de compostos desenvolvidos como antagonistas (bloqueiam a ação dos agonistas) dos receptores NMDA podem ser divididas em: bloqueadores do canal iônico, compostos que actuam no sítio de ligação da glicina e compostos que actuam no sítio de ligação do

glutamato (Figura 2). Nos últimos anos, numa tentativa de contornar os problemas associados aos efeitos secundários observados com alguns dos antagonistas descritos para os receptores de NMDA, têm sido desenvolvidos antagonistas alostéricos e selectivos para receptores NMDA contendo a subunidade GluN2B, uma vez que estes receptores parecem contribuir preferencialmente para a excitotoxici-

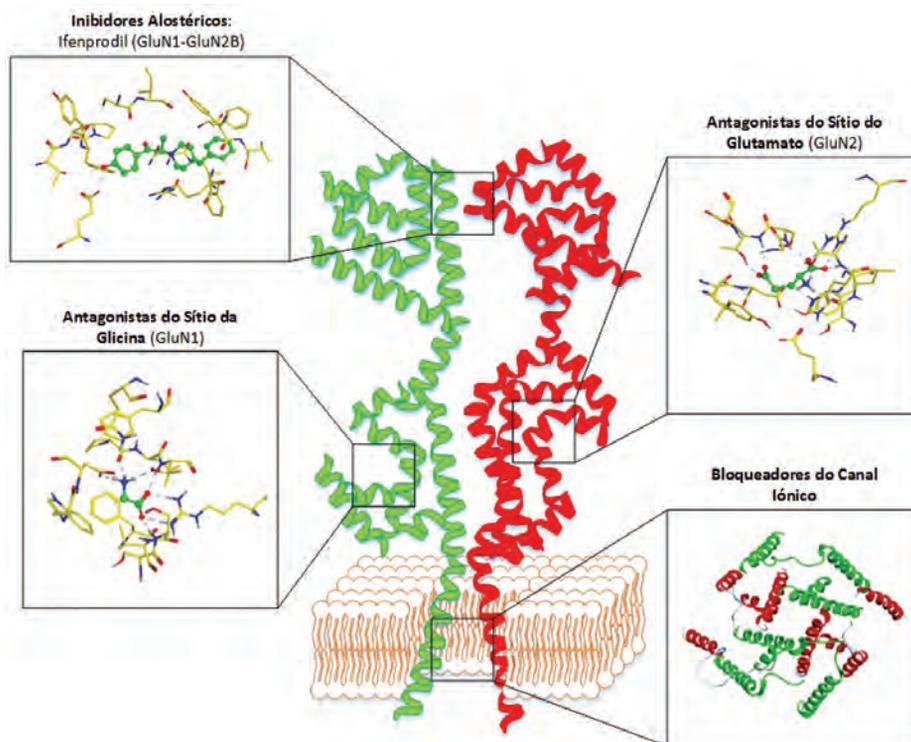


Figura 2 – Representação esquemática dos vários sítios de ligação dos principais antagonistas do receptor NMDA. Sítio de ligação para inibidores alostéricos selectivos como o Ifenprodil (pdb: 3QEL); sítio de ligação da glicina (pdb: 1PB7); sítio de ligação do glutamato (pdb: 3OEN); bloqueadores do canal iônico – até hoje ainda não foram reveladas estruturas cristalográficas deste tipo de inibidores com este receptor - Na figura está representada a vista inferior do poro iônico de um NMDAR (pdb: 4PE5)

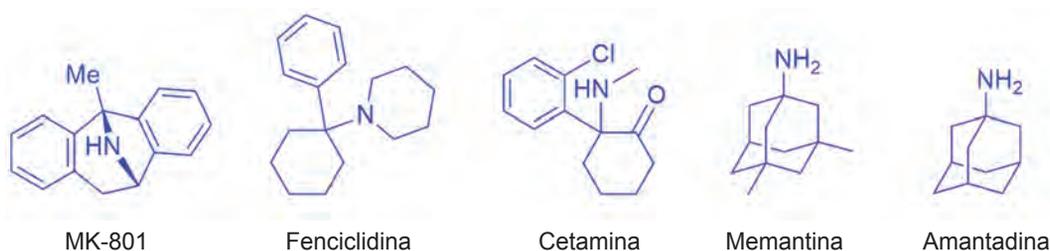


Figura 3 – Alguns exemplos de bloqueadores do canal iónico

dade quando comparado com outros subtipos de receptores NMDA [2,5].

▪ Bloqueadores do Canal Iónico

O primeiro composto identificado como bloqueador de canal foi a fenciclidina (PCP) (Figura 3). Inicialmente sintetizada em 1926 foi patenteada na década de 50 pela indústria farmacêutica *Parke, Davis and Company* como anestésico sob o nome comercial *Sernyl*. Com os primeiros estudos em modelos animais, verificou-se que actuava como estimulante do sistema nervoso central a doses baixas e como antidepressivo a doses mais elevadas. Em 1965 o seu desenvolvimento foi cancelado devido aos efeitos secundários intoleráveis em humanos, nomeadamente alucinações, delírios e desorientação [6].

Em 1965, a mesma indústria farmacêutica desenvolveu a cetamina (Figura 3). No entanto, no decorrer dos ensaios clínicos realizados com a cetamina, os pacientes queixaram-se de alucinações e distúrbios motores o que inviabilizou a sua utilização como agente terapêutico em humanos [7,8].

As propriedades psicotrópicas da PCP e cetamina tornaram-nos em drogas recreativas de abuso de grande sucesso nas décadas de 70 e 80 do século XX, sendo actualmente usadas como anestésicos em veterinária e no estudo da esquizofrenia em modelos animais [9,10].

Em meados da década de 80 foi sintetizado pelos laboratórios *Merck-Sharp and Dohme Research* o composto MK-801 (Figura 3), o qual actua de forma não competitiva no mesmo sítio de inibição que a PCP e a cetamina [11,12].



Figura 4 – Medicamentos vendidos em Portugal com o princípio activo memantina ou amantadina

No início dos anos 90 do século XX, os bloqueadores de canal que entraram em ensaios clínicos tinham elevada afinidade para o receptor NMDA. No entanto, observou-se que estes compostos exerciam efeitos secundários intoleráveis. Actualmente é geralmente aceite que os compostos com moderada afinidade para o canal iónico têm um maior potencial terapêutico. Este conceito foi fortalecido pelos resultados obtidos em ensaios clínicos com dois bloqueadores de canal iónico fracos, a memantina e a amantadina (Figura 3). A memantina foi aprovada em 2002 pela EMEA (Agência Europeia dos Medicamentos) e em 2003 pela FDA, para ser comercializada, respectivamente, na Europa e nos EUA, para o tratamento da doença de Alzheimer moderada a severa [13-14]. Actualmente, a memantina é comercializada nos EUA e em vários países europeus e de outros continentes (Figura 4). Por outro lado, a amantadina foi aprovada para utilização em terapia de combinação em pacientes com doença de Parkinson [15].

▪ Sítio de ligação da Glicina

O sítio de ligação da glicina foi descoberto por *Johnson e Ascher* em 1987, quando foi demonstrado que a glicina funcionava como estimulante da abertura do canal iónico [16,17].

Logo após essa descoberta os compostos *R-(+)-HA966* e o ácido quinurénico foram os primeiros antagonistas do receptor NMDA a serem classificados como antagonistas do sítio da glicina [18]. Estas estruturas serviram de base para o desenvolvimento de novas moléculas com melhor catividade e selectividade para o receptor NMDA. Substituições no anel heterocíclico do ácido quinurénico deram origem a classes importantes de potentes antagonistas do sítio de

ligação da glicina: 2-carboxi-indoles [19,20], e 2-carboxitetra-hidroquinolinas. Em particular, a fenilureia tetra-hidroquinolina L-689560 é um dos mais potentes antagonistas do sítio da glicina desenvolvidos até à data [21].

Derivados de quinoxalinadionas e de hidroxiquinolonas apresentaram melhor actividade *in vivo* em comparação com antagonistas do sítio de ligação da glicina contendo grupos ácido carboxílico na sua estrutura, possivelmente devido a melhor penetração da barreira hemato-encefálica [22,23]. Na Figura 5 estão representadas as estruturas dos compostos mais potentes desenvolvidos para cada uma destas famílias.

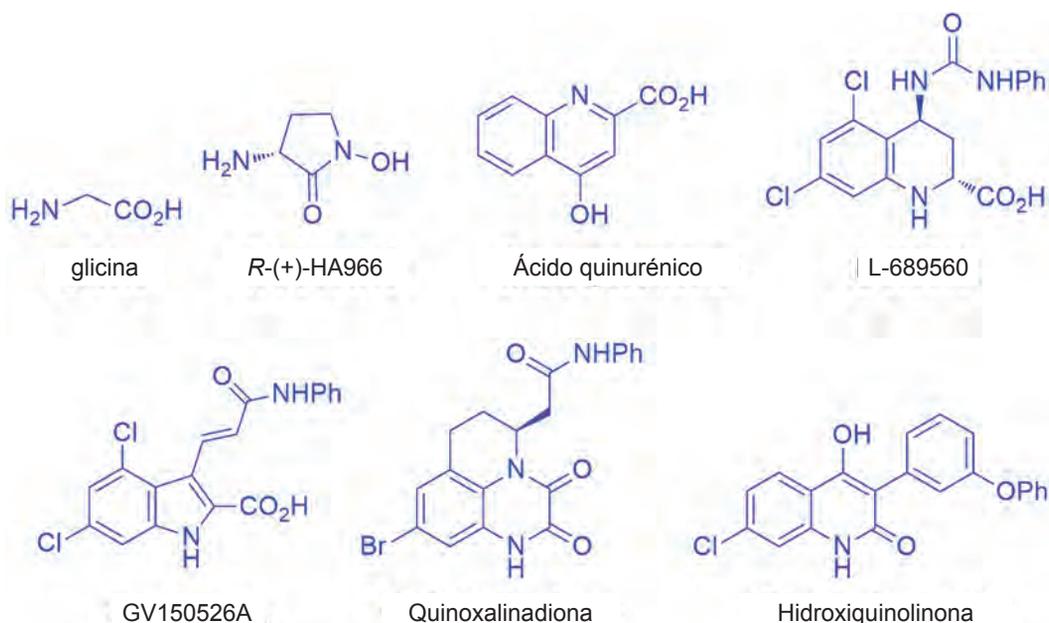


Figura 5 – Compostos que actuam no sítio de ligação da glicina

▪ Sítio de ligação do Glutamato

Os primeiros registos de antagonistas do receptor NMDA que actuam no sítio de ligação do glutamato surgiram no início da década de 80 do século XX, tendo como base o desenvolvimento de compostos (Figura 6) que mimetizavam o seu ligando endógeno, o (S)-glutamato. Todos os compostos desenvolvidos são caracterizados pela presença de pelo menos três grupos com carga, em que os dois grupos ácidos têm uma distância média de 3,5 a 4 Å [24,25]. Em particular, o composto CGS-19755 (Figura 6) chegou a entrar em ensaios clínicos, mas teve que ser retirado devido a efeitos secundários que envolviam alucinações e neurotoxicidade [26].

Estes compostos mostraram ser agonistas selectivos para os receptores NMDA, em relação aos outros dois receptores ionotrópicos de glutamato. No entanto, foram incapazes de discriminar entre diferentes subtipos de receptores NMDA. Por esse motivo, aumentou o interesse no desenvolvimento de compostos que apresentem selectividade para determinadas subunidades de receptores NMDA, sendo a subunidade mais estudada até hoje a GluN2B.

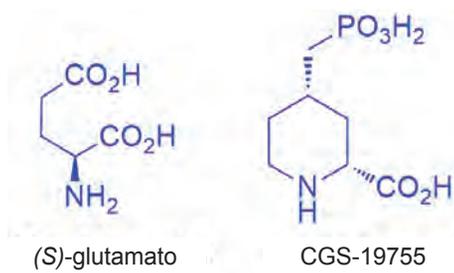


Figura 6 – Estrutura do glutamato e do composto CGS-19755

▪ Inibidores selectivos para a subunidade GluN2B

Nos últimos trinta anos, os avanços farmacológicos no estudo de antagonistas selectivos para receptores NMDA

contendo subunidades GluN2B levou a uma melhor compreensão da função dos receptores NMDA no sistema nervoso central. Enquanto a subunidade GluN1 é expressa virtualmente em todo o cérebro durante a fase de desenvolvimento, a subunidade GluN2B está tipicamente localizada no córtex e hipocampo do sistema nervoso central. Dessa forma, compostos que inibam receptores NMDA contendo subunidades GluN2B apresentam efeitos secundários mais toleráveis que bloqueadores de canal ou antagonistas competitivos de glutamato e glicina que afectam todos os subtipos de receptores NMDA [27]. A inibição da subunidade GluN2B impede a ligação do (S)-glutamato à subunidade, inibindo a abertura do canal iónico. Os compostos mais estudados são o ifenprodil (Figura 7) e os seus derivados (ex: Ro 25-6981 (Roche) e CP-101,606 (Pfizer) que actuam inibindo selectivamente receptores contendo GluN2B [5] [28,29]. Apesar de inicialmente ser um composto muito promissor, o ifenprodil teve que ser retirado de ensaios clínicos devido a efeitos secundários indesejados e baixa biodisponibilidade [30].

▪ À procura de novos antagonistas do receptor de NMDA

Em 2009, foi descrita uma nova classe de antagonistas de receptores NMDA que possuem um núcleo de oxazolidina [31]. Com base nessa informação, decidimos sintetizar uma série de oxazolopirrolidonas, análogos rígidos das oxazolidinas, contendo uma amida que permite o aumento do número de interações com o receptor. O estudo envolveu a síntese de uma série de oxazololactamas enantiopuras (Esquema 1), utilizando (S)-fenilalaninol como indutor quiral. Os produtos finais foram isolados com rendimentos de 70-92% através de uma reacção de ciclocondensação. A actividade inibitória dos compostos sintetizados nos receptores NMDA foi avaliada através da medição da capacidade dos compostos inibirem o aumento de cálcio intracelular, induzida por NMDA, em culturas *in vitro* de neurónios de rato, tendo-se identificado o composto I (Figura 8) com

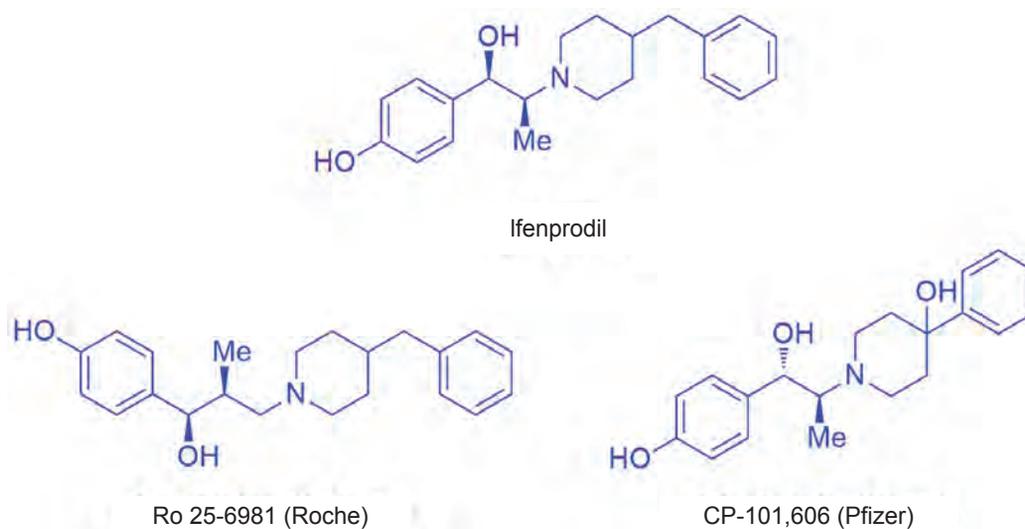


Figura 7 – Antagonistas selectivos para a subunidade GluN2B do receptor NMDA

um valor de IC_{50} superior ao do controlo positivo, a amantadina ($IC_{50} = 92 \mu M$) [32].

No seguimento destes resultados positivos, e tendo em conta que vários compostos derivados de triptofano são activos para o receptor NMDA, decidimos sintetizar uma série de oxazolopiperidonas derivadas de triptofanol e testá-las como antagonistas do receptor de NMDA [33]. Os compostos foram sintetizados, com elevada estereoselectividade, através de uma reacção de ciclocondensação entre triptofanol enantiopuro e δ -oxo-ésteres racémicos ou proquirais [34-38]. De seguida, avaliou-se a actividade inibitória dos compostos sintetizados nos receptores NMDA, tendo-se identificado o composto II (Figura 8, IC_{50} de $63 \mu M$), que mostrou ser 1,5 vezes mais activo que a amantadina, um antagonista do receptor NMDA clinicamente aprovado [33].

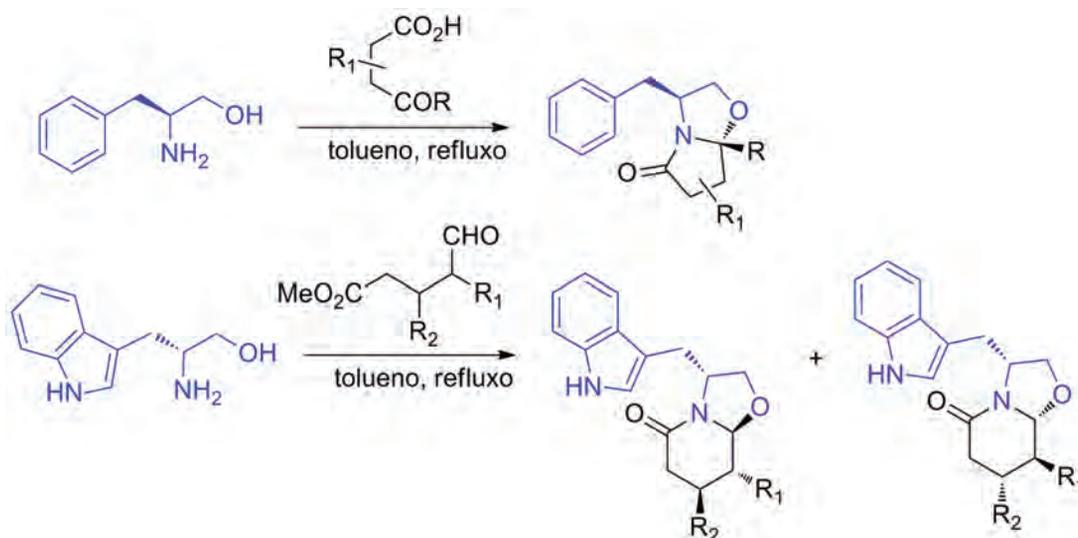
CONSIDERAÇÕES FINAIS

Vários antagonistas do receptor NMDA têm sido estudados para a doença de Alzheimer, doença de Parkinson e

acidentes vasculares cerebrais devido às suas propriedades neuroprotectoras. Actualmente é reconhecido na comunidade científica que os antagonistas de receptores NMDA não devem bloquear totalmente a sua actividade, uma vez que a actividade fisiológica destes receptores é essencial para a função normal neuronal.

Apesar de a maior parte dos antagonistas competitivos que avançaram para ensaios clínicos terem apresentado efeitos secundários intoleráveis (alucinações, perdas de memória e problemas motores), existem já no mercado antagonistas não competitivos (ex: os agentes anestésicos fenciclidina e cetamina). Um caso particular de sucesso no desenvolvimento de antagonistas do receptor NMDA foi a aprovação, pela FDA e EMEA, da administração da memantina para reduzir a progressão da doença de Alzheimer em fase avançada [39].

Até agora, o sucesso nesta área de investigação tem sido limitado devido à complexidade da organização molecular destes receptores, tendo apenas sido descrita este ano a estrutura tridimensional do receptor (Figura 9). Esta des-



Esquema 1 – Lactamas enantiopuras sintetizadas

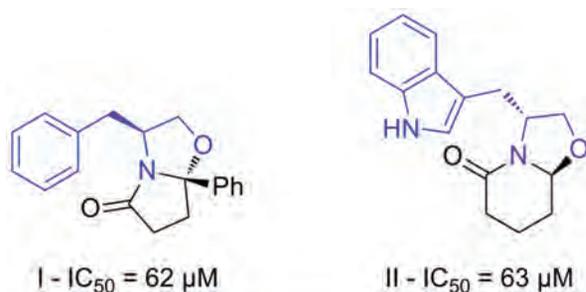


Figura 8 – Compostos que actuam como antagonistas do receptor NMDA

coberta abre portas para o desenvolvimento de novos fármacos com possível aplicação terapêutica no tratamento de doenças neurodegenerativas em que existe uma actividade exacerbada dos receptores NMDA [40].

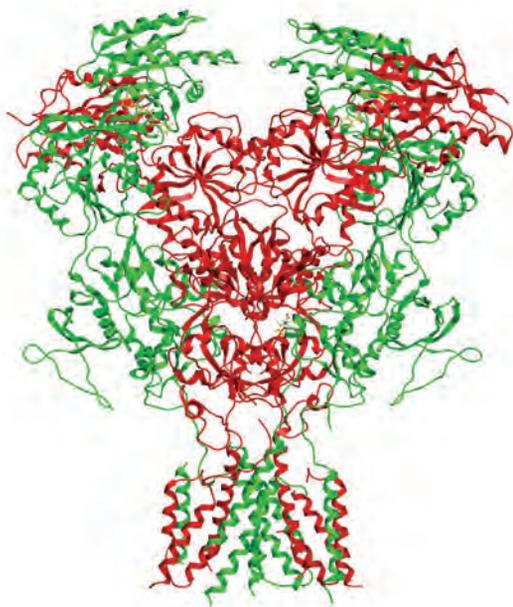


Figura 9 – Estrutura cristalográfica do recetor NMDA GluN1-GluN2B publicada recentemente na revista *Science* [40]

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia o financiamento através dos projectos PTDC/QUI-QUI/111664/2009 e PEst-OE/SAU/UI4013/2014.

REFERÊNCIAS

- [1] C.G. Lau, R.S. Zukin, *Nat. Rev. Neurosci.* **8** (2007) 413-426
- [2] D. Stroebel, P. Paoletti, *Nature* **511** (2014) 162-163
- [3] P. Paoletti, J. Neyton, *Curr. Opin. Pharmacol.* **7** (2007) 39-47
- [4] P. Paoletti, C. Bellone, Q. Zhou, *Nat. Rev. Neurosci.* **14** (2013) 383-400
- [5] L. Mony, J.N.C. Kew, M.J. Gunthorpe, P. Paoletti, *Br. J. Pharmacol.* **157** (2009) 1301-1317
- [6] *Phencyclidine (PCP) Abuse: An Appraisal*, in "NIDA Research Monograph 21", M.C. Carreira, R.C. Stillman (ed), National Institute on Drug Abuse, USA, 1978.
- [7] B.A. Chizh, *J. Psychopharmacol.* **21** (2007) 259-271
- [8] M.J. Niciu, I.D. Henter, D.A. Luckenbaugh, C.A. Zarate, D.S. Charney, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **54** (2014) 119-139
- [9] L.-B. Wan, C.F. Levitch, A.M. Perez, J.W. Brallier, D.V. Iosifescu, L.C. Chang, A. Foulkes, S.J. Mathew, D.S. Charney, J.W. Murrough, *J. Clin. Psychiatry* (2014, in press) DOI: 10.4088/JCP.13m08852
- [10] C.E. McKibben, G.P. Reynolds, T.A. Jenkins, *J. Psychopharmacol.* **28** (2014) 955-963
- [11] E.H.F. Wong, J.A. Kemp, T. Priestley, A.R. Knight, G.N. Woodruff, L.L. Iversen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** (1986) 7104-7108
- [12] M. Yuzaki, A. Miyawaki, K. Akita, Y. Kudo, A. Ogura, H. Ino, K. Mikoshiba, *Brain Res.* **517** (1990) 51-56
- [13] C.G. Parsons, W. Danysz, G. Quack, *Neuropharmacology* **38** (1999) 735-767
- [14] C.G. Parsons, A. Stoffler, W. Danysz, *Neuropharmacology* **53** (2007) 699-723
- [15] F. Ory-Magne, J.C. Corvol, J.P. Azulay, A.M. Bonnet, C. Brefel-Courbon, P. Damier, E. Dellapina, A. Destee, F. Durif, M. Galitzky, T. Lebouvier, W. Meissner, C. Thalamos, F. Tison, A. Salis, A. Sommet, F. Viallet, M. Vidailhet, O. Rascol, *Neurology* **82** (2014) 300-307
- [16] J.W. Johnson, P. Ascher, *Nature* **325** (1987) 529-531
- [17] P.D. Leeson, L.L. Iversen, *J. Med. Chem.* **37** (1994) 4053-4067
- [18] E.J. Fletcher, J.D. Millar, S. Zeman, D. Lodge, *Eur. J. Neurosci.* **1** (1989) 196-203
- [19] J.E. Huettner, *Science* **243** (1989) 1611-1613
- [20] R. DiFabio, A.M. Capelli, N. Conti, A. Cugola, D. Donati, A. Feriani, P. Gastaldi, G. Gaviraghi, C.T. Hewkin, F. Micheli, A. Missio, M. Mugnaini, A. Pecunioso, A.M. Quaglia, E. Ratti, L. Rossi, G. Tedesco, D.G. Trist, A. Reggiani, *J. Med. Chem.* **40** (1997) 841-50
- [21] P.D. Leeson, R.W. Carling, K.W. Moore, A.M. Moseley, J.D. Smith, G. Stevenson, T. Chan, R. Baker, A.C. Foster, S. Grimwood, J.A. Kemp, G.R. Marshall, K. Hoogsteen, *J. Med. Chem.* **35** (1992) 1954-1968
- [22] R. Nagata, N. Tanno, T. Kodo, N. Ae, H. Yamaguchi, T. Nishimura, F. Antoku, T. Tatsuno, T. Kato, Y. Tanaka, M. Nakamura, *J. Med. Chem.* **37** (1994) 3956-3968
- [23] R.W. Carling, P.D. Leeson, K.W. Moore, C.R. Moyes, M. Duncton, M.L. Hudson, R. Baker, A.C. Foster, S. Grimwood, J.A. Kemp, G.R. Marshall, M.D. Tricklebank, K.L. Saywell, *J. Med. Chem.* **40** (1997) 754-765
- [24] C. Bonaccorso, N. Micale, R. Ettari, S. Grasso, M. Zappala, *Curr. Med. Chem.* **18** (2011) 5483-5506
- [25] R.M. Santangelo, T.M. Acker, S.S. Zimmerman, B.M. Katzman, K.L. Strong, S.F. Traynelis, D.C. Liotta, *Expert Opin. Ther. Pat.* **22** (2012) 1337-1352.
- [26] J. Grotta, W. Clark, B. Coull, L.C. Pettigrew, B. Mackay, L.B. Goldstein, I. Meissner, D. Murphy, L. LaRue, *Stroke* **26** (1995) 602-605

- [27] L. Mony, L. Krzaczkowski, M. Leonetti, A. Le Goff, K. Alarcon, J. Neyton, H.O. Bertrand, F. Acher, P. Paoletti, *Mol. Pharmacol.* **75** (2009) 60-74
- [28] K.K. Ogden, S.F. Traynelis, *Trends Pharmacol. Sci.* **32** (2011) 726-733
- [29] K. Williams, *Curr. Drug Targets* **2** (2001) 285-298
- [30] E. Falck, F. Begrow, E. Verspohl, B. Wunsch, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **88** (2014) 96-105
- [31] F.C.-F. IP, N.Y.-Y. IP, H.-J. Zhu, "New oxazolidine derivatives are *N*-methyl-D-aspartate receptor antagonists useful e.g. to treat e.g. amyotrophic lateral sclerosis, Alzheimer's disease, Parkinson's disease, neuropathic pain, stroke, epilepsy and brain trauma", WO2009092324, 2009
- [32] N.A.L. Pereira, F.X. Sureda, M. Turch, M. Amat, J. Bosch, M.M.M. Santos, *Monatsh. Chem.* **144** (2013) 473-477
- [33] N.A.L. Pereira, F.X. Sureda, R. Esplugas, M. Perez, M. Amat, M.M.M. Santos, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **24** (2014) 3333-3336
- [34] M. Amat, M.M.M. Santos, O. Bassas, N. Llor, C. Escorlano, A. Gomez-Esque, E. Molins, S.M. Allin, V. McKee, J. Bosch, *J. Org. Chem.* **72** (2007) 5193-5201.
- [35] M. Amat, M.M.M. Santos, A.M. Gomez, D. Jokic, E. Molins, J. Bosch, *Org. Lett.* **9** (2007) 2907-2910
- [36] M.M.M. Santos, *Tryptophan-Derived Oxazolopiperidone Lactams: Valuable Building Blocks for the Enantioselective Synthesis of Piperidine-Containing Alkaloids*, in M.C. Carreira, J. Marco-Contelles (ed), "Heterocyclic Targets in Advanced Organic Synthesis", Research Signpost, India, 2011, capítulo 3, 69-82.
- [37] M. Pérez, F. Arioli, G. Rigacci, M.M.M. Santos, A. Gómez-Esqué, C. Escolano, P. Florindo, C. Ramos, M. Amat, *Eur. J. Org. Chem.* (2011) 3858-3863
- [38] M. Amat, C. Ramos, M. Perez, E. Molins, P. Florindo, M.M.M. Santos, J. Bosch, *Chem. Commun.* **49** (2013) 1954-1956
- [39] D. Olivares, V.K. Deshpande, Y. Shi, D.K. Lahiri, N.H. Greig, J.T. Rogers, X. Huang, *Curr. Alzheimer Res.* **9** (2012) 746-758.
- [40] E. Karakas, H. Furukawa, *Science* **344** (2014) 992-997.

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

LUZ VISÍVEL PROMOVE CATÁLISE ASSIMÉTRICA

Em contraste com a grande variedade de sistemas catalíticos que estão disponíveis para controlar a estereoquímica de reacções de cicloadição promovidas termicamente, poucos métodos com eficácia similar existem para o controlo estereoquímico de reacções de cicloadição promovidas fotoquimicamente. Um grande desafio ainda não solucionado na concepção de reacções de fotocicloadição catalíticas enantiosselektivas tem sido a dificuldade de controlar a racemização que ocorre pela fotoexcitação directa de substratos ainda não coordenados ao catalisador.

Um grupo de químicos da Universidade de Wisconsin-Madison, EUA, desenvolveu uma estratégia para a eliminação do problema da racemização em reacções de fotocicloadição [2+2] assimétrica de cetonas α,β -insaturadas, com formação dos correspondentes ciclobutanos, usando um sistema de catalisador duplo, um dos quais um fotocatalisador de um metal de transição que absorve luz visível, e um ácido de Lewis como co-catalisador estereosselektivo. A independência destes dois catalisadores permite maior alcance, maior flexibilidade estereoquímica e melhor eficiência do que os métodos de cicloadição fotoquímicos enantiosselektivos reportados até à data.

"Uma das razões para que este campo tenha falhado até agora é que um único catalisador tinha que fazer ambos os papéis, ou seja, absorver a luz e controlar a quiralidade", referiu Tehshik Yoon, um dos investigadores. "Modificando o catalisador único, alteram-se ambos os efeitos. Ao separar os dois papéis, pode-se fazer todo o tipo de alterações para promover a enantiosselektividade sem diminuir a capacidade do catalisador fotoquímico", concluiu.

Esta técnica pode ser muito importante para os químicos sintéticos que procuram compostos enantiosselektivamente puros, nomeadamente no âmbito do desenvolvimento de fármacos.

(Fontes: <http://www.sciencedaily.com/releases/2014/04/140424143653.htm>; J. Duet *et al*, *Science*, **344** (2014)392-396 doi: 10.1126/science.1251511

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)



ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2014 - CALL FOR PAPERS

Envie os seus manuscritos para bquimica@quimica.uminho.pt

Made in Europe for the World



ChemPubSoc
Europe

2011. Volume 4. 12 Issues
ISSN print 1864-5631
ISSN electronic 1864-564X

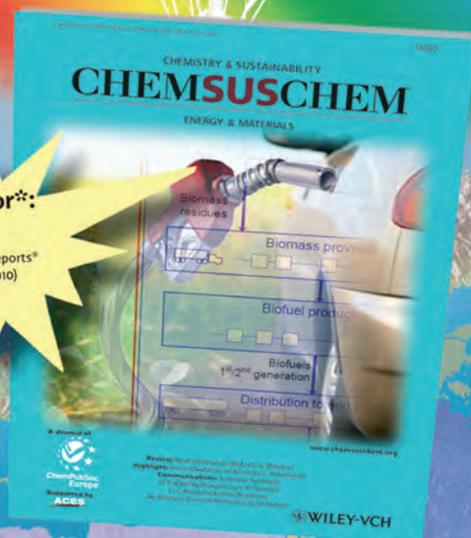
ChemSusChem

- brings together the latest developments in chemistry, energy and materials research for a more sustainable future
- publishes Communications, Full Papers, Reviews, Highlights, Book Reviews and more
- is published monthly
- is a sister of *Angewandte Chemie*

 **WILEY**
ONLINE LIBRARY
wileyonlinelibrary.com

Impact Factor**:
4.767

*2009 Journal Citation Reports®
(Thomson Reuters, 2010)



Supported by

ACES

For further information and to subscribe
please send an e-mail to:

cs-journals@wiley.com (Americas, Europe, Middle
East and Africa, Asia Pacific)
service@wiley-vch.de (Germany, Austria, Switzerland)
cs-japan@wiley.com (Japan)

www.chemsuschem.org

 **WILEY-VCH**

OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR 2014 COIMBRA - EM ARTICULAÇÃO COM A EDUCAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Maria da Conceição Costa¹, Mariette M. Pereira², Marta Piñeiro²

¹ Agrupamento de Escolas de Miranda do Corvo, Miranda do Corvo

² Departamento de Química, FCTUC, Coimbra
mmpereira@qui.uc.pt

Olimpíadas de Química Júnior 2014 Coimbra – Aiming the Education for Sustainable Development – UNESCO declared the Decade of Education for Sustainable Development [DESD] for the period 2005-2014 to reflect the fact that education for the future should take into account the global environmental issues that urgently need to be addressed. According to the principles of DESD, the “Olimpíadas de Química Junior-2014”, were focused on the theme “sustainability”. Thus, theoretical and practical problems in Chemistry aimed at students of Basic Education (14-15 years old) was in line with the assumptions of Education for Sustainable Development - development that seeks to meet the needs of the present generation without compromising that of future generations. Moreover, the way the problems were presented took into account the relevant contributions of chemistry to the development and well-being of society as well as to solve some of the global problems that we face. This was an explicit attempt to contribute to the ‘deconstruction’ of negative images associating chemistry with the global environmental issues (which may explain the continued decline in demand for Chemistry courses in secondary schools and universities). In this paper we have focused on the relevance of the selected theme (sustainability) for the semi-finals and final of the “Olimpíadas de Química Junior-2014” - organized by the Delegation of Coimbra of the Portuguese Chemistry Society, and on the construction of more appropriate images of chemistry. In addition, two selected questions from the “Olimpíadas de Química Junior-2014”, one theoretical and one experimental, are described along with the positive reactions of teachers and students.

A declaração pela UNESCO da Década da Educação para o Desenvolvimento Sustentável [DEDS], para o período de 2005 a 2014, traduz um inequívoco reconhecimento de que a educação para o futuro deve ser objeto de intervenção específica, para ter em conta a situação de emergência planetária que a humanidade enfrenta.

De acordo com princípios da DESD, as “Olimpíadas de Química Júnior”, em 2014, foram centradas na temática “sustentabilidade”. Assim, a conceção dos problemas teóricos e práticos de química, dirigidos aos estudantes do ensino básico, foi consonante com pressupostos de educação para desenvolvimento sustentável – o desenvolvimento que procura satisfazer as necessidades da geração atual, sem comprometer a das gerações futuras. Assim, a construção dos enunciados dos problemas teve em conta contributos da química para o desenvolvimento e bem-estar da sociedade, bem como o papel fundamental do conhecimento químico na resolução de alguns problemas planetários que enfrentamos. Esta foi uma tentativa explícita de contribuir para a desconstrução de imagens que associam a situação de emergência planetária à química (que pode refletir-se na clara diminuição da procura de áreas de química para aprofundar e continuar a formação).

Ao longo deste texto fundamenta-se a importância da temática selecionada para as semifinais e final das “Olimpíadas de Química Júnior-2014” - organizadas pela Delegação de Coimbra da Sociedade Portuguesa de Química - e da construção de imagens mais adequadas da química. Apresentam-se exemplos de duas questões propostas na prova e evidências de consecução dos objetivos com recurso à transcrição de segmentos de afirmações dos alunos vencedores numa entrevista aberta.

INTRODUÇÃO

A Década da Educação para o Desenvolvimento Sustentável (DEDS), aprovada pelas Nações Unidas (UNESCO, 2004) [1], é uma iniciativa importante que apela, no contexto de ensino formal, para a reorientação de currículos e programas educativos, tendo em vista contribuir para o exercício de uma cidadania em que decisões adequadas e fundamentadas permitam não comprometer o futuro. Pretende assegurar que as finalidades da educação em química, tal como da educação em geral, se orientem para valorizar, para além de reconstruções de conhecimentos científico e tecnológico, a compreensão de dimensões éticas de pro-

blemas atuais, nomeadamente no que diz respeito a atitudes e deveres individuais e coletivos. Nesse sentido, a educação deve contribuir para desenvolver competências necessárias à identificação, compreensão e resolução de problemas, os quais deverão ser próximos de contextos de vida dos alunos mas simultaneamente interrelacionados com desafios globais. Pensa-se que, deste modo, se facilita o desempenho de uma cidadania para a promoção da solidariedade, do respeito pela diversidade, da proteção do ser humano e da natureza; as pessoas tornam-se, assim, agentes ativos informados e cuidadores do seu próprio futuro [2].

Na qualidade de membro da União Europeia (EU), da Organização das Nações Unidas (ONU) e da Organização de Co-

operação e de Desenvolvimento Económico (OCDE), Portugal subscreveu compromissos de natureza transnacional e supranacional, com implicações nas políticas curriculares e, por conseguinte, nos planos e desenhos curriculares dos diferentes níveis de ensino. Assumiu assim a obrigatoriedade de se adequar a um processo de convergência de políticas, alicerçado em compromissos legitimados e prescritos em documentos fundacionais e moderado por agências e organismos transnacionais e supranacionais, que exigem reestruturações curriculares e medidas de controlo dos resultados das aprendizagens [3]. Todavia, no último ano da DEDS, continua a reconhecer-se, também em Portugal, a importância da adoção de medidas urgentes e eficazes para alterações curriculares articulados com ideias de sustentabilidade. É também por quase todos reconhecido o atraso que se verifica no desenvolvimento de políticas educativas capazes de acompanhar as transformações que se vão operando nas sociedades contemporâneas, de modo a promover uma educação científica que permita a cada cidadão fazer uma leitura do mundo em que vive que vá para além do senso comum e, ao mesmo tempo, participar fundamentadamente em iniciativas de educação para o desenvolvimento sustentável (EDS).

As semifinais das Olimpíadas de Química Júnior em Portugal, são concursos regionais de resolução de problemas teóricos e/ou práticos de química, dirigidos aos estudantes dos 8.º e 9.º anos do ensino básico, organizadas pelas diversas delegações da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e realizadas em várias universidades. Têm como objetivos: a) dinamizar o estudo e ensino da química nas escolas básicas; b) proporcionar a aproximação entre as escolas básicas, as universidades e institutos superiores e, c) despertar o interesse pela química, divulgar a química como ciência e cativar vocações para carreiras científico-tecnológicas entre os estudantes [4].

A comissão da Delegação de Coimbra que organizou as semifinais e as finais das “Olimpíadas de Química Júnior - 2014”, que tiveram lugar no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, procurou responder ao apelo feito pelas Nações Unidas para a EDS, organizando as provas em torno da temática “sustentabilidade”. Nestas olimpíadas proferiram-se palestras dirigidas apenas a professores [5] e também a professores e alunos [6,7] e construíram-se problemas teóricos e práticos orientados por princípios de EDS. Com esta iniciativa dinamizou-se, entre os participantes, o debate sobre sustentabilidade e procurou-se dar resposta à dificuldade frequentemente referida pelos professores em construir materiais curriculares para organizar percursos de sala de aula em direção à EDS. Promoveu-se, assim, a desejável relação estreita entre escolas e instituições de ensino superior potenciadora de mudança, capaz de criar comunidades de aprendizagem que refletem, problematizam e investigam as suas práticas curriculares. Esta iniciativa foi reconhecida pela Reitoria da Universidade de Coimbra e pela Comissão Nacional da UNESCO que honrou a organização com o seu apoio institucional e representação da Dr.ª Elizabeth Silva, na sessão de encerramento e entrega

de prémios, que decorreu no Museu da Ciência da Universidade de Coimbra, integrada na Cátedra da UNESCO da Universidade de Coimbra “Biodiversidade e Conservação para o Desenvolvimento Sustentável” [7].

As olimpíadas procuraram ainda “cativar” para o estudo da química, norteando as questões por desenvolvimentos que têm vindo a contribuir para o bem-estar da sociedade. Em particular, pretendeu-se contrariar o crescente desencanto e desconfiança da sociedade em relação à química e o declínio do interesse dos jovens em aprender ciências (e portanto também química), referido no relatório Rocard [8].

Este artigo pretende dar visibilidade à temática para fomentar discussões proactivas na comunidade e apresentar exemplos de questões administradas ao alunos nas semifinais e/ou finais das “Olimpíadas de Química Júnior-2014” realizadas no Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

O texto inicia-se com a apresentação de duas temáticas de desenvolvimento sustentável (a água e os plásticos) que constituíram a matriz de referência para o desenvolvimento das questões problemáticas apresentadas. Nessa matriz teve-se o cuidado de realçar contributos da química não só para o desenvolvimento sustentável como também para a resolução dos problemas advenientes de utilizações inadequadas dos avanços do conhecimento químico e tecnológico.

DUAS DAS QUESTÕES PROPOSTAS...

Apresentam-se a seguir os dois exemplos selecionados (um da prova teórica e o outro da prova laboratorial), previamente enquadrados pelas temáticas selecionadas: água potável e plásticos.

ÁGUA POTÁVEL

De acordo com o previsto no ciclo da água, depois da evaporação a água condensa e é armazenada nos rios, lagos, oceanos, glaciares e aquíferos subterrâneos. A crescente utilização e contaminação da água potável à escala planetária devido ao consumo excessivo nos países desenvolvidos, ao crescimento da população e à sua utilização na agricultura, associada às alterações climáticas que se fazem sentir, acarretou um grave problema de escassez da água potável para a humanidade. Pelo menos 2,7 biliões de pessoas vivem em bacias hidrográficas que sofrem de escassez aguda de água durante pelo menos um mês no ano [9]. A escassez de água potável é um problema ambiental cada vez mais grave. Cerca de 1,1 biliões de pessoas no mundo não têm acesso a água potável e 2,4 biliões de pessoas não têm acesso a qualquer tipo de instalação de saneamento básico. As populações dos países em desenvolvimento, que vivem em condições extremas de pobreza, são as mais afetadas. Mas, para além de consumir água em excesso, a humanidade ainda promove uma grave degradação da sua qualidade através de descargas de poluentes

(metais pesados, pesticidas, fertilizantes...), que ultrapassam a capacidade de absorção dos ecossistemas naturais.

Dentro desta problemática, e com a intenção explícita de demonstrar a relevância do conhecimento químico na resolução de problemas resultantes do desenvolvimento insustentável, e simultaneamente despertar consciências para a importância de não se desperdiçar água, formulou-se uma questão teórica cuja resposta depende do conhecimento/compreensão da Lei de Lavoisier, que se apresenta a seguir:

1 - Questão teórica

Muitas pessoas no mundo estão privadas de água potável pelo que a sua utilização deve ser moderada. Graças ao desenvolvimento de conhecimento químico a “água da companhia” chega a nossas casas desinfetada. Para o efeito faz-se passar uma corrente de cloro gasoso (Cl_2) através da água; o gás dissolve-se parcialmente na água e transforma-se em iões cloreto (Cl^-), iões hidrónio (H_3O^+), e ácido hipocloroso (HOCl). A reação química descrita representa-se pela equação”: (selecionar a resposta certa)

- a) $\text{Cl}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) + 2 \text{HOCl} (\text{aq})$;
 b) $\text{Cl}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{HOCl} (\text{aq})$;
 c) $\text{Cl}_2 (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + 4 \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{HOCl} (\text{aq})$;
 d) nenhuma das anteriores.

PLÁSTICOS

O desenvolvimento da química sintética ao longo da primeira metade do século XX, em particular a química dos polímeros moldáveis, designados por plásticos (do grego *plastikós* - moldável), contribuiu para uma melhoria significativa da qualidade de vida da sociedade moderna. Os plásticos passaram a ser materiais utilizados em inúmeros sectores: medicina, agricultura, transportes, meios de comunicação, computadores e sobretudo no sector da embalagem. Inicialmente, a elevada resistência à degradação foi apresentada como uma das mais relevantes propriedades destes materiais, mas a sua baixa biodegradação e utilização descontrolada levou os políticos a repensar/legislar, fomentando a sua reutilização e reciclagem. Em 2013 a Comissão Europeia publicou o LIVRO VERDE, onde se define uma estratégia europeia para a problemática dos resíduos de plástico no ambiente. Este livro “pretende contribuir para uma reavaliação dos riscos para o ambiente e para a saúde humana dos plásticos presentes nos produtos quando estes se tornam resíduos, tendo em vista a sua correta conceção do ponto de vista ambiental, tanto funcional como quimicamente, assim como para lançar uma reflexão sobre os problemas da eliminação não controlada dos resíduos de plástico e do lixo marinho” [10].

Uma vez mais o conhecimento químico voltou a ser importante e a contribuir para uma procura de soluções de-

envolvendo novos plásticos biodegradáveis, métodos de reciclagem e reutilização dos plásticos. Mas, para que a reciclagem/reutilização dos plásticos seja possível é necessário proceder à sua separação. Neste contexto, foi solicitado aos concorrentes das Olimpíadas de Química Júnior que desenvolvessem uma atividade laboratorial que permite separar plásticos com base no conceito de densidade, que a seguir se apresenta.

2 - Questão laboratorial

Introdução

Dispomos atualmente de muitos objetos feitos de plástico e é difícil imaginar como seria o nosso dia-a-dia sem esses objetos. Uma das razões que fazem serem materiais de uso cada vez mais difundido é a sua durabilidade. Alguns tipos de plásticos, por exemplo, necessitam de séculos para se degradar. Mas é também a sua durabilidade que constitui um sério problema: o planeta está cheio de plásticos e isso tem consequências ambientais várias. Os plásticos são, depois do papel, o constituinte mais comum do lixo urbano. Além disso, obtém-se, em geral, a partir de derivados do petróleo e do gás natural, cujas reservas são limitadas. A reciclagem dos plásticos, desenvolvida pelo conhecimento químico, tem sido apontada como um contributo importante para a resolução do problema. Apesar de falarmos em geral de plásticos, eles são diferentes no que diz respeito à sua estrutura molecular e por conseguinte às suas propriedades. Assim, para facilitar a reciclagem dos plásticos recomenda-se que tenham símbolos (como abaixo se indica) para os agrupar/separar por categorias: (1) PET - polietileno tereftalato; (2) PEAD - polietileno de alta densidade; (3) PVC - policloreto de vinilo; (4) PEBD/PELBD - polietileno de baixa densidade/polietileno linear de baixa densidade; (5) PP - polipropileno e (6) PS - poliestireno (Figura 1).



Figura 1 – Símbolos associados aos diferentes tipos de plásticos

Procedimento

Na bancada encontrares plásticos assinalados com as letras A, B, C e D.

Tem em atenção a “marcha” de análise que se apresenta ao lado para identificares cada uma das amostras A, B, C e D (Figura 2).

- 1) Coloca uma amostra de plástico A no gobelé contendo água. Agita com uma vareta, deixa repousar e verifica se afunda ou flutua. Regista na tabela da tua folha de prova.
- 2) Caso a amostra de plástico tenha flutuado em água, repete o procedimento acima com uma amostra nova no goblé contendo álcool isopropílico.
- 3) Se não conseguiste identificar a amostra efetua o teste de densidade no óleo de milho.

4) Repete o procedimento acima para as amostras de plástico B, C e D.

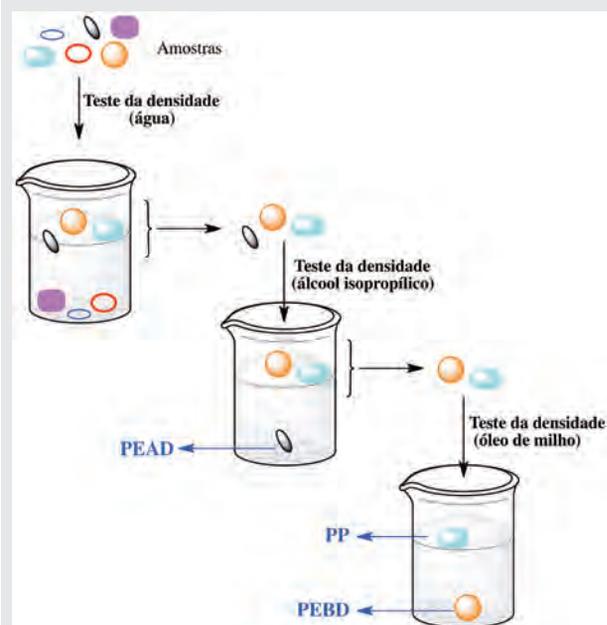


Figura 2 – Marcha de análise para separação de plásticos baseada na densidade

Questões

2.1 – Regista as tuas observações experimentais na tabela 1. Coloca um traço nos locais onde não foi necessário realizar a experiência.

2.2 – Identifica os plásticos A, B, C e D com base nos resultados experimentais obtidos e na informação fornecida na Introdução.

Amostra	Água	Álcool isopropílico	Óleo de milho
A			
B			
C			
D			

Tabela 1 – Registo das observações experimentais

A – _____

B – _____

C – _____

D – _____

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos temos responsabilidades na promoção do desenvolvimento sustentável, potenciador de uma distribuição e gestão mais equilibrada dos recursos que o planeta possui, bem como na promoção de uma cultura de paz e equidade. Em tempo de incerteza e insegurança face ao futuro, as organizações, nomeadamente os organismos públicos, e em particular a Escola e a SPQ, têm que responder proactiva-

mente a esses desafios, acompanhando e implementando orientações e políticas recomendadas a nível internacional, em perspetivas de EDS. As “Olimpíadas de Química Júnior”, realizadas no Departamento de Química da Universidade de Coimbra em 2014, constituem um exemplo de como é possível dinamizar a reflexão na comunidade educativa, tanto professores e alunos, sobre a relevância da aprendizagem da química e da sua contribuição para o bem-estar da sociedade e para o seu desenvolvimento mais sustentável.

A prossecução destes objectivos é bem evidenciada pelas declarações, respetivamente, dos alunos e professora da Escola Nuno Álvares de Castelo Branco, vencedores da Medalha de Ouro na final das Olimpíadas de Química 2014: “Achámos que as Olimpíadas 2014 foram um projeto gratificante e aprendemos que mais importante do que usar a química para melhorar a qualidade de vida é usar a química para melhorar a qualidade de vida no planeta e para ajudar o planeta”; “aperceberam-se [os alunos] que apesar de ser uma disciplina que trabalha com reagentes e substância extremamente complicadas para o ambiente agora trabalha-se na química e olha-se para a química como a solução e não parte do problema para o planeta; digamos que essa foi a lição mais motivadora que eles trouxeram da fase nacional das Olimpíadas 2014” [11]

AGRADECIMENTOS

A organização das “Olimpíadas de Química Júnior-2014” contaram com o apoio institucional do Ministério de Educação e Ciência, Direção Geral de Educação, Fundação Calouste Gulbenkian e Comissão Nacional da Unesco-Portugal, assim como com o envolvimento ativo da Reitoria da Universidade de Coimbra, Direção da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Museu da Ciência, Imprensa da Universidade de Coimbra, Câmara Municipal de Coimbra, Direção, docentes e estudantes de pós-graduação do Departamento de Química e do Núcleo de Estudantes de Química da Associação Académica de Coimbra. Esta organização foi ainda patrocinada por entidades como Bluepharma, Bayer Portugal SA, Porto Editora, Labor, Reagente 5, José Manuel Gomes dos Santos, Soquímica, Caixa Geral de Depósitos e Fundação Calouste Gulbenkian.

Comissão Organizadora: M. J. Moreno (Coordenadora da prova laboratorial); C. Serpa e J. C. Pereira (Coordenadores da prova teórica); T. Roseiro, M. E. Azenha, M. Calvete, S. Gramacho, C. S. Castro, R. Carrilho, A. Almeida, J. Pina, S. Pinto, C. Monteiro, O. Évora, Bernardo, R. Apóstolo, B. A. Nogueira, C. Sousa, M. Matos e G. Abreu. A todos o nosso reconhecimento.

REFERÊNCIAS

- [1] “Década da Educação das Nações Unidas para um Desenvolvimento Sustentável, 2005-2014: documento final do esquema internacional de implementação”, in <http://unesdoc.unesco.org/images/0013/001399/139937por.pdf> (acedido a 10-11-2014)

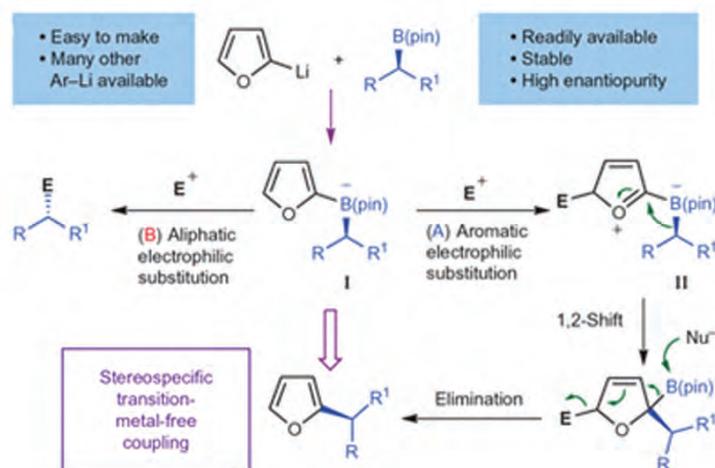
- [2] J. Osborne, J. Dillon, "Science Education in Europe: Critical Reflections", The Nuffield Foundation, Londres, 2008
- [3] J.A. Pacheco, A. Vieira "Europeização do currículo. Para uma análise das políticas educativas e curriculares", Porto Editora, Porto, 2006
- [4] <http://olimpiadas.chemistry.pt/#junior> (acedido a 19-11-2014)
- [5] C. Costa, "Educação Científica (Química) e Sustentabilidade", Conferência semifinais das Olimpíadas de Química Júnior, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014
- [6] P. Sá, "Será que a minha pegada ecológica é sustentável?", Conferência dirigida aos alunos e professores acompanhantes das semifinais das Olimpíadas de Química Júnior, Departamento de Química da Universidade de Coimbra, 2014
- [7] R. Heleno, "Sustentabilidade e Desenvolvimento", Museu da Ciência da Universidade de Coimbra, 2014 - conferência Integrada na Cátedra da UNESCO "Biodiversidade e Conservação para o Desenvolvimento Sustentável"
- [8] "Science Education Now: a Renewed Pedagogy for the Future of Europe", in http://ec.europa.eu/research/science-society/document_library/pdf_06/report-rocard-on-science-education_en.pdf (acedido a 8-11-2014)
- [9] "Global analysis and assessment of sanitation and drinking-water", in http://www.who.int/water_sanitation_health/hygiene/en/ (acedido a 16-10-2014)
- [10] <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2013:0123:FIN:PT:PDF> (acedido a 12-11-2014)
- [11] http://www.youtube.com/results?search_query=alunos++olimpiadas+castelo+branco (acedido a 12-11-2014)

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

ACOPLAMENTO C-C DE ÉSTERES BORÓNICOS NA AUSÊNCIA DE METAIS DE TRANSIÇÃO

O acoplamento cruzado de ácidos borónicos e derivados relacionados com electrófilos sp^2 (reacção de Suzuki-Miyaura) é um dos mais poderosos processos de formação de ligações C-C em síntese, com aplicações que abrangem produtos farmacêuticos, agro-químicos e materiais com aplicações tecnológicas. Apesar da importância desta reacção, o seu âmbito é relativamente limitado quando a mesma é aplicada a ésteres borónicos alifáticos porque embora funcione bem com organoboranos primários, não funciona com ésteres borónicos secundários e terciários (com excepção de alguns exemplos específicos e isolados).

Através de uma estratégia alternativa, que não envolve o uso de metais de transição, uma equipa liderada por Varinder Aggarwal, da Universidade de Bristol, no Reino Unido, conseguiu promover com sucesso a reacção de acoplamento entre ésteres borónicos secundários e terciários enantio-enriquecidos com compostos heteroaromáticos, com elevada enantio-especificidade. O método desenvolvido passou pela utilização de um aril-lítio electronicamente rico, como o 2-litiofurano, para converter os ésteres borónicos em intermediários boronato que reagem com um electrófilo apropriado para originar um catião. Este segundo intermediário, após migração 1,2 e eliminação origina o produto final, estereoespecificamente.



Reacções semelhantes foram sendo tentadas nos últimos 40 anos usando boranos simétricos, aquirais, os quais são também sensíveis ao ar. Por estas razões esta linha de investigação foi abandonada. Aggarwal e a sua equipa mostraram, pela primeira vez, que é possível fazer estas reacções usando ésteres de ácidos borónicos facilmente disponíveis e de fácil utilização, o que amplia consideravelmente a gama de compostos quirais a que se pode aceder a partir de ésteres alquílicos borónicos quirais.

(Fontes: <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/06/carbon-carbon-couplings-3d-suzuki-secondary-tertiary-boronic-esters>; A. Bonet *et al*, *Nat. Chem.* **6** (2014) 584–589 doi:10.1038/nchem.1971)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

ChemistryViews

**Alerts
& Events**

Videos & Blogs

**News
& Articles**

Join – register – benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy – fast – exciting
updated every day for you and
your work!

Spot your favorite content:

ChemistryViews.org



**ChemPubSoc
Europe**



WILEY-VCH

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
marta.corvo@fct.unl.pt



Introdução

Na presente actividade, iremos fazer duas experiências indicadas para os mais novos de entre os mais novos. A simplicidade destas experiências torna-as adequadas para os mais jovens destinatários desta secção. Inicialmente vamos perceber o que faz um objecto flutuar ou afundar. Na segunda experiência, iremos fazer cola a partir do leite.

Os amendoins sabem nadar?



Material:

- 2 Copos de plástico transparentes
- Água
- Sal
- Colher de chá
- Amendoins
- Marcador



Procedimento:

1. Com o marcador, identificar os copos com **Água doce** e **Água salgada**.

2. Encher ambos os copos quase até cima. Adicionar seis colheres de chá de sal ao copo identificado com **Água salgada** e misturar com o auxílio da colher até não conseguir solubilizar mais sal. Poderá ficar algum sal por dissolver – a solução estará saturada.



3. Abrir uma vagem de amendoim e adicionar um amendoim ao copo da água doce e outro ao da água salgada.



4. O que aconteceu ao amendoim?

Explicação:

Os objectos flutuam se forem mais leves do que a quantidade de água que deslocam ou afastam, se forem mais pesados vão ao fundo. Observámos que o amendoim afunda na água doce, mas mantém-se à superfície na água salgada, portanto o amendoim é mais pesado do que a quantidade de água doce que desloca, mas mais leve do que a quantidade de água salgada. Ao dissolver o sal na água tornámos a mesma quantidade de água mais pesada, ou seja, mais densa, permitindo ao amendoim manter-se a flutuar neste caso. Esta também é a razão pela qual flutuamos mais facilmente na água do mar do que na água doce.

Colei-te!**Material:**

- 3 Copos de plástico transparente
- Leite morno
- Vinagre
- Bicarbonato de sódio
- Colheres de medida
- Copo de medida
- Palhinha para misturar
- Filtro de café
- Pedacos de papel

**Procedimento:**

1. Adicionar 100 mL de leite morno a 2 colheres de sopa de vinagre, num copo de plástico. Misturar bem e deixar repousar durante cerca de 3 minutos. Começam a formar-se sólidos.



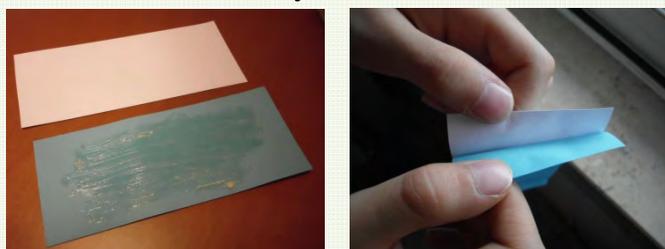
2. Passar a mistura através de um filtro para um segundo copo, filtrando o mais possível a água.



3. Transferir o sólido para o terceiro copo, adicionar $\frac{1}{4}$ de colher de chá de bicarbonato de sódio e misturar para fazer a cola.



4. Testar a cola espalhando em vários pedaços de papel. Depois de juntar o papel, deixar secar de um dia para o outro. Testar a “força” da cola tentando afastar dois papéis colados.



Explicação:

Nesta actividade fizemos uma cola a partir de leite. O leite contém uma proteína chamada caseína e quando é adicionado o vinagre ela coagula, isto é, precipita formando um sólido. Seguidamente adicionámos o bicarbonato de sódio – uma substância básica para neutralizar o excesso de ácido acético que terá ficado no precipitado. Quando testámos a cola no papel, a caseína foi atraída para as fibras de celulose que constituem o papel, fazendo com que ficassem juntas. Esta ligação ficou mais forte à medida que a cola foi secando. Podemos introduzir variações nesta experiência, testando o efeito da utilização de leite com diferentes teores de gordura na cola resultante.

Bibliografia

[1] <http://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/adventuresinchemistry/science-abc/f-is-for-float.pdf> (acedido a 13-10-2014)

[2] <http://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/adventuresinchemistry/science-abc/g-is-for-glue.pdf> (acedido a 13-10-2014)



JEEP 2015 41st Conference on Phase Equilibria (XLI^{èmes} Journées d'Étude des Équilibres entre Phases)

Pela primeira vez em Portugal, a 41st Conference on Phase Equilibria – JEEP 2015, irá decorrer entre 25 e 27 de Março de 2015, na Universidade de Coimbra.

Seguindo a tradição iniciada em Marselha (1975) a conferência é uma oportunidade para a troca de conhecimentos entre investigadores da academia e da indústria com interesses comuns no domínio de equilíbrio de fases.

A conferência aborda tópicos teóricos e aplicados no campo da química, ciências farmacêuticas, ciência dos materiais, engenharia de processos e ambiente, entre outros.

jeep2015@qui.uc.pt
<http://www.uc.pt/go/jeep2015>



3rd International Symposium on Green Chemistry

Decorrente do ISGC-2 realizado em 2013, um objectivo do 3rd International Symposium on Green Chemistry é o de proporcionar um ambiente que facilite a comunicação interdisciplinar generalizada. Para este fim, o ISGC-2015 pretende oferecer aos cientistas dos sectores público e privado a plataforma ideal para a partilha de conhecimentos fundamentais à investigação e ao desenvolvimento industrial. O ISGC 2015 decorrerá em quatro sessões paralelas e várias sessões de *posters*. De entre os temas abordados destacam-se: Conversão de Biomassa (biopolímeros, óleos vegetais, hidratos de carbono, extractivos, *etc* ...); Produção de Hidrogénio Limpo ((bio)produção catalítica, produção electroquímica, armazenamento de hidrogénio); Os solventes Alternativos (líquidos iónicos, solventes de base biológica, água, fluidos supercríticos); Valorização Química dos Resíduos (resíduos de alimentos, valorização química dos co-produtos, desmantelamento/reciclagem de polímeros, activação e conversão de CO₂); Polímeros e Materiais (metodologias de polimerização limpas, polímeros de base biológica, materiais de bio-inspirados); Catálise; Ecotecnologia; Avaliações ambientais e éticas.

contact@isgc2015.com
<http://www.isgc2015.com>



9th In Vino Analytica Scientia Symposium

O 9.º Simpósio *In Vino Analytica Scientia* realiza-se entre 14 e 17 de Julho de 2015, em Mezzocorona, Itália, sendo

organizado pela Sociedade Italiana de Química em cooperação com as divisões de Química Analítica e de Química Alimentar da EuCheMS e pretende destacar o papel da ciência analítica no entendimento da química de uvas, vinhos e bebidas espirituosas.

Neste encontro internacional os investigadores terão a oportunidade de apresentarem os mais recentes desenvolvimentos nas modernas técnicas analíticas instrumentais aplicadas ao vinho, incluindo metabolómica, quimiometria e avaliação sensorial. Os temas abordados serão Análise Química e Composição das Uvas, Vinhos e Bebidas Espirituosas; Reacções Químicas e Bioquímicas; Metabolómica, Quimiometria e Autenticidade dos Produtos; Análise Sensorial.

ivas2015@fmach.it
<http://eventi.fmach.it/IVAS2015>



48th General Assembly / 45th World Chemistry Congress (IUPAC-2015)

O 45th World Chemistry Congress decorrerá entre 9 e 14 de Agosto de 2015, em Busan, Coreia. Sob o tema “Smart Chemistry, Better Life”, a agenda do IUPAC-2015 vai enfatizar o papel central da Química como uma ciência multidisciplinar na promoção da qualidade de vida e do bem-estar através de inovações científicas. Serão discutidos temas actuais de interesse mútuo, nomeadamente a resolução de problemas relacionados com energia, alimentos, água e meio ambiente.

A programação científica inclui conferências plenárias/*keynotes*, comunicações orais e em painel, e *workshops* em pelo menos 11 temas principais e mais de 70 simpósios. Os principais tópicos são: Química-física; Síntese Molecular; Avanços em Química Inorgânica; Materiais para Energia e Meio Ambiente; Química Analítica e Meio Ambiente; Ciência e Tecnologia Macromolecular; Química da Vida; Nanociência e Materiais; Inovação na Educação em Química; Química Verde para as Necessidades Mundiais; Química para a Inovação da Indústria.

office@iupac2015.org
www.iupac2015.org/



Euroanalysis XVIII

A 18.ª edição da Conferência Europeia em Química Analítica (EUROANALYSIS 2015) decorrerá de 6 a 10 de Setembro de 2015 em Bordéus, sendo organizada pela Divisão de Química Analítica (DAC) da EuCheMS, sob os auspícios da *Société Chimique de France* (SCF).

A EUROANALYSIS teve início em 1972 e constitui uma conferência de largo espectro em Química Analítica realizada regularmente, e de modo rotativo, por países euro-

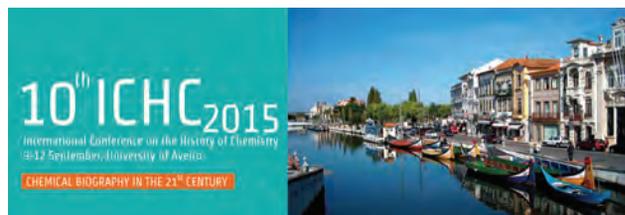
peus. Esta conferência constitui um fórum para químicos analíticos fortalecendo as redes entre sociedades químicas e os seus membros que trabalham nos diversos campos das ciências analíticas.

As conferências EUROANALYSIS reúnem de 600 a 800 pessoas de todo o mundo. As reuniões anteriores foram realizadas em Varsóvia (2013), Belgrado (2011) e Innsbruck (2009). O carácter geral do programa oferece aos participantes uma oportunidade única de uma visão da química analítica contemporânea. Assim serão abordados os seguintes temas: Preparação de Amostras; Metrologia e Material de Referência; Técnicas de Separação; Quimiometria; Hifenização e Técnicas Multidimensionais; Bioanálise; Espectrometria de Massa; Química Analítica Ambiental; RMN; Química Analítica Sustentável; Superfície e Nanoanálise; Química Analítica Forense; Química Electroanalítica; Análise de Alimentos; Sensores, Microfluídica; Arte e Património Cultural; Espectroscopia Atómica e Molecular; Processos Industriais; Espectroquímica de Plasma; Educação Química em Química Analítica.

A EUROANALYSIS 2015 contempla a possibilidade de propor a organização de sessões temáticas com 4/5 apresentações orais, incluindo uma palestra principal. Durante a Conferência serão atribuídos vários prémios de prestígio, instituídos pela EuCheMS. A Conferência também contará com apresentações orais, sessões de *posters*, exposições, seminários de fornecedores e programa social.

Uma atenção especial será dada aos jovens investigadores, com redução do valor de inscrição, bolsas e prémios para as melhores seis comunicações orais e em *poster*.

p.garrigues@ism.u-bordeaux1.fr
<http://www.euroanalysis2015.com>



10th International Conference on the History of Chemistry

O Grupo de Trabalho (WP) em História da Química da Associação Europeia de Química e Ciências Moleculares (EuCheMS) realizará a sua Conferência Internacional bianual sobre a História da Química (10-ICHC)

em Aveiro, Portugal, de 9 a 12 de Setembro de 2015. A 10-ICHC incidirá sobre o tema “Chemical Biography in the 21st Century”. O objectivo geral das conferências organizadas pelo WP é facilitar a comunicação entre os químicos interessados pelos aspectos históricos e os historiadores da Química de toda a Europa. As conferências anteriores organizadas pelo WP foram realizadas em Lisboa/Estoril 2005 (“Chemistry, Technology and Society”), Leuven 2007 (“Neighbours and Territories: The Evolving Identity of Chemistry”), Sopron 2009 (“Consumers and Experts: The Uses of Chemistry and Alchemy”), Rostock 2011 (“Pathways of Knowledge”) e Uppsala 2013 (“Chemistry in Material Culture”). Esta conferência atrai normalmente cerca de uma centena de participantes, principalmente da Europa, dos EUA e da Ásia.

FIS-10ICHC@ua.pt
<http://10ichc-2015.web.ua.pt/>

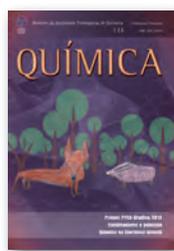
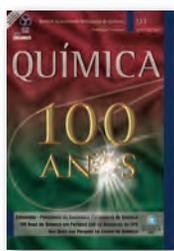
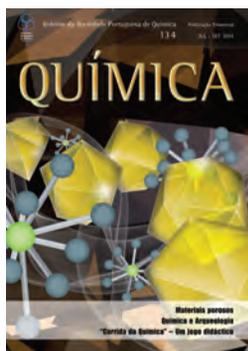


15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment

A 15.^a conferência bianual organizada pela Divisão de Química e de Ambiente da EuCheMS vai realizar-se em Leipzig, Alemanha, entre os dias 20 e 25 de Setembro de 2015. Continuará a tradição das Conferências ICCE de Estocolmo (2009), Zurique (2011) e Barcelona (2013). Esta conferência constitui uma plataforma única de comunicação para cientistas ambientais para além de ser um fórum de troca de experiências com colaboradores em ecotoxicologia, microbiologia, geociências e outras disciplinas.

Os temas abordados incluem: Contaminantes Emergentes; Nanomateriais; A Qualidade da Água e o seu Tratamento; Química Atmosférica e Aerossóis; Solos e Resíduos Retidos; A Degradação Microbiana; Processos de Transformação; Modelação.

icce2015@fu-confirm.de
<http://www.icce2015.org/>



Publique no boletim QUÍMICA (bquimica@quimica.uminho.pt)

11 – 15 Janeiro 2015 em Pune, Índia

International Symposium on Bioorganic Chemistry (ISBOC-10)
 isboc10-2015@iiserpune.ac.in
 www.iiserpune.ac.in/isboc10

13 Janeiro 2015 em Telavive, Israel

International Workshop on Human Errors and Quality of Chemical Analytical Results (Satellite Event of ISRANALYTICA 2015)
 ilya.kuselman@gmail.com
 bioforumconf.com/workshop2015

25 – 27 Março 2015 em Coimbra

41st Conference on Phase Equilibria (XLI^{èmes} Journées d'Étude des Équilibres entre Phases) – JEEP2015
 jeep2015@qui.uc.pt
 www.uc.pt/go/jeep2015

20 – 22 Abril 2015 em Chicago, USA

Nanoparticle synthesis and assembly
 events@rsc.org
 www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/FD/Nanoparticle-FD2015/

3 – 7 Maio 2015 em La Rochelle, França

3rd International Symposium on Green Chemistry (ISGC 2015)
 contact@isgc2015.com
 www.isgc2015.com

28 – 31 Maio 2015 em Mykonos, Grécia

2nd International Conference on Food and Biosystems Engineering (FaBE 2015)
 fabe-conference@fabe.gr
 www.fabe.gr

21 – 25 Junho 2015 em Genebra, Suíça

42nd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques
 hplc2015@symporg.ch
 www.hplc2015-geneva.org/

21 – 26 Junho 2015 em Dresden, Alemanha

European Polymer Federation Congress 2015 (EPF-2015)
 s.kirrwald@gdch.de
 www.epf2015.org

28 Junho – 2 Julho 2015 em Barcelona, Espanha

18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 18)
 jmartinez@iciq.es
 www.omcos2015.com/

4 – 9 Julho 2015 em Lille, França

Congrès de la Société Chimique de France (SCF'15)
 scf15@societechimiquedefrance.fr
 www.societechimiquedefrance.fr/congres/scf-15/

5 – 9 Julho 2015 em Bratislava, Eslováquia

21st International Conference on Organometallic Chemis-

try (EuCOMC XXI)
 eucomcxxi@guarant.eu
 www.eucomcxxi.eu/

5 – 10 Julho 2015 em Bordéus, França

11th International Symposium on Ionic Polymerization (IP'15)
 ip15bordeaux@enscbp.fr
 ip15.sciencesconf.org/

14 – 17 Julho 2015 em Mezzocorona, Itália

9th In Vino Analytica Scientia Symposium (IVAS2015)
 ivas2015@fmach.it
 eventi.fmach.it/IVAS2015

9 – 14 Agosto 2015 em Buxan, Coreia

45th World Chemistry Congress (IUPAC-2015)
 office@iupac2015.org
 www.iupac2015.org/main/gi_welcome.htm

23 – 26 Agosto 2015 em Viena, Áustria

15th European Conference on Solid State Chemistry (15th ECSSC)
 ecssc15@univie.ac.at
 ecssc15.univie.ac.at/

23 – 27 Agosto 2015 em Budapeste, Hungria

63rd International Congress and Annual Meeting of the Society for Medicinal Plant and Natural Product Research (GA)
 ga2015@pharmacognosy.hu
 ga2015.hu/

6 – 10 Setembro 2015 em Bordéus, França

EUROANALYSIS XVIII
 p.garrigues@ism.u-bordeaux1.fr
 www.euroanalysis2015.com

6 – 11 Setembro 2015 em Quioto, Japão

XVIII International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2015)
 solgel2015@kuchem.kyoto-u.ac.jp
 kuchem.kyoto-u.ac.jp/solgel2015/

9 – 12 Setembro 2015 em Aveiro

International Conference on the History of Chemistry (10th ICHC 2015)
 FIS-10ICHC@ua.pt
 10ichc-2015.web.ua.pt/

20 – 24 Setembro 2015 em Kalamata, Grécia

9th International Conference on “Instrumental Methods of Analysis - Modern Trends and Applications” (IMA 2015)
 ima2015@teikal.gr
 www.ima2015.teikal.gr/

20 – 25 Setembro 2015 em Leipzig, Alemanha

15th EuCheMS international Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2015)
 icce2015@fu-confirm.de
 www.icce2015.org/

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

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

O QUÍMICA, embora não sendo especializado na História e Filosofia da Química, encoraja a submissão de contribuições nesta área, podendo também incluir artigos de autores especialmente convidados para publicarem sobre temas específicos deste domínio.

NORMAS DE COLABORAÇÃO E INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES

- Os manuscritos devem ser enviados por correio electrónico, para o endereço bquimica@quimica.uminho.pt, dirigidos ao Editor do QUÍMICA. O material submetido deverá conter o seguinte:
 - Um arquivo **MS Word** 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** ou **TIFF**, com a resolução adequada a uma boa reprodução gráfica no tamanho original.
- Os manuscritos devem conter **um resumo em português e outro em inglês** (50 a 200 palavras); igualmente **o título deverá ser em português e em inglês**. Salvo casos excepcionais, os textos não devem exceder cerca de 30 000 caracteres.
- Os manuscritos devem seguir, tanto quanto possível, as recomendações da IUPAC quanto à nomenclatura e unidades.
- As referências devem ser numeradas sequencialmente à medida que sejam citadas ao longo do texto e indicadas por um número colocado entre parênteses rectos (por exemplo: [1] ou [2,3] ou [4-8]). As referências devem ser compiladas no fim do texto, obedecendo aos 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 University Press, Princeton, 1974, 495-531

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

Publicações Periódicas:

[4] G. Krager, *Nachr. Chem.* **53** (2005) 136-138

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

Fontes Manuscritas:

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

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

Endereços Electrónicos:

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/RIODDB/SDBS> (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, acedido a 01-01-2015).

- Os agradecimentos devem ser colocados no fim dos artigos, antes das referências.
- O corpo editorial acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores. Com base nas apreciações obtidas, será decidida a aceitação, a recusa ou eventualmente a revisão dos textos pelos autores antes de ser tomada uma decisão definitiva.
- Em casos especiais, sujeitos à concordância da Comissão Editorial do QUÍMICA, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.
- Os manuscritos submetidos para publicação no QUÍMICA 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.
- 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.
- No caso dos autores desejarem corrigir as provas dos textos aceites para publicação, deverão indicá-lo expressamente aquando da submissão do manuscrito.
- As provas tipográficas dos artigos em co-autoria, bem como as separatas, serão enviadas para o autor, correspondente a menos que o Editor seja informado do contrário.
- A inobservância de qualquer das normas de colaboração poderá levar à devolução do texto recebido.

CONTACTOS:

Editor do QUÍMICA - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química: **JOÃO PAULO ANDRÉ**

Departamento de Química - Universidade do Minho - 4710-057 Braga

Tel.: 253 604 383 - E-mail: bquimica@quimica.uminho.pt