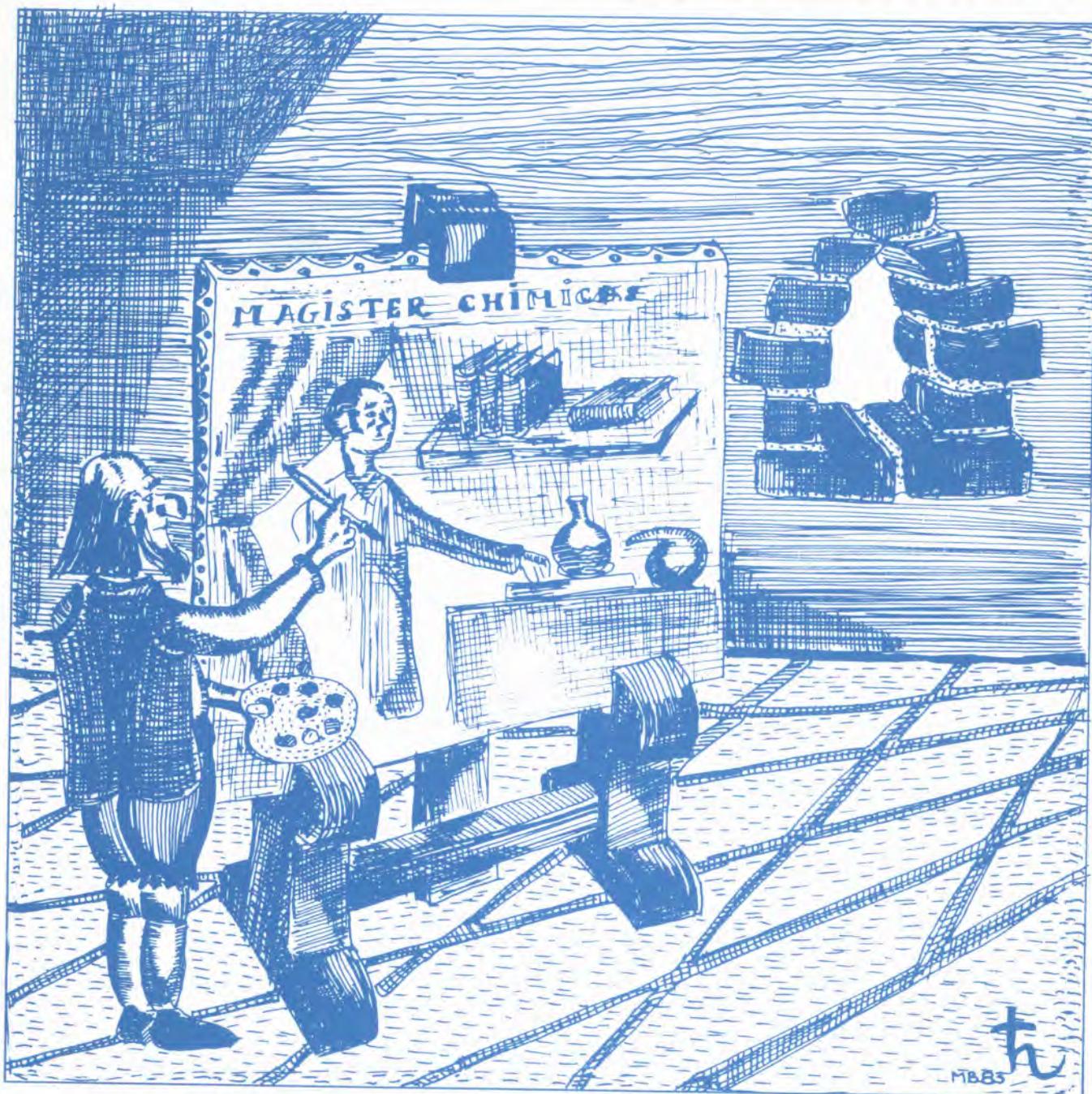


boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Publicação Trimestral • Nº 40 (Série II) • Junho 1990



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente – **A. Romão Dias**
 Vice-Presidente – **J. Luís Figueiredo**
 Secretário-Geral – **C. Niesto Castro**
 Secretários-Gerais Adjuntos
 – **Luísa Maria Abrantes** e **Fernando Jorge Pina**
 Tesoureiro – **Luís Paulo Rebelo**

Conselho Fiscal

Presidente – **Vitor Lobo**
 Vice-Presidente – **Inês Florêncio**
 Relator – **António Palavra**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente – **Maria Alzira Ferreira**
 1º Secretário – **Maria Teresa Barros**
 2º Secretário – **João Rui Guedes de Carvalho**

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

Presidente – **João Cabral**
 1º Secretário – **Raul Barroca**
 2º Secretário – **José Luís C. Figueiredo**

Direcção da Delegação Regional

Presidente – **José Luís Figueiredo**
 Secretário – **Manuel Ribeiro da Silva**
 Vogal – **José Luis Costa Lima**

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

Assembleia Regional

Presidente – **A. J. Andrade de Gouveia**
 1º Secretário – **F. Pinto Coelho**
 2º Secretário – **Júlio A. M. Cunha Pinto**

Direcção da Delegação Regional

Presidente – **A. J. Campos Varandas**
 Secretário – **Carlos F. G. Geraldês**
 Vogal – **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

Presidente – **Ana Lobo**
 1º Secretário – **Filomena Camões**
 2º Secretário – **Maria da Graça Correia**

Direcção da Delegação Regional

Presidente – **Romão Dias**
 Secretário – **José Costa Reis**
 Vogal – **Maria Helena Pereira**

boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

Director:

RAQUEL GONÇALVES (FCL)

Directores Adjuntos:

ANA SIMÕES (INIC)
 ANTÓNIO CALADO (FFL)
 LÍDIA ALBUQUERQUE (FCL)
 MANUEL GIL (EDP)

Redacção e Administração

Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37 - 4º
 1000 LISBOA – Tel. 793 46 37

(Horário de expediente:

de 2ª a 6ª feira, das 9 às 13 e das 14 às 17 horas)

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Informações, actualidade

Filomena Martins (FCL)

Educação em Química

Elisa Maia (FCL)
 Isabel Pinheiro Martins (Univ. Aveiro)

Química e Indústria

António Gonçalves da Silva (SONADEL)
 João Moura Bordado (HOECHST)

Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)
 Joaquim Moura Ramos (IST)

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (FFL)

Computadores em Química

Fernando Fernandes (FCL)
 Filomena Freitas (FCL)

História da Química

António Amorim Costa (Univ. Coimbra)
 António Manuel Nunes dos Santos (Univ. Nova Lisboa)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

Publicidade

CRISTINA SILVA MACÁRIO
 Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37 - 4º
 1000 LISBOA – Tel. 793 46 37

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores e as opiniões neles defendidas não envolvem as direcções do Boletim e da Sociedade Portuguesa de Química.

EXECUÇÃO GRÁFICA – FNAC Gráfica, SA
 Rua D. Carlos Mascarenhas, 39 – 1000 Lisboa
 Telef. 68 77 28 • 69 09 54 • Telefax 69 09 61

SUMÁRIO

- Informações, actualidade 3
 - Pequena Crónica Arqueológica, *Pierre Laszlo* 7
 - Dados para uma Estratégia de Intervenção na Formação Contínua de Professores de Física e Química, *A. F. Cachapuz, I. M. Malaquias, I. P. Martins, Marília F. Thomaz e N. Vasconcelos* 11
 - Aspectos Químicos do Envelhecimento, *João Manuel P. D. Baptista e Ana Maria F. Oliveira Campos* 21
 - Toxicidade do Etanol – papel do acetaldeído como mediador nos efeitos biológicos, *Pedro Nuno Palma, Luísa M. Neves e Ana Ponces Freire* 29
 - Fogo de Dissolução e Fogo de Combinação, *A. M. Amorim da Costa* 33
 - Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos – revisão da metodologia analítica, I. Extração, *Celeste de Matos Lino e Maria Irene Noronha de Silveira* 39
 - Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos – revisão da metodologia analítica, II. Processos de purificação, *Celeste de Matos Lino e Maria Irene Noronha da Silveira* 43
 - Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos – revisão da metodologia analítica, III. Métodos de determinação e confirmação, *Celeste de Matos Lino e Maria Irene Noronha da Silveira* 49
 - Ensino Superior de Química em Línguas de Origem Latina 55
 - Opinião 59
 - Congressos e Conferências 63
-

CARLOS A. FERREIRA DE MIRANDA

Faleceu no passado mês de Abril o Professor Doutor Carlos Alberto Ferreira de Miranda, como resultado de doença muito grave que, nos seus sintomas mais agudos, se começou a revelar em Julho de 1989. Tinha 57 anos. Deixou viúva a Dr^a Maria Manuela Cavaleiro de Miranda, professora liceal e dois filhos, um físico nuclear em Londres e outro aviador nos Estados Unidos da América do Norte.

Foi um professor e, sobretudo, um cientista notável que deixou sinais positivos por todos os locais onde passou. Começou, ainda estudante, em 1954, como bolseiro do Instituto de Alta Cultura, no Laboratório de Radioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, por convite da Professora Branca Edmée Marques e, logo nesse ano, publicava o seu primeiro trabalho que tratava da purificação do depósito activo de agulhas de radioemanação.

Licenciou-se em Ciências Físico-Químicas em 1955, tendo, de imediato, entrado para assistente da Faculdade de Ciências de Lisboa. Não se manteve, no entanto, muito tempo nesta situação. Só o fez até 1956, quando iniciou o serviço militar, em Setembro. Em 1957 foi dispensado do mesmo para poder aproveitar uma bolsa que lhe permitiu deslocar-se para Cambridge, onde, sob orientação do Dr. Maddock se especializou em radioquímica e se doutorou.

Regressou a Portugal em 1960, de novo para o Laboratório de Radioquímica, onde se manteve até 1964, altura em que, para poder disfrutar da oferta de uma bolsa Joliot Curie do Commissariat pour l'Energie Atomique, se deslocou para Paris para prosseguir o seu trabalho no Instituto do Radium. Alguns meses mais tarde, foi contratado como investigador, lugar que ocupou até aos princípios da década de 80, tendo, neste período, progredido notavelmente na sua carreira de investigação.

Em 1978, aproveitando uma oferta do Instituto Universitário de Évora, passou a desempenhar as funções de professor convidado deste estabelecimento, continuando, no entanto, com boa parte do seu trabalho no Conseil National de Recherche Scientifique (C. N. R. S.), em Paris, o que implicava paralelismo de actividades.

Contactou, por meu intermédio, o Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa (C. E. C. U. L.) no ano acima referido, tendo vindo a desempenhar a missão de orientador e coordenador de um projecto de electroquímica de complexos de molibdénio.

Participou em diferentes Comissões, nomeadamente na área da Radioquímica, do aproveitamento de energia e da energia solar; mais recentemente, colaborou num seminário na área da História e Filosofia das Ciências, no âmbito do qual desenvolveu estudos notáveis e inovadores sobre o Laboratório de Química Analítica da Casa da Moeda.

O seu trabalho de investigação situou-se em diferentes campos, tendo os temas dominantes incidido na química inorgânica, na radioquímica e na química analítica e,

sobretudo, no que concerne ao protactínio, nióbio, tântalo, urânio, plutónio, cúrio, polónio e ruténio. Nestes estudos, utilizou e desenvolveu diferentes técnicas que, para lá das específicas da radioquímica, incluem espectrofotometria, polarografia e calorimetria. Publicou, nestes domínios numerosos artigos em algumas das melhores revistas do mundo bem como orientou os trabalhos de preparação de diferentes teses.

Entrado na Universidade de Évora, servindo-se de toda a sua experiência e habilidade científica, iniciou uma nova fase na sua carreira, começando com dois projectos de algum modo orientados para problemas com interesse para a região alentejana: um relativo à química dos elementos de transição com interesse biológico que, por sua vez, se dividiu em duas vertentes voltadas, uma para a electroquímica do molibdénio e outra para estudos físico-químicos da fixação e mobilização do molibdénio nos solos. Outro projecto, ali realizado, inclui-se na área do aprovisionamento de energia, tendo estudado, delineado e coordenado a experimentação sobre a produção e utilização do biogás com desenvolvimento de interessantes estudos teóricos e planeamento e instalação de unidades-piloto em herdades experimentais. Ocupou-se, ainda, de outros problemas como, por exemplo, a montagem de um laboratório para estudos analíticos de águas e da sua recuperação como águas potáveis. Deixou trabalhos publicados e orientou teses no âmbito destes últimos projectos, além de, com certa frequência, colaborar com instituições locais, fora da Universidade.

Em 1978 retomou a docência regular na Universidade de Évora. Era professor catedrático de química, quando a morte dele se apossou. Tinha realizado um percurso notável, nesta cidade, com deficientes meios materiais e humanos, o que implicava a sua presença em quase todas as tarefas, fossem científicas, pedagógicas ou administrativas.

Esteve na origem da criação das licenciaturas em física e em química para o ensino, logo em 1978; organizou de forma lógica, simples e coerente os serviços administrativos e de biblioteca do departamento e de áreas interdisciplinares; acompanhou, em investigação, um grupo de jovens no departamento.

O Prof. Carlos Ferreira de Miranda era um homem superior, de larga cultura científica e humana, com sentido crítico e polémico. Era perfeccionista e caprichoso; egoísta nos seus interesses e, paradoxalmente, generoso e leal para com os seus amigos.

Era bom, com ansia e gosto de colaborar e de ser colaborado nos seus projectos.

Partiu e faz falta. Faz falta o homem; faz falta o cientista. Faz muita falta o AMIGO.

Com muitas saudades e com muita amizade penso que saberá encontrar lugar ajustado no Além, onde, por certo encontrará as razões de esperança sobre que reflectiu neste mundo.

CÉSAR A. NUNES VIANA

Informações, actualidade *

Aplicações da reacção em cadeia da ADN polimerase (RCP)

As reacções em cadeia da ADN polimerase (RCP) são conhecidas desde 1985, mas só em 1989 se começou a tirar partido desta técnica que consiste essencialmente na amplificação de pequenos segmentos de informação genética incluídos em longas sequências e, frequentemente, ocultos, de forma a obter «grandes» quantidades de material acessível, identificável e analisável; uma única célula fornece material suficiente para identificar um indivíduo.

Utilizando uma molécula de ADN (dupla hélice) contendo a sequência ou gene que se pretende amplificar, o processo é iniciado com a separação dos dois «filamentos» enrolados constituintes da molécula pela aplicação de calor; a estes filamentos ligam-se dois pequenos segmentos de ADN sintético, cada um complementando a sequência específica de uma das extremidades da parte a amplificar, que vão funcionar como promotores (ou iniciadores). Uma vez ligados os iniciadores às respectivas sequências, as polimerases actuam em cada iniciador copiando a sequência daquele filamento e, em pouco tempo, são produzidas réplicas exactas da sequência a amplificar.

A repetição do processo ao longo de inúmeros ciclos, nos quais se dá a separação das hélices do ADN original e das cópias, seguida novamente da ligação dos iniciadores às sequências complementares e à sua réplica pelas polimerases, permite obter um meio extremamente enriquecido nas pequenas sequências de ADN que se pretendiam reproduzir em grande número, obtendo-se deste modo informação genética disponível para posterior análise.

Uma das primeiras aplicações desta técnica consistiu na simplificação do diagnóstico de doenças genéticas, pois a quantidade de material clínico necessário diminuiu enormemente em relação às técnicas habitualmente usadas. A RCP pode também ser utilizada para amplificar concentrações vestigiais de material genético de agentes infecciosos no sangue, células, água, comida e outras amostras clínicas e ambientais. Os testes baseados na RCP são particularmente úteis para detectar agentes patogénicos de cultura difícil ou impossível, tais como agentes da SIDA e outras doenças e ainda no diagnóstico do cancro. Também em química forense são inúmeras as aplicações: amostras de ADN retiradas de vestígios encontrados em cenários de 3 crimes (sêmen, sangue, cabelo, etc.) foram já comparados com outras amostras de ADN retiradas dos suspeitos, tendo já originado nos

EUA tanto condenações como absolvições. Esta técnica foi ainda utilizada na resolução de casos de estabelecimento da paternidade e na sequenciação genética, também com grande sucesso.

Adaptado de «Science», 246, 22 Dez. 1989

Ainda a fusão fria

O anúncio feito por M. Fleischmann e S. Pons em Março de 1989 em relação a uma eventual reacção de fusão nuclear durante uma experiência de electrólise, continua a suscitar grande actividade no meio científico. Do ponto de vista experimental, várias equipas procuraram reproduzir aqueles resultados. Do ponto de vista teórico procura-se a criação de modelos capazes de explicar a libertação de calor e a produção de neutrões observados pelos autores referidos.

A maior parte dos cálculos efectuados excluem a interpretação destes fenómenos em termos de um processo de fusão dos dois núcleos de deutério. A taxa de fusão calculada é muito baixa, principalmente pela repulsão electrostática que impede os dois núcleos de se aproximarem o suficiente para que ocorra a reacção.

Contudo, físicos italianos, E. Tabet e A. Tenenbaum, apresentaram agora – Setembro de 1989 em Varenna, Itália – estudos mais optimistas. O modelo por eles estudado – inicialmente proposto por M. Cassandro, G. Gallavotti e G. Jona-Lasinio da Universidade de Roma – sugere que é a matriz metálica, de paládio ou titânio constituinte do electrodo, na qual estão inseridos os núcleos de deutério, que comunica a estes últimos a energia suficiente para a sua aproximação e fusão. Esta energia está ligada à transição do sistema Metal/Deutério de uma fase de concentração homogénea a uma outra fase dita heterogénea.

A energia libertada nas impulsões que ocorrem naquelas transições permite aos núcleos suportar colisões mais violentas e aumentar a taxa de fusão, isto segundo aqueles autores. Resta-nos esperar pela confirmação de que o modelo proposto seja o adequado ao sistema real, o que não será fácil de concluir dada a dificuldade na determinação experimental dos parâmetros envolvidos na construção deste novo modelo.

Adaptado de «La Recherche», Fev. 1990

* Colaboram neste número Cristina Ventura, Filomena Freitas, Filomena Martins e Ruben Leitão.

Toxina para tratamento do estrabismo

Um grupo de médicos investigadores, em Jerusalém, descobriram que uma toxina («Botulin») mortal, da bactéria *Clostridium botulinum*, pode ser usada na correcção do estrabismo.

A origem desta deficiência encontra-se no mau funcionamento dos músculos que controlam o movimento dos olhos humanos.

De modo a possibilitar a recuperação dos músculos oculares doentes, o Professor David Ben Ezra, do Centro Médico Hadassah da Universidade Hebreu, provoca imobilização temporária dos músculos oculares saudáveis injectando-os com o veneno. Ezra salienta que nem sempre é possível uma cura completa, mas que as recaídas são menos graves e que uma intervenção médica de apenas alguns segundos pode solucionar um problema de toda uma vida.

Adaptado de «Chemistry in Britain», 210, Março 1990

Gasolina com ou sem chumbo

Alguns tipos de gasolina produzem o chamado «knocking», causado por uma explosão irregular da própria gasolina, que conduz a um sobreaquecimento e reduz a potência do motor, podendo até danificá-lo. Um processo dos químicos mediram a capacidade de uma gasolina não conduzir ao «knocking» é através da escala de octanas que vai de 0 a 100, correspondendo um maior número a um menor «knocking». Chegou-se à conclusão que a gasolina com mais hidrocarbonetos de estrutura ramificada (por oposição aos de estrutura linear) possuía um maior índice de octanas e causava, por conseguinte, menos «knocking». No entanto, o processo químico de transformar os hidrocarbonetos de cadeia linear noutros ramificados é muito dispendioso. Ao adicionarem outros tipos de compostos à mistura de gasolina, os químicos verificaram, contudo, que um composto de chumbo, líquido, aumentava significativamente o número de octanas. O problema estaria assim resolvido se o chumbo não fosse uma ameaça para o ambiente. Com efeito, o chumbo, que chega à atmosfera sob a forma de alguns dos seus compostos através dos fumos de exaustão dos carros, é um veneno que se acumula no corpo, acreditando-se mesmo que retarde o desenvolvimento dos cérebros das crianças. Devido à pressão ambiental e ao desenvolvimento tecnológico já é possível produzir, hoje em dia, gasolina sem chumbo tão boa como a com chumbo. Mas... converter o nosso carro para aceitar gasolina sem chumbo embora ajude, de facto, o ambiente não ajuda tanto como algumas pessoas julgam. E porquê? Porque o chumbo não é o único poluente produzido pelos carros; senão veja-se a figura seguinte que mostra os diferentes gases de exaustão produzidos pelos fumos dos carros e os efeitos que eles provocam no ambiente:

Poluente	Efeito
Óxidos de azoto	Chuva ácida
Dióxido de enxofre	Chuva ácida
Monóxido de carbono	Veneno
Dióxido de carbono	Efeito de estufa
Hidrocarbonetos não queimados	Nevoeiro
Compostos de chumbo	Veneno

A remoção da maior parte destes poluentes é possível fazendo passar os fumos de exaustão através de um conversor catalítico, que tem de ser feito de um metal raro como platina, ródio ou paládio, o que o torna muito caro. A platina e o paládio convertem os hidrocarbonetos não queimados e o monóxido de carbono em dióxido de carbono e vapor de água e o ródio converte os óxidos de azoto em azoto e água. No entanto, dois problemas se mantêm:

– o uso dos conversores catalíticos pode aumentar a emissão de dióxido de carbono até cerca de 25% com as consequências que daí advêm em termos do efeito de estufa;

– os catalisadores são facilmente «envenenados» pelo chumbo e por isso todos os carros apetrechados com conversores devem usar gasolina sem chumbo e nem todos os carros estão preparados para tal.

Afinal a questão ainda está longe de ser solucionada...

Adaptado de «Ed. in Chem.», 27, Jan. 1990

«Casamento» de bactérias diferentes

Também as bactérias estão sujeitas às «barreiras» genéticas que impedem o cruzamento de dois indivíduos de espécies diferentes. A «pseudo-sexualidade» das bactérias está também sujeita àquelas barreiras e a recombinação é impedida mesmo quando as bactérias são geneticamente próximas.

Investigadores do Instituto Jacques Monod – (C. Rayssiguier, NATURE 342, 396, 1989), conseguiram cruzamentos até agora impensáveis entre microrganismos.

A chave do processo está na mutação de bactérias onde a enzima que controla o processo de combinação de genes está inoperante.

De um ponto de vista prático, nesta descoberta reside a esperança dos Biólogos em obter microrganismos híbridos os quais podem apresentar novas propriedades para exploração industrial.

Resta-nos a confiança de que a criação de espécies híbridas em seres superiores não acontecerá tão cedo.

Adaptado de «La Recherche», Jan. 1990

Não acreditem...

...quando vos dizem que os gases nobres não reagem.

Durante muito tempo os químicos acreditaram que os gases «nobres» não podiam formar compostos. Contudo, em 1962, foi feito o primeiro composto deste tipo envolvendo o xénon, a platina e o flúor e desde essa altura já se fizeram também compostos de radon e kripton. Sendo o hélio ainda menos reactivo que o xenon, pensou-se que nunca se conseguiria fazer um composto de hélio. Porém, alguns químicos americanos calcularam recentemente que o hélio pode formar um composto estável com o óxido de berílio, embora ainda não se tenha passado dos cálculos à prática. A importância desta descoberta reside no facto de que, se se provar que o óxido de berílio pode reagir com qualquer coisa tão inerte como o hélio, então também poderá reagir com outras moléculas «inertes» como o azoto. Isto abriria perspectivas para modos mais eficientes de obter fertilizantes de amónia, evitando as altas temperaturas e pressões do processo Haber.

Adaptado de «Ed. in Chem.», 27, Jan. 1990

Fumar é um problema de droga-oficial

A tendência actual acerca do vício do fumo de tabaco é considerá-lo um problema médico, e encarar o desenvolvimento e licenciamento da sua cura como para os produtos terapêuticos normais.

Num simpósio recente da Fundação Ciba em Londres foi dito que a nicotina pode ter o mesmo efeito no cérebro que as anfetaminas. Estas provocam a libertação do neurotransmissor dopamina no cérebro – que excita os neurónios responsável pelo «êxtase».

O cérebro também contém receptores de acetilcolamina nicotínica (nAChR) que, quando estimulados pela nicotina, excitam de modo semelhante os neurónios, particularmente nas áreas do cérebro associadas ao incentivo, à tranquilidade e ao regulamento do humor.

Um estudo apresentado no simpósio mostra que quando as pessoas recebem repetidas doses de nicotina, o número de nAChRs aumenta, o que é sinal clínico de dependência de droga.

Análises de sangue de fumadores apresentam picos aguçados e depressões nas concentrações de nicotina durante um período de horas. Quando a concentração diminui, o desejo do fumador aumenta. Fumar outro cigarro eleva novamente o nível de nicotina.

Investigadores da Ciba-Geigy defendem que se a concentração de nicotina no sangue for mantida a um nível elevado, o desejo de cigarros será controlado. O sistema daqueles investigadores, para alcançar o objectivo pretendido, consiste em usar um pedaço de emplastro subcutâneo – uma bolsa plástica contendo nicotina que pode ser fixada numa área adequada do corpo onde a droga será absorvida através da pele introduzindo-se na corrente sanguínea durante um período de tempo. De modo a aumentar a eficácia deste processo a Ciba-Geigy recomenda a colocação do emplastro atrás da orelha pois aí é maior o fluxo de droga através da pele. A vantagem deste processo relativamente à utilização de pastilha elástica com nicotina é permitir um fornecimento contínuo de nicotina. O emplastro pode ter a duração de uma semana.

O emplastro de nicotina da Ciba-Geigy segue-se ao sucesso dos seus emplastos subcutâneos para o tratamento de angina do peito à base de nitroglicerina e tratamento de problemas de menopausa à base de estrogénio. O produto aguarda actualmente licença oficial.

Embora a elevação dos níveis de nicotina elimine a necessidade de fumar, o processo descrito só resultará se houver força de vontade por parte do fumador, adverte o Dr. C. Voellmy da Ciba-Geigy.

Investigações realizadas no Instituto de Psiquiatria em Londres mostraram que vítimas da doença de Alzheimer tratadas com nicotina estavam mais alerta e comportavam-se melhor nos testes mentais. Porém, não havia qualquer sinal de melhoramento da memória dos pacientes.

Adaptado de «Chemistry in Britain», 108, Fevereiro 1990

Extractor de moléculas «frágeis»

A indústria química, particularmente a do fabrico de perfumes, debate-se com o problema da extracção de moléculas em solução, necessárias para posteriores processos de fabricação. O processo tradicional passa por um grande número de manipulações que certas macromoléculas não suportam sofrendo degradação.

O Laboratório de Estudos Aerodinâmicos da Universidade de Poitiers, desenvolveu um extracto líquido/líquido, onde a molécula orgânica é separada da fase aquosa, por meio de um solvente apropriado não sofrendo alterações.

Os primeiros ensaios, encomendados por um fabricante de aparelhos para perfumaria, mostraram poder obter-se uma quantidade importante de extracto de Vetiver, concentrado em tolueno.

O sistema desenvolvido evita misturas entre produtos, moléculas e solventes o que o torna vantajoso já que os líquidos envolvidos são de densidades muito próximas.

O desenvolvimento do novo aparelho e a sua aplicação industrial permitirá a resolução do problema inicial. Refira-se ainda que os resultados obtidos apresentam uma eficácia de extracção na ordem dos 90%.

Adaptado de «La Recherche», Março 1990

Uma síntese difícil

A síntese correcta do composto palitoxina, que tem um sextilhão (10^{21}) de isómeros possíveis foi o maior triunfo das sínteses em Química Orgânica no ano de 1989. Esta substância, cuja fórmula molecular é $C_{123}H_{229}O_{54}$ foi descrita como um composto que «dá um novo significado ao termo macromolécula». A palitoxina natural é extraída do coral e é uma potente toxina. A sua única fonte conhecida – o coral que vive numa pequena lagoa marinha perto de Hana, em Maui – foi difícil de descobrir devido à crença local de que aqueles que recolhessem a palitoxina ficariam amaldiçoados. A maldição, no entanto, não parece ter-se aplicado aos químicos que, após 8 anos de planeamento estratégico e trabalho experimental, conseguiram proceder à síntese correcta deste produto tão complexo. Este projecto gigantesco permitiu também desenvolver muitos processos inovadores e que podem ser aplicados a outras sínteses orgânicas difíceis.

Adaptado de «Science», 247, 26 Jan. 1990

O magnetismo – detecção de poluição nas águas

Um novo meio de detecção de poluição de águas (particularmente a detecção de Pb e Zn), é proposto pelos cientistas do Centro de Investigação e Ensaio Aplicados às Técnicas de Água em colaboração com o Laboratório de Geo-Magnetismo da Universidade de Paris.

Os investigadores mediram a concentração dos metais poluentes no lodo e lamas provenientes de matérias em suspensão na bacia de Bonde. Mediram em simultâneo a sua «susceptibilidade magnética», isto é, a capacidade que um

material possui para adquirir certa orientação quando sob o efeito do campo magnético ambiental.

O lodo «carregado» de metais pesados apresenta uma susceptibilidade elevada (O. Brillhante, C.R. Acad. Sci. Paris, 309, 2005, 1989). Uma susceptibilidade elevada significa assim uma forte poluição por metais pesados.

Medidas idênticas foram efectuadas em amostras de solo cultivado, em despojos abandonados ao longo de vias ferroviárias, e nas águas de uma estação de tratamento local.

A comparação destes valores com os resultados provenientes da bacia de Bonde permitiram concluir sobre a origem dos elementos poluentes.

A extensão deste método a outros casos é de todo vantajosa já que ele envolve apenas o uso de um aparelho portátil para efectuar as medições referidas tornando todo o processo rápido e económico.

Adaptado de «La Recherche», Março 1990

Fibras alimentares

As fibras alimentares como aquelas que se encontram nos cereais não têm efeito directo sobre as taxas de colesterol sanguíneo, como antigamente se imaginava. Se o seu consumo baixa significativamente essas taxas é simplesmente porque elas substituem os alimentos ricos em matérias gordas. Ou dizendo de outro modo, se se comer muito pão, tem-se tendência a comer menos carne!

Adaptado de «Science et Vie», 871, Abril, 1990

Que pena para os cristais!

A ausência de gravidade a bordo das estações orbitais, permite obter cristais mais perfeitos que os criados nos laboratórios terrestres. No entanto, as partículas cósmicas de

grande energia, ausentes à superfície da Terra, podem provocar defeitos naqueles belos cristais.

De forma a simular estes efeitos negativos, investigadores do Centro Interdisciplinar de Investigação com Iões Pesados - (CIRIL - Caen), sujeitaram diversos tipos de cristais ao bombardeamento por iões pesados acelerados (A. Dunlop; C.R. Acad. Sci. Paris, 309, 1277, 1989). Do conjunto das experiências constataram que os efeitos produzidos dependem da natureza do cristal, sendo independentes da massa do ião incidente, isto para a liga Cu_3Au , enquanto que os defeitos produzidos em ligas de ferro dependem fortemente daquele factor.

Este tipo de experiências permitirá uma melhor interpretação das interações dos iões pesados sobre a matéria, as quais têm papel fundamental na tecnologia de reactores nucleares.

Adaptado de «La Recherche», Fev. 1990

Micróbios como separadores de metais

Os prospectores da época da corrida ao ouro retiravam o ouro das correntes por um processo designado por bateamento. O sedimento no fundo da corrente era espalhado numa bacia até o ouro se separar das outras pedras mais leves e do cascalho. Hoje em dia, podemos recorrer a métodos biológicos. Na verdade, alguns materiais biológicos, como produtos de desperdício industrial, conseguem absorver metais, podendo-se obter de volta o metal por simples lavagem. Se o material biológico for suficientemente barato, é apenas necessário queimá-lo, ficando o metal nas cinzas.

Estes materiais chamados biosorventes, podem ser usados em extracção de metais, descontaminação de soluções como desperdícios aquosos das minerações e desperdícios dos reactores nucleares. O método poderia mesmo ser usado para extrair elementos valiosos do fundo dos mares...

Adaptado de «Ed. in Chem.», 27, Jan. 1990

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	2500\$00
Estudante	900\$00

BOLETIM

Assinatura (4 números)	1500\$00 (no país) US\$ (no estrangeiro)
Número avulso	330\$00 (+150\$00 de porte de correio)

Pequena Crónica Arqueológica *

Pierre Laszlo [‡]

Concentração e Falência

A *concentração*: a nossa ciência bipolar usa uma série de termos estreitamente associados aos seus opostos [1]. Enquanto a palavra condensação, num contexto próximo, admite como contrário dispersão, a palavra concentração opõe-se mais naturalmente a diluição.

Deve realçar-se um deslocamento após o período de 1750 a 1850, durante o qual o vocábulo concentração designava apenas «a operação pela qual se aproximam, num menor volume, as partes de um corpo dispersas num fluído» [2], até ao nosso sentido moderno, o de uma quantidade de matéria por unidade de volume. Isto implica um pleonasma de cada vez que se fala dum aumento de concentração, visto que, no sentido original, só existe concentração.

Outra particularidade: em francês como em inglês, o sentido químico que levanta a questão e o sentido figurado, psicológico se assim se quiser designar, são aproximadamente contemporâneos [3-5]. Depois de ter reunido estas citações [3-5], impôs-se-me a ideia de que elas remetem directamente para uma das obras-primas de Balzac, «*A Procura do Absoluto*» [6] que, além do mais, tem um químico como personagem central. Reli esse texto, simultaneamente pesado e denso.

«*A Procura do Absoluto*» data de 1834. Segundo Louis Lambert, é a narração de «o pensamento consumindo o pensador» [7].

A personagem Balthazar Claës, rico proprietário de Douai, prendeu-se à química com uma tal paixão que abandona os seus e esbanja o património familiar. A ruína é evitada precisamente pela sua filha mais velha, Marguerite, que assume a gestão dos seus negócios. Mas ele enlouquece e morre, vítima do «duelo com o Desconhecido» [8].

Que procura Balthazar? Ele persegue o sonho duma química una.

Na época em que Balzac escreve, os 33 elementos da lista ordenada por Lavoisier, já eram mais de 50. Balthazar Claës procura o princípio único subjacente: «Esses 33 corpos têm um princípio comum, modificado outrora pela acção de uma potência hoje extinta, mas que o génio humano deve fazer reviver. Pois bem, suponhamos por um momento que essa potência é despertada; teríamos então uma química una» [9]. Balthazar procura a substância primordial ou fundamental

cujas múltiplas transformações constituem o mundo sensível: «Vós reconhecestes como eu, que a goma arábica, o açúcar e o amido reduzidos a pó dão *uma substância absolutamente semelhante*, e na análise um mesmo resultado qualitativo» [10]; «A procura do *absoluto*, princípio pelo qual grãos, absolutamente semelhantes, dão por vezes cálices brancos, outras cálices amarelos! fenómeno aplicável aos bichos da seda que, alimentados das mesmas folhas e constituídos sem diferenças aparentes, fazem uns seda amarela e outros seda branca; enfim, princípio aplicável ao próprio homem que, muitas vezes, tem legitimamente filhos diferentes do pai e da mãe» [11]. É o caso da filha de Balthazar, Marguerite, que «por um capricho que os psicólogos ainda não explicaram, não tinha nenhum traço da mãe nem do pai» [12].

Haveria então uma substância única no seio dos corpos simples: também a uma linhagem familiar se transmite esse Absoluto – que nós chamamos agora, depois da revolução mendeliana, património genético –: «uma *substância* comum a todas as criações, problema oferecido pelo *Absoluto* e que me pareceu solúvel» [11].

A *um* opõe-se *múltiplo*: no tempo de Balzac os químicos descobrem com espanto e respeito, a imensa proliferação das espécies químicas. «Que abismo para a razão humana! gritou Balthazar, levantando as mãos e juntando-as num gesto desesperado. Uma combinação de hidrogénio faz surgir pelas suas dosagens diferentes, num mesmo meio e num mesmo princípio, múltiplas cores cada uma das quais constitui um resultado diferente» [13]. Eis um convite para a meditação sobre as cores mencionadas em «*A Procura do Absoluto*».

Trata-se principalmente do amarelo e do branco que se opõem como duas virtualidades inconciliáveis (ver acima [11]).

Pode ler-se o romance como uma mudança, uma verdadeira viragem do amarelo para o branco: o amarelo do ouro convertido pela actividade de Balthazar em fumo; e não só, um vez que as pesquisas de Claës têm como resultado, mais ou menos fortuito, a formação de um «diamante branco octaédrico» [14], pela acção da pilha de Volta sobre o sulfureto de carbono.

Balthazar é um homem prematuramente envelhecido, consumido pela sua obsessão: «por vezes os olhos tomavam uma cor vítrea, parecia que a vista se revirava e penetrava no seu

* Traduzido por Cristina Ventura, com o acordo do professor Pierre Laszlo, de «*Petite Chronique Archeologique*», *Nouv. J. Chim.*, 3, 5 (1979).

‡ Laboratoire de Chimie, École Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, França.

interior» [15]; «a imobilidade do seu olhar branco e vazio» [16].

Luzes e cores abundam na descrição do laboratório, passagem crucial que é preciso citar na totalidade. «Balthazar não descia. Cansada de o esperar, Marguerite subiu ao laboratório. Entrando, viu o pai no meio de uma sala imensa, fortemente iluminada, guarnecida de máquinas e objectos de vidro cheios de pó; aqui e ali, livros, mesas cobertas de produtos etiquetados, numerados. Por todo lado a desordem proveniente da preocupação do sábio e dos hábitos flamengos. O conjunto dos balões de vidro, das retortas para destilação, dos metais, das cristalizações fantásticamente coloridas, escantilhões presos nas paredes ou lançados aos fornos, tudo era dominado pela figura de Balthazar Claës que, sem camisa, os braços nus como os de um operário, mostrava o peito coberto de pelos embranquecidos como os seus cabelos.

Os olhos estavam horrivelmente fixos numa máquina pneumática. O recipiente desta máquina era forrado por uma peça constituída por duplas lentes convexas, cheia de álcool e que concentrava os raios de sol que entravam então por um dos compartimentos da rosácea do sotão. O recipiente cuja parte inferior estava isolada, comunicava através de fios com uma imensa pilha de Volta. Lemulquinier [17] ocupado a fazer mover o suporte da máquina montada sobre um eixo móvel, para que as lentes permanecessem perpendiculares aos raios solares, levantou a face negra de poeira e disse: Ah! A menina não se aproxime!

O aspecto do pai que, quase ajoelhado diante da máquina, recebia perpendicularmente a luz do sol, e cujos cabelos grisalhos pareciam fios de prata, o crânio com bossas, a cara contraída por uma espera angustiada, a singularidade dos objectos que o envolviam, a obscuridade em que se encontravam as partes daquele vasto sotão onde emergiam máquinas bizarras, tudo contribuía para perturbar Marguerite que pensou com terror: «Meu pai é louco!» Aproximou-se dele e disse-lhe ao ouvido:

– Mandei embora Lemulquinier.

– Não, não, minha filha, tenho necessidade dele, espero o resultado de uma bela experiência nunca antes imaginada. Tenho os meios de submeter os metais, num vácuo perfeito, aos raios solares concentrados e a correntes eléctricas. Vê tu, por um momento, a acção mais enérgica, de que um químico pode dispor, vai manifestar-se, e só eu...» [18].

Retomemos pela ordem inversa estas duas últimas frases. O reagente que Balthazar Claës quer usar não é mais do que a Energia [19, 20]; em condições demiúrgicas – Prometeu ou Ícaro – um ambiente impróprio para a vida. Impróprio para a vida como o é o gás azoto, no sentido etimológico. E Balthazar Claës quer decompor o azoto, a fim de que os elementos primordiais sejam reduzidos a três: carbono, hidrogénio e oxigénio. «As naturezas orgânicas e inorgânicas assentariam muito provavelmente sobre quatro princípios e, se nós conseguíssemos decompor o azoto que devemos considerar como uma negação, só teríamos três» [9, 21].

«Submeter os metais, num vácuo perfeito, aos raios solares concentrados e a correntes eléctricas» [18], não seria produzir as condições necessárias à génese de uma obra, de um pensamento? Não esqueçamos que Balzac escreveu em *Louis Lambert*, um livro um pouco semelhante ao «A Procura

do Absoluto»: «O nosso cérebro é a máquina onde transportamos o que as nossas diversas organizações podem absorver de matéria etérea, base comum de várias substâncias conhecidas sob os nomes impróprios de electricidade, de calor, de vazio, de fluído galvânico e magnético, etc., e de onde ela sai sob forma de pensamento» [22]?

E de onde vem esta «matéria etérea» [22], esta «acção mais enérgica» [18], esta concentração de luz, de calor, de vazio, de fluído galvânico e magnético: ela evoca o misticismo filosófico de Swedenborg [23], a tradição newtoniana, e também a escola científica dominante na época de Napoleão [24].

Uma leitura histórica de «A Procura do Absoluto» parece pertinente. Balzac tem o cuidado de inserir os acontecimentos no quadro histórico – período de 1775 a 1833 –, imediatamente anterior à feitura do livro –: não é um acaso se a felicidade conjugal dos esposos Claës dura até cerca de 1810 [27] e que um retorno do romance coincida com a retirada da Rússia [30].

Hipótese: o embranquecimento, a passagem do amarelo ao branco acima evocada, traduziria uma nostalgia balzaquiana pelas abelhas de ouro imperiais face às flores de Liz que as substituíram na Restauração? Penso que se pode prolongar ainda mais para trás esta melancolia saudosista do autor e entender que não se limita apenas ao Primeiro Império: com efeito, abundam as referências em relação ao reinado de Luís XIV, o Rei Sol [32]. «A Procura do Absoluto» não será um pouco a saudade do poder absoluto do monarca que concentrou todos os poderes nas suas mãos?

«A Procura do Absoluto» é bem o romance da concentração, de todas as concentrações: riquezas [34] na casa dos Claës; heranças culturais (Países Baixos, Espanha) na Flandres onde se encontra esta habitação; concentração dos raios solares na aparelhagem de Balthazar Claës, e também no pátio da casa dos Claës: apesar de se situar em Douai pode ser quente como um forno [35]; concentração do carbono que cristaliza em diamante [14, 36]; e depois, sobretudo, concentração de Balthazar Claës sobre as suas ideias e as suas pesquisas [3-5].

A concentração opõe-se à diluição, à dispersão, mas também a ela conduz ou pelo menos lhe cede o lugar: pode-se dizer, com efeito, que a exclusiva concentração de Balthazar sobre a química é a causa directa da decomposição e da dispersão da sua fortuna. No entanto, esta concentração, certamente patológica, não pode ser qualificada de monomaníaca: Claës experimenta fascinação tanto pelo *um* como pelo *triplo*; pelo branco e pelo amarelo; pela decomposição do azoto e pela síntese do diamante.

Todas estas concentrações são duplas. Impõe-se uma explicação: na arquitectura da casa como na estrutura da família Claës, com dois rapazes e duas raparigas [37], há desdobramento.

No livro abundam episódios ou notas, que são repetições, verdadeiros ecos de passagens anteriores. Exemplos: O avô Van Claës tinha defendido a independência de Gant contra Carlos V; depois Balzac esquematiza a rivalidade entre a nobreza e a burguesia, em Douai, no momento da revolução de 1830; Balzac qualifica de cinzento-castanho o amor entre Marguerite e Emmanuele [38], à imagem das cores da Flandres descritas nas primeiras páginas do livro.

O dispositivo experimental de Balthazar Claës tem duas fontes de energia, solar e eléctrica [18]. Também o romance é centrado em duas personagens: os esposos Claës, até à morte de Josephine – cujo diminutivo (Pepita) dá uma cor dourada (a pepita e a Espanha) a esta primeira parte –; depois, na segunda parte, o romance centra-se em Balthazar e sua filha Marguerite, de nome bem escolhido, pois ela representa a própria candura.

Balthazar, lar solar, queima tudo o que toca, enquanto Marguerite, lar eléctrico, acumula dinheiro como uma pilha acumula electricidade.

Balthazar Claës é excêntrico em relação ao seu enquadramento na alta burguesia flamenga. É um excêntrico. Mas o que é um excêntrico? Segundo um dicionário do tempo de Balzac [40] «diz-se de dois ou vários círculos que se entrecruzam e que têm centros diferentes». Esta definição geométrica [40] resume maravilhosamente o episódio bastante singular no qual Marguerite, não só afasta o notário Pierquin [41] que a corteja, como, por outro lado, o arrasta deliberadamente para a órbita da sua irmã Félice que ele desposará. A família Claës é constituída por dois agentes económicos, por dois centros, o pai perdulário (centrífugo) e a filha que reconstitui um património e vela por um pequeno mealheiro (centrípeto). Assim se explica a separação do pai e da filha a fim de evitar que ele interfira mais na sobrevivência precária da fortuna familiar [42]. Ele é expulso para longe, deslocado do seu centro, como consequência da sua própria excentricidade, duma espécie de duplicidade na qual cai sem o querer, abandonando a mulher que, no entanto, adora.

Balzac qualifica a luta de Balthazar consigo mesmo de «duelo com o Desconhecido» [8] porque a personagem que criou está profundamente dividida, verdadeiramente dualizada. O que significa que Balzac a desdobrou: o ajudante de laboratório, Lemulquinier, torna-se tão apaixonado e impaciente como o seu mestre, com o qual se identifica e quase se confunde; ele é a sua réplica, o eco vivo [44].

Acabo de fazer alusão a esta figura geométrica bifocal que é a elipse, como uma das chaves do romance. Mas a elipse é igualmente figura de estilo «devido à actividade impetuosa do nosso espírito, que gostaria de se fazer compreender instantaneamente, e comunicar o pensamento tão rapidamente quanto é concebido» [45].

Não se pode aproximar esta definição do retrato de Balthazar Claës, cujos «olhos de um azul claro e rico, tinham a vivacidade brusca que se nota nos grandes investigadores de causas ocultas» [46, 47].

Balthazar Claës ou Balzac? Tal como Louis Lambert [49], Balthazar Claës é o pensamento fulgurante ou elíptico que consome o pensador; é a obra – a Grande Obra mesmo – contra o êxito material; é o sucesso póstumo contra a incompreensão encontrada enquanto vivo.

O nome Balthazar Claës dificilmente dissimula o de Balzac do qual tem o mesmo «Z» maléfico [50-52].

«A Procura do Absoluto» é sem dúvida, o romance da concentração e da decomposição.

Quanto às outras hipóteses que avancei: projecção da personalidade de Balzac; heliocentrismo; trajectórias elípticas; passagem do amarelo ao branco; nostalgia do absolutismo real e prenúncio implícito do século XIX como o século da Energia, da sua produção e do seu transporte, com «o advento

da máquina a vapor, dos caminhos de ferro e da electricidade» [53]; passagem dos cientistas do Antigo Regime, amadores esclarecidos detentores de fortunas pessoais, à actual geração de cientistas que recebem uma verdadeira formação profissional. Todas estas leituras possíveis do mesmo texto atestam a sua genial vitalidade [54].

Referências e notas

- [1] Por exemplo: união/separação; associação/dissociação; ligação/ruptura (ou clivagem); conexão/desconexão; fusão/fissão; síntese/análise; adição/eliminação (ou fragmentação); agregação/desagregação; composição/decomposição; localização/deslocalização.
- [2] *Nouveau Vocabulaire de l'Académie Française*. L. Aubanel, Avignon, 1822, artigo «concentration».
- [3] «Concentramo-nos num estudo, todas as vezes que a ele nos limitamos sem permitir a interferência de nenhum outro», Condillac, *Dictionnaire des Synonymes, Oeuvres Philosophiques*, G. Le Roy, ed., Presses Universitaires de France, Paris.
- [4] «Concentrar as suas afeições num só objecto; Homem concentrado em si mesmo, com quem não se comunica e que não deixa perceber o que lhe vai na alma», referência [2], artigo «concentrer».
- [5] «Trevas e silêncio produzem a serenidade da mente e a concentração de ideias», Johnson, 1750, «A evidência de um génio superior é o poder da concentração intelectual», B. R. Haydon, 1846, exemplos extraídos de *Oxford Compact English Dictionary*, artigo «concentração».
- [6] Edição utilizada: Hauman, Cattoir et Cie, *société Belge de Librairie*, Bruxelas, 1837 [ed. port. *A Procura do Absoluto*, Livr. Ed. Educação Nacional, Porto, 1937].
- [7] Honoré de Balzac, *Introduction aux Études Philosophiques*.
- [8] Referência [6] pág. 282.
- [9] Referência [6] pág. 120-121. O número 53 é extraído de *Traité de Chimie de Berzélius*, ele mesmo tido como dualista.
- [10] Referência [6] pág. 119.
- [11] Referência [6] pág. 123-124.
- [12] Referência [6] pág. 146.
- [13] Referência [6] pág. 111 – Provável alusão à hipótese de Proust (1816).
- [14] Referência [6] pág. 336-337.
- [15] Referência [6] pág. 63.
- [16] Referência [6] pág. 83.
- [17] Ajudante de Laboratório.
- [18] Referência [6] pág. 250-251.
- [19] «No início era a Energia. Balthazar Claës procura, não a pedra filosofal, mas «o princípio comum da atmosfera», «a substância comum a todas as criaturas, modificada por uma força única».
- [20] «A Procura do Absoluto» é de 1834. No mesmo ano Clapeyron analisou o rendimento da máquina a vapor em *Théorie mécanique de la chaleur*. As *Réflexions sur la puissance motrice du feu* de Sadi – Carnot são da mesma época (1824).
- [21] Seguindo os desenvolvimentos do número três: «Eis-nos próximo do grande Ternário dos anciãos e alquimistas da Idade-Média de quem nos rimos tanto» [9]; «A adoração pitagórica pelo um, de onde saem todos os números e que representa a matéria una, o número dois, primeira agregação e origem de todas as outras e o número três, que desde sempre configura Deus, isto é, a Matéria, a Força e o Produto; não resumem tradicionalmente o conhecimento confuso do Absoluto? Sthall, Becher, Paracelso, Agrappa, todos grandes investigadores das causas ocultas, tinham por palavra de ordem o trismegisto, que representa o grande ternário; e os ignorantes habituados a condenar a alquimia, essa química transcendente, não sabem que nos ocupamos hoje a justificar as apaixonantes investigações desses grandes homens!
- [22] Ver P. G. CASTEX, «L'Univers de la Comédie Humaine», Nova Edição da Pléiade, Gallimard, Paris, vol. 1, 1976.
- [23] Do qual uma personagem de «A Procura do Absoluto», *Emmanuel de Solis*, tem o prenome. Um outro romance de Balzac, «Seraphita», é todo impregnado de Swedenborg.
- [24] A pequena expansão da Escola de Arcueil [25], fundada por Laplace e Bertholet, e da qual faziam também parte Poisson, Malus, Gay-Lussac, Biot,

etc., atribui-se ao dogmatismo da sua doutrina: que tudo queria explicar, desde a afinidade química, o calor, a electricidade, até ao magnetismo, por fluídos imponderáveis e inatingíveis, constituídos por partículas que exerciam mutuamente atracções ou repulsões a curta distância. O seu período criativo é limitado aproximadamente, por este facto, aos anos imperiais 1800-1812 [26]. Em «A Procura do Absoluto», Balzac cita os nomes de Bertholet e de Gay-Lussac.

[25] M. P. Crosland, «The Society of Arcueil», Heinemann, London, 1967.

[26] J. R. Ravetz, «Scientific Knowledge and Its Social Problems», Clarendon Press, Oxford, 1971, pág. 226 e nota [20] desta página.

[27] Balthazar Claës, que tinha aprendido química com Lavoisier em 1783 [28], iniciou a «A Procura do Absoluto» com o oficial polaco que havia instalado em sua casa em 1809 [29].

[28] Referência [6] pág. 38.

[29] Referência [6] pág. 58 e 118.

[30] «Mas o vigésimo nono boletim e as novidades dos desastres da Grande-armada na Rússia e na Beresina eram distribuídos depois do jantar» [31].

[31] Referência [6] pág. 144.

[32] Pelas alusões a personagens ilustres (Fenelon e M^{me} Guyon) admiradas [33] por uma personagem do romance e do qual o nome (de Solis), com evidente conotação solar, reflecte-nos o Rei Sol. Este eclesiástico de Solis, é o tio de Emmanuel [23] que desposa Marguerite Claës. Num outro registo, os alquimistas transformavam o Adam metálico em sol terrestre.

[33] Referência [6] pág. 170.

[34] Uma centena de quadros dos mestres: Rubens, Ruysdael, Van Dyck, Terburg, Gérard Dow, Téniers, Miéris, Paul Potter, Wouwermans, Rembrandt, Hobbéma, Cranach, Holbein; assim como uma colecção de tulipas, compõem o ambiente muito colorido que contrasta com o laboratório de Balthazar, do qual Balzac dá uma descrição a «tinta da China», sugerindo vantagens da gravura em relação à pintura [18].

[35] O que corrobora a hipótese de que o modelo da casa Claës se encontrar em Tours, onde se conhece por «casa de Tristan»; P. G. Castex, «L'Univers de la Comédie Humaine», Nova Edição de Pléiade, Gallimard, vol. 1, 1976, p. XXIV.

[36] Referência [6] pág. 91.

[37] Marguerite e Gabriel, ocupam posições de destaque enquanto Félice e Jean desempenham papéis secundários.

[38] Referência [6] pág. 187.

[39] «A ideia do Absoluto tinha passado por tudo como um incêndio», referência [6] pág. 353.

[40] Referência [2], artigo «excêntrico».

[41] Existe como que um eco abafado de Charles Quint, ao qual se opunha um Van Claës, no nome do notário oportunista Pierquin, que procura aliar-se aos Van Claës.

[42] E por consequência a dependência das crianças, sobretudo Marguerite e Gabriel, numa classe afortunada. Este dinheiro deve servir para os estudos em Paris dos filhos da família, – do herdeiro Gabriel. Este último pode assim entrar na Escola Politécnica. Ora a Escola Politécnica foi o primeiro berço da ciência francesa, a primeira tentativa de organizar uma formação científica regulamentada; o que contrasta com o Antigo Regime, onde os investigadores eram antes de mais amadores distinguidos por fortuna pessoal [43]. Existe uma ruptura sociológica entre Balthazar, homem do Antigo Regime e seu filho Gabriel que representa a nova geração científica.

[43] Ver sobre este assunto, M. Crosland, «The development of a professional career in science in France», *Minerva*, 13, 38 (1975); Gay Lussac: «uma etapa na profissionalização da ciência», *La Recherche*, 91, 625 (1978).

[44] E o lugar do livro é Douai, cujo nome poderia evocar tão bem as qualidades intelectuais de Balthazar como o carácter do sinal *dois*.

[45] Fontanier, «Les figures du discours», 1821-1827, reeditado por Flammarion, Paris, 1968, pág. 308.

[46] Referência [6] pág. 28.

[47] E dos quais a impetuosidade se desvanece «uma carantonha que formava os balaústres», logo que toma a sua mulher nos braços [48]. Esta característica

da escultura funciona como alegoria do herói que destrói toda a sua família. [48] Referência [6] pág. 96.

[49] «Tal como Louis Lambert que queria ser um «alquimista do pensamento», Balzac é o alquimista da ficção: produzir ouro a partir de metais-base era trabalho fácil». D. Bellos, «Balzac Criticism in France 1850-1900. The making of a reputation», Clarendon Press, Oxford, 1976, pág. 70.

[50] «De um ponto de vista balzaquiano o Z (existente no nome Balzac) é a letra do desvio (ver a novela «Z. Marcas»); aqui mesmo (em a novela «Sarrasine») o Z é a letra inaugural de Zambinella, inicial da castração». R. Barthes, «S/Z», Edição de Seuil, Paris, 1970, Colecção «Points» XLVI, pág. 113.

[51] Balthazar Claës é iniciado em química pelo oficial polaco Adam de Wierzchowitz: o início e o fim do alfabeto; o Z é dobrado. Note-se o nome, o mesmo do primeiro homem, mas também o sujeito da grande obra mineral e metálica. A propriedade de Madame Hanska em Ukraine chamava-se Wierzchownia.

[52] A obsessão do Balthazar pela decomposição do azoto não indicará uma fascinação verbal por parte de Balzac pela palavra «azoto»? – que contém a mesma letra Z tão próxima do sinal *dois*. Esta azoto «que devemos considerar como uma negação» [9], e que é necessário decompor (traduzir: retirar o Z) para encontrar o Absoluto e aceder à Unidade?

[53] S. Nora e A. Minc, «L'information de la société. La documentation française», Paris, 1978, pág. 11.

[54] É talvez uma das fontes de inspiração da «L'Oeuvre au Noir», de Marguerite Yourcenar, 1968. Existem ainda certamente, algumas semelhanças entre «A Procura do Absoluto» e «Notre Dame de Paris» de Victor Hugo que lhe é anterior (1831).



Honoré de Balzac (1799-1850), célebre escritor francês, nasceu em Túrões e é autor da «Comédia Humana» e de uma série de romances notáveis. Na sua obra, Balzac, pelo poder de observação, sentimento da realidade, fecundidade de imaginação e pintura fina e profunda das paixões humanas, faz reviver toda a sociedade do seu tempo. Os seus principais romances são: «Eugénia Grandet», «O Tio Goriot», «A Procura do Absoluto», «As Ilusões Perdidas» e «O Lírio no Vale».

Dados para uma Estratégia de Intervenção na Formação Contínua de Professores de Física e Química

A.F. Cachapuz^a
I. M. Malaquias^a
I. P. Martins^a
Marília F. Thomaz^a
N. Vasconcelos^a

*Apresentam-se os resultados obtidos num estudo empírico, envolvendo 704 professores de Física e Química a leccionar em escolas secundárias e C+S de todos os distritos do continente em 1987.**

O estudo teve como objectivos fundamentais investigar: (i) em quais dos aspectos relacionados com o ensino de F/Q (por exemplo científicos, metodológicos, etc.) os professores sentem maiores dificuldades; (ii) há quanto tempo os professores não frequentam cursos ou acções de formação em diferentes áreas; (iii) quais as razões, identificadas pelos professores, para a não frequência desses cursos/acções; (iv) que tipo de actividades de formação são identificadas pelos professores como sendo as que melhor os poderão ajudar a superar as dificuldades por eles apontadas.

A análise dos resultados foi feita em função das variáveis: experiência profissional, formação académica, situação profissional e predominância do nível de ensino leccionado pelos professores.

Os resultados desta investigação sugerem implicações educacionais a nível dos programas de formação contínua de professores de Física e Química, em particular a necessidade de pôr maior ênfase em acções nas áreas de avaliação da aprendizagem dos alunos e organização e funcionamento da escola, um aumento do número de acções antecedidas dum divulgação verdadeiramente eficaz junto dos professores, uma revisão dos conteúdos e orientações dessas actividades de modo que elas ajudem realmente os professores a ultrapassarem as dificuldades por eles apontadas e também a necessidade da sua creditação de modo a incentivar externamente a participação dos professores.

Os resultados sugerem também que a licenciatura em Física e Química tem proporcionado uma formação mais equilibrada do que qualquer outro tipo de licenciatura, permitindo aos professores uma mais fácil adaptação às necessidades da sua prática docente, identificando assim este grupo como o menos carenciado de acções de F.C..

INTRODUÇÃO

A rápida evolução do conhecimento em várias áreas do saber, o desenvolvimento fascinante da tecnologia e a própria evolução da sociedade nos seus valores e nas suas relações inter-pessoais, são aspectos actuais que hoje em dia colocam importantes desafios a nível da formação de professores. A formação contínua (F.C.) pode ser uma estratégia possível de intervenção tendo como objectivo ajudar os professores a ultrapassarem as dificuldades na adaptação permanente às exigências decorrentes deste progresso científico e tecnológico, das transformações sociais e da vida cultural. A Lei de Bases do Sistema Educativo (lei nº 46/86, de 14 de Outubro), definindo a F. C. como um direito de todos os docentes, reconhece a sua imprescindibilidade neste processo de adaptação. Também as recomendações da Comunidade Europeia, bem como outras entidades internacionais, se orienta neste sentido definindo o perfil dos professores, como agentes capazes de, numa sociedade em constante mutação, responder à nova população escolar e aos novos conteúdos de ensino, utilizar fontes alternativas de conhecimento e novos métodos e técnicas pedagógicas.

Como é reconhecido por responsáveis do sistema educativo no nosso País, «a este conjunto dinâmico de exigências profissionais tem de corresponder uma estrutura de formação contínua que, simultaneamente satisfaça as solicitações dos professores, as necessidades dos alunos e as prioridades definidas pelo sistema educativo no contexto da reforma da educação e no quadro da política de regionalização e da autonomia da escola» [1].

As bases para uma eficaz estrutura de programas de F. C. têm que ser encontradas através de trabalhos de investigação educacional tal como faz notar Hofstein [2], «estamos hoje numa era em que cada vez mais nos temos que apoiar em dados e resultados de investigação».

Pretendeu-se neste estudo fazer um levantamento prévio, ainda que sumário, das solicitações dos professores e do tipo de actividades que eles consideram mais importantes para a sua adaptação às novas exigências educacionais. Embora se trate de um estudo de percepções sujeito portanto a limitações, é nossa convicção que ele pode contribuir para delinear adequadas estratégias de intervenção a nível de F. C..

Os objectivos principais do estudo são investigar:

* Estes estudo insere-se no projecto de investigação «O Ensino e a Aprendizagem da Física e da Química: análise da situação actual no ensino secundário e propostas para o futuro face aos novos desafios científico-tecnológicos», subsidiado pelo Instituto Nacional de Investigação Científica, Contrato nº 85/CEX/3. Sobre o tema deste artigo foi apresentada uma comunicação ao Colóquio Internacional «Perspectivas da Educação para o Ano 2000», realizado na Universidade de Trás-os-Montes, Vila Real, nos dias 29, 30 e 31 de Maio de 1989.

^a Grupo INEA/FQ – Universidade de Aveiro – 3800 Aveiro.

(i) em quais dos aspectos relacionados com o ensino de F/Q, nomeadamente aspectos científicos de Física, aspectos científicos de Química, aspectos socio-psicológicos, aspectos metodológicos do ensino de Física e do ensino de Química, aspectos de avaliação da aprendizagem dos alunos e da organização e funcionamento da escola os professores sentem mais dificuldades;

(ii) há quanto tempo os professores não frequentam cursos ou acções de formação nas diferentes áreas correspondentes aos aspectos atrás considerados;

(iii) quais as razões, apontadas pelos professores, para a não participação nessas acções;

(iv) que tipo de actividades de formação são identificadas pelos professores como sendo as que melhor os poderão ajudar a superar as dificuldades por eles encontradas.

MÉTODO

População

Neste estudo empírico, cuja recolha de dados se iniciou em 1987, estiveram envolvidos 704 professores de Física e Química (cerca de 30% dos professores em exercício de funções) a leccionar em escolas secundárias e C+S de todos os distritos do continente. Através de um modelo bietápico e sequencial foi seleccionada uma amostra estruturada tendo em conta a representatividade dos distritos e tipos de escolas envolvidas. A amostra ficou assim constituída por 521 professores.

Os quadros I, II, III e IV apresentam a caracterização da amostra em termos de experiência profissional, formação académica, situação profissional e predominância do nível de ensino leccionado pelos professores.

QUADRO I

Caracterização da amostra em termos de EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Experiência profissional (anos)	Início de actividades (0)	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	> 20	Não respostas 1,9 %
Número de Professores	55	117	87	102	60	90	

QUADRO II

Caracterização da amostra em termos de FORMAÇÃO ACADÉMICA

	Física	Química	Física e Química	Outra	Não respostas 9,5 %
Licenciatura	29	112	139	82	
Bacharelato	10	60	6	34	

(A percentagem de não respostas engloba os professores que não responderam e os que não completaram qualquer licenciatura ou bacharelato).

QUADRO III

Caracterização da amostra em termos de SITUAÇÃO PROFISSIONAL

Situação profissional	Estagiária/o	Profissionalizanda/o	Provisório	Profissionalizada/o	Não respostas 1,5 %
N.º de Professores	25	23	114	351	

QUADRO IV

Caracterização da amostra em termos de PREDOMINÂNCIA DO NÍVEL DE ENSINO LECCIONADO PELOS PROFESSORES

Nível de ensino (predominância)	Básico (3º ciclo)	Secundário	Não respostas 9,5 %
Nº de Professores	243	229	

(A percentagem de não respostas engloba os professores que não responderam ou não tinham predominância em qualquer dos níveis de ensino).

Questionário

Os dados para este estudo foram obtidos através das respostas dadas a uma parte dum questionário [3], individual, validado previamente por nove juízes independentes e destinado a um estudo mais alargado sobre o ensino de Física e Química em Portugal.

RESULTADOS

Os resultados que se apresentam (em percentagem) dizem respeito às respostas dadas aos itens do questionário referente às quatro questões pertinentes para o estudo, nomeadamente i) em quais dos aspectos relacionados com o ensino da F/Q (científicos de Física, científicos de Química, socio-psicológicos, etc.) os professores sentem mais dificuldades; ii) há quanto tempo os professores não frequentam cursos ou acções de formação nas diferentes áreas atrás consideradas; iii) quais as razões para a não frequência desses cursos/acções; e iv) que tipo de actividades de formação consideram mais importantes.

Dificuldades encontradas pelos professores no exercício das suas funções docentes

Com o objectivo de investigar em quais dos aspectos relacionados com o ensino de F/Q os professores sentiam maiores dificuldades inclui-se no questionário a seguinte questão:

«Indique para cada um dos aspectos as dificuldades que sente no exercício das suas funções docentes

- aspectos científicos de Física
- aspectos científicos de Química
- aspectos socio-psicológicos
- aspectos metodológicos do ensino da Física
- aspectos metodológicos do ensino da Química
- avaliação da aprendizagem dos alunos
- organização e funcionamento da escola»

A questão em análise foi feita em termos dos professores que, frequentemente + quase sempre, (c+d), sentiam dificuldades em função das quatro variáveis independentes.

Dificuldades encontradas e experiência profissional

Para a análise desta questão a experiência profissional dos professores foi operacionalizada em termos do número de anos de ensino até Outubro de 1986 (ver ref. 3).

Os dados são apresentados na tabela I

TABELA I
Dificuldades encontradas nos diferentes aspectos (%)

Dificuldades Aspectos	(0) nunca sente	(a) raramente	(b) de vez em quando	(c+d) frequentemente +quase sempre	não respostas
Científicos de Física	10,5	33,0	49,5	7,0	7,5
Científicos de Química	15,0	43,0	38,0	4,0	4,5
Sócio-psicológicos	9,5	28,5	45,5	16,5	6,5
Metodológicos do ensino da Física	7,0	24,5	53,5	15,0	9,0
Metodológicos do ensino da Química	8,0	30,0	51,0	11,0	5,0
Avaliação da aprendizagem dos alunos	7,5	20,0	46,0	26,5	3,0
Organização e funcionamento da escola	16,0	25,0	33,5	25,5	6,5

Uma análise do gráfico 1* revela que os aspectos científicos da Química são aqueles em que, em geral, os professores sentem menos dificuldades, seguidos dos aspectos científicos da Física, sendo os aspectos relacionados com a avaliação da aprendizagem dos alunos e com a organização e funcionamento da escola aqueles que maiores dificuldades apresentam aos professores. Curiosamente enquanto que ao longo do tempo de serviço dos professores há uma tendência para a diminuição das dificuldades encontradas nos aspectos científicos da Física e da Química, socio-psicológicos e metodológicos do ensino da Física e da Química, é nos aspectos de avaliação da aprendizagem dos alunos e de organização e funcionamento da escola que se verifica um aumento dessas dificuldades.

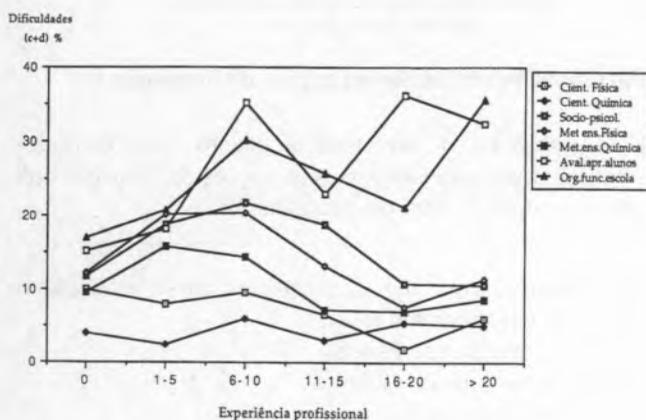


Gráfico 1 - Dificuldades encontradas vs experiência profissional

* Nota: as linhas que unem os pontos dos gráficos apresentados destinam-se somente a permitir uma melhor apreciação da evolução das variáveis consideradas.

Tal discrepância é particularmente saliente para os grupos correspondentes aos professores a partir dos 16 anos de serviço. Este facto poderá ser interpretado como sendo o resultado da grande mudança que se deu na sociedade portuguesa há cerca de 15 anos. Na realidade essa mudança teve grandes implicações na escola sobretudo no que diz respeito à relação professor-aluno e aos critérios de avaliação, criando possivelmente aos professores com experiência num determinado contexto, dificuldades de adaptação às novas condicionantes.

Com excepção do grupo entre os 16 e os 20 anos de vida profissional, os aspectos científicos de Física apresentam mais dificuldades aos professores do que os aspectos científicos de Química, embora as variações sejam relativamente pequenas. Nota-se no entanto uma tendência para uma diminuição da diferença entre essas dificuldades à medida que aumenta a experiência profissional dos professores.

Quanto aos aspectos metodológicos são também os relacionados com o ensino da Física que maiores dificuldades apresentam aos professores. Este resultado pode no entanto estar influenciado pela maior dificuldade que os professores sentem em relação aos aspectos científicos de Física. Não se nota no entanto, contrariamente ao que acontece com os aspectos científicos, uma tendência para qualquer diminuição com o aumento de experiência profissional.

Dificuldades e formação académica

A formação académica aqui referida diz respeito às licenciaturas em Física, ou Química, ramo educacional, e Física e Química. Este último caso envolve as antigas licenciaturas em Física e Química das Faculdades de Ciências e as licenciaturas das Universidades Novas (sendo as primeiras largamente preponderantes na amostra utilizada).

Como se vê no gráfico 2, (dificuldades nos aspectos científicos de Física, nos aspectos científicos de Química e diferença entre essas dificuldades em função da formação académica), o grupo dos licenciados em Física e Química apresenta uma maior homogeneidade nas dificuldades que em geral se apresentam menores do que para os outros licenciados.

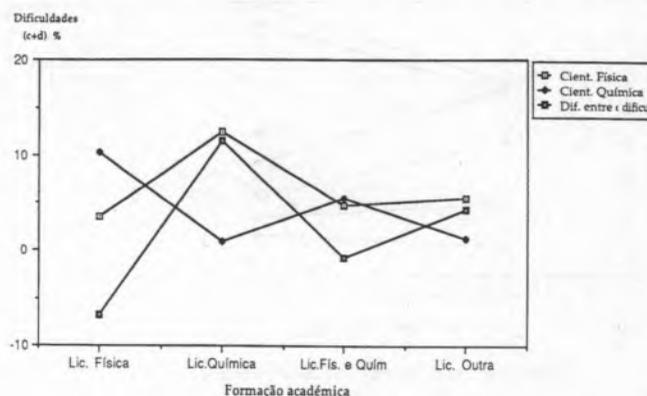


Gráfico 2 - Dificuldades encontradas nos aspectos científicos de Física e de Química vs formação académica

Também no que respeita aos aspectos metodológicos do ensino da Física e do ensino da Química essa homogeneidade é aparente (ver gráf. 3).

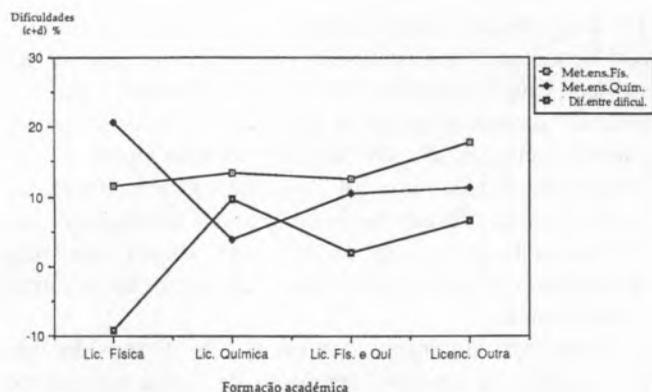


Gráfico 3 - Dificuldades encontradas nos aspectos metodológicos do ensino da Física e da Química vs formação académica

Uma ilação possível desta análise é a que a licenciatura em Física e Química proporciona uma formação mais equilibrada e mais adequada à situação real da leccionação nestes níveis de ensino permitindo aos professores sentirem globalmente menos dificuldades durante a sua prática docente.

Dificuldades e situação profissional

Nesta análise teve-se em conta apenas os professores provisórios e profissionalizados, não se considerando os estagiários nem os profissionalizados em virtude de, dada a natureza da variável independente em jogo, se considerar que estes dois últimos grupos se encontravam em situação transitória.

A análise do gráfico 4 revela que, em relação aos aspectos de avaliação da aprendizagem dos alunos e organização e funcionamento da escola, os profissionalizados apresentam um aumento de dificuldades relativamente aos provisórios. O mesmo sucede, embora menos acentuado, em relação aos aspectos científicos de Química. Em relação aos outros aspectos nota-se uma diminuição nas dificuldades encontradas sendo esta mais acentuada nos aspectos metodológicos do ensino das duas disciplinas.

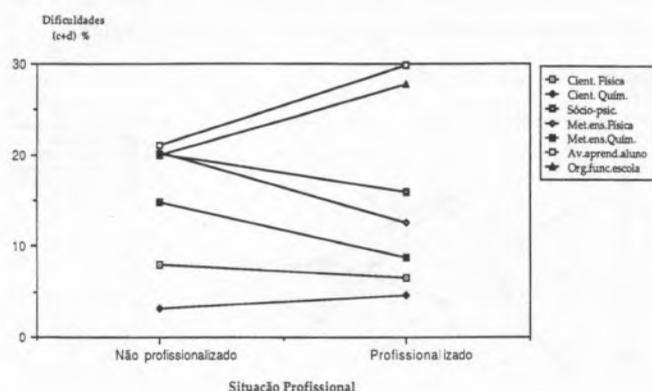


Gráfico 4 - Dificuldades encontradas vs situação profissional

Como tentativa de interpretação das diferenças encontradas no caso da avaliação da aprendizagem dos alunos e organização e funcionamento da escola, procedeu-se à análise das dificuldades referidas pelos professores sobre esses dois aspectos, em função do tipo de profissionalização. A hipótese

de trabalho era que, eventualmente, diferentes tipos de formação poderiam ter proporcionado aos professores diferentes capacidades de ultrapassar as dificuldades nessas áreas. Não foi encontrada diferença significativa ($\alpha > 0,05$). Estes resultados impõem uma reflexão profunda e a necessidade de repensar os programas de profissionalização em serviço e a estrutura dos estágios educacionais. Se por um lado estas actividades parecem proporcionar uma maior consciencialização dos professores para as suas dificuldades em determinadas áreas, por outro lado não parecem adequadas para lhes fornecer uma ajuda realmente eficaz, excepto no que diz respeito aos aspectos metodológicos e socio-psicológicos.

Dificuldades e predominância do nível de ensino leccionado pelos professores

Uma análise do gráfico 5 (dificuldades em função da predominância do nível de ensino leccionado pelos professores) sugere que nos aspectos metodológicos e socio-psicológicos os professores com predominância de ensino do nível secundário sentem menos dificuldades que os com predominância de ensino básico, embora as variações sejam em geral pequenas. O contrário se verifica em relação aos aspectos científicos quer de Física quer de Química, e aos aspectos relacionados com a avaliação da aprendizagem dos alunos e organização e funcionamento da escola.

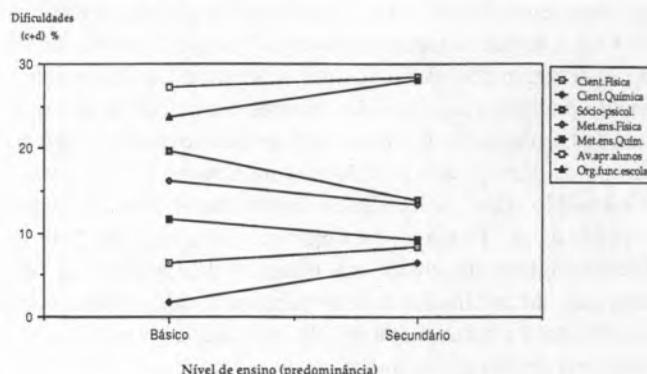


Gráfico 5 - Dificuldades encontradas vs predominância do nível de ensino leccionado pelos professores

Participação em cursos ou acções de formação

Com o objectivo de investigar há quanto tempo os professores não frequentavam cursos ou acções de formação utilizou-se o seguinte item do questionário:

«Há quanto tempo não frequenta um curso ou acção de formação nas seguintes áreas?

- temas científicos de Física
- temas científicos de Química
- temas socio-psicológicos
- metodologia do ensino da Física
- metodologia do ensino da Química
- avaliação da aprendizagem dos alunos
- organização e administração escolares»

Para a análise desta questão consideraram-se apenas as respostas dos professores que não tinham participado há mais de 4 anos em qualquer curso ou acção de formação nas áreas indicadas. Não foram considerados os grupos de professores que iniciaram a sua actividade profissional no ano do inquérito.

Participação e experiência profissional

A configuração dos resultados (gráfico 6) revela que é no início da actividade profissional que os professores mais participam em cursos ou acções de formação em qualquer dos temas apontados. É de realçar que é sobre temas científicos de Física e de Química que em média os professores mais participam, não havendo grandes variações ao longo da experiência profissional após os 5 primeiros anos. No entanto é nos temas em que as dificuldades apontadas pelos professores são maiores, (ver gráfico 1), nomeadamente socio-psicológicos e organização e funcionamento da escola, que em média a participação é menor. Este resultado sugere que será talvez nestas áreas que um sério esforço deverá ser feito a nível de formação contínua, reforçando aliás a conclusão já atrás referida.

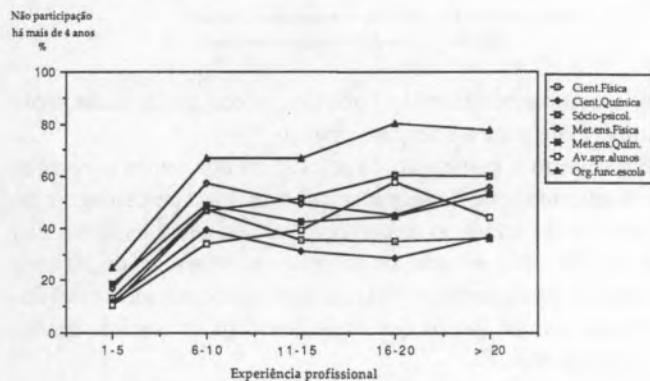


Gráfico 6 - Não participação em cursos/acções de formação há mais de 4 anos vs experiência profissional

Participação e formação académica

Os resultados obtidos (gráfico 7), são consistentes com a análise anterior pois revelam que, independentemente da sua diferente formação académica, também é na área de organização e funcionamento da escola que é maior o número de professores que há mais de quatro anos não participa em cursos ou acções de formação.

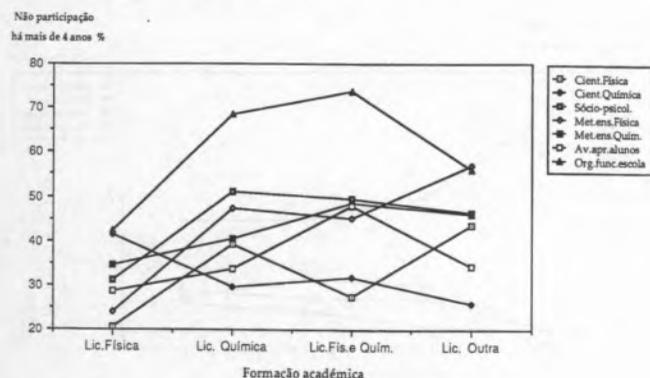


Gráfico 7 - Não participação em cursos de formação há mais de 4 anos vs formação académica

De salientar que de entre os professores inquiridos são os licenciados em Física que apresentam uma participação mais equilibrada e mais recente relativamente a todos os temas. Os resultados sugerem também que os professores com outras licenciaturas participam com mais frequência em cursos ou acções de formação em temas científicos de Química do que de Física, embora, como se viu no gráfico 2, seja em relação aos aspectos científicos de Física que são sentidas, por este grupo, maiores dificuldades.

Participação e situação profissional

A análise do gráfico (gráfico 8), revela uma tendência geral, nalguns casos bastante acentuada, para um aumento na percentagem de profissionalizados que não participavam há mais de 4 anos em cursos ou acções de formação. Este resultado pode ser interpretado como sendo a consequência do facto dos profissionalizados, embora tendo reconhecimento de sentirem maiores dificuldades em alguns aspectos, (gráfico 4), não sentirem qualquer estímulo exterior que os leve a procurar a participação nesses cursos. Este é um aspecto que merece reflexão em relação à creditação a atribuir a este tipo de actividades, com consequências na progressão na carreira docente dos professores.

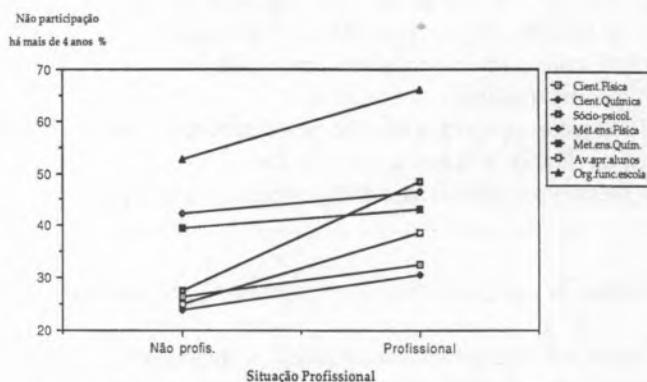


Gráfico 8 - Não participação em cursos/acções de formação há mais de 4 anos vs situação profissional

Participação e predominância do nível de ensino leccionado pelos professores

Os resultados relativos a esta questão estão representados no gráfico 9.

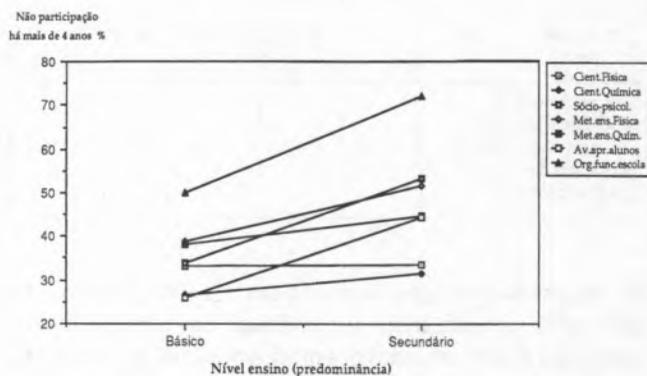


Gráfico 9 - Não participação em cursos/acções de formação há mais de 4 anos vs predominância do nível de ensino leccionado pelos professores

Estes resultados revelam que é maior a percentagem de professores com predominância de ensino no nível secundário que há mais de 4 anos não participavam em cursos ou acções de formação nos temas apontados, com excepção dos aspectos científicos de Física. No entanto, como se vê no gráfico 6, nos aspectos científicos de Química, avaliação e organização e funcionamento da escola estes professores sentiam mais dificuldades que os professores com predominância de ensino no ensino básico.

Consistente com as análises já feitas em relação às outras variáveis, é também na área da organização e funcionamento da escola que em ambos os grupos existe uma maior percentagem de não participação em cursos ou acções de formação sobre este tema.

Razões de não participação em cursos ou acções de formação

Os dados para investigar as razões da não participação há mais de 4 anos em cursos ou acções de formação foram obtidos através das respostas dadas ao seguinte item do questionário:

«No caso de não ter frequentado um curso/acção de formação há mais de 4 anos isso deve-se a (uma ou várias)

- não ter tido conhecimento da sua realização
- teve conhecimento mas não participou por
 - i) incompatibilidade de horários
 - ii) os temas propostos não lhe pareceram relevantes
 - iii) duvidar da eficácia desses cursos
 - iv) ter outros meios mais eficazes para se actualizar»

Razões de não participação e experiência profissional

O desconhecimento da existência dos cursos/acções de formação parece ser a razão principal de não participação dos professores, com excepção para o grupo com mais de 20 anos de vida profissional.

QUADRO V

Percentagem de professores que indicaram não ter tido conhecimento da existência dos cursos/acções de formação

Experiência Profissional (anos)	0	1 - 5	6 - 10	11 - 15	16 - 20	> 20
% de professores com desconhecimento da existência dos cursos/acções	100	62,5	49,3	46,7	50,0	36,5

Este resultado pode significar uma das três situações: i) ou os cursos não se realizaram, ii) ou foram em número insuficiente para as necessidades dos professores, iii) ou o processo de divulgação da sua realização não chegou à maioria dos professores. É importante que as instituições de formação

tenham em atenção este resultado que implica a necessidade de uma maior frequência de cursos/acções de formação bem como a sua eficaz divulgação. Este último requisito poderá ser melhor alcançado se, os formadores destas instituições se deslocarem às escolas onde se reunirão os professores das escolas próximas e assim garantir a participação dum maior número de participantes.

No gráfico 10 estão representadas, em função da experiência profissional, as percentagens de professores que tendo tido conhecimento da existência dos cursos/acções de formação, nelas não participaram pelas razões indicadas.

Razões de não participação (com conhecimento) %

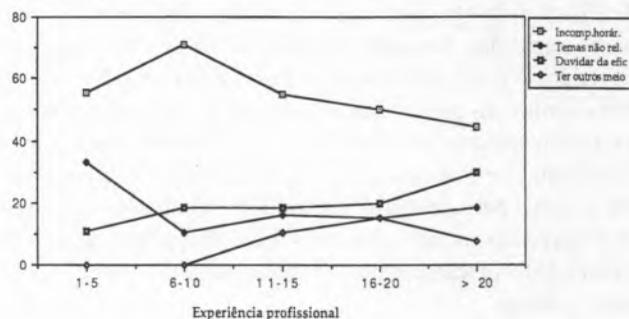


Gráfico 10 - Razões de não participação em cursos/acções de formação (tendo tido conhecimento) vs experiência profissional

A incompatibilidade de horários parece ser a razão mais importante para a não participação.

Em relação à percepção da relevância dos temas propostos nas actividades é de salientar que é maior a percentagem de professores no início da carreira que considera os temas não relevantes. No entanto, os professores com mais de 20 anos de experiência profissional, embora reconhecendo a relevância dos temas, são os que mais duvidam da eficácia desses cursos/acções.

É importante notar que os professores com tempo de serviço inferior a 11 anos sentem não ter outro meio mais eficaz, além dos apontados, para se actualizarem.

Razões de não participação e formação académica

A análise do gráfico 11 confirma o resultado de que é a incompatibilidade de horários a razão principal apontada pelos professores para a não participação. Os licenciados em Física indicam-na mesmo como a única razão.

Razões de não participação (tendo tido conhecimento) %

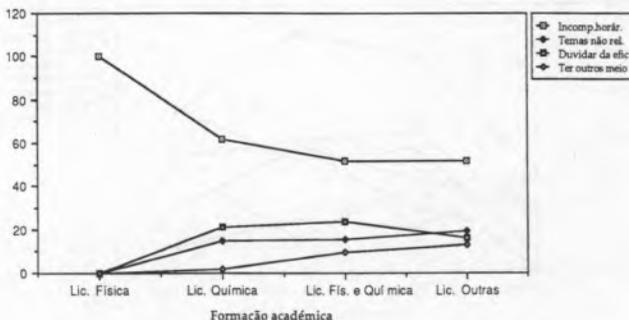


Gráfico 11 - Razões de não participação em cursos/acções de formação (tendo tido conhecimento) vs formação académica

Duvidar da eficácia desses cursos/acções parece ser a razão que, a seguir à incompatibilidade de horários, mais leva os licenciados em Química e Física a não frequentarem esses cursos/acções.

Razões de não participação e situação profissional

A análise do gráfico 12 (razões apontadas em função da situação profissional) revela que embora sejam os professores profissionalizados os que mais duvidem da eficácia dos cursos, maior é a percentagem destes professores que considera os temas relevantes. este resultado está em concordância com o obtido da análise do gráfico 10, na medida em que 93% dos professores profissionalizados têm predominância do nível do ensino secundário [3].

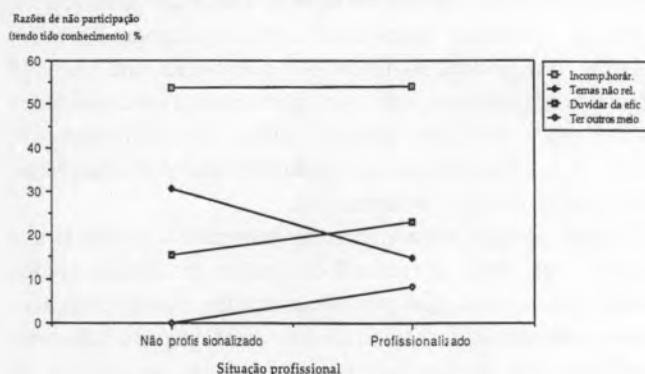


Gráfico 12 - Razões de não participação em cursos/acções de formação (tendo tido conhecimento) vs situação profissional

Poderá inferir-se daqui que a profissionalização provoca nos professores uma maior consciencialização, alertando-os para a necessidade do aprofundamento de diversos temas e portanto para a relevância de cursos/acções nessas áreas. No entanto pode acontecer que as suas próprias experiências relativas à participação nessas actividades tenham sido desencorajantes e ineficazes para ajudar os professores a ultrapassar as dificuldades por eles sentidas.

É também de salientar que, enquanto que os professores não profissionalizados indicam não ter outros meios para a sua actualização, o mesmo não acontece com os profissionalizados. Este resultado pode ser interpretado atendendo a que a profissionalização, proporcionando um estado de maior consciencialização e reflexão, leva os professores a sentirem a necessidade de procurar outros meios alternativos que lhes permitam ultrapassar as dificuldades encontradas.

Razões de não participação e predominância do nível de ensino leccionado

Embora a análise do gráfico 13 (razões de não participação em função da predominância do nível de ensino leccionado) continue a revelar que é a incompatibilidade de horários a razão de maior peso para a não participação em cursos/acções, ela mostra que essa razão não é tão importante para os professores com predominância de ensino no secundário como para os que têm predominância de ensino no básico.

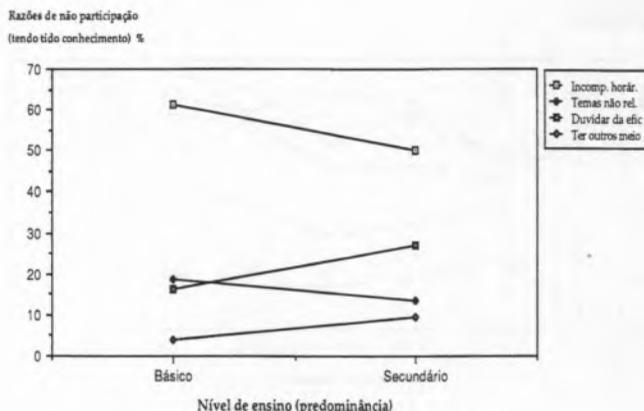


Gráfico 13 - Razões de não participação em cursos/acções de formação (tendo tido conhecimento) vs predominância do nível de ensino leccionado

O facto de ser maior a percentagem de professores com predominância de ensino no secundário que têm a percepção da ineficácia dos cursos/acções de formação, pode querer dizer que estes cursos, embora sobre temas relevantes, não estejam adequadamente orientados para as suas necessidades.

É interessante notar a consistência de comportamento desta variação com a variação analisada anteriormente (comparar os gráficos 12 e 13).

Importância relativa das actividades de formação

Para investigar esta questão utilizou-se o seguinte item do questionário:

«Qual a importância que atribui a cada uma das seguintes actividades para o/a ajudar a ultrapassar dificuldades no exercício das suas funções docente:

- cursos específicos a ter lugar nas universidades
- conferências/colóquios/mesas redondas/seminários/ateliers (workshops)
- discussão informal com colegas da sua ou de outras escolas
- visitas de estudo
- consulta de publicações científicas e/ou pedagógicas»

Importância das actividades e experiência profissional

Os resultados apresentados no gráfico 14, (importância das actividades em função da experiência profissional), revelam que são as visitas de estudo as actividades que os professores consideram menos importantes para a resolução das suas dificuldades, seguida das conferências/colóquios/etc. Este resultado é independente dos anos de serviço. Nota-se, no entanto, uma tendência para a atribuição duma maior importância relativa das outras actividades à medida que aumenta a experiência profissional.

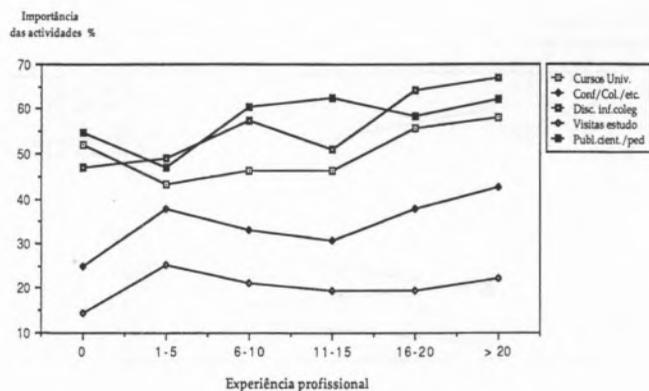


Gráfico 14 - Importância das actividades de formação vs experiência profissional

A consulta de publicações científicas e/ou pedagógicas e as discussões informais com os colegas parecem ser, de entre as actividades apresentadas as que os professores, em geral, consideram mais importantes para a resolução dos seus problemas. É interessante verificar que para os professores com mais de 16 anos de experiência profissional são aquelas últimas que consideram mais importantes. Aos cursos a ter lugar nas universidades é atribuída pelos professores uma relevância mediana.

Importância das actividades e formação académica

No gráfico 15 estão representados os resultados relativos a esta questão. Eles indicam que, com ligeiras alterações, a preferência dos professores mantém o perfil encontrado anteriormente.

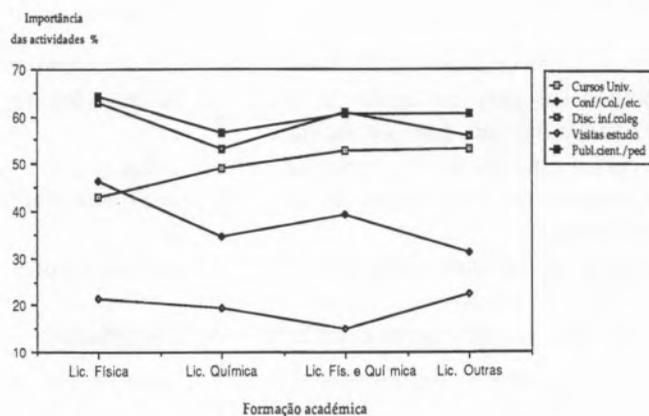


Gráfico 15 - Importância das actividades de formação vs formação académica

Importância das actividades e situação profissional

Embora mantendo a mesma importância relativa para as diferentes actividades os resultados representados no gráfico 16, (importância das actividades em função da situação profissional), revelam que os professores profissionalizados atribuem ainda menos importância às visitas de estudo que os não profissionalizados mas mais às conferências/colóquios/etc.

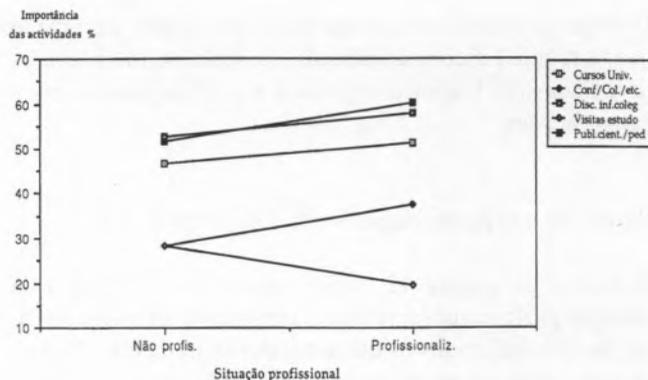


Gráfico 16 - Importância das actividades de formação vs situação profissional

As opiniões dos professores relativamente às visitas de estudo poderão estar influenciadas pelo facto de as identificarem com as visitas de estudo, por eles programadas, para os alunos. Isso poderá significar que não tiveram na sua vida profissional oportunidades para participarem em actividades deste tipo, o que sugere que, na planificação de programas de F. C. se deve ter em conta a exploração das potencialidades deste meio tão rico de formação.

Também se nota um aumento na importância atribuída aos outros três tipos de actividades pelos profissionalizados relativamente aos não profissionalizados o que reforça as conclusões tiradas nas análises anteriores quanto à consciencialização da necessidade e relevância de actividades de formação em consequência da profissionalização.

Importância das actividades e predominância do nível de ensino leccionado pelos professores

O gráfico 17, (importância das actividades em função da predominância do nível de ensino leccionado), indica que os professores com predominância do nível de ensino no secundário diferenciam mais os cinco tipos de actividades dando maior preferência às consultas de revistas científicas ou pedagógicas do que os professores com predominância de ensino no básico.

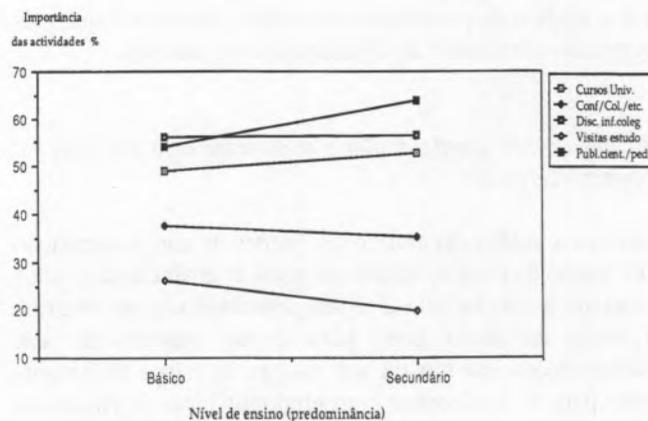


Gráfico 17 - Importância das actividades vs predominância do nível de ensino leccionado

CONCLUSÕES

A implementação da Reforma do Sistema de Ensino em Portugal passa por uma adequada formação inicial e contínua de professores. De acordo com esta lógica e tendo em vista delinear estratégias de intervenção tendo por base a investigação educacional, identificaram-se neste estudo alguns aspectos que devem ser contemplados na formação contínua de professores de Física e Química. Tais aspectos podem, no essencial, ser categorizados em quatro grandes grupos que de algum modo se intersectam:

- prioridade das áreas de formação
- condições de realização das acções de formação
- mudança de atitude dos professores
- creditação institucional em termos de progressão na carreira docente

Prioridade das áreas de formação

Os resultados deste estudo identificam as áreas relacionadas com a avaliação da aprendizagem dos alunos e com a organização e funcionamento da escola como as que merecem uma atenção especial em programas de F. C. a implementar. Isto impõe a urgência numa investigação mais exaustiva no sentido de diagnosticar as necessidades específicas dos professores nestas duas áreas de modo a poder programar acções eficazes.

Quanto aos actuais estágios e programas de profissionalização em serviço, os resultados parecem também indicar que, se por um lado eles proporcionam aos professores uma maior consciencialização das suas próprias dificuldades, sobretudo em relação aos aspectos científicos, por outro lado a natureza destas actividades parece não ser a mais adequada para os ajudar a superá-las. No entanto, relativamente aos aspectos metodológicos elas parecem contribuir para uma ajuda eficaz.

Especificamente relacionado com os aspectos científicos e metodológicos o estudo aponta para os licenciados em Física e Química como os menos carenciados de acções de F. C.. Este resultado sugere a necessidade de definir critérios para a constituição dos grupos que irão participar nas diferentes acções a implementar. Implica também uma profunda reflexão sobre a natureza e estrutura de cursos de formação de professores, não só em Física e Química mas em outras licenciaturas com características bidisciplinares idênticas, relativamente às quais se poderão vir a obter resultados paralelos.

Condições de realização das acções de formação

A dificuldade de acesso a cursos/acções de formação, quer por desconhecimento da sua existência quer por incompatibilidade de horários, apontadas pelos professores como as principais razões de não participação, impõe uma atenção especial não só no que diz respeito a uma eficaz divulgação destas actividades, como na escolha do local para a sua realização. Se tais acções forem centradas nas escolas isso poderá contribuir para uma maior participação dos professores interessados.

Estes resultados implicam também uma necessidade de institucionalizar processos de dispensa do trabalho docente através de, por exemplo, licenças sabáticas por determinados períodos e com uma determinada periodicidade.

Mudança de atitudes dos professores

Um aspecto salientado pelos resultados desta investigação diz respeito à atitude de ceticismo demonstrada pelos professores com maior experiência profissional em relação à eficácia da F. C..

Para provocar uma mudança de tal atitude será importante que a programação das acções a desenvolver seja baseada em resultados de investigação educacional que permitam: (i) identificar as reais necessidades dos professores; (ii) estabelecer prioridades relativamente ao tipo de formação inicial dos professores a participar nessas acções; (iii) definir os objectivos, conteúdos e estratégias de acordo com a população a abranger; (iv) explorar toda a potencialidade dos vários tipos de actividades de formação existentes, (por exemplo o caso das viagens de estudo para formação de docentes), e (v) fazer uma avaliação dos processos de formação. Pensamos que é também importante, para esta desejada mudança de atitude, a existência de estímulos exteriores ao próprio indivíduo, um dos quais é focado a seguir.

Creditação institucional em termos de progressão na carreira docente

Um resultado de certo modo preocupante diz respeito à fraca participação em acções de formação dos professores após os primeiros anos de actividade profissional. De acordo com este estudo são os professores profissionalizados os que menos participam nestas acções. A não creditação das acções de F. C. para efeitos de progressão na carreira docente poderá estar na origem desta situação. Este facto deverá ser motivo de reflexão e actuação dos órgãos competentes de modo a contribuir para uma maior adesão de todos os professores à participação em programas de F. C..

Em nossa opinião, só ressalvando, reflectida e cuidadosamente, os aspectos atrás considerados, será possível dar real consecução ao ponto 1 do Artigo 35º da Lei de Bases do Sistema Educativo:

A todos os educadores, professores e outros profissionais de educação é reconhecido o direito à formação contínua.

Referências

- [1] Ministério da Educação, GSERE (1097), *Ante-Projecto de formação contínua dos docentes do ensino não superior, - Bases Gerais -*.
- [2] Hofstein, A., (1983), «Research». *Preservice and Inservice Training in Science Teachers*. P., Tamir, A. Sciences Services, Philadelphia, Rehovot.
- [3] Cachapuz, A. F., Malaquias, I. M., Martins, I. P., Marília, F. Thomaz, Vasconcelos, N., «Resultados de um inquérito nacional aos professores de Física e Química - 3º Ciclo do Ensino Básico e Ensino Secundário». Monografia, Universidade de Aveiro (em impressão).



instrumentos de laboratório e científicos lda

LISBOA ~ PORTO ~ PONTA DELGADA

AA - ICP - FT-IR - UV - VIS - GC - HPLC
TERMO ANÁLISE - BIOQUÍMICA - UV - NIR

PERKIN ELMER

ESPECTROMETRIA DE MASSA

 **Finnigan
MAT**

Alltech

ACESSÓRIOS

CROMATOGRAFIA

REPRESENTANTE EXCLUSIVO


CRISON

PH - CONDUCTIVIMETROS - TITULADORES

BALANÇAS ELECTRONICAS

COBOS
precisión

AGITADORES - KJELDAHL - DIGEST. VAPODEST

 **Gerhardt**

ATAGO ~ ATELL ~ ELMA ~ FISHER SCIENTIFIC ~ J.U.M.

HANSATECH ~ INGOLD ~ T. D. F. ~ ORBECO/HELLIGE

Aspectos Químicos do Envelhecimento

João Manuel P. D. Baptista^a
Ana Maria F. Oliveira Campos^a

Introdução

O aparente incremento da longevidade ocorrido durante os últimos séculos nos países civilizados deve-se ao aumento da vida média (por diminuição da mortalidade infantil, melhor alimentação, etc.) e não à extensão do tempo máximo de vida.

Hayflick provou que o número de divisões celulares ocorrido numa dada estirpe é limitado, dependendo da espécie, do órgão e da idade do dador. Apenas as células anormais (por ex. cancerosas) aparentam dividir-se indefinidamente.

No início do estudo sistemático dos fenómenos associados ao envelhecimento surgiram teorias gerais que se queriam excluir mutuamente. Tornou-se depois evidente que múltiplos mecanismos de natureza química eram responsáveis pelas manifestações macroscópicas do envelhecimento. O palco habitual desses mecanismos é a célula. Um organismo idoso tem menos células e as que possui funcionam pior que as de um organismo jovem.

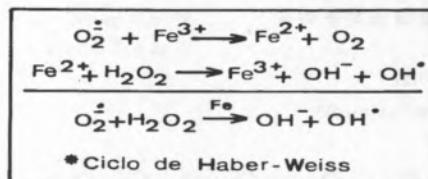
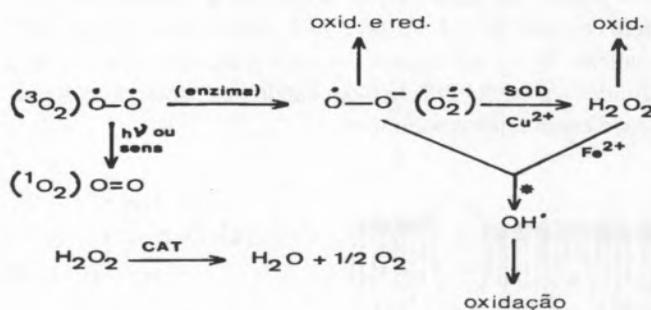
Radicais livres e o oxigénio

Sabe-se hoje que a química do envelhecimento é essencialmente uma química de radicais livres. Estes podem ter várias origens – radiação, poluentes, metabolismo natural – e tornam-se mais nocivos quando há deficiência de compostos protectores.

O oxigénio que, no seu estado fundamental, oxigénio tripleto, (3O_2) é pouco reactivo, é uma fonte de várias formas «activas» radiculares ou não: oxigénio singlete (1O_2), ião superóxido ($O_2^{\cdot-}$), peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e radical hidroxilo ($\cdot OH$).

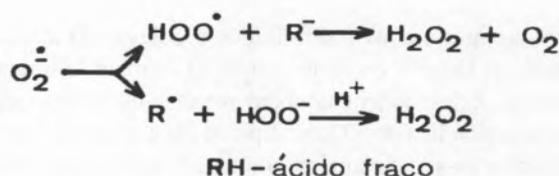
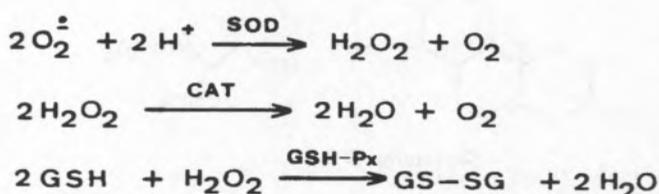
O oxigénio singlete pode formar-se a partir do oxigénio tripleto por acção da luz ou de sensibilizadores (esquema 1), sendo o efeito da luz particularmente importante no globo ocular.

Durante a redução, no organismo, do oxigénio molecular a água, formam-se espécies tóxicas como o ião superóxido e o peróxido de hidrogénio. Estes podem ainda gerar o radical hidroxilo (ciclo de Haber – Weiss) que é o oxidante mais forte da família do oxigénio (esquema 1). O ião superóxido pode actuar como base, nucleófilo, radical ou reagente de transferência electrónica.



esquema 1

Há, no entanto, sistemas enzimáticos preventivos que neutralizam as formas activas, por exemplo, a superóxido dismutase (SOD), a catalase (CAT) e a glutationa peroxidase (GSH-Px) (esquema 2). Há também outros compostos neutralizadores como por exemplo as vitaminas E e C, ácido úrico, medicamentos, quelantes do ferro e do cobre (ferritina, transferrina, ceruloplasmina).



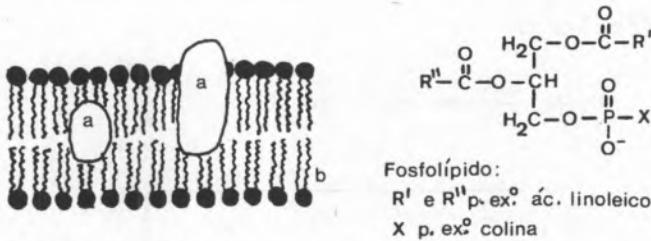
esquema 2

^a Centro de Química Pura e Aplicada da Universidade do Minho, Avenida João XXI, 4700 Braga

Peroxidação dos lípidos

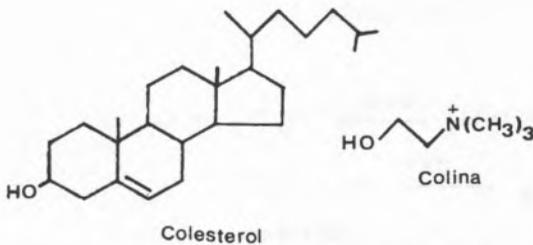
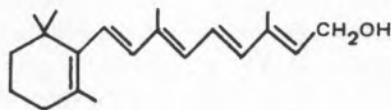
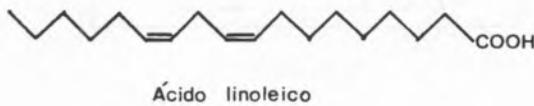
Em geral, os sinais de ressonância paramagnética electrónica (RPE) mais fortes são detectados em células com elevadas concentrações de mitocôndrias. Nas mitocôndrias há elevada concentração de lípidos e o DNA é mais acessível que o DNA nuclear (porque menos envolvido em proteínas). É também aí que se desenrola o processo respiratório pelo que se formam os radicais derivados do oxigénio $-O_2^{\cdot-}$ e $\cdot OH$. Assim o DNA e os lípidos das mitocôndrias são mais vulneráveis ao ataque desses radicais.

As membranas consistem de lípidos e proteínas (esquema 3) em proporções variáveis, por exemplo, na mitocôndria contém cerca de 27% de lípido e 73% de proteína. O ataque dos radicais livres aos lípidos das membranas vai alterar a sua fluidez e permeabilidade bloqueando extensamente a actividade enzimática nesse meio.



Membrana celular:

a) Proteína b) Fosfolípido

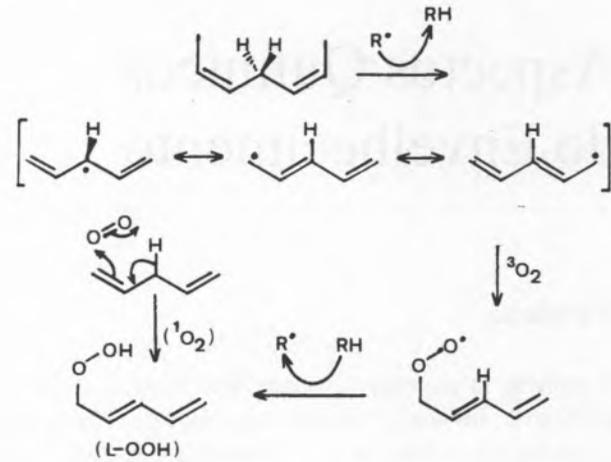


esquema 3

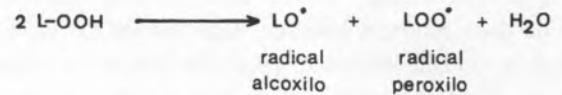
Os lípidos insaturados (fosfolípidos e coolesterol) atacados por radicais livres e oxigénio (tripleto) formam hidrogenoperóxidos. Estes podem também resultar de uma reacção química pericíclica de 1O_2 com lípidos insaturados (esquema 4). Representa-se no esquema 4 uma parte da cadeia de um ácido gordo insaturado que sofre peroxidação, bem como a decomposição dos hidrogenoperóxidos formados.

A decomposição dos peróxidos, catalizada por metais de transição (p. ex. Cu) forma radicais que podem propagar a reacção em cadeia. Estes podem ainda decompor-se dando produtos reactivos que perturbam o metabolismo celular.

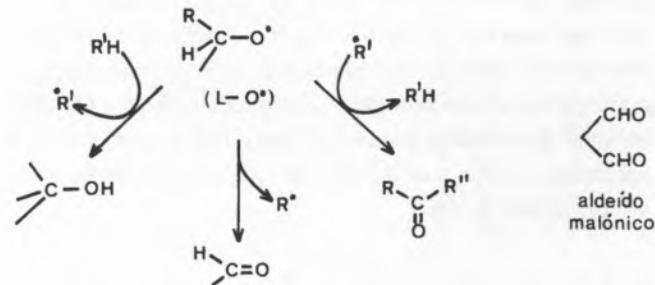
Um dos produtos finais da decomposição é o aldeído malónico. Podem formar-se ligações cruzadas entre lípidos ou entre lípidos (grupos aldeído) e proteínas (grupos amina).



Peroxidação de um ácido gordo insaturado



Decomposição dos hidrogenoperóxidos



Produtos de decomposição dos lípidos

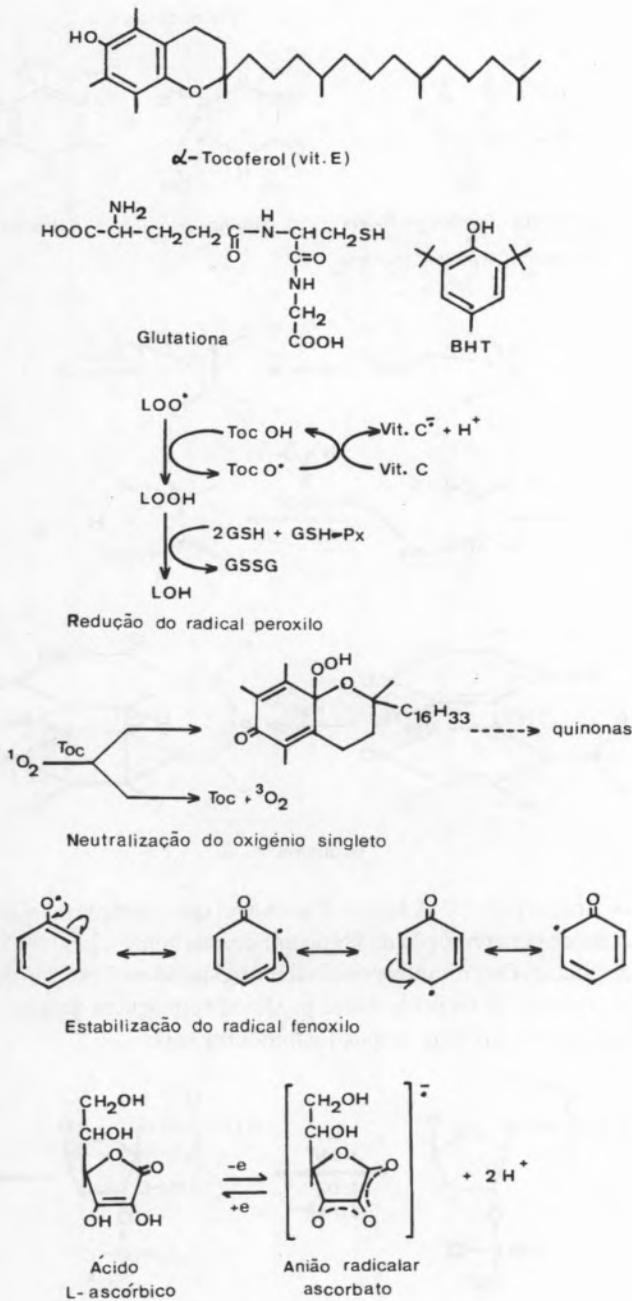
esquema 4

Sistemas de protecção

Já foram mencionados alguns enzimas que tinham a função de neutralizar formas activas de oxigénio como a superóxido dismutase, a catalase e a glutiona peroxidase (GSH-Px). A glutiona é o tripéptido γ -glutamilcisteilglicina (esquema 5).

A glutiona peroxidase reduz o peróxido de hidrogénio a água e outros peróxidos a alcoóis (esquema 5) e o seu papel é fundamental no cristalino do olho. A deficiência neste enzima (ou no seu cofactor-selénio) implica uma deficiente decomposição dos peróxidos. Observou-se que, em regiões onde a ingestão de selénio é elevada, há menor incidência de certas formas de cancro e de doenças cardiovasculares.

O α -tocoferol (vitamina E) e o ácido ascórbico (vitamina C) são captadores de radicais livres nas fases lipídica e aquosa, respectivamente. A acção antioxidante da vitamina E exerce-se de dois modos: bloqueia a propagação de radicais por terminação da cadeia (formando radicais mais estáveis) e neutraliza o oxigénio singleto (esquema 5).



esquema 5

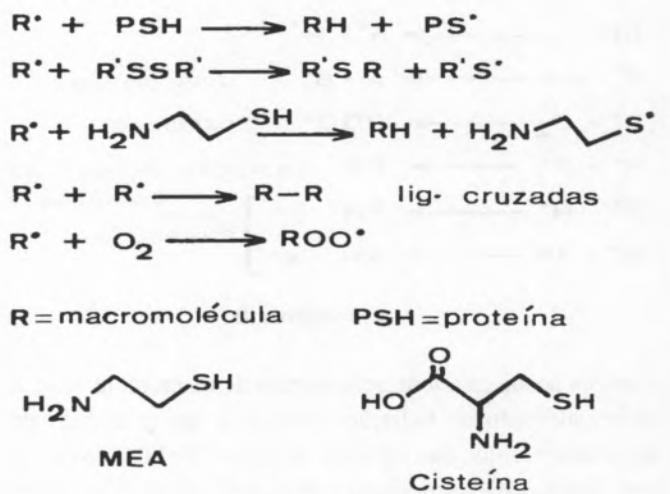
O Homem necessita de ingerir tocoferóis e na sua falta os lípidos mostram efeitos de auto-oxidação. Como se sabe, é obrigatório adicionar vitamina E a margarinas e óleos para retardar a auto-oxidação e portanto o aparecimento do cheiro a ranço. A 2-mercaptoetilamina (2-MEA) e o butilhidroxitolueno (BHT), por exemplo são aditivos alimentares também com acção antioxidante. Os antioxidantes são também muito importantes no tecido canceroso onde a concentração de tocoferol é muito mais alta que no tecido normal.

O anião ascorbato (vit. C - H⁺) actua sinergisticamente com antioxidantes fenólicos como o α -tocoferol. Converte o radical fenoxilo no fenol regenerando assim o antioxidante (esquema 5).

Sabe-se que o β -caroteno protege as plantas dos efeitos fotodinâmicos destruidores, durante a fotossíntese. Os peróxidos resultantes da oxidação dos lípidos, também destroem os

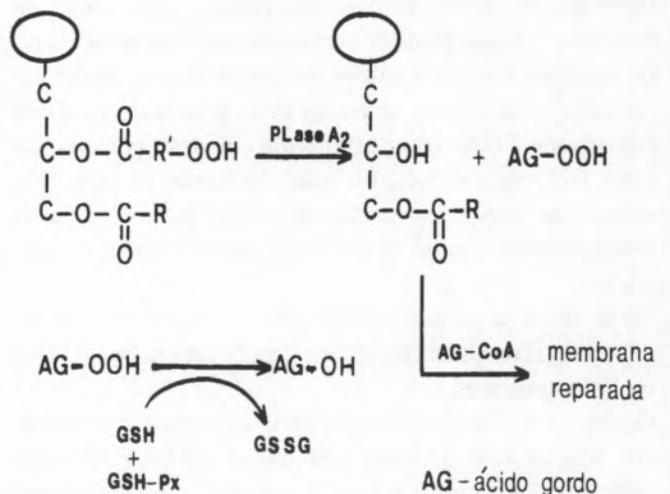
ésteres do retinol. Por isso é aconselhável a ingestão de carotenos, precursores da vitamina A. Esta é necessária à regeneração do pigmento visual dos bastonetes da retina mas também protege o revestimento dos tecidos. Em excesso, porém, a vitamina A é tóxica.

Os compostos de enxofre protegem os componentes celulares dos radicais porque formando radicais (RS[•]) mais estáveis permitem uma reparação ou impedem a formação de ligações cruzadas (esquema 6). Os tióis e dissulfuretos celulares reparam a maioria dos danos anóxicos, mas, em presença de oxigénio a reacção deste com o radical é mais rápida e para evitar lesões devem adicionar-se compostos com enxofre como a mercaptoetilamina (MEA) e a cisteína, entre outros (esquema 6).



esquema 6

Há ainda a referir a existência de enzimas reparadores da membrana. Um deles é a fosfolipase A₂ que remove ácidos gordos (AG) oxidados dos fosfolípidos da membrana (esquema 7). A perturbação da membrana celular leva à entrada de Cálcio (Ca²⁺) na célula e activa a fosfolipase A₂.

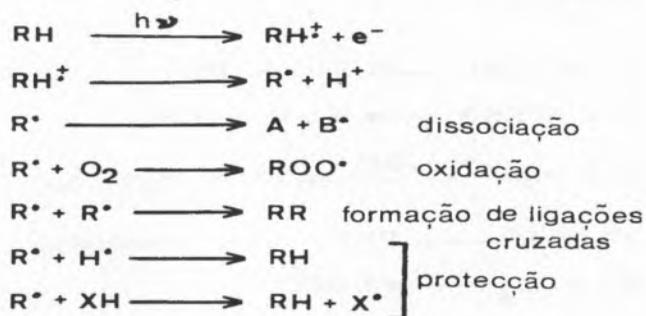


esquema 7

Efeitos da radiação no DNA

Os efeitos produzidos por radiações nas células assemelham-se aos que resultam do ataque de radicais livres.

Quando radiação ionizante incide numa célula, pode provocar a ionização directa de macromoléculas (RH). Finalmente os radicais macromoleculares reagem com outras moléculas ou entre si. Apresentam-se algumas reacções típicas (esquema 8). Os três primeiros tipos de reacção implicam muitas vezes a perda (ou distorção) da função biológica. Podem formar-se ligações cruzadas no DNA, nas proteínas, ou DNA-proteína. Não são necessárias muitas colisões com radicais para que um enzima perca a sua actividade biológica.



esquema 8

Embora aconteça a ionização directa de macromoléculas, o principal efeito da radiação verifica-se nas moléculas de água uma vez que esta constitui cerca de 70 a 80% da massa das células. Os iões produzidos por irradiação da água (H_2O^+ e $\text{H}_2\text{O}^{\cdot-}$) dissociam-se e formam H^{\cdot} e $\cdot\text{OH}$, espécies muito reactivas e responsáveis por ataques com graves consequências, às macromoléculas. O radical hidroxilo é o principal «assassino».

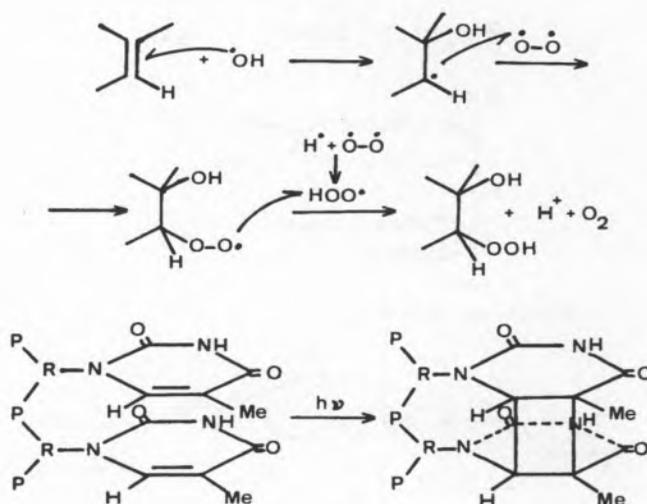
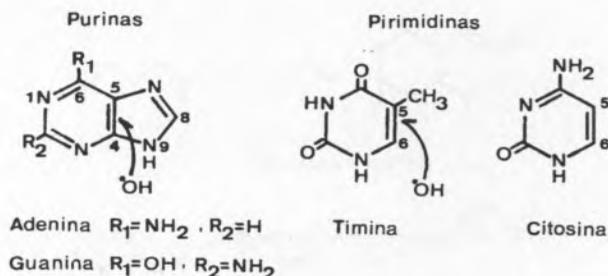
De um modo geral, a radiação não produz ligações cruzadas no colagénico mas, antes estimula a sua síntese.

Os principais efeitos letais da radiação ionizante sobre o DNA parecem dever-se também ao radical hidroxilo.

O ataque ao DNA pode fazer-se às bases ou ao esqueleto. As bases podem sofrer reacções nos grupos exocíclicos, por exemplo, a formação da 8-hidroxiadenina a partir da adenina, resultando daí danos que podem passar despercebidos. As reacções no anel com saturação deste provocam perda de planaridade e distorção da molécula e podem, por isso, ser mais facilmente detectados pelos sistemas de reparação celular. As principais reacções do radical hidroxilo com as bases parecem resultar de adição às ligações duplas (esquema 9).

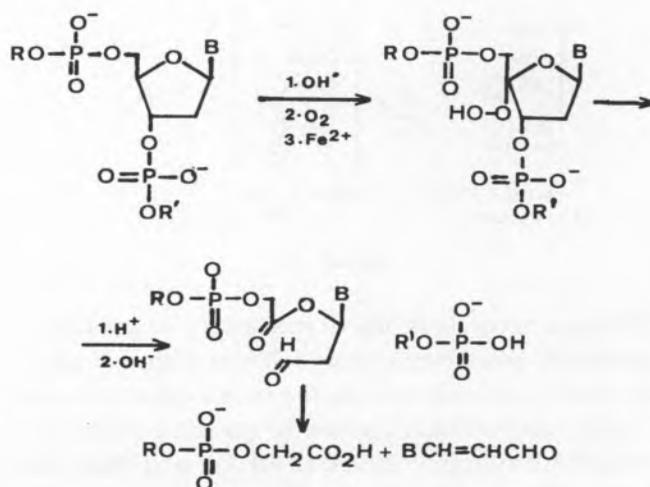
Na ausência de oxigénio predomina a reacção dos radicais entre si. Daí resultam certamente ligações cruzadas no DNA ou DNA-proteínas.

Quando um desoxinucleósido (desoxicitidina) é irradiado em solução aquosa, observa-se que o radical $\cdot\text{OH}$ reage preferencialmente com a base. No entanto as reacções com o açúcar são importantes porque provocam cortes no esqueleto do DNA. Estas lesões no esqueleto do DNA poderão ser



esquema 9

reparadas pela DNA ligase. É provável que o ataque do $\cdot\text{OH}$ comece pela remoção de H^{\cdot} de um dos carbonos (2,3,4 ou 5) do açúcar. Os produtos principais correspondem à excisão do açúcar mas já foram isolados produtos com açúcar danificado ligado a um dos grupos fosfato terminais.



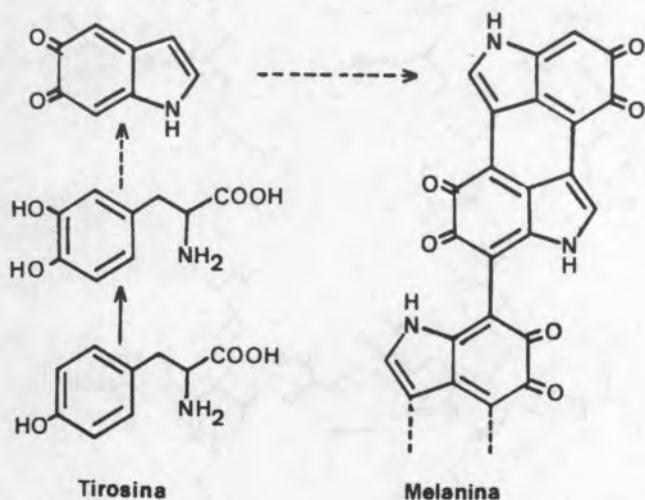
esquema 10

O principal efeito da radiação ultravioleta sobre o DNA consiste na formação de dímeros de pirimidinas, sendo o da timina o que se forma mais facilmente (esquema 9). O sol do meio dia é responsável pela formação destes dímeros nas células da pele expostas à radiação. A existência destes dímeros bloqueia a acção da DNA polimerase e impede a replicação. Há mecanismos de reparação para este tipo de lesão, mas se forem deficientes desenvolve-se cancro da pele.

Pigmentos da idade

Uma ligação entre a peroxidação dos lípidos e o envelhecimento encontra-se na química dos pigmentos da idade. Estes materiais, uma espécie de lixo da célula, são compostos castanhos fluorescentes que se acumulam lentamente nas células que não são regularmente substituídas tais como as células não divisíveis do coração, sistema nervoso e pulmões.

Os pigmentos da idade consistem aproximadamente de 60% de proteína, 25% lípido e 15% hidrato de carbono e as reacções radiculares parecem ser importantes na sua produção. Os fragmentos lipídicos apresentam-se peroxidados e as proteínas com ligações cruzadas. Os componentes corados destes pigmentos pertencem em vários casos, aos compostos do tipo da melanina. As melaninas (esquema 11) são redes poliméricas e dão sinal em RPE.



esquema 11

Teoria do deutério

Foi sugerido que o enriquecimento gradual em deutério (por troca com ^2H existente na água) das moléculas biológicas vai tornar as reacções bioquímicas cada vez mais lentas.

O equilíbrio ceto-enólico, seguido da redução do grupo carbonilo seria um dos processos de incorporação de deutério em posições em que se tornaria difícil trocá-lo de novo.

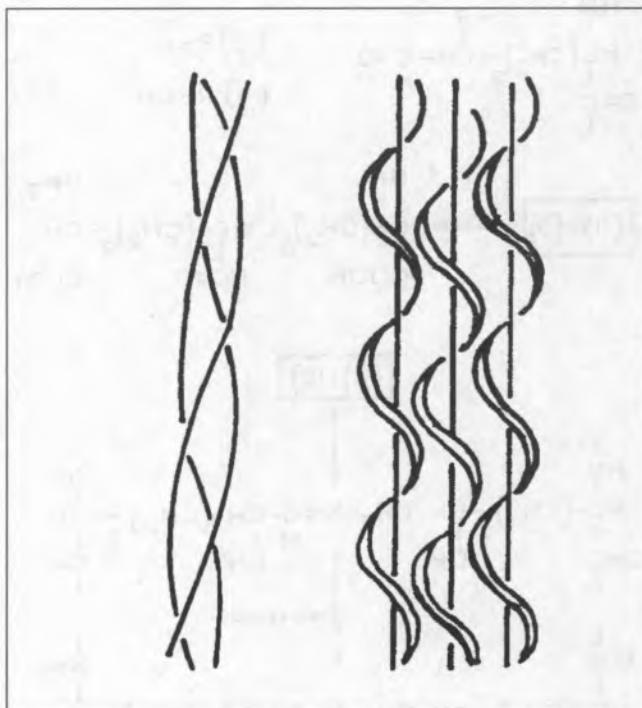
Esta teoria poderia explicar a acumulação de pequenos erros, a produção de proteínas imperfeitas e o funcionamento gradualmente mais lento das células.

Colagénio. Ligações cruzadas no colagénio

O colagénio é a proteína mais vulgar nos animais superiores aparecendo em quase todos os tecidos: pele, tendões, ossos e dentes, vasos sanguíneos, pulmões, cartilagens, válvulas cardíacas, córnea, etc.

A renovação do colagénio é muito lenta na maior parte dos tecidos adultos, por isso, alterações progressivas da estrutura do colagénio (por exemplo, aumento das ligações cruzadas) vão reflectir-se no modo como esses tecidos vão actuar.

Como foi referido já, as moléculas de colagénio apresentam funções diversas e por isso têm de diferir na constituição química. De facto, o colagénio descreve uma «família» de moléculas (pelo menos cinco tipos geneticamente distintos) que têm em comum uma tripla hélice direita de 3 subunidades polipeptídicas que são hélices esquerdas (figura).

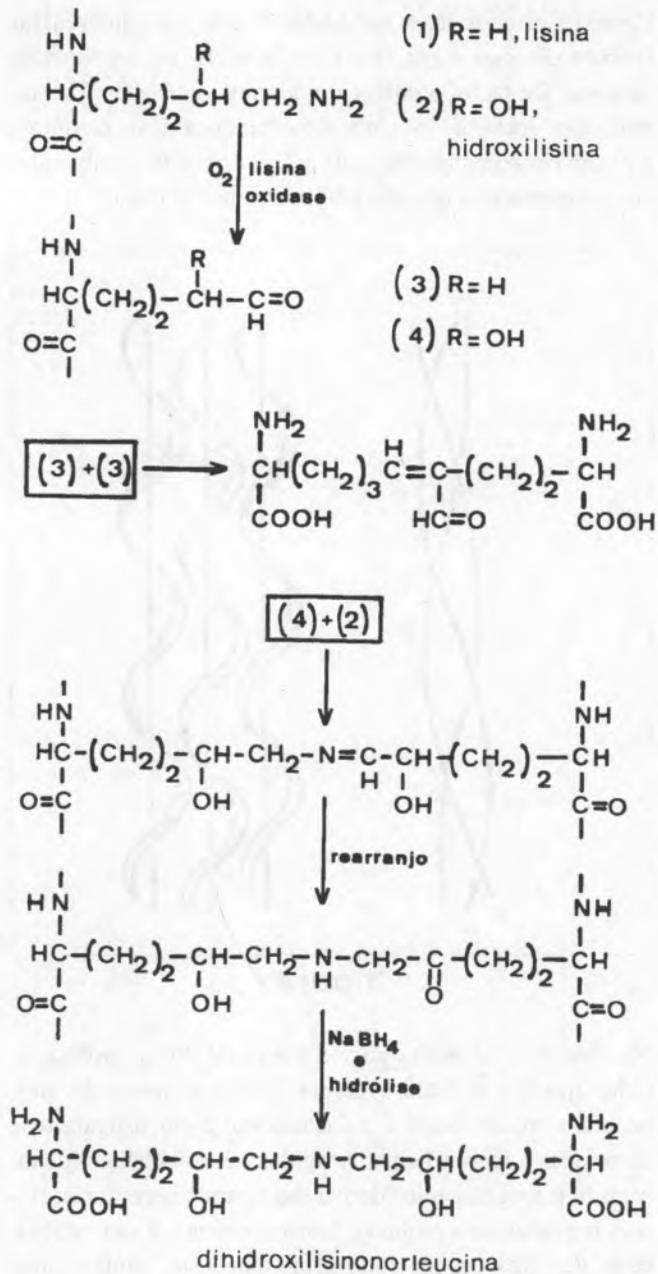


figura

No colagénio há muita glicina (cerca de 20%), prolina, 4-hidroxiprolina e 5-hidroxilisina, outros resíduos de aminoácidos modificados e galactose ou β -glucosilgalactose associadas à hidroxilisina. A rigidez da tripla hélice (denominada tropocolagénio) deriva das restrições conformacionais impostas pela prolina e hidroxiprolina e a sua estabilidade das ligações de hidrogénio que estes aminoácidos podem estabelecer.

Dentro de cada tipo genético de colagénio continua a existir heterogeneidade química. Diferenças na composição em aminoácidos modificados, no grau de hidroxilação, no conteúdo de açúcar e de ligações cruzadas dependem da função do tecido, da idade e do estado hormonal do indivíduo.

Embora se disponha apenas de 20 aminoácidos para construir as proteínas, identificaram-se cerca de 140 aminoácidos e seus derivados como constituintes de proteínas diferentes, em vários organismos. Isso é devido a modificações que esses aminoácidos sofrem depois da fase de tradução. Algumas reacções de modificação têm lógica porque tornam possíveis determinados processos biológicos, outras continuam sem explicação. Exemplos dessas reacções são: a hidroxilação de resíduos de prolina e lisina, a reacção da hidroxilisina com açúcares e a conversão das cadeias laterais de lisina e hidroxilisina em aldeídos. Esta última conversão é uma desaminação oxidativa catalizada pela lisina oxidase (esquema 12).

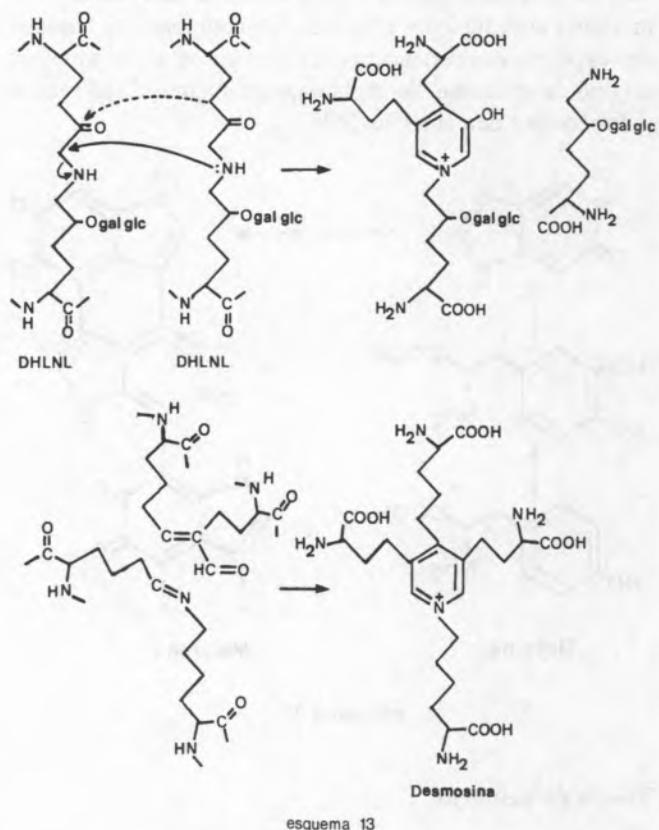


Podem surgir vários tipos de ligações cruzadas no colagénio, sendo os grupos amina e aldeído os principais responsáveis. Por isso as reacções mais frequentes são a condensação aldólica e a formação de bases de Schiff e também a adição de Michael.

A maior parte dos aminoácidos envolvidos nessas ligações cruzadas foram identificados por redução com Na B³H₄ seguida de hidrólise ácida e cromatografia de troca iónica. Dão-se alguns exemplos de ligações cruzadas. No esquema 12 apresenta-se uma ligação cruzada de tipo aldol que é abundante nos tendões e na pele.

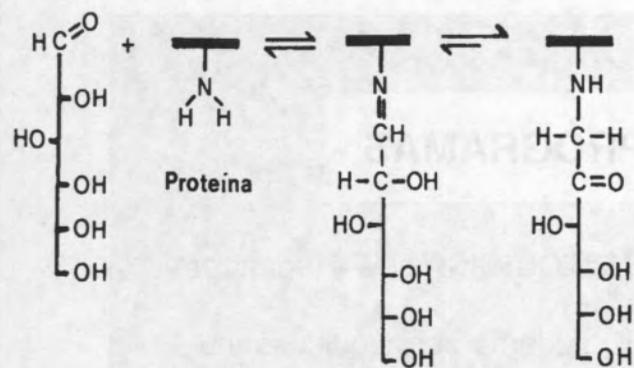
A dihidroxilisisonorleucina (DHLNL) é o principal composto marcado com trítio quando se trata colagénio do osso ou cartilagem com Na B³H₄. Esta ligação cruzada deriva de dois resíduos de hidroxilisina e é bastante estável mesmo antes da redução porque a aldimina inicial rearranja a uma cetamina. A maior parte do composto surge glicosilado (como derivados galactosilo ou glucosilgalactosilo).

As ligações cruzadas redutíveis desaparecem gradualmente dos tecidos conjuntivos adultos, o que sugere que são intermediários com vida longa mas que podem ainda reagir. Surgem assim novas ligações cruzadas que podem isolar-se sem recorrer a redução prévia. Um exemplo disso é a ligação cruzada – desmosina – na elastina (esquema 13). Recentemente foi isolada do colagénio uma ligação cruzada fluorescente que é um composto de 3-hidroxipiridínio que se supõe derivar de 3 resíduos de hidroxilisina (esquema 13). Provou-se que este composto se torna mais abundante com a idade, enquanto a dihidroxilisisonorleucina (DHLNL) diminui, o que sugere que seja este o precursor.

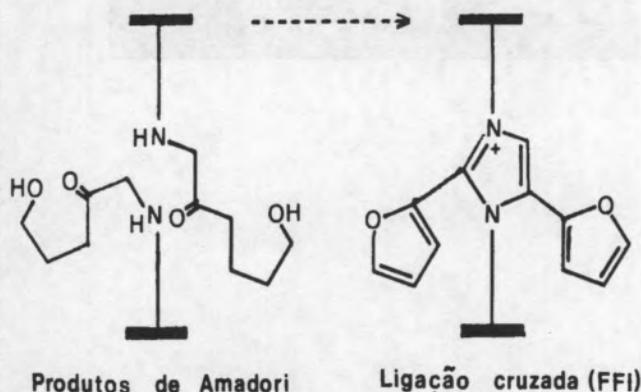


Mencionam-se em último lugar as ligações cruzadas envolvendo açúcares. Os açúcares podem formar bases de Schiff com os grupos NH₂ disponíveis nas proteínas (e. g. lisina) e foram isolados do colagénio vários desses produtos (na forma reduzida).

A base de Schiff inicialmente formada tautomeriza e converte-se no chamado produto de Amadori (esquema 14). Alguns destes produtos sofrem desidratação e rearranjos, lentamente, dando estruturas estáveis de cor castanha amarelada e fluorescentes. Às vezes dois produtos de Amadori podem reagir entre si formando ligações cruzadas. A ligação 2-furanil-4(5)-(2-furanil)-1H-imidazola (FFI) foi encontrada no corpo humano. Assim, a ligação química da glucose (ou outros açúcares) a proteínas pode provocar alterações permanentes nestas e contribuir para o envelhecimento. Encontra-se nos diabéticos uma maior quantidade de produtos de Amadori. O efeito da diabetes em muitos órgãos e tecidos é semelhante a um envelhecimento acelerado pois as complicações resultantes (catarratas, aterosclerose e rigidez das articulações) são idênticas às dos idosos.



Glucose



Produtos de Amadori

Ligação cruzada (FFI)

esquema 14

Supõe-se que o colagénio alterado pela glucose facilita ainda a formação de ligações dissulfureto e a retenção de lipoproteínas de baixa densidade que se vão acumulando nas placas ateroscleróticas.

Referências

Ligações cruzadas no colagénio

- D. R. Eyre, *Science*, 1980, **207**, 1315-1322.
- B. W. Bycroft and A. A. Highton in «The Chemistry of Natural Products», ed. R. H. Thomson, Blackie, Glasgow, 1985, 285-288.
- T. P. Coultate, «Food, the Chemistry of its components», R. S. C. Paperbacks, London, 1984, 93-95.
- M. L. Tanzer, *Science*, 1973, **180**, 561-566.

Ligações cruzadas/glucose

- A. Cerami, H. Vlassara and M. Brownlee, *Sci. Amer.*, 1987, May, 82-88.

Deutério

- T. R. Griffiths, *Mechanisms of Ageing and Development*, 1973, **2**, 295-307.

Radicais livres

- R. Nudd and D. Wilkie, *Chem. Brit.*, 1983, **19**, (11), 911-913.
- D. T. Sawyer, *Chem. Tech.*, 1988, 369-375.
- G. Scott, *Chem. Brit.*, 1985, 648-653.
- T. P. Coultate, «Food, the Chemistry of its components», Royal Society of Chemistry paperbacks, London, 1984, 93-94, 42-68.
- F. J. G. M. van Kuijk, A. Sevanian, G. J. Handelman and E. A. Dratz, *Trends in Biochem. Sciences*, 1987, **12**, 31-34.
- L. Paker and J. Walton, *Chem. Tech.*, 1977, 276-281.
- D. Harman in «Free radicals in Biology», W. A. Prior (ed.), vol 5, chap. 8, Academic Press, New York, 1982.
- J. F. Ward, *J. Chem. Educ.*, 1981, **58** (2), 135-9.
- R. L. Clough, B. G. Yee and C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101 (3), 683.
- C. W. Lawrence, «Cellular Radiobiology», Edward Arnold Publ. Ltd., London, 1971.
- M. B. Davies, I. J. S. Fiddes and D. A. Partridge, *Educ. Chem.*, 1986, March, 39-42.
- L. Giloni, M. Takeshita, F. Johnson, C. Iden and A. P. Grollman, *J. Biol. Chem.*, 1981, **256** (16), 8608-8615.

Bibliografia Geral

- J. J. R. Fraústo da Silva, «Introdução à Química da Vida», Universidade Nova de Lisboa, 1985.
- L. da Silva Campos, «Manual de Bioquímica», Publicações Europa-América.

**ELEVENTH
INTERNATIONAL CONFERENCE
ON CHEMICAL EDUCATION**

25-30 August 1991

University of York
York, U.K.



BRINGING CHEMISTRY TO LIFE

Organizado pelo Committee on Teaching of Chemistry da International Union of Pure and Applied Chemistry e a Royal Society of Chemistry em conjugação com a UNESCO e a ASE.

Para mais informações contactar: Dr. J.F. Gibson
The Royal Society of Chemistry
Burlington House, Piccadilly
London W1V 0BN
Grã-Bretanha

BIBLIOTECA DE PROGRAMAS

A secção temática **COMPUTADORES EM QUÍMICA** está a organizar uma **BIBLIOTECA DE PROGRAMAS**.

Os programas (em disquetes de 5.25") poderão ser adquiridos mediante o envio de um cheque de 500\$00 (para pagamento da disquete e portes de Correio) dirigido à Sociedade Portuguesa de Química.

PROGRAMAS DISPONÍVEIS:

- 1 – Simulação de uma Curva de Titulação
Ácido Fraco – Base Forte
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1985, **22**, 67)
- 2 – Determinação Computacional da Temperatura Crítica Superior de Solução
de uma Mistura Líquida Binária
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1988, **34**, 19)
- 3 – Determinação Computacional de Funções Termodinâmicas de Activação a
partir da Equação de Everett e Wynne-Jones
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., **34**, 19)
- 4 – Um Programa de Cálculo do Modelo de Hückel em Microcomputador
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1986; **33**, 26;
dispomos de versões para os micros Apple IIe e Apple IIc e encontra-se já em
preparação uma versão destinada a ser utilizada com MS-DOS)

Toxicidade do Etanol

– papel do acetaldeído como mediador nos efeitos biológicos

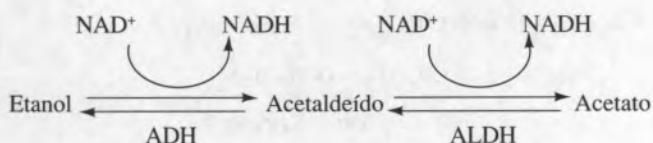
Pedro Nuno Palma ^a

Luísa M. Neves ^b

Ana Ponces Freire ^b

Metabolismo oxidativo do etanol

O metabolismo oxidativo do etanol nos mamíferos, encontra-se em grande parte confinado ao fígado e envolve basicamente a sua oxidação a acetaldeído que por sua vez é oxidado a acetato. Este último é libertado e usado no metabolismo energético em vários tecidos [1].



ADH – álcool desidrogenase

ALDH – aldeído desidrogenase

NAD(P)⁺ – «nicotinamida adenina dinucleotido», forma oxidada

NAD(P)H – «nicotinamida adenina dinucleotido», forma reduzida

Oxidação do etanol

São três os sistemas enzimáticos implicados na oxidação de etanol a acetaldeído:

– *Álcool desidrogenase*, ADH, (EC.1.1.1.1) com um valor de Km para o etanol de ordem dos mM (dependendo da forma isoenzimática e das condições experimentais [2, 3]. Este enzima pode também usar como reagentes outros alcoóis e aldeídos alifáticos [2] e a sua actividade é inibida pela presença de pirazolo e 4-metilpirazolo [4].

A ADH hepática dos mamíferos é um enzima dependente de NAD⁺/NADH, com zinco essencial à actividade enzimática [2] e parece ser o principal responsável pela oxidação do etanol a acetaldeído [1].

– A *catalase* nos peroxisomas pode catalisar a oxidação do etanol a acetaldeído em conjugação com um sistema gerador de peróxido de hidrogénio [5]. No entanto este sistema parece ter um papel menor na oxidação global hepática do etanol, até porque o fígado apresenta uma fraca capacidade de produção do peróxido de hidrogénio [6].

– O sistema *MEOS* (*microsomal ethanol oxidizing system*) tem características próprias e a sua actividade pode ser diferenciada da oxidação de etanol via catalase ou álcool desidrogenase. A actividade do sistema é dependente do NADPH e do oxigénio molecular e é parcialmente inibida pelo monóxido de carbono [3, 5].

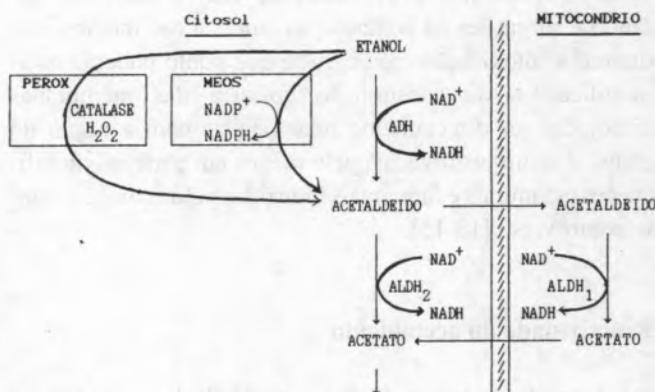
Oxidação do acetaldeído

O papel principal na oxidação celular do acetaldeído e acetato é atribuído a um outro enzima dependente de NAD⁺/NADH, aldeído desidrogenase ALDH (EC 1.2.1.3) [7].

À semelhança do que acontece com a ADH, também são conhecidas várias formas isoenzimáticas de ALDH, com valores de Km para o acetaldeído da ordem de grandeza dos mM nas fracções citoplasmática, microsomal e mitocondrial e da ordem de grandeza dos μM nesta última [8].

O metabolismo oxidativo do etanol a acetato na célula hepática, pode ser resumido na figura 1.

FIGURA 1 – Principais vias oxidativas do Etanol, na célula hepática



PEROX – PEROXISOMAS; MEOS – «Microsomal Ethanol oxidizing system». ADH – álcool desidrogenase; ALDH₁ – Aldeído desidrogenase mitocondrial; ALDH₂ – Aldeído desidrogenase citoplasmática

Adaptado de Nalpas e Berthelot [5] e Davson [1]

Etanol e biomembranas

O facto de muitas das alterações estruturais e funcionais observadas *in vivo* e *in vitro*, relacionadas com o etanol, envolverem as características funcionais das membranas biológicas e seus constituintes (por ex: enzimas de membrana, transportadores e receptores), terá levado, a partir do fim da década de 70, um grande número de investigadores a estudarem a hipótese de os efeitos do etanol sobre o sistema nervoso central, o fígado e outros órgãos e tecidos estarem

^a Bolseiro JNICT

^b Departamento de Química, FCUL – Centro de Estudos de Bioquímica e Fisiologia Animal, Instituto Rocha Cabral, Calç. Bento Rocha Cabral, 14, 1200 Lisboa.

relacionados com a sua interacção directa com a bicamada lipídica das membranas.

Com efeito, estudos biofísicos utilizando as técnicas de ressonância paramagnética electrónica e polarização por fluorescência, mostram que o etanol pode perturbar a dinâmica da estrutura da membrana. O etanol, tal como outros agentes anestésicos, causa um aumento da agitação molecular e do movimento oscilatório das cadeias dos resíduos acilo dos fosfolípidos das membranas, permitindo uma maior mobilidade de sondas exógenas (marcadores de «spin» ou sondas de fluorescência) [19].

Tem sido ainda referida a existência de uma correlação positiva entre a solubilidade na membrana e o potencial de toxicidade de alcoóis e outros anestésicos tóxicos [10].

Parece pois que o etanol *in vitro*, em concentrações fisiologicamente significativas, aumenta a fluidez (ou desordem molecular) das membranas, sendo esse efeito de fluidização, pelo menos nas membranas sinaptosomais de rato, mais evidente nas zonas da membrana com carácter mais hidrófobo [11].

No entanto, membranas preparadas a partir de animais cronicamente tratados com etanol, apresentam uma maior resistência ao efeito de fluidização provocada pelo etanol *in vitro*, do que as membranas preparadas a partir dos respectivos animais controlo [12].

Este efeito da tolerância adquirida (mecanismo adaptativo?) contra a fluidização provocada pelo etanol, tem sido atribuído a alterações na composição química das membranas, durante a intoxicação crónica. Até que ponto poderão estas modificações da constituição química das membranas biológicas ser directamente relacionadas com a acção do etanol e assim justificadas, pelo menos em parte, as modificações estruturais e funcionais induzidas pelo etanol é assunto controverso [13-15].

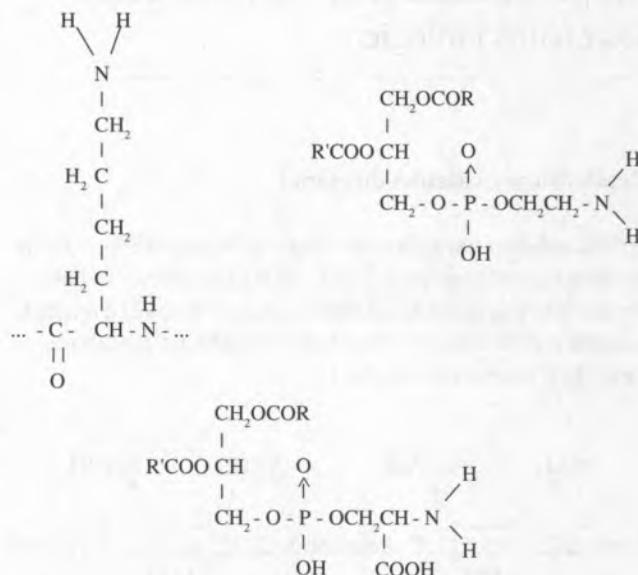
Reactividade do acetaldeído

Desde que ficou demonstrada a capacidade de o acetaldeído, metabolito directo do etanol, se ligar aos eritrócitos do sangue humano [16], provocando alterações na sua morfologia semelhantes às encontradas no alcoolismo crónico, o potencial papel do acetaldeído na concepção de um mecanismo molecular de intoxicação induzida pelo etanol, tem suscitado até hoje, um interesse crescente.

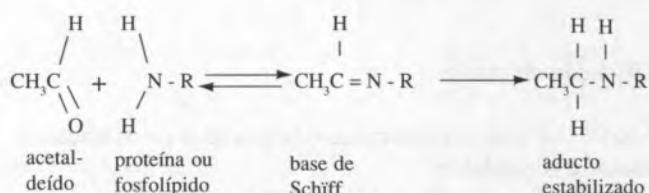
Os aldeídos contendo um grupo carbonilo polarizado e facilmente acessível, são moléculas extremamente reactivas, especialmente com compostos nucleófilos, capazes de reagir com o carbono de carbonilo, deficiente em electrões. Assim por exemplo, as amins primárias podem condensar com aldeídos através de uma adição nucleófila, resultando compostos do tipo bases de Schiff.



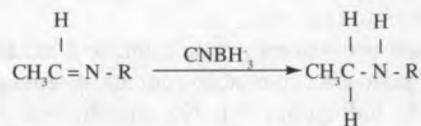
O mecanismo assim proposto para a acção do acetaldeído, é a formação de produtos de adição nucleófila com amins primárias de proteínas e fosfolípidos, nomeadamente com o grupo ε-amina da cadeia lateral dos resíduos lisilo das proteínas (a), e da função polar dos fosfolípidos fosfatidilcolina (b) e fosfatidilserina (c) geralmente associados às membranas.



Os produtos de adição (base de Schiff) são contudo instáveis podendo originar de novo acetaldeído e amina; podem no entanto ser estabilizados por adição à dupla ligação carbono-azoto, originando assim aductos estáveis [17].

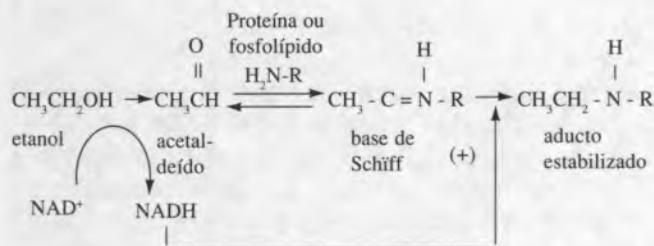


Quando se pretende detectar a formação de aductos totais (estáveis e instáveis) *in vitro*, é necessário garantir a estabilização dos referidos compostos. Para isso tem sido frequentemente usado o cianoborohidreto de sódio (NaCNBH₃), um agente redutor específico para as bases de Schiff [18].



O ácido ascórbico, um agente redutor fisiológico, poderá desempenhar algum papel na estabilização dos aductos formados *in vivo*, durante o metabolismo do etanol.

Além disso a própria oxidação do etanol origina acetaldeído e aumenta a disponibilidade de equivalentes redutores (NADH), potenciando ainda mais a redução das bases de Schiff à medida que se formam.



Implicações biológicas da formação de aductos estáveis entre o acetaldeído e macromoléculas

Enquanto os aductos formados forem instáveis e reversíveis, os efeitos provocados pela sua formação, deverão igualmente ser transitórios e a possibilidade de eles produzirem disfunções prolongadas é questionável. Uma vez que as bases de Schiff logo se dissociam, seriam necessárias grandes concentrações de acetaldeído para provocarem extensa e permanente modificação covalente dos grupos amina biológicos [19].

Os aductos terão pois que se formar e ser estabilizados em condições fisiológicas. No entanto, se bem que necessário, a anterior condição não é ainda suficiente para que a formação dos aductos possa constituir um mecanismo justificativo das alterações estruturais e funcionais induzidas pela administração (ingestão) de etanol. O passo seguinte terá que ser o de procurar correlacionar a formação de aductos entre o acetaldeído e outras biomoléculas com alterações estruturais e funcionais observadas nessas moléculas, e em última análise com os efeitos observados por administração crónica ou aguda de etanol [20, 21].

Modificações estáveis provocadas pela ligação covalente de acetaldeído a resíduos de lisina de determinados enzimas, podem afectar a sua actividade, especialmente tratando-se de enzimas contendo resíduos de lisina no centro activo, essenciais à actividade enzimática [22].

A formação de aductos estáveis entre o acetaldeído e a hemoglobina, resulta em alterações na afinidade hemoglobina-oxigénio, nos eritrócitos humanos [23].

A inibição da secreção proteica e a sua acumulação nas células hepáticas, provocada pelo etanol e pelo acetaldeído *in vivo*, parece estar associada à formação de aductos entre o acetaldeído e a tubulina, proteína dimérica que constitui os microtúbulos [24]. O tratamento dos dímeros de tubulina com acetaldeído e cianoborohidreto inibe a sua polimerização em microtúbulos, possivelmente devido à modificação dos referidos resíduos lisilo essenciais à polimerização da tubulina [25].

O acetaldeído pode por este mecanismo afectar fenómenos de mitose, mobilidade celular, secreção proteica e formação do citoesqueleto associados aos microtúbulos.

Formando aductos com a fosfatidiletanolamina e fosfatidilserina constituintes das membranas, existirá a possibilidade de o acetaldeído afectar por este meio a estrutura destas membranas e a actividade de proteínas e enzimas aí localizados, por alteração das interacções proteínas-fosfolípidos.

A produção de imunoglobulinas anti-aductos (entre acetaldeído e proteínas, nomeadamente proteínas de membrana) observada *in vivo*, durante a ingestão crónica de etanol,

poderá eventualmente fazer parte de um mecanismo imunológico com algum papel no desenvolvimento de doença hepática alcoólica [26, 27].

Referências

- [1] Dawson A. G. (1983) «What governs ethanol metabolism? Biochemists have an alcohol problem», *TIBS*, **8** (6), 195-197.
- [2] Lange L. G., Sytkowski A. J., Vallee, B. L., (1976), «Human liver alcohol dehydrogenase: purification, composition and catalytic features», *BIOCHEMISTRY*, **15**, 4687-4693.
- [3] Teschke R., Hasumura, Y., Lieber, C. S., (1975), «Hepatic microsomal alcohol-oxidizing system», *J. BIOL. CHEM.*, **250**, 7397-7404.
- [4] Feerman D. E., Cederbaum A. I., (1986), «Inhibition of microsomal oxidation of ethanol by pyrazole and 4-methylpyrazole *in vitro*», *BIOCHEM J.*, **239**, 671-677.
- [5] Nalpas B., Berthelot, P. (1982), «Foie et alcool: aspects metaboliques», *GASTROENTEROL. CLIN. BIOL.*, **6**, 85-92.
- [6] Lieber C. S., Teschke R., Hasumura Y., Delarli L. M. (1975), «Differences in hepatic and metabolic changes after chronic ethanol consumption», *FED. PROC.*, **34**, 2060-2074.
- [7] Weiner H. (1987), «Subcellular localization of acetaldehyde oxidation in liver», *ANN. N. Y. ACAD. SCI.*, **492**, 25-34.
- [8] Ryslak M. T., Pietruszko R. (1987), «Purification and characterization of aldehyde dehydrogenase from human brain», *ARCH. BIOCHEM. BIOPHYS.*, **255**, 409-418.
- [9] Goldstein D. B. (1987), «Ethanol-induced adaptations in biological membranes», *ANN. N. Y. ACAD. SCI.*, **492**, 103-111.
- [10] Harris R. A., Burnett R., McQuilkin S., McClard A., Simon F. (1987), «Effects of ethanol on membrane order: fluorescence studies», *ANN. N. Y. ACAD. SCI.*, **492**, 125-135.
- [11] Harris F. A., Schroeder F. (1981), «Ethanol and the physical properties of brain membranes. Fluorescence studies», *MOL PHARMACOL.*, **20**, 128-137.
- [12] Taraschi T. F., Ellingson J. S., Rubin E. (1987), «Membrane Structural alterations caused by chronic ethanol consumption: the molecular basis of membrane tolerance», *ANN. N. Y. ACAD. SCI.*, **492**, 171-180.
- [13] Orrego H., Israel Y., Blendis L. M. (1981), «Alcoholic liver disease: Information in search of knowledge?», *HEPATOLOGY*, **1**, 267-283.
- [14] Lieber C.S., Savolainen M. (1984), «Ethanol and lipids», *ALCOHOLISM: CLIN. EXP. RES.*, **8**, 409-23.
- [15] Sun G. Y., Sun A. Y. (1985), «Ethanol and membrane lipids», *ALCOHOLISM: CLIN. EXP. RES.*, **9**, 164-180.
- [16] Gaines K. C., Salhany J. M., Tuma D. J., Sorrell M. F. (1977), «Reaction of acetaldehyde with human erythrocyte membrane proteins», *FEBS. LETT.*, **75**, 115-119.
- [17] Sorrell M. F., Tuma D. J. (1985), «Hypothesis: Alcoholic liver injury and the covalent binding of acetaldehyde», *ALCOHOLISM: CLIN. EXP. RES.*, **9**, 306-309.
- [18] Tuma D. J., Newman M. R., Donohue T. M., Sorrell M. F. (1987), «Covalent binding of acetaldehyde to proteins: participation of lysine residues», *ALCOHOLISM: CLIN. EXP. RES.*, **11**, 579-584.
- [19] Sorrell M. F., Tuma D. J. (1987), «The functional implications of acetaldehyde binding to cell constituents», *ANN. N. Y. ACAD. SCI.*, **492**, 50-62.
- [20] Ponces Freire A., Vaz Gomes A. (1988), «MAO as a target on external mitochondrial membrane», *GASTROENTEROLOGY*, **94**, A582.
- [21] Neves L., Ponces Freire A., Anjos E. (1989), «Metabolism of cholesterol in rat brain acute ethanol administration», 19th Meet. Fed. Eur. Biochem. Soc. (Febs), Roma (livro de resumos).
- [22] Mauch T. J., Donohue T. M., Zetterman R. K., Sorrell M. F., Tuma D. J. (1986), «Covalent binding of acetaldehyde selectively inhibits the catalytic activity of lysine - dependent enzymes», *HEPATOLOGY*, **6**, 263-269.
- [23] Tsuboi K. K., Thompson D. J., Rush E. M., Schwartz H. C. (1981), «Acetaldehyde - dependent changes in hemoglobin and oxygen affinity of human erythrocytes», *HEMOGLOBIN*, **5**, 241-250.
- [24] Volentine G. D., Ogden K. A., Kartje D. K., Tuma D. J., Sorrell M. F. (1987), «Role of acetaldehyde in the ethanol-induced impairment of hepatic glycoprotein secretion in the rat *in vivo*», *HEPATOLOGY*, **7**, 490-495.
- [25] Tuma D. J., Jennett R. B., Sorrell M. F. (1987), «The interaction of acetaldehyde with tubulin», *ANN. N. Y. ACAD. SCI.*, **492**, 277-286.
- [26] Barry R. E., McGivan J. D., Hayes M. (1984), «Acetaldehyde binds to liver cell membranes without affecting membrane function», *GUT*, **25**, 412-416.
- [27] Israel Y., Hurwitz E., Niemela O., Amon R. (1986), «Monoclonal and polyclonal antibodies against acetaldehyde-containing epitopes in acetaldehyde-protein adducts», *PROC. NATL. ACAD. USA.*, **83**, 7923-7927.

Convite à Reflexão...

Paraíso Artificial

Parece-me extremamente improvável que a humanidade, de um modo geral, seja capaz de passar sem «paraísos artificiais». A maioria dos homens leva uma vida tão sofredora e tão monótona, tão pobre e limitada, que os desejos de fuga, os anseios para superar-se, ainda que por uns breves momentos, estão entre os principais apetites da alma. A arte e a religião, os carnavais e as saturnais, a dança e a apreciação da oratória, tudo isso tem servido, na frase de H. G. Wells, de *Portas na Muralha*. E na vida individual, para uso quotidiano, sempre houve drogas inebriantes. Todos os sedativos e narcóticos vegetais, todos os eufóricos derivados de plantas, todos os entorpecentes, que se extraem de frutos ou raízes, todos, sem excepção, são conhecidos e vêm sendo sistematicamente utilizados pelos seres humanos, desde épocas imemoriais. E a esses modificadores naturais de percepção, a ciência moderna adicionou a sua cota parte de produtos sintéticos.

A maior parte dessas substâncias não pode ser adquirida a não ser mediante prescrição médica. O Ocidente só permite o uso (ir)restrito do tabaco e do álcool.

Todas as outras *Portas químicas na Muralha* são rotuladas como «estupefacientes» e os seus consumidores ilegais são «viciados».

Gastamos, hoje me dia, muito mais em cigarros e bebidas que em educação. E nada há de surpreendente nesse facto. O impulso para fugir a nós mesmos e ao que nos rodeia está permanentemente presente em cada um de nós.

A nossa era, entre outras coisas, é a idade do automóvel e da vertigem da velocidade. O álcool é incompatível com a segurança nas estradas; e a sua produção, bem como a do tabaco, condena praticamente à esterilidade milhões de hectares de solo fértil. Os problemas criados pelo álcool e pelo tabaco não podem ser – e isto não admite contestação – resolvidos pela proibição. O impulso universal e permanente para a autotranscendência não pode ser dominado pelo simples fechar das tão solicitadas *Portas na Muralha*. A única política razoável seria abrir outras «portas» melhores, na esperança de induzir os seres humanos a trocar os seus velhos hábitos por práticas novas e menos prejudiciais. Algumas dessas novas «portas» seriam de natureza social e tecnológica, outras religiosas ou psicológicas, e outras ainda seriam dietéticas, atléticas e educacionais. Mas é inevitável que perdure, apesar de tudo, a necessidade de frequentes excursões químicas para longe da intolerável personalidade e dos repulsivos arredores de cada um. Precisar-se-ia, pois, de uma nova droga que aliviasse e consolasse os nossos semelhantes, que sofrem, sem lhes causar dano maior, após um período prolongado de tempo, do que o bem que ela lhes pudesse proporcionar de imediato. Tal droga teria de ser eficaz em doses diminutas e sintetizável. E, pelas suas características positivas, deveria produzir modificações mais interessantes na percepção, mais intrinsecamente proveitosas que a mera acção sedativa, ou a propensão aos sonhos e às impressões de onipotência ou o escape às inibições.

A. Huxley, «The Doors of Perception»

28
Ni
58,69

NÍQUEL, de **Kupfernicker** (alemão) ou falso cobre, minério avermelhado que contém níquel mas não cobre; descoberto em 1751. É duro e a sua grande resistência à oxidação tornou-o no metal mais usado em moedas. Chapas de níquel protegem metais macios.

29
Cu
63,55

COBRE, de **Cuprum**, antigo nome de Chipre, famoso pelas suas minas de cobre; já era conhecido pelo homem primitivo. O cobre e o ouro são os únicos metais coloridos. Usa-se em joalheria, em ligas com o ouro e a prata, no latão (liga de cobre e zinco) e no bronze (liga de cobre e estanho).

30
Zn
65,38

ZINCO, provavelmente de **Zin**, palavra alemã para designar o estanho; descoberto por Paracelso no século XVI, embora o latão fosse já conhecido muito antes. É excelente como cobertura metálica e é usado em lâmpadas para máquinas fotográficas.

31
Ga
69,72

GÁLIO, de **Gallia**, o antigo nome da França; descoberto em 1875. Funde com o calor da mão ($t_f=29,8\text{ }^\circ\text{C}$) e é um dos poucos metais que se expande quando solidifica, tal como os não metais e a maioria dos gases. O seu elevado ponto de ebulição ($t_{eb}=1983\text{ }^\circ\text{C}$) torna-o ideal para medição de temperaturas que vaporizam outros líquidos termométricos.

32
Ge
72,59

GERMÂNIO, de **Germany**, Alemanha; descoberto em 1886. É o primeiro metal da família do carbono semelhante, contudo, ao não metal silício. Foi o primeiro elemento utilizado em transistores, tendo vindo a substituir tubos de vácuo de grandes dimensões por sistemas cujo diâmetro é da ordem de 10^{-3} cm .

Fogo de Dissolução e Fogo de Combinação

A. M. Amorim da Costa ^a

Introdução

A *química* é uma ciência que estuda a estrutura e a transformação das substâncias. Etimologicamente, enquanto Thomson [1] a associa ao antigo nome do Egipto, «Chemia» ou Keme, a terra que os Hebreus designavam por terra de Cham, pai de todos aqueles que fabricavam os instrumentos de cobre e ferro, segundo a descrição bíblica do Génesis [2], Faber [3] associa-a ao vocábulo «chymeia», designação dada por Olympiodoro, no século V da nossa era, às artes psamúrgicas praticadas no antigo Egipto. Ainda etimologicamente, há quem a associe às palavras gregas Χημω e Χυμωα, referidas à fundição e trabalho dos metais [4], e, naturalmente, ao vocábulo árabe *al-kimia* referido às múltiplas práticas e teorias particularmente empenhadas na transformação dos metais vis em metais nobres, e na produção do Elixir de Longa Vida, qual medicina universal – a Pedra Filosofal, que ao homem daria o segredo da eterna juventude, que entre os árabes teve exímios cultores, com Geber, Rhazes e Avicena à cabeça [5].

Nos finais do século XVII, quando a prática química arrastada na corrente do empirismo racional mais se voltava para o estudo da natureza e das transformações das substâncias e menos se preocupava com a Pedra Filosofal, não raro os seus cultores a ela se votam como à «sabedoria» do fogo. *Pyrosofia* e *Pyrotechnia*, a química é a *philosophia per ignem*. Qual anatomia dos mixtos, ela é a Arte que ensina a separar as diversas substâncias que se acham nos mixtos [6], ou, no sentido mais clássico, o puro do impuro, ou, ainda, em sentido espagírico, o útil do inútil, que no fogo tem o meio mais eficaz para todas as operações que a seu fim conduzem. O fogo transforma todas as coisas, como diziam os antigos, «ignis mutat res»; o fogo permite aos corpos entrarem em reacção química, dissolverem-se, dilatarem-se, fundirem-se ou evaporarem-se.

Em Portugal, já no século XVIII, é ainda bem patente esta ideia da química como ciência do fogo, como bem o demonstram a *Pharmacopea Ulissiponense* (1716) de João Vigier e a *Pharmacopea Tubalense* (1735) de Manoel Rodrigues Coelho. Numa e noutra, a acção do fogo, nos seus diferentes graus, é doutrina básica em que todo o verdadeiro químico se deve demorar [7].

Não cabe ao homem qualquer honra ou glória na invenção do fogo. O fogo não é de modo algum, uma invenção sua. Incêndios de florestas e outras ocorrências ígneas devidas a diversos fenómenos naturais, incluindo vulcões e trovoadas, foram observados pelo ser humano muito antes de ter sido

capaz de ocasionar e manusear ele próprio o fenómeno a que assistia, provavelmente com fascínio e medo. Porém, cabe-lhe indubitavelmente, a glória da descoberta de variados modos de produzir por si-mesmo fogo em tudo igual àquele com que a natureza, aqui e além, o confrontava. E cabe-lhe, sobretudo, o mérito de o manusear para fins diversos, mérito esse de que se pode orgulhar como de façanha que o distingue de todas as demais espécies animais que com ele co-habitam o planeta Terra [8].

Sem o fogo, o homem, no seu desenvolvimento, ter-se-ia visto impossibilitado de ir muito além dos restantes animais, não obstante as suas diferentes capacidades de desenvolvimento intelectual. Os gregos compreenderam bem a importância que para o Homem representou o saber utilizar-se dele, deixando-o bem expresso na célebre lenda de Prometeu, um dos titãs meio-deus, meio-homem, sobreviventes do reino de Crono, que arditamente, entrou no Olimpo e daí retirou uma chama sagrada, iniciando-os, de imediato, em todos os usos que dela poderiam fazer. Quando Zeus se deu conta do acontecido, era já demasiado tarde para travar o processo de civilização que aos homens acontecera mercê do divino dom que Prometeu lhes pusera nas mãos. Colérico, mandou prender Prometeu, com grossas cadeias, no Monte Cáucaso, e ordenou que aí, todos os dias, uma águia lhe viesse devorar as entranhas, todos os dias, também, renovadas. Mas viu-se de todo incapaz de travar o processo civilizacional humano de desenvolvimento para a perfeição divina, iniciado com a ciência do fogo que ao homem fora dada [9]. E essa ciência não parou mais de crescer. De *homo faber*, o ser humano tornara-se *Homo sapiens*.

Tornado «mestre do fogo», o *Homo Sapiens* afastou-se cada vez mais das restantes espécies de animais, em avanço tecnológico e científico dia a dia mais acelerado. O manuseamento do fogo serviu-lhe, primeiro, para tornar os alimentos mais digestíveis; depois, para preparar objectos de argila com uma solidez nunca até então conseguida, e para trabalhar convenientemente os mais diversos metais.

Senhor do fogo, o homem trabalhou o vidro, tendo preparado não só preciosas peças para a construção e adorno das casas que habita, como também os vasos em que procede ao estudo de tantas e tantas reacções químicas, e ainda, as lentes e espelhos com que veio a construir o telescópio do astrónomo, o microscópio do biólogo, o laser da moderna tecnologia, etc.; senhor do fogo, o homem encontrou, na água, no carvão

^a Departamento de Química – Universidade, 3000 Coimbra - Portugal.

e nos óleos e gases minerais, potentes formas de energia. Só o manuseamento do fogo tornou possível a revolução industrial dos séculos XVIII-XIX e com ela o quase indescritível progresso científico e tecnológico dos nossos dias em que o homem conhece e dispõe de meios que lhe permitem o acesso a quantidades de calor, estritamente relacionadas com processos ígneos, praticamente incalculáveis e de delicado controlo.

Todavia, capaz de produzir e manusear o fogo de há milénios a esta parte, já que, na pior das hipóteses, o vem fazendo desde os tempos do *Australopithecus Prometheus* ou, pelo menos, do *Sinanthropus Pekinensis*, nos longínquos tempos de há quase um milhão de anos [8], o homem ainda hoje se interroga sobre o que seja o fogo e esses outros fenómenos com ele estritamente relacionados, quais sejam, por exemplo, o calor e a chama.

De Empédocles, Platão e Aristóteles, na Antiga Grécia, à revolução científica dos tempos modernos, nos séculos XVI-XVII, ao Fogo foi inquestionavelmente atribuída a categoria de um dos quatro elementos, de parceria com a Terra, o Ar e a Água, base do sistema cosmológico, fisiológico e químico tradicional, servindo, tomados como as raízes de todas as coisas, quer para explicar a composição da matéria, quer para interpretar os estados de saúde e doença (através dos humores), quer, ainda, para explicar todo o movimento, e, por ele, a própria vida.

A essência de qualquer destes quatro elementos confinava-se a uma substância material associada a duas das quatro qualidades primárias objecto do tacto, o calor, o frio, o húmido e o seco. No caso do fogo, essas qualidades seriam o seco e o quente.

A hipótese metafísica da unidade da matéria domina toda a filosofia alquimista da Idade Média. Debruçada fundamentalmente sobre as operações químicas do labor alquímico, afirma-se que toda a matéria, na sua unidade primordial, incriada e eterna, se diversificara, no tempo, em apenas dois princípios: o enxofre, elemento masculino e activo; e o mercúrio, o elemento feminino e passivo. Subjacente à filosofia destes dois princípios estava, todavia, a filosofia dos quatro elementos do sistema aristoteliano, e, muito particularmente, a afirmação do fogo como elemento essencial e substância de referência de tais princípios. De facto, o enxofre seria quente, combustível, visível no estado «terra» e subtil no estado «fogo»; o mercúrio seria frio, fusível, volátil, visível no estado «água» e subtil no estado «ar».

No século XVI, Paracelso faria Escola relegando a teoria dos quatro elementos aristotelianos para segundo plano, e buscando a explicação de tudo nos chamados «tria prima», o mercúrio, o enxofre e o sal. Contudo, também para Paracelso e seus discípulos o fogo seria a grande base da explicação de tais princípios, cuja identificação se faria por simples combustão ou por destilação, operações químicas que no fogo têm o seu agente imprescindível. Dos três princípios, o enxofre seria a causa da combustibilidade, da estrutura e da substância das coisas.

E o mesmo se verificaria com a chamada *teoria dos cinco corpos simples* ou dos *cinco princípios* (os três princípios activos de Paracelso, mais dois outros princípios passivos, a água ou *phlegma* e a terra ou *caput mortuum*), primeiramente formulada por Joseph Duschesne e genericamente

adoptada, ao longo de todo o século XVII, pelos iatro-químicos, do *Jardin du Roi* [10]. Porém, mais do que nunca, a atenção dos filósofos da Natureza se voltou com interesse inusitado para a natureza do fogo e do ar, e se deixou arrastar, com naturalidade, para os problemas sobre a natureza da combustão e das forças que dão consistência aos compostos [11].

Nos alvares do desenvolvimento da Ciência Moderna, Bacon, Galileu, Boyle, Leibnitz, Descartes, Hooke, Newton e muitos outros homens da ciência se interrogaram com afincado e paixão sobre a natureza do fogo, do calor, da luz, da chama, desejosos de encontrarem uma resposta satisfatória. Van-Helmont, Scheele, J. Black, Boerhaave, Macquer, Crawford, Lavoisier, Laplace, Davy, Carnot, Thomspson (Condé de Rumford), R. Mayer, J. Prescott, Joule, Helmutz, Clausius, Lord Kelvin, Gibbs e Boltzmann são apenas alguns dos químicos e físicos mais notáveis que com afã empreenderam a mesma tarefa, estabelecendo todo um conjunto de princípios que nos finais do século XIX permitiram o estabelecimento da termodinâmica como uma ciência exacta. Para esse estabelecimento deram precioso contributo científico muitos outros químicos e físicos a quem a fama, por muitas razões, não bafejou de igual modo. Apraz-nos considerar no número deles, em especial, dois nomes portugueses: João Jacinto de Magalhães (1722-1790) e Vicente Coelho de Seabra (1764-1804).

João Jacinto de Magalhães deixou-nos um notável *Ensaio* sobre o fogo elementar e sobre o calor dos corpos [12]; e Vicente de Seabra escreveu, em 1787, uma não menos notável *Dissertação sobre o calor*, aparecida a público em 1788, na Imprensa da Universidade de Coimbra, numa primeira exposição de matéria de filosofia natural que depois resumiria no primeiro volume do seu compêndio *Elementos de Chimica*, publicado pela mesma imprensa da Universidade de Coimbra, nesse mesmo ano de 1788 [13].

Luz e Calor, manifestações sensíveis do Fogo

Antes mesmo da filosofia de Aristóteles, na sequência da doutrina de Empédocles, consagrar o fogo como um dos quatro elementos primordiais constitutivos da matéria, como princípio de leveza que quando se adiciona aos outros elementos diminui o seu peso, o fogo foi adorado como um ser animado e um deus benfazejo, fonte do primeiro movimento, sem o qual nada de visível ou vivo poderia existir.

Nesta sua sacralização, se encontra a primeira nota do carácter polémico que tem caracterizado a afirmação da natureza do fogo. Theophrastos, num pequeno tratado sobre o Fogo, admitindo, embora, o seu carácter primordial, afirma que ele difere, na sua simplicidade, dos outros três elementos, já pelas múltiplas aparências em que se manifesta (uma das quais é o calor), já pelas variadas formas em que se pode apresentar e pelo grande poder com que penetra em todas as coisas e se espalha por lugares sem conta [14]. Por sua vez, Olympiodoro, referindo-se formalmente às concepções das primeiras Escolas gregas, considerou-o o elemento activo de todas as coisas, o primeiro dos quatro elementos, elo de ligação dos três outros elementos primordiais, a Terra, o Ar e a Água [15]; nele estaria a causa da fluidez dos corpos, em

geral, e da água e do ar, em particular, como, já nos tempos modernos, o salientaria Boerhaave [16]. Da maior ou menor quantidade da matéria do fogo que impregna os corpos, dependeria tão somente o estado físico em que existem, sólido, líquido e gasoso [17]. Sem o fogo não existiriam nunca nem a atmosfera, nem a hidrosfera; na sua total ausência, todo o corpo material seria porção de uma única realidade, a litosfera, num estado de entropia mínima, o mesmo é dizer, ordenação máxima. Actuante sobre os corpos, o fogo é fonte de desordem donde jorra, qual torrente de energia desordenada, o calor, seu atributo intrínseco que na chama e na luz que dela se irradia tem sua manifestação mais visível, primária e fulgurante.

Daí que não satisfeita com a simples afirmação do carácter elementar e primordial do fogo, a ciência moderna, na tentativa de melhor compreender, precisar e definir a sua natureza, o tenha feito debruçando-se precisamente sobre o estudo da natureza da luz e do calor em si-mesmos, num reportar-se de efeito a causa, em estrita coerência com o método de investigação que professava como primordial. Foi pois, na definição da natureza da luz e da natureza do calor que a ciência moderna buscou a compreensão da natureza do próprio fogo [18].

Nos dois casos, dividiram-se os homens de ciência entre duas concepções de cariz diferente.

Relativamente à natureza da luz, deparamos nos alvares do século XVII com uma teoria de carácter corpuscular e uma teoria de carácter vibracional. Descartes (1596-1650) e Newton (1642-1727) são, porventura, os principais paladinos da primeira; Fermat (1601-1655), Huygens (1629-1695) e Hooke (1635-1703), os grandes paladinos da segunda. Antes deles, encontramos em Kepler (1571-1630), Galileu (1564-1642) e Gassendi (1592-1655), em particular, algumas considerações vagas sobre a luz, referindo, nomeadamente, tratar-se de um movimento de um meio determinado, qual derrame contínuo de matéria de um corpo, ou projecção de corpúsculos, com uma velocidade de propagação praticamente infinita.

Descartes ao explicar as cores, na sua obra *Meteoros*, e, depois, na sua outra obra *Dióptrica* [19], dá-nos uma explicação cinética pormenorizada do fenómeno luminoso. A luz seria constituída por pequenas esferas sem elasticidade, propagando-se no espaço com uma velocidade finita, animadas simultaneamente de um movimento rectilíneo de translação (igual para todas as cores) e um movimento de rotação (diverso para as partículas responsáveis pelas diferentes cores). A sua propagação dever-se-ia a uma pressão transmitida instantaneamente através das partículas não-elásticas do meio transmissor, nomeadamente o fluido subtil que constitui o éter, do movimento das pequenas esferas que constituem o fluxo luminoso.

Newton, não obstante toda a cerrada crítica que teceu ao sistema cartesiano, adoptou a mesma teoria, servindo-se da analogia entre a propagação da luz e a emissão de pequeníssimos e muito rápidos projecteis, num meio sem qualquer atrito [20].

Fermat rejeitou a concepção corpuscular proposta por Descartes, defendendo que a luz consistia, antes, num movimento da matéria que se encontra entre o observador e o corpo luminoso, propagando-se de modo semelhante ao som, embora com uma trepidação muito mais rápida, tendo o éter como

meio de propagação. Esta concepção de Fermat foi retomada por Huygens e por Hooke que a desenvolveram com mais pormenor, descrevendo a luz como «um movimento rápido de vibrações de amplitude muito pequena» que se propaga instantaneamente por impulsos simples, constantes e perpendiculares à linha de propagação [21].

Estas duas concepções, a corpuscular e a ondulatória, extremaram-se e como que assumiram aspectos irreductíveis com Newton e Huygens, cada um deles com convictos sequazes. Numa afirmação muito genérica, simplista e resumida, poderíamos, talvez, dizer que os físicos do século XVIII, com Daniel Bernoulli (1700-1782) e Euler (1707-1773), foram particularmente sensíveis à concepção corpuscular, enquanto que os físicos do século XIX, com Fresnel (1788-1827) e Maxwell (1831-1879), em particular, se mostraram mais sensíveis à concepção ondulatória. Os físicos do século XX, com Einstein (1879-1955) e De Broglie (1892-1987), tentaram a conciliação das duas, desenvolvendo a teoria corpuscular-ondulatória da radiação electromagnética, hoje, generalizadamente aceite e defendida.

A oposição e paulatina aproximação entre as concepções corpuscular e ondulatória sobre a natureza da luz arrastou consigo e marcou a diferença de posições sobre a natureza do calor, dada a íntima relação entre luz e calor, como fenómenos naturais. Uma vez mais, em resumo simplista, poderíamos dizer que a oposição entre aquelas duas concepções se reflecte em idêntica oposição entre uma concepção do calor como substância material, ainda que imponderável, consubstanciada na chamada teoria do calórico, e uma concepção do calor como movimento dos elementos constitutivos da matéria, a chamada teoria do movimento molecular.

Poder-se-ia dizer que qualquer destas duas teorias sobre a natureza do fogo remonta à própria Antiguidade Grega, onde já Platão (427-347 A.C.) distinguiria entre o fogo «elemento que penetra a matéria» e o calor, «movimento das pequenas partes da matéria», numa relação clara de causa (=o fogo) e efeito (=o calor). Assumindo a mesma distinção, Aristóteles (384-322 A.C.) descrevera o calor como «uma substância oculta formada por partes em perpétuo movimento».

Para Roger Bacon (1214-1294), no século XIII, a causa do calor (em termos platónicos, o próprio fogo) encontrava-se no movimento interno dos corpos. Séculos mais tarde, Francisco Bacon (1561-1626), Descartes, Newton, Boyle (1627-1691), Jean Bernoulli (1767-1748), e os já mencionados Daniel Bernoulli e Euler, são apenas alguns dos mais destacados defensores, sem grandes diferenças de fundo, da tese do calor como movimento, com origem na «vibração das moléculas» (Boyle), na «agitação das pequenas partículas que compõem os corpos» (Descartes), ou na «vibração do éter» (Newton).

Posição diferente foi defendida por Galileu, Nollet (1700-1770), Leibniz (1646-1716), Stahl (1660-1734), Crawford (1748-1795), João Jacinto de Magalhães, Boerhaave (1668-1738), Gravessande (1688-1742), Lavoisier (1743-1794) e Laplace (1748-1827), entre outros, até finais do século XVIII, para quem o calor era uma substância material, distinto do fogo e da luz, imponderável, para uns, ponderável, para outros. Nollet justificava a sua oposição à concepção do calor como movimento dizendo que este tende, por sua própria natureza, a extinguir-se, enquanto o

fogo, e com ele o calor, tende a propagar-se. Por sua vez, Cottureau DuClos (? -1715) afirmava que o «espírito ígneo», o fogo, já a causa do movimento e não seu efeito [22].

A Teoria do calórico na química de Lavoisier

No primeiro grande paradigma químico, com um carácter sistemático e programaticamente universal que foi o sistema flogístico, Stahl defenderia que o carvão e os corpos combustíveis se transformavam, pela combustão, em calor e luz; e, reciprocamente, o aquecimento dos produtos duma combustão levaria à fixação da luz e do calor, com regeneração dos respectivos metais.

Para os flogistas, a teoria do fogo e da luz aparece, assim, estritamente relacionada com a da calcinação e combustão. O fogo, constituinte de todos os corpos combustíveis e que deles se separaria quando sujeito a combustão, mais não seria que o próprio *flogisto*, uma substância inflamável, *sui generis*, matéria condensada da luz e causa imediata das cores dos corpos.

A teoria do flogisto mantinha, deste modo, viva a doutrina de Paracelso sobre a existência de um princípio específico, o «enxofre», constitutivo de todos os corpos inflamáveis que se dissiparia quando estes fossem queimados. Apenas, em vez de afirmar que esse princípio era o «enxofre», afirmava ser ele o «flogisto».

Estreitamente relacionada com a teoria da calcinação e combustão, a teoria do fogo e da luz defendida pelos flogistas adoptou com naturalidade o carácter de «princípio de leveza» que Aristóteles assinalara como característica intrínseca do próprio fogo, uma vez que ao libertar-se dos corpos os deixava mais pesados, e ao fixar-se neles os tornava mais leves. O flogisto seria como que o princípio vital dos metais: tal como acontece quando o princípio vital de um ser vivo se escapa, o deixa mais pesado, jazendo imóvel sobre a terra, assim acontece na calcinação dos metais. Calcinar mais não seria que mortificar.

Defender da posição dos flogistas, Scheele sustentaria ser o fogo uma combinação do ar fixo (ácido carbónico) com o flogisto. Quando nesta combinação o ar fixo fosse mais abundante que o flogisto, o fogo manifestar-se-ia como luz; e quando a quantidade de flogisto fosse demasiado grande, ter-se-ia o ar inflamável [23].

Também porque estreitamente relacionada com a natureza da calcinação e combustão, a teoria sobre a natureza do fogo e do calor foi doutrina de particular relevância no processo da revolução química levada a efeito por Lavoisier e sua escola. Empenhado numa luta sem tréguas contra o flogisto, uma vez explicada a calcinação e a combustão, como explicada também a síntese da água e a própria respiração animal, como reacções em que o interveniente principal, para além dos metais e dos corpos combustíveis em causa, era um dos elementos componentes do ar – o oxigénio – e não o calor, actuando este apenas como agente externo, Lavoisier substanciou o calor num fluido ígneo, matéria comum do fogo, da luz e do calor, a que deu o nome de *calórico*. Espalhado por toda a natureza, este fluido seria uma matéria imponderável que ao combinar-se com a matéria ponderável do oxigénio, do hidrogénio, do azoto ou de quaisquer outros

possíveis compostos, permitiria a existência destes no estado aeriforme como seu estado natural. Na combinação do oxigénio natural com os metais e os corpos combustíveis, o calor que com ele se encontrava combinado perder-se-ia e o oxigénio deixaria de existir no seu estado aeriforme natural [24].

E assim como a água, nos processos químicos e físicos, poderia actuar como *água de combinação* (a água unida em proporções bem definidas aos sais neutros e aos ácidos) ou como *água de dissolução* (a água como solvente em que toda a sua massa, em proporções indefinidas, se encontra em equilíbrio com os sais nela dissolvida), também o fogo deveria ser considerado como *fogo de dissolução*, o fogo livre ou elementar, o responsável pelo aumento da temperatura dos corpos, que se encontra indefinidamente espalhado por todos eles, e o *fogo de combinação*, parte integrante de cada corpo, em cada um dos diversos estados físicos em que possa existir, em quantidades características de cada um deles, e diferentes de corpo para corpo. Aquele seria um calor absoluto; este, o calor que J. Black designaria por *calor latente*, conhecido também, por outros, por *calor específico*, e que estava já a ser objecto de variadas determinações [25].

Afirmando que o fogo é matéria imponderável que se escapa com a chama, o calor e a luz, Lavoisier estava consciente do carácter polémico da posição que assumia. Ele próprio se fez eco da controvérsia reinante entre os físicos sobre esta matéria, contrapondo a posição que adoptava para si, a defendida pelos físicos que consideravam o calor como um fluido material espalhado por toda a natureza, em que todos os corpos se encontravam mergulhados, com a posição defendida pelos físicos que afirmavam ser o calor o resultado de movimentos insensíveis das moléculas da matéria. Fazendo-se eco dessa contravérsia, Lavoisier fez questão de sublinhar que certos fenómenos relacionados com o calor se explicariam mais facilmente por recurso à hipótese do calórico, enquanto outros pareciam ser mais consentâneos com a hipótese cinética, enquanto outros, ainda, se explicariam com igual facilidade por uma ou por outra. E concluiu: «seja como for, uma vez que nos não é possível formular senão estas duas hipóteses sobre a natureza do calor, devemos admitir os princípios que lhes são comuns».

E, de imediato, formula o primeiro e mais fundamental desses princípios: o princípio da «conservação do calor livre, na simples mistura dos corpos» [26].

Quando na combinação de dois ou mais corpos, o composto resultante tiver menos matéria de fogo do que a existente no estado de não combinação, uma porção de fluido ígneo antes combinado com os corpos que sofreram combinação, torna-se fogo livre que se dissipa com elevação da temperatura. Reciprocamente, haverá resfriamento sempre que haja absorção de matéria do fogo numa qualquer combinação, tal como acontece, por exemplo, durante a evaporação.

Os estados sólido, líquido ou gasoso em que os diversos corpos podem existir dependem, fundamentalmente, da maior ou menor quantidade de calor que os penetra e que com eles se acha combinada. As substâncias aeriformes contêm uma quantidade muito grande de fogo combinado; a sua volatilidade mais não é que a maior ou menor facilidade com que se dissolvem no fluido ígneo [27].

Em Portugal, as duas concepções fundamentais sobre a natureza da luz e do calor eram conhecidas muito antes mesmo da reforma do ensino universitário a que procedeu o Marquês de Pombal, em 1772. Todavia, mais que uma posição controversa que dividia os curiosos da Natureza de além fronteiras entre dois grupos distintos, tais concepções aparecem-nos numa forma eclética, com destaque para a posição de Descartes e Newton.

Na *Recreação Filosófica* do oratoriano Padre Teodoro de Almeida, publicada em 10 volumes, em Lisboa, entre os anos de 1758 e 1800, está bem expressa essa posição eclética: «o fogo – diz Silvio, adepto da Filosofia Antiga – é no nosso sistema um elemento mui seco e summamente quente como o define Aristóteles, o noso Mestre» [28]; «no meu sistema – responde-lhe Teodósio, adepto da Filosofia Moderna – o fogo consta de umas partículas de materia mui sutis, as quaes de sua natureza se movem com um movimento vibratorio e tremulo, porem mui rápido, veloz e mui forte». E logo acrescenta: «que a materia do fogo seja mui sutil, é coiza que não necessita de prova; por quanto se vê que o fogo não é nenhuma materia crasa, pois penetra corpos grossissimos» e «que as particulas de fogo se movem com um movimento tremulo, e veloz, vê-se claramente, pois nenhum corpo dá movimento a outro sem que ele se mova a si» [29]. Embora insistindo no movimento das subtis partículas de que consta o fogo, sobre o qual Silvio nada diz, Teodósio assume inteiramente o carácter material do fogo; se para Silvio este é um elemento, para Teodósio ele é constituído por partículas próprias, dotadas de «um movimento trémulo e veloz», sem que a este movimento se atribua a própria essência do fogo. E outro tanto se pode dizer relativamente à concepção da luz que Teodoro de Almeida apresenta como sendo «em si mesma corpo, como concordão todos os Modernos, ou sejam cartesianos ou newtonianos» [30].

Respondendo a uma pergunta do seu discípulo Eugénio sobre o assunto, Teodósio diz textualmente: «estimo a pergunta, porque veio a bom tempo. No sistema dos Newtonianos a luz é fogo mui puro, e só difere do que vulgarmente se chama fogo, em ter as partículas mui raras, e espalhadas; mas na sentença dos Gassendianos à grande diferença, e é: que as partículas da luz, ou da matéria etérea, sim tem movimento, mas é só o movimento que lhe dão, de sorte, que, se as deixarem, elas por si só não se movem: por iso de noite, tanto que apagámos a véla, que nos alumiaava, ficamos sem luz; porque como se extinguindo a chama, que era quem movia as partículas da materia etérea, que estava na caza, ninguém a move; e como a não movem, fica sem luzir, como vos expliquei em seu lugar; porém as partículas de fogo por si só movem, de sorte, que basta desembarasalas das outras para se moverem naturalmente por si mesmas, e luzirem» [31].

Como corpo que era em si mesma, a não mero acidente que só pudesse existir «encostada à matéria», a luz na sua reflexão à superfície dos corpos, comportar-se-ia como qualquer bola que fosse lançada sobre essa mesma superfície.

Assumindo o carácter material do fogo e da luz, Teodoro de Almeida não ignorava a controvérsia inerente a esse mesmo carácter, qual era a da sua ponderabilidade ou imponderabilidade. Desde a Antiguidade, o fogo foi considerado leve, i.é., sem peso, já porque as labaredas em que se manifesta buscam o seu centro subindo no ar, ao contrário dos corpos

«pesados» cujo centro natural estaria no centro da Terra, já porque se não encontrava diferença de peso entre um mesmo corpo mais ou menos aquecido. Teodoro de Almeida, pela boca de Teodósio, pronuncia-se claramente a favor da ponderabilidade do fogo: «a chama sobe para sima, mas iso não é porque seja leve de si; sobe para sima, porque o ar, que é mais pezado que a chama, a faz subir para sima; assim como o madeiro metido na ágoa sobe para sima, porque a ágoa que é mais pezada que ele, o faz subir» [32]. E para provar o peso do fogo refere a calcinação do estanho, do chumbo, do enxofre e do cobre, então considerada como simples incorporação de uma certa quantidade de fogo no seio de tais metais: «o estanho calcinado para formar o que chamamos vidro, com que os azulejos e vazos de barro ficão vidrados, depois da calcinação fica mais pesado do que antes de se meter no fogo, não obstante toda a materia que se evapora». E isto quer a calcinação fosse operada directamente por uma chama intensa que no processo de aquecimento poderia arrastar para dentro do corpo sob calcinação algumas partículas estranhas à própria chama, quer ela se realizasse por recurso a espelhos concavos para concentrar sobre o corpo a calcinar os raios solares, onde não haveria qualquer possibilidade de se introduzir no corpo senão partículas do fogo» [33].

Com o novo ensino das matérias de Filosofia Natural introduzido na Universidade de Coimbra pela Reforma de 1772, que as questões sobre a natureza do fogo, da luz e do calor enquadram-se mais perfeitamente na problemática suscitada pelos estudiosos de além fronteiras, com o confessado desejo, por parte dos estudiosos portugueses, de não só se manterem bem informados sobre todos os pormenores dessa mesma problemática, como também contribuirem positivamente para a sua elucidação. Prova-o a já citada *Dissertação sobre o Calor* de Vicente Seabra, onde o autor, «depois de expor todas as opinioens dos chimicos», manifesta «huma nova theoria fundada sobre raciocinios convincentissimos, e experiencias».

Seguindo de perto as teses da escola de Lavoisier, Vicente de Seabra, com originalidade própria, defende que o fogo «he hum fluido», «causa da fluidez, vivificação, e movimento dos corpos» que se pode apresentar num estado livre, a luz, fogo elementar ou calor absoluto, ou combinado com os corpos, sujeito à acção geral da lei da atracção ou afinidade química, já numa proporção específica e permanente para cada corpo (o calor específico), inteiramente insensível, já em porções super-abundantes, não-permanentes, sensíveis ao tacto e outros instrumentos de detecção (o calor mixto). Nas reacções químicas, das quais a combustão e a respiração animal são casos elucidativos, todas as trocas de calor ocorrem a nível do calor combinado, verificando-se sempre que «a quantidade de calor permanece sempre a mesma na simples mixtura dos corpos» [34].

Referências

- [1] T. Thomson, *The History of Chemistry* (Arno Press, Nova Iorque, 1975), pg. 9.
- [2] *Gen.* IV, 22.
- [3] E. Faber, *The Evolution of Chemistry* (Ronald Press, Nova Iorque, 1969), pg. 15.
- [4] R. Jagnaux, *Histoire de la Chimie* (Ed. Baudry et C.ie, Tom. I, Paris, 1891), pg. 4.

- [5] J. Ruska, *Methods of Research in the History of Chemistry* in **Ambix**, vol. 1 (1937), pp. 21; A. R. Butler and R. A. Reid, *Whence came Chemistry* in **Chemistry in Britain**, April 1966, pp. 311-312.
- [6] N. Lémery, *Cours de Chimie*, Paris, 1675.
- [7] João Vigier, *Pharmacopea Ulyssiponense, Galenica e Chimica* (Pascoal da Sylva, Lisboa, 1716), pp. 299-334; Manoel Rodrigues Coelho, *Pharmacopea Tubalense Chemico-Galenica* (Officina de Antonio de Sousa Sylva, Lisboa Occidental, 1735), pp. 886-898.
- [8] L. C. Eiseley, *Man, The Fire-maker* in **Scientific American**, vol. 91 (1954), pp. 51-68.
- [9] L. Green, *Stories of Ancient Greece* (Paul Hamlyn, Londres, 1967), pp. 10-16.
- [10] R. Hooykaas, **Janus**, vol. 41 (1937), pp. 26-28; A. G. Debus, *Chemical Philosophy* (Science History Publications, N. York, 1977), pp. 79.
- [11] H. Metzger, *Les Doutrines Chimiques en France du Début du XVII.e à la fin du XVIII.e siècle*, Tom. I (Presses Universitaires de France, Paris, 1923), pp. 339-420.
- [12] J. H. Magellan, *Essai sur la nouvelle Théorie du Feu élémentaire et de la Chaleur des Corps* (Imp. W. Richardson, Londres, 1780).
- [13] Vicente Coelho da Silva e Seabra, *Dissertação sobre Calor* (Imprensa Real da Universidade, Coimbra, 1788).
- [14] T. Robinson, *Theophrastos on Fire* in **Chymia**, vol. 5 (1959), pp. 51-63.
- [15] *Manuscrito de S. Marcos*, fls. 166 vs. ss, cit. in M. Berthelot, **Les Origines de L'Alchimie** (Ed. Georges Steinheil, Paris, 1885), pp. 25.
- [16] R. Love, *Some Sources of Herman Boerhaave's Concept of Fire* in **Ambix**, vol. 19 (1972), pp. 157-174.
- [17] M. Berthelot, *La Révolution Chimique-Lavoisier* (Ed. Félix Alcan, Paris, 1890), pp. 82, 93, 96.
- [18] P. F. Schurmann, *Luz y Calor-25 Siglos de Hipótesis Acerca de su Naturaleza* (Espasa-Ediciones Argentina, Buenos Aires, 1946); A. G. Debus, *Fire Analysis and the Elements in the XVI.th and XVIII.th Centuries* in **Annals of Science**, vol. 23 (1967), pp. 127-147; A. Donovan, *James Hutton, Joseph Black and the Chemical Theory of Heat* in **Ambix**, vol. 25 (1978), pp. 176-190; G. Bachelard, *Étude sur L'Evolution d'un Problème de Physique* (Lib. Philosophique J. Vrin, Paris, 1927); J. R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. IV (McMillan Press, Londres, 1972); M. Watanabe, *The Caloric Theory of S. L. Metoalfé* in **British Journal for History of Science**, vol. 17 (1984), pp. 211-213.
- [19] R. Descartes, *Dióptrica; Meteoros*, Amsterdam, 1644.
- [20] I. Newton, *Optica, sive de reflexionibus, refractionibus, inflexionibus et coloribus lucis*, Londres, 1704.
- [21] R. Hooke, *Micrographia*, Londres, 1165, pp. 55.
- [22] S. Cottureau DuClos, *Dissertation sur les Principes des Mixtes Naturels* Amsterdam, 1680), pp. 27.
- [23] M. Berthelot, *O. Cit.*, pp. 87; 97.
- [24] R. Fox, *The Caloric Theory of Gases from Lavoisier to Regnault*, Oxford, 1971; A. L. Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la Chaleur* in **Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris**, 1780, pp. 355 ss; (*Oeuvres de Lavoisier*, Imp. Impériale, Tom. II, Paris, 1862), pp. 283-333; A. L. Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie*, 1789 in *Oeuvres de Lavoisier*, Tom. I (Imp. Impériale, Paris, 1864).
- [25] A. Crawford, *Experiments and Observations on Animal Heat and the inflammation of combustible bodies...*, Londres, 1779; J. Black, *Lectures on the Elements of Chemistry*, Ed. J. Robinson; W. Ramsay, *Life and Letters of J. Black*, Londres, 1926; J. H. Magellan, *O. Cit.*, pp. 167; 169-170; 172-173; Vicente Coelho da Silva Seabra, *O. Cit.*, pp. 18-21; Idem, *Elementos de Chimica*, Tom. I, Real Officina da Universidade de Coimbra, 1788, pp. 22-25.
- [26] A. L. Lavoisier e Laplace, *O. Cit.*, pp. 287.
- [27] A. L. Lavoisier, *Sur la Combinaison de la Matière du feu avec les fluides évaporables et sur la formation des fluides élastiques aériformes* in *Oeuvres de Lavoisier*, Tom. II, pp. 212.
- [28] P. Teodoro de Almeida, *Recreação Filosófica* (Officina Miguel Rodrigues, Lisboa, 1751-1800), Tom. III, (1752), 12.
- [29] *Idem*, Tom. III (1752), 13.
- [30] *Idem*, Tom. II (1752), 8.
- [31] *Idem*, Tom. IV (1757), 14.
- [32] *Idem*, Tom. III (1752), 20.
- [33] *Idem*, Tom. III (1752), 23-25.
- [34] A. M. Amorim da Costa, *Da Natureza do Fogo e do Calor na Obra de Vicente de Seabra (1764-1804)* in *Actas do Congresso História da Universidade, no VII Centenário da sua Fundação, Coimbra, 1990* (in press).

Se

*gosta de ler o Boletim SPQ
gosta de participar no Boletim SPQ
gosta de ter as suas contas em dia
gosta de dormir tranquilo*

Então

PAGUE A QUOTA



Junto envio o cheque nº _____ Banco _____

referente à(s) minha(s) quota(s) da SPQ do(s) ano(s) de 19__ a 1990*.

_____, ____ de _____ de 1990

Assinatura _____

* Em caso de dúvida telefone SPQ (01) 793 46 37

Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos

– revisão da metodologia analítica

I. Extracção

Celeste de Matos Lino^a

Maria Irene Noronha da Silveira^a

Os autores apresentam uma panorâmica dos métodos usualmente empregues na extracção de resíduos de insecticidas organoclorados em alimentos gordos (>2%), uma vez que a natureza lipofílica daqueles resíduos conduz à sua acumulação na fracção lipídica.

Introdução

O advento dos insecticidas organoclorados surgiu com a descoberta das propriedades insecticidas do DDT por Paul Müller em 1939. Os seus efeitos surpreendentes a nível da saúde pública com a irradicação do tifo, malária e encefalite [23] e do aumento da produtividade agrícola levaram a indústria química à produção de novos compostos com efeitos similares: aldrina, dieldrina, endrina, heptacloro, clordano, endossulfão, lindano, tetradifão, dicofol, etc.

Nessa época, as implicações toxicológicas e os efeitos ambientais provocados por estes produtos químicos eram desconhecidos [4a]. No início dos anos sessenta começou a observar-se a tendência para estes compostos lipossolúveis manifestarem bioacumulação. Este fenómeno tornou-se evidente quando estudiosos em distintos pontos de globo, ao determinarem os níveis de resíduos em certos predadores, verificaram que estes níveis eram consideravelmente superiores aos das suas presas [31].

Mais recentemente, sobretudo nas duas últimas décadas, investigações profundas têm sido levadas a cabo no sentido de estudar as características dos compostos orgânicos que apresentam maior tendência para a bioacumulação. Entre estes, situam-se os hidrocarbonetos clorados que têm um alto nível de estabilidade nos organismos vivos [9]. Tal facto deve-se:

- à alta proporção de ligações químicas não polares que lhes conferem uma estabilidade excepcional;
- ao valor de log Kow, compreendido entre 2 e 5 [22];
- à baixa solubilidade na água: 18 a 0,002 mol m⁻³;
- ao peso molecular inferior a 300;
- à sua presença na forma não ionizada ou apenas ligeiramente ionizada, quando em presença da água.

Estas características conferem aos insecticidas organoclorados uma elevada persistência em diferentes fases do ambiente: água, ar, solo e biota e um carácter cumulativo no tecido adiposo dos distintos seres vivos.

Os alimentos, sobretudo de características gordas, constituem um forte veículo de contaminação para o Homem, dado que contribuem com mais de 90% para a absorção diária dos pesticidas [29].

Os efeitos da ingestão repetida destes resíduos na saúde do Homem ainda não são conhecidos de forma precisa.

Durante anos e anos o mundo assistiu à utilização massiva destes compostos, originando alguns deles compostos de mais elevada toxicidade como são o caso da aldrina e a heptacloro que originam dieldrina e heptacloro epóxido, respectivamente. Muitos países, preocupados com a problemática levantada pela presença destes resíduos, lançaram restrições e, em muitos casos, baniram definitivamente o seu uso. Em Portugal, só muito recentemente foram proibidos pela Portaria n.º 660/88 de 30 de Setembro, os seguintes compostos organoclorados persistentes: aldrina, clordano, dieldrina, DDT, endrina, HCH, heptacloro, hexaclorobenzeno, toxafeno.

Nesta primeira parte do trabalho de revisão da metodologia que envolve as distintas etapas de uma análise de resíduos de hidrocarbonetos clorados persistentes em alimentos, dá-se especial relevo aos processos de extracção mais correntemente empregues em alimentos cujo teor em gordura excede os 2% não apenas pelas razões anteriores expostas, mas porque a generalidade destes substractos pressupõe um isolamento prévio da gordura e a subsequente extracção dos resíduos de organoclorados nela contidos.

Extracção

A extracção de resíduos de insecticidas organoclorados em produtos alimentares com teores de gordura superiores a 2% requer o isolamento da fracção lipídica por meio de um sistema solvente e a posterior extracção dos pesticidas retidos nessa fracção através de uma participação líquido-líquido adequada. O sistema solvente a utilizar deverá efectuar uma extracção eficaz dos resíduos evitando a co-extracção de grandes teores de material gordo, o que pressupõe a escolha de um solvente com uma solubilidade adequada face ao solvente a usar na fase posterior de partição e, simultaneamente, apresentar a mesma característica em relação aos hidrocarbonetos clorados.

Para além destes parâmetros, o analista deverá atender à natureza tóxica dos solventes, ao seu custo e a interferências que possam provocar face ao detetor de captura electrónica. Da análise dos Quadros I, II, III e V podemos observar a aplicação de diferentes solventes na extracção da parte lipídica para substractos idênticos.

^a Laboratório de Bromatologia – Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra.

QUADRO I

Métodos de extracção aplicados à análise de resíduos de pesticidas OCs em amostras de leite e queijo

AUTOR	AMOSTRA (ml)	EXTRACÇÃO (ml)
Mills [25]	100	Alc. Isoprol. - 100
de Faubert Maunder [10]	40	Act-Hex. (1+1) - 160
Johnson [17]	100 g	E.E.-E.P. (1+1) - 3x50
Beroza; Bowman, [5]	100	Hex.-E.E. (1+1) - 3x100
Ang; Dugan [3]	100	Hex.-E.E. (1+1) - 3x100 E.P.
Braun; Lobb [6]	100 g	E.E.-E.P. (1+1)
AOAC [28]	100	ACN - 150
Matsumoto [24]	100	E.E.-E.P. (1+1) - 3x50
Dogheim [11]	10	Hex. - 3x50
Suzuki [34]	10	Hex.-ACN-EtOH-20+5+1 Hex. - 2x20
Gabica [15]	5	Hex.-ACN-EtOH-20+5+1 Hex.-2x20
Luke; Doose [21]	50	EtOH-E.E.-Hex.-5-2,5-2,5 Óxi. Alumínio-Ág. dest. -ACN (20 g-25-280)
Adachi [1]	50	ACN - 100
Bush [7]	30 g ou 2 g (pó)	ACN - Água (70+30)-2x30 Hex.-(Soxhlet 6 ciclos/h)

Os solventes propostos para a extracção lipídica do *leite* e *queijo* têm sido variados.

O álcool isopropílico foi proposto por Mills [25]; de Faubert Maunder e colaboradores preferiram a acetona-hexano (1+1) [10].

O sistema solvente éter etílico-éter de petróleo (1+1) foi proposto inicialmente por Johnson [17], experimentado por Ang e Dugan [3] e, posteriormente adoptado como método oficial da AOAC [28]. Embora este sistema, segundo estudos efectuados por Ang e Dugan [3] em amostras de leite fortificado com dieldrina, apresente recuperações de lípidos ligeiramente mais altas, a concentração do mesmo resíduo relativamente à totalidade de lípidos extraídos apresenta-se mais elevada no sistema hexano-éter etílico (1+1), proposto anteriormente por Beroza e Bowman [5]. Gabica e colaboradores [15] utilizaram o mesmo sistema extractivo.

QUADRO II

Processos de extracção aplicados ao estudo de resíduos de OCs em tecidos animais

AUTOR	AMOSTRA (g)	EXTRACÇÃO (ml)
Mills [25]		E.P.-100; 2x50
Johnson [17]		E.P.-100; 2x50
Porter [30]	25-50	E.P.-150; 2x100
Erney [12]	20	Coluna: E.P.-25; 200
AOAC [28]	25-50	E.P.-150; 2x100; 3x25
Al-Omar [2]	25-100	E.P.-50
Matsumoto [24]		E.E.-E.P. (1+1)-2x50
Dogheim [11]	100	Hex.-100; 2x50
Ballschmitter [4]	20-30	ACN Coluna: Hex.-Act (2+1)
Ernst [13]	2-4	Coluna: Hex.-Act (2+1)-110
Suzuki [35]	10	ACN-4x20
Zell; Ballschmitter [38]	5-20	Coluna: Hex.-Act (2+1)

QUADRO III

Métodos de extracção destinados à análise de resíduos de pesticidas OCs em ovos

AUTOR	AMOSTRA (g)	EXTRACÇÃO (ml)
de Faubert Maunder [10]		Soxhlet/2h Act-Hex- (1+2)
Finsterwalder [14]	≤25	ACN-200
Matsumoto [24]		Hex.-100; 2x50
Wessel [36]	25	ACN-200 ACN-200; 100 ACN-2x150
Krynitsky [18]	3-5	Clorof.-Met. (1+1)-600 Coluna: E.E.-Hex. (6+94) ^a -150 Florasil *

O hexano foi utilizado por Matsumoto e colaboradores [24] como solvente ao estudar os níveis de ingestão diária dos pesticidas organoclorados fornecidos pela dieta, no Japão. Também Bush e colaboradores [7] o utilizaram em amostras de leite humano.

Alguns analistas preferem associar o hexano ao acetonitrilo (20+5) na extracção da gordura do leite [34] [11] promovendo assim melhorias na recuperação dos pesticidas sem aumentar o seu teor em substâncias gordas [34].

O acetonitrilo foi aplicado isoladamente à análise de resíduos de endossulfão [6] e em mistura com água (25 ml+280 ml ACN) [21] em amostras de leite.

QUADRO IV

Processos de dissolução da gordura em amostras de óleos e gorduras destinadas à análise de resíduos de pesticidas organoclorados

AUTOR	AMOSTRA (g)	EXTRACÇÃO (ml)
de Faubert Maunder [10]	manteiga-5 gord. carn. } sebo vaca } 2	Hex.-10; 3x5 Hex.-50
Rogers [32]	30	Micro Cel E-15g ACT-ACN (5+95)-250
Ballschmitter [4]	10	Hex.
Chiang [8]	5	Hex.-20
Liao [20]	10	Hex.-Hex. (8+92) 75; 50
Moats [26]	2	E.P.-30 a 40
Gillespie [16]	2	Alumina desactivada 16-19%-50g ACN-Água (80+20)-350

Em determinados tipos de substractos (leite, queijo, sementes oleaginosas) não é apenas suficiente a extracção da totalidade da gordura mas, é igualmente necessário efectuar a rotura dos glóbulos de gordura permitindo assim a libertação dos resíduos e evitando, simultaneamente, a formação de emulsão como os solventes usados. Para o efeito, a generalidade dos investigadores opta pelo etanol [3] [5] [11] [15] [24] [33] [34], outros usam indistintamente quer o metanol quer o etanol [17] [28], enquanto alguns preferem o metanol [27]. A preferência dos autores na extracção do material gordo de *tecidos animais (carne e peixe)* vai para o éter de petróleo [2] [17] [25] [28] [30]. Há autores que recorrem ao hexano [24]; outros preferem o acetonitrilo [11] [35].

Porém, certos investigadores em vez de procederem a uma extracção por mistura preferem executá-la em coluna cromatográfica na qual a amostra é acumulada e o solvente ao

QUADRO V

Métodos de extração aplicados à análise de resíduos de pesticidas OC's em sementes oleaginosas

AUTOR	AMOSTRA (g)	EXTRACÇÃO (ml)
Sawyer [33]	50	E.P.-200 E.E.-E.P. (1+1)-150
Luke [21]	2g gordura	Óxido Alumínio-20 g Água-ACN (20+80)-350

atravessá-la vai extraindo a gordura. Erney [12] recorreu ao éter de petróleo como solvente extractivo. Wood [37] utilizou um processo idêntico após mistura prévia das amostras (tecidos animais, óleos e gorduras, leite e derivados e ovos) com celite 545 e hexano e procedendo à extração dos resíduos com DMSO. Outros autores recorrem à extração de amostras de peixe e organismos marinhos por este processo de extração a frio com mistura de hexano-acetona (2+1) [4] [13] [38]. No entanto, este processo apresenta o inconveniente do consumo relativamente elevado de solventes quando em presença de quantidades apreciáveis de amostra.

A extração da gordura em ovos tem sido efectuada por alguns autores com acetonitrilo. Wessel [36] ao comparar diferentes métodos de extração, neste alimento, com acetonitrilo verificou que este solvente apresentava uma eficácia idêntica à extração exaustiva com clorofórmio-metanol (1+1), em Soxhlet durante 24 h, na remoção dos distintos resíduos de organoclorados, Finsterwalder [14] apresentando um estudo colaborativo entre distintos laboratórios que optaram pela extração com o mesmo solvente em ovos, revela as boas recuperações obtidas para resíduos de lindano, dieldrina, heptacloro epóxido e p,p' - DDE.

Outros autores preferem o n-hexano para a análise deste substracto [24] enquanto, no passado outros autores recorreram à extração exaustiva em Soxhlet com acetona-hexano (1+2) durante 2 horas [10]. Com esta técnica de extração a quente ocorre com frequência, após arrefecimento, o aparecimento de um pequeno precipitado resultante da fracção lipídica, conduzindo à perda de alguns resíduos.

Autores há que recorrem a um processo simultâneo de extração e purificação em coluna (ver partição em coluna-contínua no próximo trabalho).

Substractos que provocam graves problemas de extração são as sementes oleaginosas (e produtos relacionados de alto conteúdo em gordura e baixo teor em humidade). Sawyer [33] ensaiou vários sistemas solventes (extração tripla com E.P.; extração tripla com E.E.-E.P. (1+1); E.P. (2x), água e acetonitrilo; E.P. (2x); acetonitrilo; E.P., E.E.-E.P. (1+1) e etanol) na extração de resíduos aprisionados de endrina na soja. O sistema solvente que revelou maior eficácia era constituído por éter de petróleo, éter etílico-éter de petróleo (1+1) e etanol. No sentido de favorecer a acção deste solvente extractivo, o autor recorreu a uma moagem e a uma homogeneização a altas velocidades para reduzir a amostra a partículas de tamanho adequado e assim expor, mais facilmente, os resíduos aprisionados à acção do sistema solvente. Luke e Doose [21] utilizaram, como solvente extractivo para este tipo de substracto, água-acetonitrilo (20+80). A quantidade de água usada por estes analistas permite a extração da quantidade adequada de gordura.

Os óleos e gorduras constituem um tipo de substracto que, em regra, não requer a extração prévia da fracção lipídica. Ao analisarmos o Quadro IV podemos observar que uns analistas [4] [8] [10] preferem o hexano para a dissolução da gordura da manteiga, gordura de carneiro, sebo de vaca e tecido adiposo de bovino, outros [20] utilizaram uma mistura de benzeno-hexano (8+92) para o tecido adiposo humano e de bovino e alguns [26] recorrem ao éter de petróleo.

Referências

- [1] Adachi, K. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 66 (6), 1983, p. 1315-1318.
- [2] Al-Omar, M.A. et al. «Bull. Environ. Contam. Toxicol.», 36, 1986, p. 109-113.
- [3] Ang, C.J.W.; Dugan, L.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 56 (3), 1973, p. 718-720.
- [4] Ballschmitter, K. et al. «Fresenius Z. Anal. Chem.», 306, 1981, p. 323-339
- [4a] Barros, M. C. «Sep. Prob. Amb. Agrário», 1977, p. 63-77.
- [5] Beroza, M.; Bowman, M.C. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 49 (5), 1966, p. 1007-1012.
- [6] Braun, H.E.; Lobb, B.T. «Can. J. Anim. Sci.», 56, 1976, p. 373-376.
- [7] Bush, B. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 66 (2), 1983, p. 248-255.
- [8] Chiang, T.C.H. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 70 (1), 1987, p. 100-102.
- [9] Connell, D.W. «Rev. Environ. Contam. Toxicol.», 102, 1988, p. 117-154.
- [10] de Faubert Maunder, M.J. et al. «Analyst», 89, 1964, p. 168-174.
- [11] Dogheim, S.M. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (5), 1988, p. 872-874.
- [12] Erney, R.D. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (3), 1974, p. 576-579.
- [13] Ernst, W. et al. «Fresenius Z. Anal. Chem.», 272, 1974, p. 358-363.
- [14] Finsterwalder, C.E. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 59 (1), 1976, p. 169-171.
- [15] Gabica, J. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (1), 1974, p. 173-175.
- [16] Gillespie, A.M.; Walters, S.M. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 67 (2), 1984, p. 290-294.
- [17] Johnson, L.Y. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 48 (3), 1965, p. 668-675.
- [18] Krynskiy, A.J. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (3), 1988, p. 539-542.
- [19] Langlois, B.E. et al. «J. Agric. Food Chem.», 12 (3), 1964, p. 243-245.
- [20] Liao, W. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (4), 1988, p. 742-747.
- [21] Luke, M.A.; Doose, G.M. «Bull. Environ. Contam. Toxicol.», 32, 1984, p. 651-656.
- [22] Mackay, D. «Environ. Sci. Technol.», 16, 1982, p. 274-276.
- [23] Masters, G.M. «Introduction to Environmental Science and Technology», John Wiley, New York, 1974, Cap. 3, p. 65-73.
- [24] Matsumoto, H. et al. «Bull. Environ. Contam. Toxicol.», 38, 1987, p. 954-958.
- [25] Mills, P.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 42 (4), 1959, p. 734-740.
- [26] Moats, W.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 46 (2), 1963, p. 172-176.
- [27] Nash, R.G.; Beall, Jr., M.L. «J. Assoc. Anal. Chem.», 53 (5), 1970, p. 1058-1059.
- [28] Official Methods of Analysis of the AOAC, Washington, D.C. 14th Ed., 1984, p. 537-538.
- [29] Oliveira, J.M.B. et al. «Rev. Farm. Bioq. UFMG», 8 (1/2), 1987, p. 79-86.
- [30] Porter, M.L. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 53 (6), 1970, p. 1300-1303.
- [31] Robinson, J. et al. «Nature» (Lond.), 214, 1967, p. 1307-1311.
- [32] Rogers, W.M. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 55 (5), 1972, p. 1053-1057.
- [33] Sawyer, L.D. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 65 (5), 1982, p. 1122-1128.
- [34] Suzuki, T. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 62 (3), 1979, p. 681-684.
- [35] Suzuki, T. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 62 (3), 1979, p. 689-694.
- [36] Wessel, J.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 52 (1), 1969, p. 172-175.
- [37] Wood, N.F. «Analyst», 94, 1969, p. 399-405.
- [38] Zell, M.; Ballschmitter, K. «Fresen. Z. Anal. Chem.», 300, 1980, p. 387-402.

Abreviaturas:

ACN - Acetonitrilo	E.E. - éter etílico
ACT - acetona	E.P. - éter petróleo
Benz. - benzeno	Hex. - hexano
Clorof. - Clorofórmio	Kow - Coeficiente de partilha octanol-água
DMSO - dimetilsulfóxido	Met. - metanol

A Universidade Portuguesa tem 700 anos

As instituições de Cultura em Portugal iniciaram-se com a criação do Estudo Geral, no reinado de D. Dinis



Num documento datado de 13 de Novembro de 1288 um numeroso grupo de eclesiásticos portugueses (superiores de mosteiros e igrejas de que o rei de Portugal era o padroeiro) dirige-se ao Papa e diz que, «havido plenária deliberação no caso», decidiram criar um estudo geral de ciências «por vermos que, à falta dele, muitos desejosos de estudar e de entrar no estado clerical, atalhados com a falta de despesas, e incómodos dos longos caminhos e ainda dos perigos da vida, não ousam e temem ir estudar a outras partes remotas, de que resulta [...] ficar no estado secular contra vontade». Para isso falaram com o rei D. Dinis, que concordou; os signatários, também com o consentimento do rei, decidiram que os salários dos mestres e doutores fossem pagos pelas rendas das suas igrejas e mosteiros. Pedem ao Papa que confirme obra tão pia e louvável.

Por uma bula de 9 de Agosto de 1290, o Papa Nicolau IV, dirigindo-se aos «dilectis universitati magistrorum et scholarum ulisbon», começa por lhes dizer que só deseja que, retirados certos impedimentos, se observe em Portugal o culto divino.. Diz depois ter conhecimento de que, por intervenção do rei, foi implantado o Estudo Geral de Lisboa e foram estabelecidos salários pelos abades, priores e reitores de algumas igrejas. Dá o seu acordo a tudo quanto nesta matéria está feito,

recomenda ao rei que, com o seu poder, obrigue os cidadãos de Lisboa a arrendarem aos estudantes casas por preços justos e autoriza o pagamento aos mestres, incluindo os não verdadeiros (*etiam si personatus*). O bispo de Lisboa fica com competência para conceder as licenciaturas aos que concluíssem os cursos em Artes, Cânones, Leis e Medicina.

O estudo Geral de Lisboa teve vida agitada. O rei esforçou-se por protegê-lo. Um alvará de 1300 revela que antes dessa data se apoderou de um campo e de uma vinha que pertenciam ao cabido da Sé de Lisboa para lá mandar fazer o edifício da universidade mas em 1303 aforou o edifício – a que chama «as casas novas da Pedreira as quais foram escolas» – a D. Judá Navarro, rabi-mor dos judeus de Lisboa, e a outros membros da sua família. Em 1307 já o rei tinha pedido ao Papa a confirmação dos privilégios concedidos ao Estudo de Lisboa, que passou a funcionar em Coimbra em 1308. Mas em 1338 D. Afonso IV voltou a instalar a universidade em Lisboa, com o argumento de que o rei costumava passar o Inverno em Coimbra e precisava de casas para aposentar a gente da corte. Foi ainda D. Afonso IV quem, em 1354, voltou a instalar a universidade em Coimbra, sem que desta vez explicasse os motivos. Mas as coisas não corriam bem. Por uma carta de D. Pedro I, de 1357, sabemos que nem os professores davam aulas, nem, se as davam, os alunos acorriam a escutá-las. Nas Cortes de Elvas, de 1361, os homens-bons de Coimbra queixavam-se dos abusos dos escolares, que gozavam dos privilégios vindos do tempo de D. Dinis para extorquirem e oprimirem os moradores, e em especial os que vendiam géneros alimentícios. E, ao longo de todo o século XIV, há notícia da presença de alunos portugueses em universidades estrangeiras. A classe intelectual era, em Portugal, em grande parte judaica, e os judeus não eram admitidos a ensinar na Universidade, instituição canónica. Isso ajuda a explicar que só depois do encerramento das sinagogas, com a conversão forçada de 1498, a Universidade portuguesa tenha alcançado sair da obscuridade em que até então vegetou.

J. Hermano Saraiva,
«História de Portugal»

Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos

– revisão da metodologia analítica

II. Processos de purificação

Celeste de Matos Lino^a

Maria Irene Noronha da Silveira^a

Os autores apresentam uma revisão dos distintos métodos utilizados na purificação dos extractos destinados à análise de resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos cujo teor em gordura excede os 2%.

Introdução

Os extractos dos alimentos cujo teor em gordura excede os 2% requerem, regra geral, uma purificação mais elaborada do que a utilizada para outro tipo de substracto.

Com o objectivo de conseguir extractos suficientemente purificados que evitem problemas de contaminação na instrumentação analítica posteriormente usada para a detecção e quantificação dos resíduos de pesticidas organoclorados provenientes desses extractos, os analistas têm-se preocupado desde sempre e de forma insistente com esta etapa da metodologia analítica que envolve a análise deste tipo de resíduos.

É nesse sentido que se apresenta uma revisão alargada dos métodos usualmente empregues pelos analistas na purificação destes substractos.

Processos de purificação

O extracto bruto obtido na fase da extracção necessita de ser tratado por forma a permitir a remoção da maior parte de co-extractivos como gorduras e esteróis dado que o material oleoso excedente concentrado a um pequeno volume, poderá provocar danos irreversíveis quando injectado numa coluna de cromatografia gasosa. Esses danos podem manifestar-se de distintas formas: degradação dos pesticidas, fraca resolução, baixas recuperações, respostas estranhas e alterações na sensibilidade do DCE [8].

Os processos de purificação encontrados na bibliografia e aplicados à análise de resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos gordos são numerosos.

Purificação prévia por precipitação a baixa temperatura

Alguns analistas recorrem à purificação prévia dos extractos provenientes de alguns substractos possuidores de um elevado conteúdo lipídico. Essa purificação é conduzida por arrefecimento a 3 °C/1 h, de extractos de óleos e gorduras [13], a -10 °C em extractos de leite e de tecidos animais [7] ou a -70 °C em extractos de óleos vegetais, manteiga e

gorduras animais em benzeno-acetona (1+19) [42] com a finalidade de reduzir a concentração inicial da gordura do extracto, sem alterar a concentração dos resíduos de pesticidas, evitando assim uma sobrecarga lipídica da coluna de adsorção a utilizar posteriormente.

Partição líquido-líquido

A partição líquido-líquido deverá permitir uma extracção eficaz dos resíduos de pesticidas organoclorados da fracção lipídica, evitando a extracção simultânea de grandes quantidades de matéria gorda. Assim, o solvente a usar nesta fase deverá apresentar boa solubilidade face aos resíduos a analisar.

Na generalidade dos processos, os investigadores optam pelo par de solventes acetonitrilo-éter de petróleo ficando os resíduos retidos na fase etérea [2] [32] [41] [45] [51] [54] [57]. Alguns analistas recorrem ao n-hexano na partição líquido-líquido de extractos de leite [7] [14] [63], de ovos [18] [69]; outros preferem aplicar o éter de petróleo a extractos de peixe [14]; de Faubert Maunder [13] e Ballschmiter [5] utilizaram DMF.

Partição em coluna

Autores há que recorrem a um processo simultâneo de extracção e purificação em coluna. Krynitsky e colaboradores [33] optaram por esta metodologia na determinação do dicofol em ovos. A extracção foi efectuada em coluna contendo Florisil desactivado a 2.3% (20 g) sobre o qual foi colocada a amostra misturada com sulfato de sódio e a eluição efectuada com éter etílico-hexano (6+94).

Langlois e colaboradores [34] colocaram numa coluna Florisil desactivado a 5% (25 g-20x600mm) e sobre este uma mistura de amostra (*leite* ou *derivados*) com o mesmo adsorbente e eluindo com diferentes volumes de uma mistura eluente cloreto de metileno-éter de petróleo (20+80) conseguiram separar distintos resíduos de organoclorados.

Porter e Burke [53] optaram pela distribuição de óleos e gorduras num suporte inerte como o florisil não activado efectuando a extracção de baixos níveis de resíduos com água-acetonitrilo (10+90).

^a Laboratório de Bromatologia – Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra.

Cromatografia de adsorção em coluna

A análise de resíduos de pesticidas organoclorados nunca foi possível sem a purificação dos extractos, após a extracção e a partição, mesmo quando se recorria à cromatografia em papel que requeria uma purificação muito rigorosa para a obtenção de resultados satisfatórios [46].

Nos nossos dias, a utilização da cromatografia em fase gasosa com detecção por captura electrónica e da espectrometria de massa obriga ao mesmo requisito.

Desde sempre a atenção dos investigadores se tem centrado no estudo de vários adsorventes e nas suas capacidades de adsorção e, apesar de se constatar que diferentes adsorventes se podem empregar, os mais utilizados para este grupo de resíduos são os de mais elevada energia superficial como o florisil, a alumina e o gele de sílica [49].

Florisil

Este adsorvente, na sua forma activada, tem ocupado um lugar de destaque na purificação de diferentes tipos de extractos destinados à análise de resíduos de hidrocarbonetos clorados apesar de apresentar alguns inconvenientes, como aliás foi referenciado pelos autores [38].

O estudo agora apresentado evidencia, de novo, a grande capacidade de aplicação do florisil, mesmo a substractos dotados de altas concentrações de material lipídico.

A preferência dos analistas na purificação destes materiais incide sobre este adsorvente utilizado na forma activada [2] [7] [14] [16] [18] [20] [32] [37] [40] [41] [45] [46] [51] [53] [54] [55] [57] [61] [63] [64]. No entanto, Moats [46] [48] apesar de verificar que o Florisil é o melhor adsorvente na purificação da gordura da manteiga e na separação da gordura animal, ele necessita de uma desactivação a 5% com água para que se efectue a eluição da dieldrina. Também Langlois e colaboradores [34] o usaram desactivado, na mesma proporção, com idêntica finalidade. Krynotsky e colaboradores [33] utilizaram o Florisil desactivado a 2,3% para purificar extractos de ovos destinados à determinação de resíduos de dicofol.

Suzuki e colaboradores [64] usaram o Florisil revestido de nitrato de prata na purificação de extractos de carne de porco, carne de vaca e peixe e separação de resíduos de pesticidas clorados de ftalatos. Chiang e colaboradores [10] numa tentativa de purificar tecido adiposo de bovino utilizaram cartuchos Sep-Pak Florisil (0,9 g enchimento) conseguindo boas recuperações de aldrina, hexaclorobenzeno, PCB_s e PBB_s.

Os extractos obtidos a partir destes substractos apresentam uma sobrecarga lipídica razoável para as colunas de adsorvente mesmo após a partição líquido-líquido. Daqui, a necessidade de utilizar colunas de dimensões apropriadas com a quantidade de Florisil e grau de activação adequado à remoção da totalidade das substâncias lipídicas.

Quando se utiliza um adsorvente vários factores inerentes ou exteriores ao adsorvente têm de ser tomados em atenção. Um dos parâmetros a observar é o diâmetro interno das colunas e, apesar da generalidade dos investigadores recorrerem a diâmetros da ordem dos 20 a 25 mm [2] [20] [32] [33] [35] [41] [45] [51] [54] [57] por obterem separações mais nítidas,

há os que optam por macrocolunas de 7 cm [37] e 4 cm [46] e outros por minicolunas de 10 mm [16] [9], 15 mm [14] [63] [64] e 18 mm [11] de diâmetro.

Liao e colaboradores [37] citam entre as vantagens das macrocolunas usadas na análise de compostos orgânicos semivoláteis, em tecido adiposo humano e bovino, evitar a abertura de canais ao longo do adsorvente reduzindo a eficácia de retenção e provocando uma má separação entre os lípidos e os compostos a analisar. Mas, a sua utilização onera grandemente a análise dada a quantidade elevada de Florisil que é necessário (100 g) e, conseqüentemente, mais elevada quantidade de solvente é necessário na eluição, para além de que um aumento de diâmetro da coluna apresenta maior tendência para a formação de zonas irregulares originando tailing na eluição [15].

Holden e Marsden [27] referem que minicolunas de 6 mm de diâmetro interno com enchimento seco efectuem melhores separações lipídicas mas, com colunas de 18 mm, o enchimento seco torna-se problemático dado que ocorre a abertura de canais. Então, torna-se necessário humedecer o adsorvente no sentido de se obterem melhores separações. Claeys e Inman [11] ao optarem por colunas deste diâmetro conseguiram boas separações.

Dentro das microcolunas, as colunas mais largas dão resolução muito mais pobre [68].

Tendo em atenção que os substractos agora estudados apresentam teores relativamente elevados de material lipídico, por vezes, uma simples purificação com adsorvente não é suficiente para a sua remoção total e alguns analistas recorrem a purificações suplementares. Liao e colaboradores [37] recomendam a purificação adicional com uma segunda coluna de Florisil (10 g) para proceder à eliminação dos lípidos se o seu teor no eluato é excessivo; Porter e Burke [53] também utilizam uma purificação suplementar com Florisil após a partição em coluna, resultando uma melhoria no caso do óleo do milho.

O sistema eluente influencia de forma acentuada a capacidade de ligação lipídica do adsorvente. O sucesso da separação dos distintos grupos de pesticidas organoclorados depende não só do adsorvente e das substâncias adsorvidas mas, igualmente da aplicação do melhor sistema eluente.

São sobretudo os resíduos de pesticidas organoclorados oxigenados (dieldrina, endrina e heptacloro epóxido) que apresentam maiores problemas de eluição. Assim, Mills [45] utilizando E.E.-E.P. (6+94) não conseguiu eluir dieldrina, endrina e outros resíduos. Para os tentar recuperar, a maioria dos investigadores opta pelo recurso a eluentes mais polares: E.E.-E.P. (15+85) [2] [16] [18] [20] [32] [40] [41] [51] [54] [57] [69]; E.E.-E.P. (20+80) [12]; Clor. Met.-E.P. (20+80) [34] [46]. Para provocar efeito similar alguns analistas aumentam o volume de eluente [34] e outros recorrem ao Florisil desactivado para recuperar satisfatoriamente os pesticidas oxigenados do grupo aldrina [46] [70] e o heptacloro epóxido [34] [70].

Stimac [61] conseguiu eluir a endrina e a dieldrina com o E.E.-E.P. (6+94) lavando previamente a coluna de Florisil com a quantidade adequada de éter etílico, tornando assim a análise mais rápida, o que constitui uma vantagem particularmente quando a presença de resíduos na amostra é vestigiária.

Alumina

A alumina tem sido utilizada nalguns casos como alternativa ao Florisil devido à instabilidade da actividade deste.

Vários analistas têm efectuado purificações com este adsorvente. de Faubert Maunder e colaboradores [13] e Zell e Ballschmitter [72] utilizaram-na desactivada a 5% com água na purificação de variados extractos. Ernest e colaboradores [17] e Ballschmitter e colaboradores [5] usaram-na na forma neutra igualmente desactivada a 5%.

Alguns autores referem mesmo a sua maior capacidade de retenção lipídica e, conseqüentemente a melhor eficácia na separação dos lípidos e dos resíduos a analisar relativamente ao Florisil desactivado a 5% e ao gele de sílica desactivado a 10% [11] [27] quando utilizado na forma desactivada a 5%. Mukherjee [50] faz referência a esta sua acção tanto na forma activada como desactivada. Também Wells e Johnstone [68] referenciam esta importante capacidade de acordo com o grau de desactivação e a quantidade de adsorvente chamando ainda a atenção para o grau de resolução de acordo com o fabricante.

Outros investigadores [40] recorrem à alumina não em coluna mas, adicionada previamente a amostras de leite e sementes oleaginosas para adsorver os lípidos. Gillespie e Waters [20] desenvolveram um processo muito similar para gordura de manteiga mas, com maiores quantidades de alumina desactivada a 16-19% com água.

Lea [37] efectuou a purificação dos lípidos contidos em amostras de sebo de vaca e gordura de frango procedendo a uma saponificação com hidróxido de sódio etanólico, acidificação com ácido sulfúrico diluído e cromatografia com alumina desactivada a 10% com água.

Gele de sílica

Apesar de o gele de sílica ser um adsorvente utilizado por alguns investigadores na análise de resíduos e pesticidas organoclorados, tem manifestado pouca eficácia na remoção de lípidos quando comparado com os dois adsorventes anteriormente mencionados.

Claeys e Inman [11] referem essa menor capacidade de retenção lipídica quer na forma activada quer desactivada a 10%. Também Mukherjee e colaboradores [50] verificaram que colunas do adsorvente usado isoladamente ou em mistura com Celite apresentam uma remoção pouco eficaz de gorduras. Moats [46] refere mesmo que o gele de sílica adsorve fortemente o lindano e os compostos oxigenados do grupo drina como a dieldrina.

Samuel [56] refere que colunas de ácido silícico não se mostram satisfatórias para a purificação e separação dos pesticidas organoclorados quando os extractos se apresentam sujos ou quando a sua quantidade é excessivamente grande.

Wells e Johnstone [68] efectuaram a separação de distintos resíduos de pesticidas organoclorados em quatro grupos recorrendo a duas microcolunas (6 mm d.i) geminadas uma com 3 g de alumina desactivada a 4% e outra de 2,5 g de gele de sílica desactivado a 3% usando dois eluatos de n-hexano por coluna. A aplicação desta técnica reduz em cerca de 50% o tempo de análise para além de permitir uma quantificação

adequada dos resíduos em amostras de tecidos animais. Voogt e colaboradores [66] apresentaram conclusões similares com colunas de 200x5 mm.

Carvão

O carvão é aplicado principalmente na purificação de extractos de plantas destinadas à análise de resíduos de pesticidas organoclorados devido à sua acção eficiente na remoção de pigmentos, ceras e gorduras [38].

O seu emprego na análise de resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos com elevado teor em gordura é restrita para além de que algumas das técnicas que surgiram nesse campo exigiam volumes de eluentes demasiado elevados [47] e, alguns dos componentes de baixo peso molecular presentes nalguns extractos (manteiga), não são retidos de forma eficaz em colunas de carvão.

Samuel [56] utilizou o carvão activado misturado com óxido de alumínio, celite, sulfato de sódio e attapulugus clay para purificar diferentes tipos de extractos.

Embora Mukherjee e colaboradores [50] ao efectuarem o estudo da eficiência de várias colunas com diferentes adsorventes tenham verificado que o carvão activo se mostrou mais eficaz na remoção de pigmentos e gorduras, McLeod e colaboradores [44] ao estudarem dez tipos diferentes de carvão verificaram que a sua capacidade de retenção para ceras e óleos não era tão elevada quanto para os pigmentos. Adachi e colaboradores [1] estabeleceram um método para a análise de amostras de leite procedendo à purificação com 0,5 g de carvão activado contido em minicolunas de 15 mm de d.i. seguida de eluição com acetona-hexano (1+1) e a extracção dos pesticidas com hexano.

Cromatografia de permeação de gele

As purificações por cromatografia de permeação de gele baseam-se na exclusão molecular separando as moléculas de lípidos de elevado peso molecular (≥ 600) das moléculas dos pesticidas cujos pesos moleculares oscilam entre 200 e 400. As moléculas de lípidos apresentam menor tempo de retenção pelo que são eluídas antes das moléculas dos pesticidas. Diferentes tipos de geles têm sido utilizados neste tipo de cromatografia [38]. Stalling e colaboradores [60] ao efectuarem um estudo comparativo com Bio Beads SX-2, SX-4 e SX-8, usando como solventes o tolueno, cloreto de metileno e ciclohexano concluíram que para a separação de lípidos e pesticidas em extractos de peixe, o sistema cromatográfico Bio Beads SX-2-ciclohexano mostrou maior eficácia. Os autores verificaram igualmente que o Sephadex LH-20 se mostrou inadequado para a purificação de lípidos em extractos similares, destinados à cromatografia gasosa. Revelaram também que, comparando com a purificação por partição líquida aliada ao Florisil, a cromatografia de permeação de gele revelou uma recuperação cerca de 7% mais elevada para o p,p'-DDE.

Baseados nesta técnica, Tindle e Stalling [65] desenvolveram um sistema automatizado conseguindo desta forma para além de uma maior rapidez de execução, uma melhoria de precisão analítica e diminuição de perdas resultante de uma menor manipulação.

Griffitt e Craun [23] fundamentados nos trabalhos anteriormente mencionados, aplicaram ambas as técnicas (manual e automatizada) a amostras de leite conseguindo que cerca de 98% de lípidos eluíssem antes da fracção que contém a quase totalidade dos pesticidas.

Posteriormente, Stalling [59] desenvolveu um sistema cromatográfico Bio Beads SX-3 e tolueno-acetato de etilo (1+3) e aplicando-o a uma diversidade de amostras incluindo lípidos provenientes de plantas, extractos de rações, tecido adiposo humano e sebo de boi, conseguiu purificações da ordem dos 1500 mg de lípidos. Johnson e colaboradores [31] confirmaram boas recuperações para uma gama de resíduos de organoclorados e organofosforados contidos em amostras de gorduras animais e óleos vegetais fraccionados pelo mesmo sistema usado por Stalling [59].

Young e Kamps [71] procedendo à análise do óleo de soja cru, seus subprodutos e do óleo completamente refinado por cromatografia de permeação de gele automatizada com Bio Beads SX-3 e tolueno-acetato de etilo (1+3) verificaram que os pesticidas organoclorados não polares se concentram durante o processo de refinação apresentando factores de concentração da ordem dos 100.

Specht e Tillkes [58] aplicaram Bio Beads SX-3 com o sistema solvente acetato de etilo-ciclohexano (1+1) à separação de resíduos de pesticidas organoclorados e organofosforados contidos em alimentos de origem animal e vegetal.

Hopper [28] ao utilizar ORPVA-2000 com cloreto de metileno-acetona (30+70) para a remoção dos lípidos em cinco tipos de gordura conseguiu melhores recuperações relativamente ao sistema anteriormente experimentado pela FDA, Bio Beads SX-2-cloreto de metileno-ciclohexano (10+90).

Aquêle sistema permite menores volumes de eluição (máx. 130 ml), facilidade de evaporação em concentrador Kuderna-Danish, para além de que o sistema automatizado permite determinar uma gama variada de compostos orgânicos incluindo pesticidas organoclorados, organofosforados, herbicidas do ácido clorofenóxi, carbamatos e outros produtos químicos.

O mesmo autor [29] desenvolveu o sistema BioBeads SX-3 e cloreto de metileno-n-hexano (50:50) para purificação de diferentes substractos ricos em gordura. Este sistema apresenta melhorias relativamente aos outros sistemas já desenvolvidos que empregam o mesmo gele: diminuição do solvente de eluição (60-140 ml), maior facilidade de evaporação, uma fracção «dump» mais pequena (0-60 ml) contendo 99% de gordura para recuperações idênticas de pesticidas organoclorados e organofosforados.

Ault e Spurgeon [4] desenvolveram um processo automatizado com Bio Beads SX-3 e cloreto de metileno-ciclohexano em proporções iguais que foi adoptado como método oficial na purificação de gorduras de aves e resíduos de hidrocarbonetos clorados não iónicos.

Com vista a determinar o grau de contaminação com organoclorados de tecido adiposo humano, Lebel e Williams [36] procederam ao fraccionamento dos resíduos e da gordura com o sistema Bio Beads SX-3 (60 g) e cloreto de metileno-ciclohexano (1+1). Após purificação adicional com Florisil, os extractos foram analisados por cromatografia gasosa com colunas capilares de diferentes polaridades e a confirmação

dos resultados por cromatografia gasosa-espectrometria de massa.

Hopper e Griffitt [30] aliaram a cromatografia de permeação de gele automatizada a um sistema de colheita e evaporação contínua do efluente da coluna de cromatografia de permeação de gele dissolvendo o resíduo num volume fixo de solvente. As perdas dos resíduos são minimizadas por adição de parafina a 0,2% em cloreto de metileno.

Em muitos casos os eluatos procedentes da cromatografia de permeação de gele têm que ser submetidos a uma purificação suplementar, normalmente efectuada em coluna de Florisil. Quando é necessário proceder à confirmação dos resultados por cromatografia em camada fina ou por cromatografia gasosa-espectrometria de massa, os eluatos devem possuir uma elevada limpidez pelo que têm de ser submetidos a uma segunda purificação com Florisil [23] [36].

Por outro lado, alguns tipos de substractos como os subprodutos da refinação do óleo de soja [31] [71], destilados de plantas contendo material lipídico [31] necessitam igualmente desta purificação adicional. A determinação dos ésteres do grupo clorofenóxi necessita também desta segunda purificação [31].

Para separação dos resíduos de pesticidas organoclorados dos PCB_s recorre-se normalmente a uma purificação com minicoluna 7,5x230 mm de gele de sílica desactivado a 1,5% com água [58].

Sweep co-distillation

Esta técnica de purificação consiste em injectar o extracto numa corrente contínua de azoto alcançando um tubo de vidro aquecido (tubo de Storherr) que contém lâ de vidro, pérolas de vidro ou Anakrom e areia. Neste tubo impurezas várias incluindo lípidos e os resíduos de pesticidas permanecem depositados. Co-distilando éter de petróleo ou outro solvente, os resíduos de pesticidas são condensados num banho de água e gelo e, posteriormente transferidos para a coluna de Florisil.

Storherr e colaboradores [62] adaptaram esta técnica, inicialmente por eles desenvolvida e aplicada à análise de resíduos de organofosforados em frutos e vegetais, a 14 hidrocarbonetos clorados em óleos comestíveis encontrando boas recuperações. No entanto, para a quantificação dos resíduos por CG-DCE é necessário o recurso à purificação suplementar em microcoluna de florisil. Esta técnica apresenta-se rápida, simples, directa, fácil de realizar e utiliza quantidades mínimas de solventes.

Watts e Storherr [67] utilizaram esta purificação em extractos de leite com vista à determinação de resíduos de pesticidas organoclorados e organofosforados utilizando Anakrom para enchimento do tubo de Storherr, operando a temperaturas de 180±2 °C. As recuperações obtidas foram de ≈90%.

Esta técnica foi aplicada a outros alimentos de origem animal por Goeke [22].

O autor encontrou recuperações para os resíduos de pesticidas organoclorados oscilando entre 70% para o metoxicloro e 101% para o HCB. Nalguns casos mais de 10% de DDT é convertido, no tubo de Storherr, em tetraclorodifeniletano. Luke e colaboradores [39] utilizaram o sistema Unitrex que

permite o tratamento simultâneo de 10 amostras. O tubo de fracionamento ($\Delta 235\text{ }^\circ\text{C}$) é desenhado por forma a que a amostra passe para um tubo central com azoto (230 ml/min) e depois sobe e desce nas pérolas de vidro sinalizados que estão colocadas no espaço entre o tubo central e as paredes de vidro. Os pesticidas são recolhidos num tubo lateral que contém sulfato de sódio e Florisil desactivado a 1%. A eluição é efectuada com hexano – éter etílico (90+10). Os autores recorrem a este sistema na purificação da gordura de vaca. As recuperações obtidas oscilam entre 83% para o lindano e 105% para o p,p'-DDD.

Este sistema permite uma redução dos custos, dado que a amostra utiliza apenas 12 ml de solvente, 6,91 de azoto e menos que 1 g de Florisil podendo este ser usado novamente, após recuperação. Podem ser purificadas cerca de 30 amostras por dia.

Destilação assistida

A destilação assistida é apenas uma melhoria da sweep co-distillation em que se elimina o solvente que co-distila no tubo de destilação. Foi aplicada à análise de gorduras animais por Health e Black [24]. Posteriormente, estes analistas [25] introduziram alterações à sua técnica original. Essas modificações constam de um tubo condensador em forma de U mais longo contendo pérolas de vidro de 0,5 mm. Apesar da elevada eficiência deste condensador ele necessita de um banho de gelo e, normalmente, é necessária uma purificação suplementar com Florisil antes da quantificação dos resíduos de organoclorados por CG-DCE.

McDougall [43] descreve um tubo de retenção (100 mmx14 mm-65 mm-4,5 mm; $\Delta 230^\circ$; N2-600 ml/min) para gorduras cujo enchimento é efectuada com Florisil. Este sistema simples e de fácil manejo evita o recurso ao arrefecimento. As análises efectuadas com óleo de manteiga e gordura de boi, com vista à determinação de resíduos de pesticidas organoclorados, conduziram a recuperações de $80\pm 2\%$ para o p,p' DDT e 102% para a dieldrina.

Novas alterações foram introduzidas por Health e Black [26] utilizando um tubo de destilação assistida que não contém nem pérolas de vidro nem lã de vidro. A purificação dos pesticidas efectua-se em dispositivo contendo Florisil parcialmente desactivado a 5% com água, semelhante ao de McDougall [43]. A resolução do tubo mostrou-se idêntica à do tubo Unitrex anteriormente desenvolvido por Luke e colaboradores [39]. Operando a uma temperatura de $230\text{ }^\circ\text{C}$ e com um fluxo de azoto de 250 ml/min, as recuperações obtidas dos pesticidas organoclorados em amostras de manteiga e gordura de gado bovino variam de 87% para o DDT e 104% para o heptacloro epóxido.

Outros métodos

Alguns investigadores suspendem a gordura sobre partículas de silicato de cálcio sintético, promovendo posteriormente a remoção dos pesticidas organoclorados com mistura ace-ona-acetonitrilo (5+95) [55]; outros analistas preferem o estearato de cálcio para promoverem a coagulação dos materiais lipídicos [52].

A cromatografia líquida de alta resolução semi-preparativa também tem sido usada como processo de purificação.

Gillespie e Walters [21] procederam à separação dos pesticidas e PCB_s de 500 mg de gordura de manteiga com uma coluna de sílica (Zorbax Sil-9,4 mm d.i.x25 cm).

Referências

- [1] Adachi, K. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 66 (6), 1983, p. 1315-1318.
- [2] Al-Omar, M.A. et al. «Bull. Environ. Contam. Toxicol.», 36, 1986, p. 109-113.
- [3] Ang, C.Y.W.; Dugan, L.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 56 (3), 1973, p. 718-720.
- [4] Ault, J.A.; Spurgeon, T.E. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 67 (2), 1984, p. 284-289.
- [5] Ballschmitter, K. et al. «Fresenius Z. Anal. Chem.», 306, 1981, p. 323-339
- [6] Beroza, M.; Bowman, M.C. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 49 (5), 1966, p. 1007-1012.
- [7] Braun, H.E.; Lobb, B.T. «Can. J. Anim. Sci.», 56, 1976, p. 373-376.
- [8] Burke, J.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 48 (5), 1965, p. 1037-1058.
- [9] Bush, B. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 66 (2), 1983, p. 248-255.
- [10] Chiang, T.C.H. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 70 (1), 1987, p. 100-102.
- [11] Claeys, R.R.; Inman, R.D. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (2), 1974, p. 399-404.
- [12] Davidson, A.W. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 49 (2), 1966, p. 468-472.
- [13] de Faubert Maunder, M.J. et al. «Analyst», 89, 1964, p. 168-174.
- [14] Dogheim, S.M. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (5), 1988, p. 872-874.
- [15] Drake, B. «Anal. Chim. Acta», 3, 1949, p. 452-467.
- [16] Erney, R.D. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (3), 1974, p. 576-579.
- [17] Ernst, W. et al. «Fresenius Z. Anal. Chem.», 272, 1974, p. 358-363.
- [18] Finsterwalder, C.E. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 59 (1), 1976, p. 169-171.
- [19] Gabica, J. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (1), 1974, p. 173-175.
- [20] Gillespie, A.M.; Walters, S.M. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 67 (2), 1984, p. 290-294.
- [21] Gillespie, A.M.; Walters, S.M. «J. Liq. Chrom.», 9 (10), 1986, p. 2111-2114.
- [22] Goekke, G. «Dtsch. Lebensm.-Rundsch.», 71 (9), 1975, p. 309-314 in Pest. Abst., 9 (1), 1976, 76-0285.
- [23] Griffith, K.R.; Craun, J.C. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (1), 1974, p. 168-172.
- [24] Health, A.B.; Black, R.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 62 (3), 1979, p. 757-763.
- [25] Health, A.B.; Black, R.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 63 (2), 1980, p. 529-531.
- [26] Health, A.B.; Black, R.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 70 (5), 1987, p. 862-865.
- [27] Holden, A.V.; Marsden, K. «J. Chrom.», 44, 1969, p. 481-492.
- [28] Hopper, M.L. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 64 (3), 1981, p. 720-723.
- [29] Hopper, M.L. «J. Agric. Food. Chem.», 30 (6), 1982, p. 1038-1041.
- [30] Hopper, M.L.; Griffith, K.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 70 (4), 1987, p. 724-726.
- [31] Johnson, L.D. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 59 (1), 1976, p. 174-187.
- [32] Johnson, L.Y. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 48 (3), 1965, p. 668-675.
- [33] Krynsky, A.J. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (3), 1988, p. 539-542.
- [34] Langlois, B.E. et al. «J. Agric. Food Chem.», 12 (3), 1964, p. 243-245.
- [35] Lea, R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 59 (1), 1976, p. 224-225.
- [36] Lebel, G.L.; Williams, D.T. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 69 (3), 1986, p. 451-458.
- [37] Liao, W. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (4), 1988, p. 742-747.
- [38] Lino, C.M.; Silveira, M.I.N. «Bol. Fac. Farm. Coimbra», 1987, em publicação.
- [39] Luke, B.G. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 67 (2), 1984, p. 295-298.
- [40] Luke, M.A.; Doose, G.M. «Bull. Environ. Contam. Toxicol.», 32, 1984, p. 651-656.
- [41] Matsumoto, H. et al. «Bull. Environ. Contam. Toxicol.», 38, 1987, p. 954-958.
- [42] McCully, K.A.; Mckinley, W.P. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 47 (4), 1964, p. 652-659.
- [43] McDougall, K.W. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 63 (6), 1980, p. 1355-1356.
- [44] McLeod, H. A. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 50 (6), 1967, p. 1216-1228.

- [45] Mills, P.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 42 (4), 1959, p. 734-740.
 [46] Moats, W.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 46 (2), 1963, p. 172-176.
 [47] Moats, W.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 47 (3), 1964, p. 587-591.
 [48] Moats, W.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 49 (6), 1966, p. 973-975.
 [49] Morley, H. V. «Res. Rev.» 16, 1966, p. 1-29.
 [50] Mukherjee, G. et al. «J. Food. Sci. Technol.», 11 (4), 1974, p. 175-176 in Pest. Abst., 9 (2), 1976, p. 132, 76-0568.
 [51] Official Methods of Analysis of the AOAC, Washington, D.C. 14th Ed., 1984, p. 537-538.
 [52] Onley, J.H.; Bertuzzi, P.F. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 49 (2), 1966, p. 370-374.
 [53] Porter, M.L.; Burke, J.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 56 (3), 1973, p. 733-738.
 [54] Porter, M.L. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 53 (6), 1970, p. 1300-1303.
 [55] Rogers, W.M. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 55 (5), 1972, p. 1053-1057.
 [56] Samuel, B.L. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 49 (2), 1966, p. 346-353.
 [57] Sawyer, L.D. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 65 (5), 1982, p. 1122-1128.
 [58] Specht, W.; Tillkes, M. «Fresenius Z. Anal. Chem.», 301, 1980, p. 300-307.
 [59] Stalling, D.L. «3rd International Conference on Pesticide Chemistry», 1974, July 1-9, Helsinki-Finland in «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 59 (1), 1976, p. 174-187.
 [60] Stalling, D.L. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 55 (1), 1972, p. 32-38.
 [61] Stimac, R.M. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 62 (1), 1979, p. 85-88.
 [62] Storherr, R.W. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 50 (3), 1967, p. 605-615.
 [63] Suzuki, T. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 62 (3), 1979, p. 681-684.
 [64] Suzuki, T. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 62 (3), 1979, p. 689-694.
 [65] Tindle, R.C.; Stalling, D.L. «Anal. Chem.», 44 (11), 1972, p. 1768-1773.
 [66] Voogt, P. et al. «J. Chrom.», 363, 1986, p. 407-411.
 [67] Watts, R.R.; Storherr, R.W. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 50 (3), 1967, p. 581-585.
 [68] Wells, D.E.; Johnstone, S.J. «J. Chrom.», 140, 1977, p. 17-28.
 [69] Wessel, J.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 52 (1), 1969, p. 172-175.
 [70] Wood, B.J. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 49 (2), 1966, p. 472-473.
 [71] Young, S.J.V.; Kamps, L.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 65 (4), 1982, p. 916-920.
 [72] Zell, M.; Ballschmiter, K. «Fresen. Z. Anal. Chem.», 300, 1980, p. 387-402.

Abreviaturas:

ACN – Acetonitrilo
 ACT – acetona
 AC. Et. – acetato-etilo
 Benz. – benzeno
 Clor. Met. – cloreto metileno
 CG. – cromatografia gasosa
 DCE – detector captura electrónica
 DMF – dimetilformamida
 E.E. – éter etílico
 E.P. – éter petróleo
 FDA – Food and Drug Administration
 Hex. – hexano
 HCB – hexaclorobenzeno
 PCB – bifenilos policlorados
 PBB_n – bifenilos polibromados
 Sulf. Sódio – sulfato de sódio

*A SPQ é sua amiga
 Você é amigo dos seus amigos
 Os seus amigos são amigos da SPQ?*

**BOLETIM DE INSCRIÇÃO SPQ**

Nome _____

Morada _____

Telefone _____

Delegação a que deseja pertencer: Coimbra Lisboa Porto

Endereço Profissional _____

Habilitações Académicas _____

Cargo que desempenha _____

Junto envio o cheque nº _____ Banco _____

referente à minha quota da SPQ no ano de 1990.

_____, de _____ de 1990

Assinatura _____

Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos

– revisão da metodologia analítica

III. Métodos de determinação e confirmação

Celeste de Matos Lino ^a

Maria Irene Noronha da Silveira ^a

Neste trabalho, os autores apresentam uma revisão dos distintos métodos utilizados na detecção, quantificação e confirmação dos resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos cujos teores em gordura excede os 2%.

Introdução

Os métodos aplicados à detecção e quantificação de resíduos de pesticidas organoclorados são fundamentalmente a cromatografia em camada fina, a cromatografia gás-líquido, a cromatografia líquida de alta resolução e, mais recentemente, a espectrometria de massa. Mas nem sempre é possível através de um destes processos concluir acerca da verdadeira identidade de um resíduo. Com vista a uma conclusão precisa e segura dos resultados, os analistas recorrem à sua confirmação por processos vários: fases estacionárias de diferentes polaridades, cromatografia em camada fina, derivação química, outros detectores, espectrometria de massa.

Métodos de Determinação

Cromatografia gás-líquido

A cromatografia gás-líquido é, desde a década de sessenta, o método mais genericamente aplicado à análise de resíduos de organoclorados. O detector de captura de electrões, altamente sensível, tem permitido a detecção e quantificação dos componentes presentes no extracto da amostra com alto grau de precisão e segurança.

Detectores

No final dos anos cinquenta, o equipamento de cromatografia gasosa tornou-se comercialmente disponível mas, devido à falta de especificidade dos sistemas de detecção até então usados, não foi possível aplicar esta técnica, com êxito, à análise de resíduos de pesticidas antes dos anos sessenta [16]. As análises de resíduos de pesticidas iniciaram-se com o detector microcoulométrico, específico para iões cloreto, brometo ou iodeto e desenvolvido por Coulson e colaborado-

res [29] [30]. Com a descoberta do detector de captura electrónica, desenvolvido por Lovelock e Lipsky em 1954 [44], a sensibilidade foi alterada em cerca de 1 milhão de vezes e a especificidade foi também melhorada [14].

Este método de detecção e quantificação de resíduos (CG-DCE) foi introduzido em 1961 [31] e, continua a ser o método dominante na análise de pesticidas organoclorados [3-5] [7] [11] [15] [18] [26] [32] [33] [35-38] [40-42] [45] [50] [54] [56] [57] [60] [62].

A principal vantagem deste detector reside na sua excelente sensibilidade apesar da sua falta de especificidade total para compostos organoclorados, o que conduz à obtenção de respostas cromatográficas para níveis muito baixos de uma grande variedade de compostos electrofílicos. Por este motivo, alguns cuidados especiais devem ser observados quando se opera com este detector [6] [17]:

- proceder à purificação adequada dos extractos a analisar para reduzir os riscos de contaminação do sistema cromatográfico, em geral e, em particular, do detector;
- observar cuidados especiais no que respeita à pureza dos solventes e reagentes face a outros detectores [43];
- efectuar a limpeza e a descontaminação adequada de todo o material usado na análise, incluindo os septos do injectore;
- não utilizar recipientes de polietileno;
- manter a temperatura do detector superior à da coluna para evitar condensações de alguns compostos no detector que conduzem à formação de uma película fina sobre a fonte radioactiva impedindo a penetração do gás de transporte;
- garantir que a temperatura de trabalho das colunas cromatográficas seja inferior ao limite máximo recomendado pelos fabricantes para a respectiva fase estacionária. Caso contrário, o seu desprendimento provocará condensações no detector com todos os inconvenientes daí resultantes;
- não usar solventes electrofílicos que, para além de interferir com a análise, saturam o detector;
- assegurar que o gás de transporte utilizado tenha a pureza adequada evitando a presença de oxigénio e humidade. É necessária a presença de filtros para reter impurezas e humidade;
- o fluxo do gás de transporte oscila entre 20 e 120 ml/min, como se pode observar pelo Quadro I, para evitar os efeitos dos volumes mortos.

^a Laboratório de Bromatologia – Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra.

QUADRO I

Parâmetros da cromatografia gasosa (colunas e enchimento) aplicados à análise de resíduos de organoclorados

AUTOR	TAMANHO COLUNA comp.xd.i.	ENCHIMENTO	SUPORTE	GÁS ARRASTE (ml/min)	TEMPERATURAS °C		
					Inj.	Col.	Detector-Fonte
Barros, M.C. [11]	6"x1/4"	6% QF1+4% SE-30 3% QF-1	Gas Chrom Q 80/100 mesh Gas Chrom Q 80/100 mesh	N-40 N-60	205	195	215
					205	190	255
Erney, D.R. [33]	6"x4mm	10% DC-200	Chromosorb W (HP) 80/100 mesh				
Ang, C.Y.W., Dugan, L.R. [5]	4"x1/4"	QF-1+OV-17 (3+1)-11%	Gas Chrom Q 60/80 mesh	Hélio-30		220	
Dogheim, S.M. et al [32]	6"x4mm	1,5% OV-17+1,95% OV-210 10% DC-200	Gas Chrom Q 80/100 mesh Gas Chrom Q 80/100 mesh	N-80 N-80	225	210	220
					225	202	207
Braun, H.E., Lobb, B.T. [15]	1,8mx2mm	4% OV-1+6% OV-210 5% OV-17	Gas Chrom Q 80/100 mesh	N-60	240	190	325
Al-Omar, M.A. et al [4]	1,5mx4mm	1,5% OV-17+1,95% OV-210	Chromosorb WHP	Argon/Metano (90+10)-30	220	200	300
Hashemy-Tonkabony;	1,5mx3,2mm	5% DC-200	Chromosorb W 60/80 mesh	N-60	220	180	250 Ni ₆₃
Assadi Langaroodi [36]	1,5mx6,25mm	10% OV-1	Varaport 30	N-60	200	180	200 H ₃
Official Methods of Analysis, 1984, 14th ED. [50]	1,8mx4mm	10%DC-200 ou 10% OV-101	Chromosorb WHP 80/100 mesh	N-120	225	200	210 (máx) H ₃
Susuki, T. et al. [57]	2mx3mm	3% OV-17 2% DEGS/0,5% H ₃ PO ₄	Chromosorb W (HP) 80/100 mesh Chromosorb W (HP) 80/100 mesh	N-40 N-20	240	193	240 Ni ₆₃
Hopper; Griffitt [38]	1,8x4mm 1,8x4mm	5% OV-101 5% OV-101+3% OV-225 (1+1)	Chromosorb WHP Chromosorb WHP			200	Ni ₆₃
							150
Ault; Spurgeon [7]	1,85x4mm	1,5% SP2250+1,95% SP-2401	Supelcoport 100/120 mesh	N-60-80	250	200	350 Ni ₆₃
Hopper, M.L. [37]	6"x4mm	2% DEGS	Chromosorb WHP 100/120 mesh	Argon c/ 10% metileno-70	216	200	348 Ni ₆₃
Adachi. et al [3]	2mx3mm	2% DEGS+0,5% H ₃ PO ₄	Chromosorb W-DMCS 60/80 mesh	N-80	240	200	240 Ni ₆₃
Wells; Johnstone [62]	1,525x2mm	4% SE-30+6% OV-210	Chromosorb WHP 80/100 mesh	N-30-35	200	200	220 H ₃
Suprock, J.F.;		Ultra Bond 20 M					
Vinopal, J.H. [56]	6"x2mm 6"x4mm	Ultra Bond 20 SE Ultra Bond 20 M c/1% OV-210 Ultra Bond 20 M c/ 0,5% OV-210+0,65% OV-17		Argon/Metano (95+5)-25-30-55-60	160	190	325 Ni ₆₃
					160	205	325
Gillespie; Walters [35]	1,8mx2mm	5% OV-101	Chromosorb WHP 80/100 mesh	N-30	220	200	350 Ni ₆₃

A fonte radioactiva pode ser constituída por folha de trítio (H₃) embora, os detectores mais recentes contenham folhas de Ni₆₃. A folha de níquel apresenta algumas vantagens relativamente à de trítio dado que o seu aquecimento pode ser mantido a temperaturas de 350 °C (máximo 400 °C) evitando assim a condensação frequente do detector e a sua limpeza constante. A temperatura suportada pela folha de trítio ronda os 220 °C [10].

No início da década actual Luke e colaboradores [46] aplicaram o detector de condutividade electrolítica de Hall à análise de alguns compostos organohalogenados, entre outros. A especificidade deste detector permite eliminar alguns processos de purificação que são exigidos pelos detectores não específicos como o de captura de electrões.

Colunas de enchimento

As considerações acerca dos distintos parâmetros que envolvem este componente do sistema cromatográfico foram oportunamente desenvolvidas pelos autores [43] e, de uma forma genérica, são aplicáveis a esta classe química de compostos com excepção da polaridade da fase estacionária. Os pesticidas organoclorados devido à sua estrutura química não necessitam do recurso a silicões altamente polares mas, estes podem ser utilizados em mistura com silicões apolares, como se pode constatar da observação do Quadro I. Prinsloo e DeBeer [52] determinaram os tempos de retenção relativos ao paratão e os tempos de retenção absolutos de 28 pesticidas organoclorados e 42 organofosforados baseados em 9 colunas de diferentes polaridades.

Suprock e Vinopal [56] ao estudarem os comportamento cromatográfico e os tempos de retenção relativos (aldrina) de 78 pesticidas e metabolitos em 4 colunas Ultra-Bond diferentes usando DCE, verificaram que as colunas de 2mm de

diâmetro interno são mais úteis para cromatografar os pesticidas que eluem mais tarde, enquanto as de 4mm são mais úteis para os pesticidas que eluem primeiro.

Colunas capilares

As colunas capilares têm sido aplicadas, na década actual, por alguns investigadores à análise de resíduos de pesticidas organoclorados [9] [18] [26] [40-42] [45] [54] [60] [64]. As fases líquidas mais utilizadas no revestimento das paredes internas do capilar e aplicado a este tipo de resíduos são a DB-5 e a SE-30 (Quadro II).

Apesar das vantagens destas colunas já anteriormente referenciadas [43], elas são aplicadas apenas num pequeno número de laboratórios comparativamente às colunas de enchimento.

Cromatografia líquida de alta resolução

A cromatografia líquida de alta resolução aplicada à análise de resíduos de pesticidas organoclorados encontra barreiras naturais, uma vez que não dispõe de detectores comercializados com alto grau de sensibilidade que respondam de forma adequada a estes compostos quando comparados com o detector de captura de electrões utilizado na cromatografia gasosa.

Os detectores mais frequentemente utilizados em CLAR são o detector UV e o detector de fluorescência. Enquanto o primeiro é sensível a cerca de 1 ng, o segundo poderá responder, nalguns casos, a 0,1 ng, o que é, comparativamente mais baixo que a detecção por CG-DCE [49] [51]. Mas esta técnica pode ser vantajosa para analisar amostras com um mínimo de purificação.

QUADRO II
Condições cromatográficas gás-líquido (colunas capilares) aplicados à análise de resíduos de organoclorados

	TAMANHO COLUNA compxd.i.-espes mxmm-µm	FASE COLUNA	GÁS ARRASTE ml/min	GÁS «MAKE-UP» ml/min	TEMPERATURAS °C		
					Colunas	Inj.	Detector-Fonte
Lebel, Williams [41]	15x0,25	DB-17 Silica fundida	Hélio-1,5	N-30	80° (2')→220° (1), 20°/min 220°→280° (6'), 5°/min	260°	325° Ni ₆₃
	15x0,25	Db-5 Silica fundida	Hélio-1,0	N-30	80° (2')→220° (1'), 20°/min 220°→275° (5'), 5°/min	260	325 Ni ₆₃
Chiang et al [26]	30x0,25-0,25	DB-5	Hélio	Argon-Metano (90+10)	60° (2')→310°, 10°/min	285	250 Ni ₆₃
Luke; B.G. et al [45]	12x0,33	BP 10 Silica vitrea	Hélio-90 cm/seg	N-40	210°	230	350 Ni ₆₃
Bush, B. et al [18]		Apiezon L, vidro borosilicatado		N-20-30 cm/seg	70° (1')→230°, 10°/min (6'), 3°/min→230° (10')	225	300
Ripley, B.D.; Braun, H.E. [54]	15x0,247-0,25	SE-30, Silica fundida	Hélio-30 cm/seg	Argon-Metano (95+5)-3	90° (1')→150°, 20°/min 150°→250°, 5°/min	250	300
Ballschmitter, K. et al [9]	40x0,3	SE-30 Apiezon L	Hidrogénio		40° (2')→140°, 50°/min 140° (3')→190°, 1,6°/min		Ni ₆₃
Liao, W. et al [42]	30x0,253-0,25	DB-5, Silica fundida	Hélio		60° (2')→270°, 6°/min		
Krynitsky, A.J. et al [40]	25x0,31-0,52	Metilsilicone,	Hélio-100 i -3,5 co	Argon-Metano (95+5)-30	150° (1')→200°, 3°/min	200	325
de Voogt et al [60]	25x0,22	CP-Sil 5 CB ou CP-Sil 8 CB, Silica fundida	Hélio	Azoto	60° (2')→295°, 4°/min	260	305

Chiosi e colaboradores [27] desenvolveram um método para separação e quantificação de PCB_s e pesticidas organoclorados em atum e caracóis por CLAR como metodologia alternativa ou suplementar à cromatografia gasosa. O método consiste na transformação do DDT e seus análogos em *o,p'* e *p,p'*-diclorobenzofenona (DCBP) por reacções de dihidrohalogenação, e exidação, eliminando assim uma etapa cromatográfica (purificação com adsorvente). A determinação dos PCB_s e do somatório do DDT foi efectuada por CLAR utilizando detector UV (254 nm).

Cromatografia em camada fina

A cromatografia em camada fina é utilizada, ocasionalmente, nalguns laboratórios com detecção qualitativa [1] [48] ou em determinação semi-quantitativas [2] de resíduos de pesticidas organoclorados.

Os processos de detecção são fundamentalmente de dois tipos:

- incidência de luz U.V. sobre as manchas;
- visualização das manchas por reacções com um composto fluorogénico ou cromogénico.

As determinações quantitativas dos resíduos efectuam-se por densitometria.

A baixa sensibilidade e as limitações para determinações quantitativas desta técnica de análise face ao desenvolvimento da cromatografia gasosa tornam-na pouco utilizada por parte dos investigadores.

Espectrometria de massa

A cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa, nos seus diferentes módulos, tem demonstrado ser

particularmente útil na identificação de resíduos de estrutura desconhecida permitindo uma interpretação adequada e segura, uma quantificação de baixos níveis e o controlo de qualidade em laboratórios dedicados à análise de pesticidas.

Este tipo de detecção não é específica para uma classe particular de compostos mas é específica para o composto preciso.

As suas aplicações têm vindo a aumentar com resultado da boa sensibilidade e reprodutividade apesar do seu elevado custo e exigências de especialização.

Biros [13] num artigo de revisão exemplifica as aplicações da CG-EM quer na determinação de resíduos quer na confirmação da sua identidade.

Rankin [53] efectuou um estudo dos espectros de massa por formação de ião negativo de alguns carbamatos, organofosforados e organoclorados.

Bellman e Barry [12] utilizaram a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (impacto de electrões) na identificação do *p,p'*-DDE em queijo, α -HCH em cacau e de vários isómeros do HCH em pernas de rã.

Os compostos clorados são fáceis de identificar quer por impacto quer por ionização química [59].

Liao e colaboradores [42] aplicaram a cromatografia gasosa à espectrometria de massa operando em módulo de ionização de electrões à análise de poluentes orgânicos ambientais em tecido adiposo humano e de bovino, fornecendo, para além de uma melhoria de especificidade relativamente ao detector de captura electrónica, uma boa sensibilidade para a matriz em causa.

Ruschemburg e Jahr [55] aplicaram a cromatografia gasosa capilar-espectrometria de massa à análise de organoclorados e PCB_s em amostras de leite.

Confirmação

Nem sempre é possível, recorrendo aos métodos anteriormente mencionados, tirar conclusões precisas e seguras acerca da identidade de resíduo. Torna-se então necessário proceder a uma combinação adequada de testes de confirmação com o objectivo de reduzir ao mínimo o grau de incertezas dos resultados.

- A técnica mais fidedigna para fornecer uma confirmação conclusiva e definitiva da identidade do resíduo é, sem dúvida, a *espectrometria de massa* através de espectros comparativos de padrões correctamente escolhidos [13]. Veierov e Aharonson [58] utilizaram esta técnica para isolar e identificar o p,p'-DDE na manteiga.

- Wilkes [63] procedeu à confirmação de resíduos de endossulfão- α ,- β e -sulfato por inonização química.

Baldwin e colaboradores [8] usaram esta técnica na confirmação de resíduos de dieldrina e p,p'-DDE.

- O recurso a *fases estacionárias de diferentes polaridades* para a determinação dos tempos de retenção de um composto é um dos processos que, eventualmente, poderá auxiliar o analista de resíduos nas suas conclusões.

Gabica e colaboradores [34] recorreram a duas colunas (4% SE-30+6% QF-1 e 1,5% OV-17+1,95% QF-1) para a confirmação de resíduos de organoclorados em amostras de leite. Também Braun e Lobb [15] utilizaram o mesmo processo para confirmação de resíduos de endossulfão- α ,- β e -sulfato em amostras de leite com colunas de 4% OV-1+6% OV-210 e 5% OV-17.

Dogheim e colaboradores [32] usaram, na confirmação de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras de leite de búfalo e em amostras de peixe, duas colunas de polaridades diferentes (1,5% OV-17+1,95% OC-210 e 10% DC-200).

- Ocasionalmente, alguns autores recorrem a *outros detectores* para confirmação de resíduos de pesticidas organoclorados, processo este que não está de forma alguma generalizado. Assim, Braun e Lobb [15] utilizaram a detecção por fotometria de chama operando em módulo enxofre para a confirmação do endossulfão em amostras de leite.

- Em extractos de amostras destinados à análise de resíduos de organoclorados, a confirmação da sua identidade por *cromatografia em camada fina* tem sido efectuada por vários analistas:

Gabica e colaboradores [34] sugerem esta técnica para confirmar qualitativamente extractos de amostras de leite.

Também Dogheim e colaboradores [32] a usaram com a mesma finalidade para extractos de leite e peixe. Al-Omar e colaboradores [4] sugeriram a mesma técnica de acordo com o método da AOAC de 1970 para extractos de peixe. Kappor e colaboradores [39] aplicaram-na a amostras de leite. Carr apresentou estudos colaborativos em amostras de peixe [20] e manteiga [19] em que todos os colaboradores usaram placas de óxido de alumínio e n-heptano, como desenvolvendo, na confirmação por cromatografia em camada fina.

- As reacções de *derivação química* podem ser utilizadas na confirmação de resíduos de pesticidas organoclorados.

Woodham e colaboradores [65] utilizaram este método para a confirmação de resíduos de dieldrina e endrina em soja e

outros alimentos recorrendo ao tratamento da amostra com tricloreto de boro a 10% em 2-clorocetanol seguindo de CGL-DCE.

Chau desenvolveu vários processos para a formação de derivados químicos característicos de pesticidas organoclorados utilizados na sua confirmação:

- Cetona-I e -II (fotoprodutos da endrina) são tratados com t-butóxido de potássio em t-butanol seguidos de silanização ou acetilação para formação de silil éter ou acetato éter [21].

- Compostos do tipo DDT, metoxicloro, pertrano, clordano, heptacloro e heptacloro epóxido são derivados por uma técnica de derivados de matriz sólida: alumina-hidróxido de potássio e alumina-hidróxido de potássio e alumina-t-butóxido de potássio [24].

- O endossulfão- α ,- β são convertidos em diacetato numa matriz sólida constituída por alumina impregnada de ácido sulfúrico concentrado e anidrido acético [25].

- O endossulfão- α ,- β são transformados em endossulfão-éter numa matriz sólida constituída por alumina impregnada de ácido sulfúrico, a 100 °C [22].

- O heptacloro e a endrina presentes em extractos de amostras de peixe são convertidos respectivamente em 1-hidroxiclordeno e cetona por uma matriz sólida constituída por alumina, ácido sulfúrico, água, a 100 °C [23].

Maybury e Cochrane [47] comparando vários reagentes utilizados na derivação química da dieldrina concluíram que os que apresentavam melhor sensibilidade eram a solução aquosa de ácido bromídico e o tricloreto de boro em 2-cloroetanol. Os autores aplicaram esta técnica a extractos de gordura de manteiga, rações e erva.

Os mesmos autores [28] efectuaram a confirmação química de resíduos de lindano e isómeros BHC por dois processos: tratamento com metóxido de sódio-metanol e por pré-coluna alcalina. A segunda técnica apresenta-se muito rápida para extractos de cereais, hortícolas e rações mas, os extractos de amostras de carne e gordura apresentam dificuldades devido às substâncias interferentes insaponificáveis, enquanto a primeira reacção apesar de ser mais lenta elimina essas interferências.

Erney [33] usou a oxidação com trióxido de crómio para confirmação de resíduos em amostras de peixe.

- Outra técnica a que alguns autores recorrem para a confirmação dos resíduos é a *photoderivação*.

Ward [61] desenvolveu um método para a confirmação do heptacloro e heptacloro epóxido em vários produtos alimentares recorrendo à cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica dos seus fotoderivados. Soluções de amostras e padrões são expostas à radiação U.V. no escuro e, posteriormente, identificadas e quantificadas por CGL-DCE.

Referências

- [1] Abbot, D.C. et al. «J. Chrom.», 16, 1964, p. 481-487.
- [2] Abbot, D.C. et al. «J. Chrom.», 42, 1969, p. 83-88.
- [3] Adachi, K. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 66 (6), 1983, p. 1315-1318.
- [4] Al-Omar, M.A. et al. «Bull. Environ. Contam. Toxicol.», 36, 1986, p. 109-113.
- [5] Ang, C.J.W.; Dugan, L.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 56 (3), 1973, p. 718-720.
- [6] Aue, W.A. «J. Chrom. Sci.», 13, 1975, p. 329-333.
- [7] Ault, J.A.; Spurgeon, T.E. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 67 (2), 1984, p. 282-289.

- [8] Baldwin, M.K. et al. «Pest. Sci.», 8, 1977, p. 431-445.
 [9] Ballschmiter, K. et al. «Fresenius Z. Anal. Chem.», 306, 1981, p. 323-339.
 [10] Barros, M.C. «Relatório de Actividades do L.F. da D.G.S.A.», 1971, LT (D)-3/72.
 [11] Barros, M.C. «Bull. Environ. Contam. Toxicol.», 19, 1978, p. 697-702.
 [12] Bellman, S.W.; Barry, T.L. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 54 (3), 1971, p. 499-506.
 [13] Biros, F.J. «Res. Rev.», 40, 1970, p. 1-64.
 [14] Bowman, M.C. «J. Chrom. Sci.», 13, 1975, p. 201.
 [15] Braun, H.E.; Lobb, B.T. «Can. J. Anim. Sci.», 56, 1976, p. 373-376.
 [16] Burke, J.A. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 48 (5), 1965, p. 1037-1058.
 [17] Burke, J.; Giuffrida, L. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 47 (2), 1964, p. 326-342.
 [18] Bush, B. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 66 (2), 1983, p. 248-255.
 [19] Carr, R.L. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 54 (1), 1970, p. 152-154.
 [20] Carr, R.L. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 54 (3), 1971, p. 525-527.
 [21] Chau, A.S.Y. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 55 (3), 1972, p. 519-525.
 [22] Chau, A.S.Y. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 55 (6), 1972, p. 1232-1238.
 [23] Chau, A.S.Y. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (3), 1974, p. 585-591.
 [24] Chau, A.S.Y.; Lanouette, M. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 55 (5), 1972, p. 1058-1066.
 [25] Chau, A.S.Y.; Terry, K. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 55 (6), 1972, p. 1228-1231.
 [26] Chiang, T.C.H. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 70 (1), 1987, p. 100-102.
 [27] Chiosi, S. et al. «J. Liq. Chromat.», 5 (9), 1982, p. 1653-1663.
 [28] Cochrane, W.O.; Maybury, R.B. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 56 (6), 1973, p. 1324-1329.
 [29] Coulson, D.M.; Cavanagh, L.A. «Anal. Chem.», 32, 1960, p. 1245-1247.
 [30] Coulson, D.M. et al. «J. Agric. Food. Chem.», 8, 1960, p. 399-402.
 [31] de Faubert Maunder, M.J. et al. «Analyst», 89, 1964, p. 168-174.
 [32] Dogheim, S.M. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (5), 1988, p. 872-874.
 [33] Emey, R.D. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (3), 1974, p. 576-579.
 [34] Gabica, J. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 57 (1), 1974, p. 173-175.
 [35] Gillespie, A.M.; Walters, S.M. «J. Liq. Chrom.», 9 (10), 1986, p. 2111-2114.
 [36] Hashemy-Tonkabony, S.E.; Assadi-Langaroodi «J. Food. Protection», 42 (3), 1979, p. 202-203.
 [37] Hopper, M.L. «J. Agric. Food. Chem.», 30 (6), 1982, p. 1038-1041.
 [38] Hopper, M.L.; Griffitt, K.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 70 (4), 1987, p. 724-726.
 [39] Kapoor, S.K. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 64 (1), 1981, p. 14-15.
 [40] Krynitsky, A.J. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (3), 1988, p. 539-542.
 [41] Lebel, G.L.; Williams, D.T. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 69 (3), 1986, p. 451-458.
 [42] Liao, W. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (4), 1988, p. 742-747.
 [43] Lino, C.M.; Silveira, M.I.N. «Bol. Fac. Farm. Coimbra», 1987, em publicação.
 [44] Lovelock, J.E.; Lipsky, S.R. «J. Am. Chem. Soc.», 82, 1960, p. 431-433.
 [45] Luke, B.G. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 67 (2), 1984, p. 295-298.
 [46] Luke, M.A. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 64 (5), 1981, p. 1187-1195.
 [47] Maybury, R.B.; Cochrane, W.P. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 56 (1), 1973, p. 36-40.
 [48] Mehrotra, R.K. et al. «J. Food Sci. Technol.», 11 (4), 1974, p. 197-199 in Pest. Abst. 9 (2), 1976, p. 132, 76-0569.
 [49] Moye, M.A. «J. Chrom. Sci.», 13, 1975, p. 268-279.
 [50] Official Methods of Analysis of the AOAC, Washington, D.C. 14th Ed., 1984, p. 537-538.
 [51] Oller, W. L.; Cranmer, M.F. «J. Chrom. Sci.», 13, 1975, p. 296-300.
 [52] Prinsloo, S.M.; DeBeer, P.R. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 70 (5), 1987, p. 878-881.
 [53] Rankin, P.C. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 54 (6), 1971, p. 1340-1348.
 [54] Ripley, B.D.; Braun, H.E. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 66 (5), 1983, p. 1084-1095.
 [55] Ruschenburg, U.; Jahr, D. «Deut. Lebensm.-Rundschau», 82 (10), 1986, p. 334-335.
 [56] Suprock, J.F.; Vinopal, J.H. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 70 (6), 1987, p. 1014-1017.
 [57] Suzuki, T. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 62 (3), 1979, p. 681-684.
 [58] Veierov, D.; Aharonson, N. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 63 (2), 1980, p. 202-207.
 [59] Velde, G.V.; Ryan, J.F. «J. Chrom. Sci.», 13, 1975, p. 322-329.
 [60] Voogt, P. et al. «J. Chrom.», 363, 1986, p. 407-411.
 [61] Ward, P.M. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 60 (3), 1977, p. 673-678.
 [62] Wells, D.E.; Johnstone, S.J. «J. Chrom.», 140, 1977, p. 17-28.
 [63] Wilkes, P.S. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 64 (5), 1981, p. 1208-1210.
 [64] Williams, D.T. et al. «J. Assoc. Off. Anal. Chem.», 71 (2), 1988, p. 410-414.
 [65] Woodham, D.W. et al. «J. Agric. Food. Chem.», 20 (1), 1972, p. 163-165.

Abreviaturas:

- CG-DCE – cromatografia gasosa-detector captura de electrões
 CG-EM – cromatografia gasosa-espectrometria de massa
 CLAR – cromatografia líquida de alta resolução
 HCH – hexaclorociclohexano
 PCB – bifenilos policlorados

SOCIÉTÉ MÉDITERRANÉENNE DE CHIMIE

A Secção Regional «Languedoc-Roussillon» da Societé Française de Chimie decidiu criar uma Secção Mediterrânea Internacional, com vários objectivos entre os quais se salientam:

- reuniões científicas comuns sobre temas a definir;
- cooperação mais estreita, com troca de estudantes e de investigadores no quadro de projectos europeus.

Para mais informações contactar: Monsieur Jacques Rouviere

U.S.T.L.

Physico-Chimie des Systèmes Polyphasés – Case 016

Place Eugène Bataillon

34095 Montpellier cedex 5

França

Convite à Reflexão...

A Pílula Dourada

No animal, os instintos para seguir e obedecer são naturais e necessários à sua sobrevivência, mas no homem tornam-se um perigo. No indivíduo, o seguir e obedecer torna-se imitação, ajustamento a um padrão social que ele próprio criou. Privada de liberdade, a inteligência não pode funcionar. A compreensão da natureza da obediência e da aceitação, no agir, traz liberdade. Numa vasta e complexa sociedade, tal não é possível; por isso, existe o conflito entre o indivíduo e a sociedade, entre a colectividade e a pessoa.

«Porque não se deve tomar drogas? Sois contra elas, mas vários dos vossos eminentes amigos tomaram-nas e escreveram livros estimulando outros a tomá-las. O nosso organismo físico, afinal de contas, é um processo bioquímico, e, adicionando-se-lhe um certo agente químico, podemos ter uma experiência que bem pode ser uma aproximação do real».

Mas, a pessoa precisa embriagar-se para conhecer o estado de sobriedade? Precisa adoecer para descobrir o que é a saúde? Que necessidade há de tomar drogas – drogas que prometem uma expansão psicadélica da mente e grandiosas visões? As pessoas tomam-nas porque a sua percepção se acha embotada. A sua vida tornou-se superficial, medíocre, sem significação; tomam drogas para ultrapassar essa mediocridade.

Há no homem tanta anarquia – e tanta capacidade científica. Esse desequilíbrio provoca devastações no mundo. O vácuo existente entre a adiantada tecnologia e a crueldade do homem, vácuo sobre o qual nenhuma ponte pode ser

lançada, está produzindo enorme caos e aflição. Assim, os intelectuais, depois de se entreterem com várias teorias – ideias religiosas, políticas, etc. – sem terem encontrado nenhuma solução para a desventurada situação do homem, começaram a apelar para a «pílula dourada» que suscitaria o estado de dinâmica sanidade e harmonia. Espera-se do cientista a descoberta dessa «áurea droga» – a completa solução de tudo.

Mas a mente, malgrado a sua admirável capacidade de realizar descobertas científicas continua medíocre, estreita e fanática. Pode-se lograr uma extraordinária e «explosiva» experiência por meio de uma dessas drogas, mas fará isso desaparecer a agressividade e o sofrimento do homem?

Diz-se que essas drogas proporcionam uma experiência que nos aproxima da realidade, dando, por conseguinte, esperança e estímulo. Mas a sombra não é o real; o símbolo nunca é o facto.

Nenhuma «pílula dourada» resolverá, em tempo algum, os problemas humanos. Eles só serão resolvidos quando se efectuar uma revolução radical na mente e no coração do homem. Isso exige trabalho árduo e constante, exige ver e escutar e, portanto, que sejamos altamente sensíveis. A mais alta forma de sensibilidade é a suprema inteligência, e nenhuma droga que o homem possa inventar nos dará essa inteligência. Sem essa inteligência, não há equilíbrio dinâmico no homem. Essa sensibilidade, porém, não pode ser dada pelos sacerdotes ou seus deuses, pelos filósofos ou mediante a «pílula dourada».

J. Krishnamurti, «The Only Revolution»

33
As
74,922

ARSÉNIO, de **arsenikos**, ou masculino (os gregos acreditavam que os metais diferiam no sexo); descoberto por volta de 1250. O arsénio deve classificar-se de não metal, ainda que apresente algumas características metálicas. É famoso como veneno. No entanto, alguns dos seus compostos têm uso clínico. Quando aquecido, sublima.

34
Se
78,96

SELÉNIO, de **selene**, ou lua; descoberto em 1817; existe na forma metálica e não metálica. Ao contrário da maioria dos condutores eléctricos, a sua condutividade varia com a luz. Este efeito fotoeléctrico do selénio torna-o útil em células fotoeléctricas e solares, câmaras de televisão e medidores de intensidade luminosa.

35
Br
79,90

BROMO, de **bromos**, ou fedor; descoberto em 1826. É um líquido vermelho, cáustico e fumante, de cheiro desagradável. O bromo é um desinfectante eficaz. Os seus compostos brometos são usados como sedativos e aditivos da gasolina que provocam diminuição de atrito nos motores dos automóveis.

36
Kr
83,80

KRIPTON, de **kryptos**, ou escondido; descoberto em 1898. o kripton radioactivo é usado como informador de produção nuclear, uma vez que este gás é um subproduto de todas as reacções nucleares.

Ensino Superior de Química em Línguas de Origem Latina *

Importância da cooperação

O crescimento do saber – com uma acumulação de capacidades e de massas de informação – e o crescimento de sistemas educacionais – que determinou uma maior escolarização – põem vários problemas. Considera-se importante dar um novo significado à tarefa de definir e remodelar sistemas educativos à luz dos objectivos próprios de cada país e das suas verdadeiras condições sócio-económicas e culturais. Para isso, na rede complexa de relações e forças que caracterizam as opções que se tomam, a cooperação na educação e na comunicação deverão desempenhar um papel decisivo.

A condição *sine qua non* do progresso das pessoas, grupos e nações é o sentido da identidade cultural que, na perspectiva da cooperação para o desenvolvimento, deve estar voltada para o progresso individual e comunitário. Inicialmente equacionada com o simples crescimento linear da economia, a cooperação passou a ser vista como um processo infinitamente mais complexo, abrangente e multidimensional. Reconhecendo que a meta maior é devolver o homem em si mesmo, dá-se a devida importância aos modos de vincular a educação aos valores mais significativos de um grupo, em que o alicerce e chave da identidade cultural é a língua. Esta é o instrumento maior de comunicação, veículo de ensino-aprendizagem.

Na nossa época, talvez mais do que em qualquer outra, o ensino é caracterizado por mutações profundas e rápidas. Seguindo um processo de cooperação, com a participação activa e consciente dos vários intervenientes, poder-se-á construir e alargar o conhecimento, permitindo um desenvolvimento endógeno sem afectar a identidade cultural de cada interveniente.

Projectos cooperativos na Universidade de Poitiers

A importância do estabelecimento de projectos cooperativos em ensino de Química foi reconhecida e implementada há alguns anos em países de língua francesa, a partir de trabalhos desenvolvidos na Universidade de Poitiers. A necessidade de comunicação do trabalho realizado nestes projectos cooperativos levou à organização de Colóquios, de início só com participantes franceses e posteriormente abertos a participantes de língua francesa, em que colaboraram também representantes de Portugal e de Espanha.

O impulsor destes Colóquios, o Prof. M. Gomel da Universidade de Poitiers, propôs que estes se estendessem a

países de línguas latinas, tendo sugerido que os seguintes se realizassem em Portugal e em Espanha, devendo o primeiro deles ser em Lisboa.

Colóquio em Lisboa

Considerando os fundamentos de uma cooperação, que apontam para uma riqueza de reunião de esforços e recursos e, aderindo à proposta de alargamento dos Colóquios voltados para o Ensino de Química iniciados em França, a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), a Faculdade de Ciências de Lisboa (FC-UL) e a União Latina (UL), aceitaram realizar o primeiro destes Colóquios internacionais, que decorreu nas instalações da Fundação Gulbenkian, em Lisboa, de 8 a 10 de Novembro de 1989. Colaboraram ainda:

- Service Enseignements Supérieurs – Didactique de la Chimie, SESDiC
- Reseau des Enseignants de Chimie en Langue Française, RECLaF
- Société Française de Chimie, SFC
- Société Royale de Chimie (Belgique), SRC
- Real Sociedad Española de Química, RSEQ
- Società Chimica Italiana, SCI

Sua Excelência o Presidente da República, Dr. Mário Soares, dignou-se dar o seu Alto Patrocínio a este Colóquio que, entre os elementos da Comissão de Honra, contou com Prof. M. Lehn, Prémio Nobel da Química, e com o Prof. F. Mayor, Director Geral da Unesco.

Foram consideradas como línguas oficiais do Colóquio as quatro principais línguas latinas – português, francês, espanhol e italiano. Esta escolha teve como ideia subjacente a possibilidade de os participantes comunicarem em diferentes línguas latinas devido à sua raiz comum e às afinidades de cultura e de tradição no ensino. Experiências deste género têm ocorrido desde há vários anos em reuniões de Química Teórica em que os participantes se exprimem na sua própria língua, havendo um esforço comum de entendimento.

A *preparação* do Colóquio foi levada a cabo por uma Comissão Organizadora Internacional, que propôs o tema: *Química, encruzilhada de disciplinas*

e se preocupou em articular um programa com vários aspectos de índole científica e também um programa com aspectos sócio-culturais. Estabeleceram-se os seguintes *objectivos* prioritários:

* Colóquio realizado de 8 a 10 de Novembro de 1989 em Lisboa.

1 – Analisar e trocar informações sobre a situação actual do ensino da Química, a nível pós-secundário, tendo em vista um co-desenvolvimento de redes de Químicos de língua latina e de trabalhos individuais de grupos ou de organismos, visando a melhoria do ensino da Química.

2 – Promover uma inter-conexão destas redes para aumentar a sua eficácia.

3 – Estabelecer, nomeadamente:

a – Centros de Documentação comuns.

b – Planos de Investigação Didáctica sobre temas de interesse comum.

c – Planos de Análise de Sistemas de Ensino Superior, tendo em vista a mobilidade e intercâmbio de estudantes e docentes, em particular na Europa.

d – Documentos de ensino e auxiliares didácticos.

Participaram no Colóquio cerca de 250 professores de química do ensino superior e secundário de 10 países (Portugal, Angola, Bélgica, Brasil, Canadá, Cabo Verde, Espanha, França, Itália, Venezuela). Os especialistas portugueses da área de Educação em Química compareceram na sua totalidade e foram elementos activos. Por outro lado, os participantes estrangeiros, que constituíam mais de 1/3 do total, eram na sua quase totalidade professores universitários de Química.

Constatou-se uma grande disponibilidade de os participantes seguirem as comunicações nas línguas em que eram apresentadas, em Português, Francês, Espanhol e Italiano, especialmente quando acompanhadas de material audio-visual. Notou-se, no entanto, alguma dificuldade de entendimento no Português e no Italiano.

O *programa* do Colóquio incluiu conferências plenárias, seminários, oficinas de trabalho, mesas redondas e apresentação de painéis e de videogramas. Pela primeira vez em Portugal foram responsáveis de sessões científicas todos os doutorados portugueses de Educação em Química bem como outros doutorados que, ao longo de vários anos, têm desenvolvido nesta área um importante e profícuo trabalho, reconhecido a nível internacional. Também pela primeira vez em encontros deste tipo houve oportunidade de organizar uma sessão sobre ensino a deficientes, na perspectiva da sua integração no ensino superior, em que colaboraram activamente responsáveis por organismos e centros de recursos dedicados a esta problemática em Portugal, Bélgica e Espanha. Foram ainda activos na organização e apresentação de sessões, não só os responsáveis das Divisões de Educação/Didáctica das Sociedades de Química dos países europeus de língua latina que colaboraram nesta realização, como também um delegado do Director Geral da UNESCO, organismo vocacionado para a cooperação entre os países, no âmbito do ensino e desenvolvimento científico e cultural.

Na sessão de abertura, o Prof. A. Romão Dias, na sua dupla qualidade de representante do Ministro de Educação e Presidente da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) salientou a acção da SPQ na área da Educação em Química em Portugal, referindo ainda a importância deste Colóquio, em particular pelas perspectivas que abre de cooperação entre países de uma grande comunidade com afinidades linguísticas. Na conferência de abertura pelo Prof. J. Veiga, da Universidade de Coimbra, foi retomada a problemática da coopera-

ção do ponto de vista da cooperação das universidades com os países em desenvolvimento; no caso particular dos países de língua portuguesa foi referida a constituição da *Associação de Universidades de Língua Portuguesa*, AULP, que se espera possa ter «repercussões importantes na possível dinamização de acções de cooperação, já que se trata de uma organização que pode garantir um espaço de intercâmbio e diálogo necessários para o reconhecimento de necessidades e anseios comuns nas diferentes regiões do globo, ligadas pelo elo de comunicação forte que é a língua».

A (de) formação pedagógica dos professores de ensino superior constituiu o tema da conferência do Prof. M. Gommel, da Universidade de Poitiers: o facto de os professores do ensino superior terem sido julgados competentes para orientarem pesquisas científicas fez com que se aceitasse que tivesse surgido neles a competência de ensinar, o que nem sempre acontece. Esta situação tenderia a alterar-se com o nascimento progressivo de uma formação pedagógica específica ao ensino superior.

O responsável dos programas científicos da Rádio-Televisão Belga, P. Danblon, desenvolveu o tema «Química, Media e Cultura». Focou a questão da imagem de marca da Química no imaginário do público – habitualmente negativa, por razões variadas – das quais a mais importante é correntemente transmitida pelos media ao focarem problemas de poluição. Consequentemente impõe-se o desenvolvimento de uma estratégia em que, relembrando os conceitos fundamentais, se desmitifiquem as ideias adquiridas, e se mostre a intervenção da química na solução dos grandes problemas contemporâneos.

Duas conferências trataram do ensino a distância. O Prof. S. Senent da Universidad Nacional de Enseñanza a Distancia, UNED, Madrid, apresentou aspectos da Didáctica da Química na Universidade a Distância, em Espanha, indicando razões para este tipo de ensino, em particular a sua função social, debruçando-se em seguida, sobre aspectos metodológicos e pedagógicos. O Prof. A. Rocha Trindade, da Universidade Aberta, Lisboa, situou a problemática no contexto português, focando em particular a utilização de métodos de ensino à distância em ensino presencial.

Tendo como referencial as perspectivas europeias, o Prof. Jousot-Dubien, da Universidade de Bordeaux, mencionou que a formação superior de químicos apresenta aspectos complexos e opinou que os países que operarão as transferências mais rápidas da investigação fundamental para a indústria serão aqueles que ficarão à cabeça dos países industrializados, extrapolando a partir do que se verifica com centros de investigação cooperativos já existentes. Uma outra proposta de cooperação foi enunciada pelo Prof. Pokrovsky, Delegado do Director Geral da UNESCO, que apresentou as ideias subjacentes ao estabelecimento de novos cursos universitários de base em ciência. Considerou quão fundamentais são as ciências básicas e indicou como pressupostos a necessidade urgente de uma modernização, a necessidade de uma maior cooperação internacional e lembrou o papel de líder que a UNESCO teve no passado no ensino das ciências; assim, a UNESCO propõe-se levar a cabo o desenvolvimento de cursos numa base de cooperação entre universidades de diversos estados membros sendo de uso directo para esses mesmos estados.

O Prof. Lissilour da Universidade Rennes foi retomar o tema do Colóquio na conferência de encerramento que teve o título «Química, encruzilhada de disciplinas – evolução da pedagogia, necessidades e riscos». A partir de exemplos em psicologia animal, em matemática e em química, mencionou o problema dos modelos pedagógicos face às necessidades tecnológicas e sociais de especialização cada vez maior e analisou os riscos de uma tal transformação no ensino.

Houve diferentes comunicações sobre auxiliares de ensino. Os Professores R. Luft e J. Rabine da Universidade de Nice referiram-se à utilização de ferramentas informáticas e de tecnologia educativa na auto-formação, nos domínios de simulação, exploração de bases de dados e aquisição de técnicas de análise diversas. O Prof. E. Llorente, do Instituto Tecnológico Geomineiro de Espanha, debruçou-se sobre a utilização adequada dos recursos didácticos, realçando a ajuda que podem trazer ao trabalho do professor. Uma oficina de trabalho sobre «Novas abordagens em trabalho experimental» registou a orientação conjunta dos Professores M. Merino, da IBP Rubia, Danièle Cauchard, da Universidade de Montpellier e de M^a Visitação Barbosa, da Universidade de Lisboa. Discutiram as várias intenções subjacentes à utilização do trabalho experimental, do recurso ao material de baixo custo e apresentaram exemplos em experiências de demonstração.

O Prof. J. Casado, da Universidade de Salamanca, ilustrou o papel integrador da Química e uma maior preocupação pelo seu ensino, ressaltando que uma melhoria do ensino será consequência imediata de uma investigação em didáctica de maior qualidade. O Professor A. Borseese, da Universidade de Génova, expôs o curso permanente de formação em serviço que aí foi desenvolvido, e com base no qual se produziu material didáctico apropriado. Como pressuposto considera-se que o professor deve ser capaz de integrar competência na disciplina que ensina com competência em didáctica geral. Partindo da tese segundo a qual a linguagem científica tem uma natureza dupla, a Prof. Olga Pombo, da Universidade de Lisboa, procurou demonstrar que essa natureza traduz a duplicidade dos processos em jogo no interior da actividade científica. A Informação e Comunicação Química na Natureza foi abordada pelo Prof. P. Manzelli, da Universidade de Firenze, que, no contexto da investigação educativa, considera a emergência de um novo paradigma em química, necessário para integrar química e biologia na base conceptual «Energia, matéria e comunicação».

A partir da análise de resultados de fontes de Didáctica e Ensino de Química em diversos países e da sua vivência pessoal, os Professores A. Dumon, da Universidade de Pau, J. Casanova, da Universidade de Valladolid e A. Marques da Costa do Colégio Militar em Lisboa, orientadores do seminário sobre estabelecimento de projectos cooperativos, procuraram saber quais os interesses dos participantes relativamente a uma cooperação transnacional neste campo.

Uma intenção semelhante esteve presente na mesa redonda sobre canais de informação, coordenada pela Prof^a Raquel Gonçalves, da Universidade de Lisboa e directora do «Boletim SPQ», e com a colaboração dos Professores C. Furió, da Universidade de Valência e director da «Enseñanza de las Ciencias», M. Guérin, da Universidade de Poitiers e Josette Dauchot-Weymeers, da Universidade Libre de Bruxelas e do

RECLAF; apresentaram-se exemplos concretos de vectores de informação de interesse didáctico para o ensino de química, salientando-se a importância da comunicação de diferentes níveis de ensino e de diferentes disciplinas científicas.

O ensino a deficientes foi o tema de uma mesa redonda coordenada pelos Professores C. Marco, da Universidade de Mons e M^a Manuela Malhoa da Escola Secundária Marquês de Pombal, em Lisboa, em que colaboraram ainda Dr^a Élia Pecegueiro, da Direcção Regional de Ensino Especial, Eng. Silva Graça, da IBM, Dr. Dinis, da Casa Pia e elementos da Direcção Regional de Ensino Especial que trabalham directamente com as equipas das escolas. Aproveitou-se a ocasião da participação de organismos tão diversos para pôr em comum informações sobre as possibilidades dos centros de recursos e sobre o trabalho realizado, em particular, a experiência relativa à integração de estudantes deficientes no ensino superior, e que existe na Universidade de Mons.

Os doutorados de Educação em Química portugueses animaram sessões apresentando trabalhos de reflexão ou de investigação, no campo em que se situam as suas pesquisas e publicações. O Prof. D. Costa Pereira, da Universidade de Porto, demonstrou o uso de computadores no ensino de modelos em ciência, apresentando a aplicação do programa de modelagem STELLA que permite a visualização daquilo que o sujeito só poderia modelar mentalmente. O Prof. A. Cachapuz, da Universidade de Aveiro, fez uma análise do discurso usado por alunos universitários em testes de química, salientando a importância da necessidade de uma ligação mais estreita entre a investigação educacional e o ensino universitário. A Prof^a M^a Luísa Veiga, da Escola Superior de Educação de Coimbra no seminário intitulado «O uso de duas linguagens no ensino e aprendizagem de alguns conceitos fundamentais em ciência», partindo de aspectos do conflito entre experiência sensorial e teorias ou conceitos cientificamente aceites apresentou implicações na formação de professores. Na área de resolução de problemas houve duas oficinas de trabalho. Numa delas, a Prof^a M^a Arminda Pedrosa, da Universidade de Coimbra, descreveu estratégias de resolução de problemas de equilíbrio químico em fase gasosa em situações oral e escrita, comparando os resultados que se obtêm relativamente à detecção de concepções erróneas ou alternativas veiculadas pelos estudantes. Na outra, as Prof^{as} M^a Elisa Pestana e Mariana Pereira, da Universidade de Lisboa, recorrendo a problemas muito simples, quer fora do contexto de química, quer desta ciência, alertaram os participantes para a necessidade de tomarem consciência do seu próprio processo de resolução de problemas e para as dificuldades de ouvir os outros e dar-lhes tempo para pensar.

Aproveitando a ocasião houve uma reunião entre responsáveis das Divisões de Didáctica das Sociedades de Química presentes, que foi presidida pelo Secretário Geral da SPQ, Prof. C. A. Nieto de Castro. Os participantes, tendo descrito as actividades das Sociedades, esboçaram algumas linhas que podem levar a um trabalho mais concatenado em prol do ensino da química.

Considerando a importância deste Colóquio foi criado um objecto comemorativo tendo-se escolhido um painel de azulejos, atendendo, em particular, à tradição do azulejo na cultura portuguesa e a ligação química e arte. Baseado no tema do Colóquio, A. Paillé, da Universidade de Poitiers,

desenhou como logotipo a rosa dos ventos da «química» a partir de uma sugestão da comissão organizadora local. A arquitecta Helena Romero trabalhou o logotipo na realização do cartaz; este foi reproduzido num painel de seis azulejos em azul e branco segundo a antiga técnica da aresta viva executado pelas artistas plásticas Suzana Barros e Francisca S. Moura.

A animação cultural do programa, que decorreu fora das instalações da Fundação Gulbenkian, teve a participação de coros, o visionamento de videogramas e um magusto. Os coros da Universidade de Valladolid e dos Antigos Alunos da Universidade de Lisboa, sob a direcção dos maestros Carlos Barrasa e Artur Carneiro actuaram primeiro separadamente e, no final, em conjunto. Atendendo aos aniversários científicos e históricos que ocorreram em 1989 o SESDiC providenciou para que fossem incluídos no programa deste Colóquio os videogramas «Les savants et la révolution», produzido pela Cité des Sciences et de l'Industrie, e «Magie de l'image – la photographie révélée», produzido pelo Centre National de Recherche Scientifique, CNRS; a projecção deste último foi seguida de uma sessão orientada pela Doutora Jaqueline Bellony, Directora do Laboratório onde se investigaram aspectos físico-químicos envolvidos no processo da fotografia actual e do utilizado por Nièpce.

Das sessões do Colóquio, que decorreram com muito interesse, *emergiram* várias ideias-chave, entre as quais se poderá talvez realçar a necessidade de cooperação e a importância da comunicação para o desenvolvimento e eficácia do ensino. A cooperação só pode ser concebida num sistema de relação «dar e receber» e este é um imperativo para cada cultura nacional. Dos contactos dos participantes, quer nas diferentes sessões, quer mesmo em reuniões informais, houve ocasião para coligir informação e esboçar vários projectos que se englobam nas perspectivas anteriores, nomeadamente:

- elaboração de um glossário de termos técnicos nas quatro principais línguas latinas e em inglês, com a colaboração de linguistas
- criação de um banco de fichas testadas de experiências laboratoriais, a nível dos primeiros anos da universidade
- «design» de material de baixo custo e preparação de experiências para utilização em sala de aula, em particular na formação de professores do ensino secundário
- preparação de materiais didácticos, escritos e audiovisuais, com colaboração entre químicos e professores de química de língua portuguesa e em coordenação com os projectos indicados anteriormente
- colaboração mais estreita entre os jornais das Sociedades de Química e sua abertura a artigos de Educação escritos em outras línguas latinas e acompanhados com resumos alargados na língua do jornal
- interligação de organismos e centros de recursos para ensino a deficientes e, em particular, integração de deficientes em cursos universitários de áreas de ciências, incluindo química.

Uma primeira *avaliação* dos resultados deste Colóquio poderá ser levada a cabo no decurso do próximo colóquio a realizar em Málaga em 1992. O empenho manifestado pelos diversos participantes leva a esperar que os projectos cooperativos que vierem a ser desenvolvidos e implementados possam vir

a ter impacto significativo na melhoria do ensino. Esta é uma meta a ter presente, pois, tal como foi referido por Jousot-Dubien, «o grande desafio aos sistemas universitários nos próximos anos não é posto pela investigação mas pelo ensino».

Este Colóquio, organizado por:

Sociedade Portuguesa de Química (SPQ),
Faculdade de Ciências de Lisboa (FC-UL)
União Latina (UL),

teve os seguintes *subsídios e patrocínios*:

Portugal

Fundação Calouste Gulbenkian
Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC)
Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT)
Banco Português do Atlântico (BPA)
Lever
Siderurgia Nacional
Tabaqueira
Câmara Municipal de Lisboa

França

Ministère de la Recherche et de la Technologie (Direction DIST)
Ministère de l'Éducation Nationale (MENJS – Direction de la Recherche)
Ministère des Affaires Étrangères (Direction du Français, Ambassade de France à Lisbonne)
Ministère Délégué chargé de la Francophonie et Direction Generale à la Langue Française (Service du Premier Ministre)
Service Enseignements Supérieurs – Didactique de la Chimie (SESDiC)
Centre Universitaire de Diffusion de Nouveaux Media d'Enseignement (CUDNME)
Société Française de Chimie (SFC)

Espanha

Real Sociedad Española de Química (RSEQ)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Ministerio de Asuntos Exteriores Dirección General de Relaciones Culturales
Fundacion Universidad-Empresa
Universidad de Valladolid

Bélgica

Comissariat Général aux Relations Internationales de la CFB

Itália

Società Chimica Italiana, SCI

UNESCO

Mariana P. Pereira

Departamento de Educação

Maria Elisa M. Pestana

Departamento de Química

Faculdade de Ciências de Lisboa Campo Grande

– P-1700 Lisboa – Portugal

Opinião

O CONTROLO DE QUALIDADE NA FORMAÇÃO INTEGRAL

Formação integral significa colocar o trabalho do aprendiz num contexto técnico e social global e exigir resultados úteis e sua divulgação. O controle de qualidade é expressão da interacção constante instrutor-aprendiz que guia as actividades e garante os resultados. A filosofia de aprendizagem descrita independe do tempo e da especialização.

Introdução

Faltam poucos anos para terminar o século. É natural pensar no que será o perfil da profissão de engenheiro no século vindouro. A sociedade exigirá uma actuação diferente? O próprio profissional se fixará novos desafios? Os educadores procuram antecipar as respostas para adaptarem seus métodos formativos. A experiência do passado mostra que sempre existe uma desfasagem entre as novas tecnologias e informações disponíveis e a adequação dos métodos de formação dos recursos humanos. Essa situação decorre do contexto social do momento: a sociedade em que vivemos não cogita a educação como meio de superação humana.

O educador dedicado defronta-se com o desafio pessoal de formar engenheiros de qualidade num ambiente onde a mediocridade é premiada. O parque industrial que é a principal razão de ser das escolas de engenharia, no século actual ficou devendo a definição clara do engenheiro requerido. Os processos de selecção costumam trilhar caminhos desvinculados dos processos de formação. Acontecerá alguma mudança pelo simples motivo da passagem de século?

A previsão pragmática é que as imperfeições continuarão existindo e que o educador continuará lidando com grande quantidade de incertezas. Ao igual do passado, cada educador procurará sua própria rota para atender as expectativas mal definidas da sociedade em geral e do parque industrial em particular. Novos métodos de formação surgirão, como já surgiam no passado. Alguns serão originais, outros adaptados de versões anteriores.

Dentro desse contexto complicado, persegue-se aqui o objectivo de contribuir uma metodologia particular que propõe valorizar a aprendizagem. Ela representa a solução encontrada ao problema das muitas incógnitas do processo formativo. Ela foi desenvolvida a partir do conhecido método de aprendizagem dirigida, foi aperfeiçoada, testada e considerada operacional e eficiente para várias disciplinas do curso de Engenharia Química. Do lado estritamente técnico, insiste-se

na geração de conhecimentos não disponíveis ou inexistentes. Do lado da formação integral, obriga-se ao aprendiz a vulgarizar e defender esses conhecimentos por comunicação de qualidade padrão.

Disseminar informação ou dirigir aprendizagem?

Muito cedo no desenvolvimento do seu método de formação, o educador precisa decidir como lidar com informações. De facto, o ingressante no curso de engenharia já dispõe dum banco de informações adquiridas na sua formação anterior, tanto por cursos quanto pela própria vida. À medida que progride na carreira, o engenheiro precisa de informações cada vez mais específicas. O problema que se põe é como obtê-las.

Um primeiro caminho seria: o instrutor absorve as informações da literatura e as transmite ao aprendiz. Esse as armazena na sua memória ou as transcreve para fichas ou cadernos e as recupera no momento de precisar delas. O inconveniente desse caminho é que o precioso período de contacto instrutor-aprendiz é totalmente ocupado com a transmissão de informações. Não sobra tempo para executar o trabalho útil onde as informações serão usadas, e o aprendiz as esquece. Para contornar o problema, o trabalho útil é transferido para lições de casa, sessões de problemas ou projectos de grupo. Essas actividades ocorrem sem contacto instrutor-aprendiz. A recuperação de informações vira a tarefa principal e logo é confundida com aprendizagem.

Um segundo caminho seria: o instrutor propõe ao aprendiz certas fontes de informação a serem exploradas fora do período de contacto. Dessa forma, o período de contacto é promovido de sessão de informações para sessão de trabalho útil.

O aprendiz é devidamente preparado e dispõe de tempo para discutir e raciocinar com o instrutor. Aprendizagem está ocorrendo. Há certa dificuldade em seleccionar as fontes de informações. Nem sempre existem fontes abundantes, e as que existem podem ser inadequadas para o objectivo visado. O método de aprendizagem dirigida é um terceiro caminho. Ele evita o problema pela subordenação total da informação ao trabalho útil exigido. A tarefa a ser cumprida é formulada em função das necessidades do momento ou dos objectivos da aprendizagem. No período de contacto o instrutor dirige o trabalho do aprendiz até atingir o resultado esperado. As informações são obtidas à medida que o progresso do trabalho as exige. Dessa forma facilita-se a selecção das fontes, consulta-se o que estiver pertinente e evita-se a transmissão

de bagagem teórica inútil e esquecível. A obrigação de cumprir a tarefa garante a aprendizagem, tanto para o aprendiz quanto para o instrutor.

Visar uma formação integral

A multiplicação de conhecimentos e tecnologias nos diversos ramos da engenharia progride a um ritmo assustador. Se a transmissão de informações fosse critério de formação, a duração dos cursos de engenharia precisaria aumentar a cada ano. Como isso é inviável, outros critérios de qualidade se impõem. Devido ao factor tempo, todos eles levam à substituição de um tipo de conhecimento por outro. As tradicionais habilitações da engenharia estão sendo desdobradas para dar lugar ao estudo de temas mais específicos. Por exemplo: Engenharia energética, nuclear, petroleira, bioquímica, alimentícia e cibernética são alguns dos ramos oriundos da Engenharia química que hoje é um curso considerado geral. No decorrer do próximo século ele poderia virar curso básico. O que hoje é curso básico seria empurrado para o nível colegial e assim por diante. Qual é a consequência? A especialização dos indivíduos iniciar-se-á cada vez mais cedo e a cultura geral desaparecerá. Diante desse quadro, quais são as opções das escolas de engenharia? Já não é satisfatório que um formando saiba lembrar ou procurar informações necessárias à solução dos seus problemas. É mais eficiente saber gerar a maioria dessas informações de maneira espontânea. Raciocínio, criatividade, espírito crítico e talento de comunicação formam os requisitos para essa actividade. De certa forma, são essas qualidades que no futuro comporão a verdadeira especialização do engenheiro, apesar de não serem características exclusivas de nenhum dos ramos da profissão. Embora muitos professores do século actual tenham perseguido essa meta, poucos conseguiram alcançá-la. Até agora, chegar lá era considerado o objectivo distante desejado. No século vindouro, chegar lá será questão de sobrevivência das escolas.

A formação integral da pessoa, independentemente da sua especialização, será do nosso modesto e imperfeito ponto de vista uma das prioridades do futuro próximo. Nessa óptica, o instrutor admite sua própria imperfeição, participa do processo de aprendizagem e vira educador. A formação integral do engenheiro é um conceito dinâmico. Não existe definição fixa. Ela representa simplesmente o último degrau de perfeição que teoricamente pode ser atingido. Cada professor saberá quantificar sua margem de aproximação.

Em termos genéricos espera-se como resultado da aprendizagem: conhecimento dos métodos da engenharia, domínio qualitativo dos temas da especialização, seguridade nos cálculos, argumentação lógica e objectiva, capacidade de comunicação oral e escrita, responsabilidade para trabalho independente e capacidade de auto-avaliação. À primeira vista todas essas qualidades parecem bagagem básica caracterizante do engenheiro recém formado. No entanto, uma pesquisa crítica da situação na maioria das escolas revelará surpresas eloquentes. Foi precisamente a detecção diária dessas surpresas que nos levou a conceituar a metodologia particular descrita no próximo item. Damos apenas um exemplo típico para ilustrar: o formando domina a teoria da tecnologia e das reacções químicas pertencentes a determinada unidade de

processamento, conhece os princípios da termodinâmica e dos fenómenos de transporte e sabe dimensionar peças como torres de contacto e trocadores de calor. Mesmo assim, no trabalho de fim de curso entrega um balanço de energia da unidade que não fecha e mostra capacidade de comunicação oral insuficiente para defender os resultados perante seus pares. O candidato é produto dum sistema instrucional que não visa a formação integral. Ele assimila e leva para a vida conceitos de mediocridade tais como: um engenheiro não precisa de saber falar ou escrever correctamente, basta saber calcular, e 60% de resultados correctos no roteiro de cálculo garantem a qualidade do trabalho.

Como opera a aprendizagem dirigida?

Vamos considerar o caso dum aprendiz que é avaliado mediante uma prova escrita limitada no espaço e no tempo. Um problema hipotético é posto para solução. O candidato não tem acesso ao banco de informações que levou o semestre inteiro a compor. O tempo limitado da prova permite apenas explorar uma única solução de rotina. 60% dos resultados desse roteiro de rotina são apresentados correctamente, o candidato é aprovado, a prova é arquivada durante um período estipulado e logo destruída. Esse é um método válido para avaliar aprendizagem?

Antes de opinar, vamos considerar uma alternativa para a mesma avaliação. Partimos do princípio de que a avaliação verdadeira da aprendizagem se dá na prática da profissão onde será medida a preparação do candidato para as tarefas de sua responsabilidade.

Os problemas não são mais hipotéticos, e a marca de 60% de acerto não é mais válida como medida de desempenho. Um resultado de cálculo ainda não garante a melhoria do processo produtivo. Ele precisa ser colocado em perspectiva, defendido, posto em prática e produzir resultados. Uma formação integral pode preparar o candidato para esse contexto competitivo.

O segundo exemplo de avaliação pretende responder às aspirações profissionais do candidato. Uma tarefa realista é definida. Ela faz parte dum projecto global e precisa respeitar as condições de contorno técnicas e os prazos desse projecto. Exige-se uma solução completa e funcional imediatamente aplicável no contexto industrial. O aprendiz é dirigido até sua meta por um controle de qualidade e um controle de tempo constantes. A aprendizagem dirigida não reproduz ou transmite conhecimentos. Ela forma qualidades tais como: pontualidade, responsabilidade, profundidade, curiosidade, capricho e eficiência. A solução normalmente não é conhecida no início de modo que o trabalho é original no seu género. Livros são usados em função da tarefa e portanto são submetidos a questionamento e crítica. O instrutor é forçado a aprender junto com o aprendiz, mas a um ritmo acelerado. Ele precisa antecipar as dúvidas do aprendiz. Como resultado, conhecimentos novos são gerados, apresentados e defendidos. O trabalho completo é integrado no arquivo dinâmico do projecto global para uso e referência posterior. Essa necessidade de permanecer à altura das críticas dos usuários é o ponto chave de todo o processo de motivação e desempenho do aprendiz. Não existe incentivo melhor para um trabalho de qualidade. No contexto desse sistema de trabalho

completo e responsável, muitos dos tradicionais conceitos académicos da avaliação, tais como registos de frequência ou nota mínima para aprovação, carecem de sentido. No seu lugar, o conceito de eficiência é a base da avaliação: quanto faltou para atingir perfeição?

Voltamos à pergunta da avaliação da aprendizagem. Ambos os casos descritos conseguem avaliar aprendizagem. O primeiro caso avalia a capacidade adquirida de analisar situações simples e de efectuar cálculos rotineiros com precisão e rapidez. O segundo caso mede o grau de formação integral atingido. Admitimos que o primeiro caso é mais simples e portanto mais comum. De facto, muitos anos de prática são necessários para a implantação bem sucedida do segundo caso. Ele é nossa proposta dum meta que vale a pena visar. Ao perseguir uma meta nobre e distante, o educador beira os limites da sua própria capacidade e transmite ao aprendiz a inquietude de procurar a perfeição.

Como escolher o projecto global?

A tarefa realista cuja solução completa é exigida no método da aprendizagem dirigida precisa ser enquadrada num contexto prático existente ou passível de existir. O projecto global forma esse contexto. Uma fábrica, uma unidade de processamento, um equipamento específico, uma rede de encanamentos ou um simples sistema de controle podem ser usados como tema-base. Aprender é construir. A motivação do aprendiz provém da certeza de estar contribuindo à síntese dum obra e de sua contribuição ser importante. Quanto mais abrangente o projecto, melhor. Dessa forma, várias turmas sucessivas participarão da elaboração e a necessidade de deixar arquivado um trabalho completo e compreensível vira evidente. O projecto dum caldeira com turbogerador, por exemplo, é suficientemente diversificado para oferecer tarefas realistas a muitas disciplinas dos currículos de engenharia química, mecânica, eléctrica e civil. A extensão do projecto pode ser reduzida, ou condições de contorno podem ser admitidas de tal forma que a execução apenas por engenheiros químicos vira possível. No caso mais simples, já usamos como tema-base o aquecedor de água para o vestiário de uma fábrica. O sistema de instrumentação desenvolvido e testado por simulação garante água a temperatura constante em qualquer momento e a qualquer vazão. No caso mais abrangente, dirigimos o projecto básico e o detalhamento dum usina de álcool de cana que já está no seu quinto ano de execução e representa uma fonte inesgotável de aprendizagem. O controle de qualidade garante a continuidade do projecto. Cada turma parte do ponto onde a anterior terminou. Mesmo parcelas minúsculas do projecto, tais como uma válvula de controle num determinado trecho de encanamento, proporcionam ao interessado oportunidade de formação integral. Ele sabe que em caso de trabalho negligente ou incompleto, outra pessoa precisaria refazer tudo para garantir a continuidade do projecto. Pela retro-alimentação de formados de semestres passados que perguntam sobre o estágio actual do projecto, verificamos a existência de motivação. Embora originalmente conceituado para a disciplina «Projecto básico», o trabalho já transbordou essa limitação. Agora o tema-base supre tópicos de estudo para as disciplinas «Projecto de sistemas de instrumentação», «Planejamento

financeiro da indústria química» e «Balanços de massa e energia». Os exemplos hipotéticos de livros-texto dessas disciplinas são substituídos por trabalhos responsáveis que integram o projecto global.

Exemplos ilustrativos do controle de qualidade

O que é controle de qualidade no contexto da aprendizagem dirigida? Ele é a garantia da formação integral. Como funciona? Itens chave são definidos para cada etapa do trabalho. Em caso de não serem satisfeitos, a etapa é devolvida para reelaboração. Os itens se referem a apresentação, redacção, nível técnico, cálculos e desenhos. No caso da apresentação, letra legível e formato de papel são factores limitantes. Na redacção, rejeição resulta de infracções gramaticais e de estilo. Para aceitação do nível técnico, todas as partes exigidas devem existir e o raciocínio deve estar correcto. Qualquer erro aritmético invalida a secção de cálculos. Os desenhos devem ser completos e reproduzíveis. Critérios adicionais podem ser considerados. Cumprimento de prazos é um item importante pois garante que uma solução seja alcançada no tempo disponível. Qualidade de apresentação oral poderia ser cultivada caso o tempo permitir. O esquema finalmente escolhido depende das aspirações e particularidades de cada caso.

Devido à definição inicial da tarefa e a responsabilidade individual do aprendiz, o período de contacto com o instrutor é quase totalmente liberado para discussão de pontos duvidosos do roteiro ou da apresentação. A interacção instrutor-aprendiz é intensa. Isso permite tratar detalhes que surgem do progresso de cada trabalho e que são imprevisíveis no início do semestre.

Um primeiro exemplo dum falha de raciocínio inesperada: para transferir água de processo do reservatório elevado até ao extractor, dispõe-se dum diferença de nível de 16,5 m. Inicialmente estima-se a velocidade de escoamento em 2,00 m/s. Isso permite a escolha do diâmetro do cano de 2 in. para a vazão de projecto. Por sua vez, isso permite calcular a perda de carga cujo valor encontrado é de 6,20 m c.a. O raciocínio apresentado no relatório é o seguinte: «A perda de carga é menor do que a diferença de pressão disponível. O cano é adequado e a vazão de projecto é garantida». Esse argumento é típico dum prova limitada no espaço e no tempo. Possivelmente não há erros aritméticos, o candidato atinge 60% dos pontos e é aprovado. Ele nunca saberá que sua solução é inviável. O que acontece no contexto da aprendizagem dirigida? A etapa é devolvida com a observação: «Por favor convença o leitor como garante a vazão de projecto apesar do excesso de pressão de 10,3 m c.a.» Na segunda versão do trabalho aparecem uma válvula de controle, duas válvulas de bloqueio, um medidor de vazão, um controlador de vazão, uma perda de carga corrigida e um raciocínio correcto. Na etapa seguinte a válvula de controle e o medidor de vazão são detalhados de maneira a absorverem exactamente a pressão excedente. Nesse momento o relatório é avaliado. Além de ter proporcionado aprendizagem, o trabalho é válido e útil ao projecto global. Ele é julgado digno de integração no arquivo dinâmico.

Um segundo exemplo de falhas identificadas e corrigidas pelo controle de qualidade: o uso de receitas feitas para

resolver problemas de rotina é advogado no sistema instrucional não integral. Casos clássicos são a famosa regra de três e a equação de Bernoulli. Quando encontradas em relatórios profissionais, essas receitas parecem fora de lugar. Para fins de análise da turbina que move o desfibrador é necessário conhecer a pressão do vapor que lá chega pelo tubulão. A pressão na saída da caldeira é conhecida: 2,058 MPa. A perda de carga no tubulão é calculada: 85,47 m c.v. (coluna de vapor). Eis o argumento apresentado no relatório para encontrar a pressão na turbina:

«Bernoulli:

$$\frac{P_A}{a} + \frac{u_A^2}{2g} + z_A = \frac{P_B}{a} + \frac{u_B^2}{2g} + z_B + hf_{AB}$$

admitindo regime permanente e fluido incompressível, tem-se

$$u_A = u_B, z_A = 20 \text{ m}, z_B = 9 \text{ m (da vista isométrica),}$$

$$P_B = P_A + a \cdot (z_A - z_B - hf_{AB})$$

$$P_A = 2,058 \text{ MPa} = 2058823,529 \text{ Pa}$$

$$a = \frac{g}{v} = \frac{9,8 \text{ m/s}^2}{0,12195 \text{ m}^3/\text{kg}} = 80,36080361 \text{ kg/m}^2\text{s}^2$$

$$P_B = 2058823,529 + 80,36080361 \cdot (20 - 9 - 85,47)$$

$$P_B = 2052839,203 \text{ Pa}$$

Era essa a intenção do Sr. Bernoulli? O nosso sistema instrucional realmente produz engenheiros «precisos»? Lembremos apenas que o exemplo é citado aqui por ser uma ocorrência comum. Não é exceção! O controle de qualidade rejeita o cálculo. Incentiva-se o aprendiz a resolver o problema sem Bernoulli e a justificar a precisão do trabalho. A segunda versão vem desta forma:

$$\begin{aligned} \Delta P_{AB} &= 85,47 - 11,00 = 74,469 \text{ m c.v.} \cdot \frac{(1/0,12195) \text{ m c.a.}}{1000 \text{ m c.v.}} \\ &\cdot \frac{9,8 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}}{1 \text{ m c.a.}} = 0,00598 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$P_B = 2,058 - 0,00598 = 2,052 \text{ MPa}$$

Essa versão é aceita, avaliada e incorporada no arquivo dinâmico. Novamente, o controle de qualidade proporcionou aprendizagem e formação integral.

Via de regra, todo trabalho realizado no contexto da aprendizagem dirigida fornece oportunidades de reflexão como as mostradas nos dois exemplos. Por razões imprevisíveis o aprendiz corre risco de desviar do caminho da solução. É função do controle de qualidade acompanhar o progresso do trabalho etapa por etapa e prontamente recolocar o candidato no caminho certo ao constatar um desvio. Inevitavelmente, após dois ou três desvios corrigidos dessa forma, o aprendiz passa a exercer seu próprio controle. É esse o objectivo do nosso método.

Conclusão

A aprendizagem dirigida acrescida do controle de qualidade instantâneo é um método adequado para atingir formação integral no contexto de treinamento de engenheiros. Ele representa uma resposta viável ao problema de enfrentar as numerosas incógnitas do processo formativo, hoje e no futuro.

Manfred Fehr

Universidade Federal de Uberlândia
Caixa Postal 811 - 38400 Uberlândia MG - Brasil

EUROPEAN INTENSIVE COURSE ON EXOBIOLGY

O curso terá lugar de 16 a 23 de Dezembro de 1990 no Centre Paul Langevin, Aussois (Alpes Franceses), patrocinado pelo Conselho da Europa, Agência Espacial Europeia (ESA) e o Centro Nacional de Estudos Espaciais (CNES).

O objectivo do curso é permitir que alunos universitários, professores e investigadores actualizem o conhecimento em tópicos relacionados com a origem, evolução e distribuição de vida no Universo. Entre os assuntos a serem incluídos no programa destacam-se: Química Orgânica Extraterrestre, Evolução Inicial dos Produtos Químicos e Bioquímicos, Evolução Inicial Biológica, Inteligência Extraterrestre. Está disponível um limitado suporte financeiro para candidatos qualificados.

Organizadores: A. Brack (Orléans), F. Raulin (Paris) e A.W. Schwartz (Nijmegen)

Para mais informações contactar: Dr. A. Brack
Centre de Biophysique Moléculaire
1A, avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans cedex 2, França

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares ^a

JUNHO 1990

1-1	Tubingen (RFA)	International Conference on Synthetic Metals'90
3-5	Galway (Irlanda)	1,3-Dipoles in Organic Synthesis (EUCHEM)*
8-13	Montreal (Canadá)	33rd IUPAC International Symposium on Macromolecules
8-14	Copenhagen (D)	5th European Congress of Biotechnology
22-28	Warwick (GB)	13th IUPAC Symposium on Photochemistry
23-25	Brno (Checosl.)	3rd International Symposium on Polymer Analysis and Characterization
23-27	Helsínquia (Finlândia)	8th International Conference on Organic Synthesis
30-3	Torun (P)	7th International Meeting on Boron Chemistry

AGOSTO 1990

?	Stockolm (Suécia)	Neurochemical and Molecular Aspects of Degeneration and Repair in the Nervous Systems (EUCHEM) *
1-3	Troy (USA)	4th International Symposium on Colubility Phenomena
5-11	Hamburgo (RFA)	7th IUPAC Congress on Pesticide Chemistry
6-10	Haifa (Israel)	19th International Conference on Physical Organic Chemistry
12-15	Kassel (RFA)	1st International Workshop on Chlorinated Terpenes in the Environment
12-17	Yokohama (J)	15th International Carbohydrate Symposium
12-18	Seattle (USA)	XIIth International Congress for Electron Microscopy
13-18	Gera (RDA)	28th International Conference on Coordination Chemistry
13-17	Columbia (USA)	12 th International Conference on Ramon Spectroscopy
19-23	Ghent (B)	8th International Symposium on Mass Spectrometry in Life Sciences

19-24	Detroit (USA)	14th International Conference on Organometallic
20-22	Aronsborg (Suécia)	The 2nd International Symposium on Microcolumn Separation Methods
20-24	Uppsala (Suécia)	Palladium in Organic Synthesis (EUCHEM) *
20-25	Praga (Checosl.)	41st Meeting of International Society of Electrochemistry
26-31	Viena (A)	EUROANALYSUS VII 7th European Conference on Analytical Chemistry
27-31	Como (I)	11th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics

SETEMBRO 1990

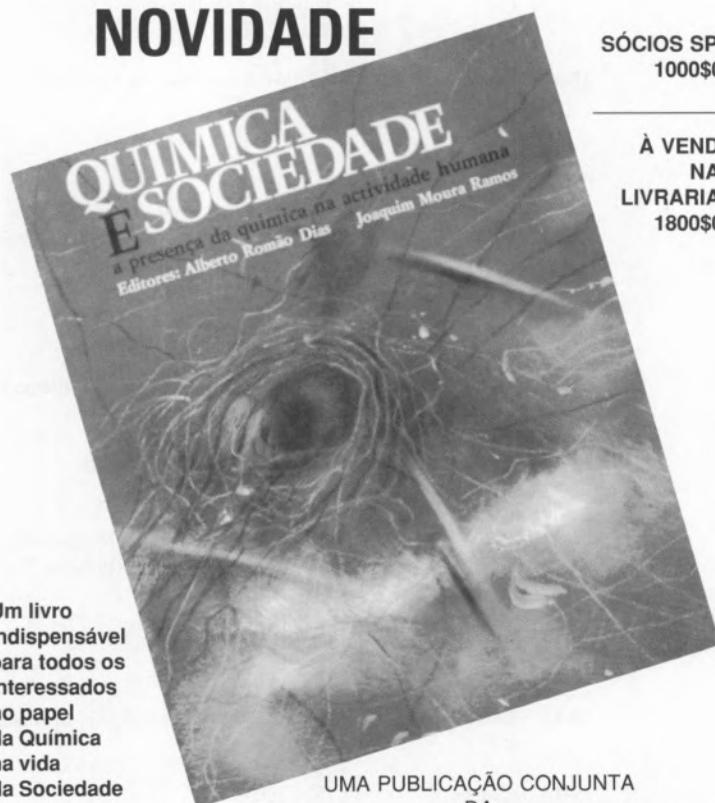
2-4	Rio de Janeiro (B)	IV Encontro Brasileiro de Síntese Orgânica
2-7	Tübingen (RFA)	ICSM'90
3-7	Leuven (B)	1st International Conference on F-Elements
3-7	Balatonfüred (Hungria)	6th Symposium on Ion Exchange
9-12	Paris (F)	International Symposium on Mechanisms and Kinetics of Polymerization Reactions: Their Use in Polymer Synthesis
10-12	Bristol (GB)	Colloidal Dispersions
10-13	Basel (S)	1st IUPAC Workshop on Safety in Chemical Production
10-14	Caithness (GB)	EXTRACTION'90 Extraction from Dilute Solutions
10-16	Gamisch (RFA)	2nd International Conference on Plasma Surface Engineering
11-14	Kode (J)	12th International Symposium on Capillary Chromatography
23-28	Amstardam (Holanda)	18th international Symposium on Chromatography

^a LNETI Departamento de Tecnologia de Indústria Química, Estradas das Palmeiras, 2745 Queluz.

23-28	Salamanca (E)	XXIIIrd Biennial Meeting of the Spanish Royal Society of Chemistry	15-17	Karlsruhe (RFA)	EUROSENSORS IV
24-27	Kyoto (J)	3rd International Aerosol Conference	15-20	Schlob Elmau (RFA)	ELMAU 3 Computational Methods in Chemical Design Molecular Modeling
25-27	Köln (RFA)	ESOPS 9 9th European Symposium on Polymer Spectroscopy	23-25	Viena (A)	ENVIROTECH VIENNA 1990
			31-2	Montreux (S)	7th Symposium on Liquid Chromatography – Mass Spectrometry
OUTUBRO 1990					
1-4	Avignon (F)	Chimie Théorique et Synthèse Organique (EUCHEM) *	NOVEMBRO 1990		
2-5	Poitiers (F)	2nd International Symposium CNRS on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals	5-7	Barcelona (E)	5th Mediterranean Congress on Chemical Engineering
10-12	Kassel (RFA)	Elektrochemie in Energie	7-9	Singapore	IUPAC International Symposium on Speciality Polymers
			13-16	Londres (GB)	6th International Conference on Quantitative Surface Analysis

* Delegado SPQ ao EUCHEM: Prof. José Luís Figueiredo, Faculdade de Engenharia do Porto, 4099 Porto Codex

NOVIDADE



Um livro indispensável para todos os interessados no papel da Química na vida da Sociedade

SÓCIOS SPQ
1000\$00

À VENDA
NAS
LIVRARIAS
1800\$00

QUÍMICA E SOCIEDADE

A PRESENÇA DA QUÍMICA NA ACTIVIDADE HUMANA

ÍNDICE

A Evolução Química no Espaço e no Sistema Solar e o Problema da Origem da Vida
Jaquim J. Moura Ramos

A Evolução Química na Terra e o Problema da Origem da Vida
Hernâni Maia

Moléculas da Vida
Ana Lobo

Química e Saúde
Eduarda Rosa e Fátima Norberto

Química e Pré-História: A Datação pelo Radiocarbono
J.M. Peixoto Cabral

Fotografia: da Magia à Química-Física
Eurico C. Melo

A Química na Arte
Maria Alzira A. Ferreira

Química e o Aumento das Produções Agrícolas
Joaquim Quelhas dos Santos

A Química e a Alimentação: A Química na Cozinha
Vera F. Sá da Costa

Química; Crime; Sociedade
António Pinho de Aguiar

UMA PUBLICAÇÃO CONJUNTA
DA
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
E DA
LIVRARIA ESCOLAR EDITORA

EDITORES: A. ROMÃO DIAS E J. MOURA RAMOS
COM O APOIO DA JNICT

Preço de venda ao público – 1800\$00
Preço especial para sócios da SPQ– 1000\$00 (só para aquisição através da SPQ, inclui porte de correio)

NOME _____
MORADA _____

Sou sócio da SPQ e desejo receber um exemplar do livro **QUÍMICA E SOCIEDADE** para o que envio o cheque N^o _____ do Banco _____, no valor de 1000\$00, em nome da **Sociedade Portuguesa de Química**, Av. da República, 37 - 4^o - 1000 Lisboa

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

Para as suas inserções publicitárias escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º - 1000 Lisboa ou telefone para 793 46 37 (Cristina Silva Macário)

NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

Página interior (só preto)

1/2 página	20000\$00
1 página	30000\$00

Página interior (a cores)

1/2 página	30000\$00
1 página	40000\$00

Capa 3 (só preto) 40000\$00

Capa 3 (a cores) 50000\$00

Pequena Crónica Arqueológica	7
Estratégia na Formação de Professores	11
Química do Envelhecimento	21
Toxicidade do Etanol	29
Fogo de Dissolução e de Combinação	33
Pesticidas Organoclorados I. Extração	39
Pesticidas Organoclorados II. Purificação	43
Pesticidas Organoclorados III. Determinação	49