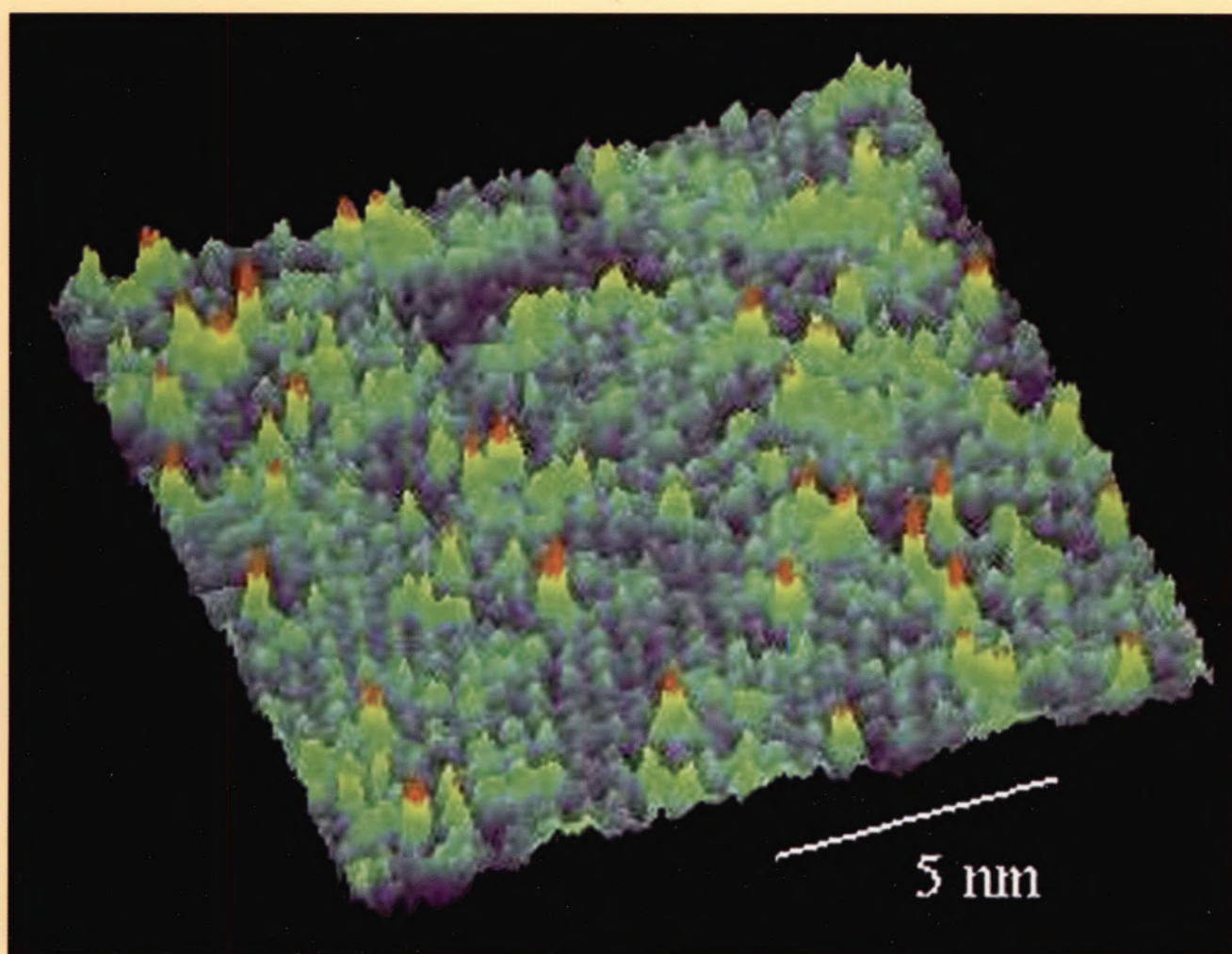


QUÍMICA

ISSN 0870-1180

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

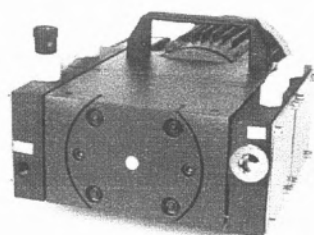


Eléctrodos Modificados por Monocamadas Auto-Montadas

Espectroscopia de Mössbauer

STV - Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda

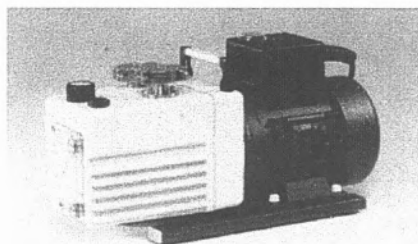
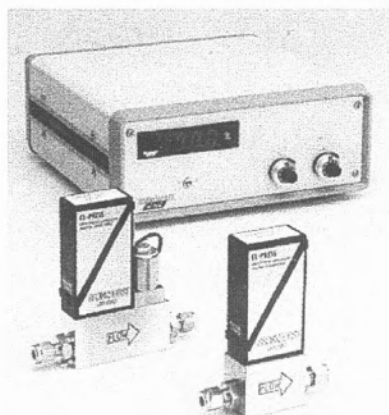
EQUIPAMENTO DE VÁCUO



Bombas de membrana
Bombas rotativas a óleo
Bombas difusoras
Bombas Turbomoleculares
Bombas Roots
Bombas químicas secas
Bombas iónicas

Válvulas, vedantes, flanges, óleos e "greases" .

Sistemas de deposição térmica e de Sputtering
Detectores de fugas
Manipuladores de amostras



Medidores/controladores de vácuo:
- Piezoeléctricos, Piranis, Pennings,
Capacitivos (Baratron) e Ion gauges.
Medidores/controladores de Fluxo e Massa.

LIOFILIZADORES

OUTROS EQUIPAMENTOS

Balanças Analíticas. Banhos de Ultrasons. Banhos Termostáticos. Recirculadores. Geradores de Gases. Manoredutores. Fluxímetros. Manoredutores e Reguladores de Pressão. Compressores Silenciosos. Compressores Secos. Válvulas, Tubos e Conexões para Fluidos.

STV - Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda

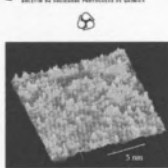
Casal da Serra, lote 103 - loja Esq.- 2625-082 Póvoa Santa Iria

Tel. 01- 9563007

Fax 01-9562997

E-mail stv@mail.telepac.pt

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

QUIMICA

Eléctrodos Modificados por Monocamadas Auto-Montadas
Espectroscopia de Mössbauer

Na capa:

Imagem obtida por Microscopia de efeito-túnel (STM) de uma camada auto-organizada (ou auto-montada) de Alquil-tiol

Propriedade de:

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870-1180
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 74 - Julho-Setembro - 1999

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 - 4.º 1050-187 LISBOA
Telefone: (01) 793 46 37 - Telefax : (01) 795 23 49
<http://spq.org>

Editor Convidado
Hernâni Maia

Directora

Ana Maria Botelho do Rego

Directores-Adjuntos

Ana Margarida Martins, Ana Maria Freire,
Adelino Galvão, Nuno Simões

Direcção Gráfica

Lápis Azul - Estúdio Gráfico, Lda.

Secretária de Redacção

Cristina Campos

Comissão Editorial

Ana Maria Lobo (FCT-UNL)
Irene Montenegro (UM)
Maria Isabel Pinheiro Martins (UA)
Maria José Calhorda (FCUL)
Maria Luísa Sá e Melo (UC)
Mário Nuno Berberan e Santos (IST-UTL)

Colaboradores

António Amorim da Costa (UC)
João Paulo Leal (ITN)
João Luís Silva (IST-UTL)

Publicidade

DIRECÇÃO:
Nuno Simões

Tratamento de Texto e Paginação

Ana Cristina Moreira

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua Alexandre Sá Pinto, 177 - Tel. 364 99 95
1300-034 LISBOA

Tiragem: 2400 exemplares

Preço avulso: 2500\$00

Assinatura anual-quatro números:
15 000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direcção de «Química». São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.

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

Publicação subsidiada pela
Fundação para a Ciência e Tecnologia

2 notícias FECS

2 notícias SPQ

3 publicações

4 congressos

entrevista

6 Prof. Fraústo da Silva

artigo

16 Eléctrodos Modificados por Monocamadas Auto-Montadas

L. M. ABRANTES, M. KALAJI, A. S. VIANA

técnicas experimentais

22 Espectroscopia de Mössbauer

JOÃO CARLOS WAERENBORGH

34 antologia

38 novos produtos

... a Cor

Prémio por Serviços Prestados – ao Prof. Alberto Perez Masia

O Prémio FECS por Serviços Prestados foi entregue ao Prof. Alberto Perez Masia, da Real Sociedade Espanhola de Química, em 21 de Julho de 1999, durante a Conferência Bianual da Sociedade Espanhola, em Tenerife, Ilhas Canárias. O Prémio – uma medalha e um diploma – foi entregue ao Prof.

Masia em reconhecimento do seu trabalho ao serviço da FECS, em particular pelo seu trabalho nas Conferências EUCHEM.

O Professor Masia é um antigo Membro da Comissão das Conferências EUCHEM, 1992-97, e, durante 25 anos, desempenhou um papel activo no de-

envolvimento das suas actividades.

O Professor Masia fez a sua carreira profissional no Conselho Superior de Investigação Científica (CSIC) de Espanha onde levou a cabo a sua investigação no Instituto de Química-Física "Rocasolano", no domínio das propriedades termodi-

nâmicas de gases e do comportamento físico-químico de soluções. Foi consultor em política científica, quer no âmbito nacional quer internacional, e desempenhou um papel relevante na IUPAC, UNESCO, na "European Science Foundation" e noutras organizações da Comunidade Europeia.

Sociedade Portuguesa de Química – XVII Encontro Nacional 1, 2 e 3 de Março de 2000, Lisboa

O próximo Encontro Nacional da SPQ terá como tema geral "A Química nas Interfaces" e será dividido em quatro blocos distintos:

Química e Materiais,
Química e Biologia,
Química e Ambiente,
Química e Sociedade.

A descoberta de materiais capazes de suportar o desenvolvimento de novas tecnologias, o controlo de processos químicos e

biológicos dirigidos para a procura de soluções nas áreas da medicina, agricultura e ambiente e, de um modo geral, as relações da química com a sociedade, serão assuntos tratados no XVII Encontro Nacional.

A química teve e deverá manter um papel de grande relevo no nosso quotidiano. Actualmente estes são alguns dos assuntos com os quais nos confrontamos na medida em que estão intimamente ligados ao interesse de bem

estar das comunidades e ao seu desenvolvimento.

Está na hora de os divulgar e discutir na SPQ!

Os plenaristas convidados, pelas suas experiências como professores e investigadores internacionalmente reconhecidos, constituem um forte aliciante para que este seja o encontro de todos – professores, investigadores, estudantes universitários e dos que diariamente utilizam a Química nas suas diversas facetas.

O principal objectivo deste Encontro Nacional é procurar o "denominador comum" capaz de fazer desta ocasião a lição, o desafio e a festa da Química.

Informações: Sociedade Portuguesa de Química, tel. 01-7934637; Fax 01-7952349
E-mail: spq2000@ist.utl.pt
Internet: www.alfa.ist.utl.pt/enspq, a partir de Outubro.

Protocolo de Colaboração entre a Sociedade Portuguesa de Química e a LIDEL - Edições Técnicas Lda.

Decidiram a **Sociedade Portuguesa de Química e a Lidel - Edições Técnicas Lda.** firmar este protocolo de colaboração no sentido de ser publicada uma colecção de monografias de *Química*, escritas por autores portugueses e dedicadas, prioritariamente, ao mercado estudantil do ensino superior e a professores do ensino secundário.

1) Obrigações da Sociedade Portuguesa de Química:

Escolher uma Comissão Editorial para detectar, seleccionar e avaliar textos.

Acompanhar, através da Comissão Editorial, os autores na adaptação dos manuscritos, no sentido do produto final estar de acordo com a abordagem pretendida.

Colaborar com a Lidel na obtenção de patrocínios ou subsídios, de entidades públicas ou privadas, no sentido das obras terem um preço acessível para os estudantes.

Divulgar através do seu boletim e congressos ou conferências que organize, as obras desta colecção.

2) Obrigações da Lidel - Edições Técnicas Lda.:

Publicar a seu custo, deduzidos os subsídios obtidos, as obras da colecção.

Fazer uma análise de mercado relativamente a cada projecto editorial.

Distribuir, promover e vender as obras desta colecção, nomeadamente em Portugal, PALOPS e Brasil.

Conceder aos sócios da Sociedade Portuguesa de Química o desconto de 10% na compra das obras desta colecção.

Divulgar as obras desta colecção nas universidades e em jornais ou revistas cujos leitores sejam da área da química.

Conceder à Sociedade Portuguesa de Química um desconto de 30% nas obras desta colecção que pretenda adquirir, sempre e exclusivamente quando os exemplares se destinem a ser revendidos por esta aos sócios, nomeadamente, em conferências ou congressos por ela organizados ou em que ela participe. No entanto, ao revender estes exemplares, a Sociedade Portuguesa de Química compromete-se a respeitar a Lei do Preço Fixo.

Oferecer à Sociedade Portuguesa de Química 12 exemplares de cada obra publicada, destinados à sua biblioteca e à Comissão Editorial da colecção.

As obras a incluir nesta colecção serão sempre escolhidas de comum acordo, sendo definidas pela Lidel a tiragem e o valor do patrocínio ou subsídio necessário.

A Lidel estabelecerá os contratos de edição com os autores, sendo da sua total responsabilidade a relação com estes, a partir do momento em que a versão final do manuscrito é aprovada pela Sociedade Portuguesa de Química.

O pagamento dos direitos aos autores será da exclusiva responsabilidade da Lidel.

As obras terão na capa o logotipo da Lidel, o da Sociedade Portuguesa de Química e eventualmente o das entidades patrocinadoras das obras.

Tudo o que foi dito nas alíneas anteriores poderá ser aplicado a projectos com interesse para ambas as partes e que não se insiram na colecção proposta.

Este Protocolo é celebrado por um período inicial de 3

anos. Entrará em vigor dia 3 / 05 / 1999 e terminará no mesmo dia do ano 2002. Será em seguida renovado por acordo tácito por períodos sucessivos de 5 anos, salvo sua denúncia por qualquer das partes através de carta registada com aviso de recepção, pelo menos 1 ano antes da data das suas renovações.

Lisboa, 03 de Maio de 1999

LIDEL-EDIÇÕES TÉCNICAS LDA.
SOCIEDADE PORTUGUESA
DE QUÍMICA

Comissão Editorial da SPQ:
Maria José Calhorda (Fac. Ciências, Lisboa), que coordena a Comissão, Joaquim Moura Ramos (IST) Maria João Ramos (Fac. Ciências, Universidade do Porto), Ferrer Correia (Universidade de Aveiro), Winchil Vaz (Universidade de Coimbra), Susana Barreiros (FCT, Univ. Nova de Lisboa), Carlos Romão (ITQB), José Luís Costa Lima (Fac. de Farmácia, Univ. do Porto).

Prémio Ferreira da Silva

O Conselho Directivo da Sociedade Portuguesa de Química considerou oportuna uma nova revisão do regulamento do Prémio Ferreira da Silva (vd. Química - Boletim da SPQ nº 70 de Julho - Setembro de 1998). Com esta revisão, o prémio passará a distinguir também os químicos cuja obra no seu conjunto tenha contribuído significativamente para o avanço da Química.

Espera-se que as alterações agora introduzidas contribuam para uma melhor definição do perfil de potenciais galardoados e estimulem a apresentação de candidaturas.

Regulamento do Prémio Ferreira da Silva

- 1º O prémio "Ferreira da Silva" tem como principal objectivo encorajar e reconhecer a qualidade da investigação científica em Portugal no domínio da Química, em qualquer das suas áreas.
- 2º O prémio será atribuído biennialmente ao químico português que, pela sua obra científica produzida em Portugal, tenha contribuído significativamente para o avanço da Química, em qualquer das suas áreas.
- 3º O prémio consiste numa medalha, em prata, e num diploma assinado pelo Presidente e pelo Secretário Geral da Sociedade.
- 4º A composição do júri, da responsabilidade do Conselho Directivo da Sociedade Portuguesa de Química, é a seguinte: 6, 8 ou 10 membros escolhidos de entre os químicos portugueses e sobre os quais haja garantias de capacidade de julgamento e isenção; o Presidente da SPQ, que preside ao júri.
- 5º O júri deve ser constituído até 30 de Março do ano anterior ao da entrega do prémio.
- 6º O júri deve considerar os seguintes aspectos:
 - a) qualidade e quantidade do trabalho de investigação, publicado principalmente nos últimos cinco anos, e seu impacto nas comunidades científicas;
 - b) criação de escola científica, avaliada em termos de teses produzidas sob a sua orientação, e de difusão de metodologias de trabalho de carácter experimental ou teórico;
 - c) outros aspectos, tais como reconhecimento nacional e internacional, e acções para a divulgação da Química.
- 7º As candidaturas devem ser propostas ao Presidente da SPQ por 5 professores universitários, até 30 de Junho do ano anterior ao da atribuição do prémio. As propostas devem ser acompanhadas de uma justificação e incluir separatas de todos os trabalhos relevantes dos candidatos. As propostas podem também ser feitas em moldes idênticos, por 3 membros do júri.
- 8º O júri reunirá pelo menos duas vezes entre a sua nomeação e a atribuição do prémio, por convocatória do Presidente da SPQ.
- 9º De cada reunião será lavrada acta; a votação para a distribuição do prémio deve basear-se numa justificação que será lavrada em acta.
- 10º O júri chegará a uma decisão até 31 de Dezembro do mesmo ano.
- 11º A entrega do prémio será feita na sessão inaugural do Encontro Nacional da SPQ pelo Presidente da Sociedade (ou seu representante), que lerá um pequeno relatório justificativo da decisão do júri.
- 12º O recipiente do prémio fará parte do júri dos dois prémios seguintes.
- 13º O recipiente do prémio dará uma lição plenária no Encontro Nacional do ano seguinte àquele em que recebeu o prémio.
- 14º O recipiente de um prémio não é elegível nos dois períodos seguintes àquele em que recebeu o prémio.
- 15º Qualquer dúvida sobre a aplicação deste regulamento será esclarecido pelo Conselho Directivo da SPQ.
- 16º Alterações a este regulamento podem ser feitas pelo Conselho Directivo da SPQ, quer por iniciativa própria, quer por sugestões dos júris ou de membros da Sociedade.

Abertura de Candidaturas para o Prémio Ferreira da Silva 2000

O Prémio Ferreira da Silva, instituído pela Sociedade Portuguesa de Química em 1981, será atribuído pela sexta vez em Março de 2000 durante o 17º Encontro da SPQ, a realizar em Lisboa. Este Prémio, destinado a encorajar a qualidade e quanti-

dade de investigação científica em Portugal no domínio da Química em qualquer das suas áreas, é concedido ao químico português que, pelo trabalho produzido em Portugal, especialmente no período de cinco anos imediatamente anteriores ao da

atribuição, mais tenha contribuído para o avanço da Química.

As candidaturas devem ser propostas ao Presidente da Sociedade Portuguesa de Química por cinco professores universitários ou por três membros do júri entre 15 de Outubro e 15 de No-

vembro de 1999. As propostas devem ser acompanhadas de uma justificação e incluir separatas e todos os trabalhos relevantes dos candidatos. O júri é presidido pelo Presidente da SPQ e designados 6 a 10 químicos escolhidos pelo Conselho Directivo da SPQ.

Catálogo da Exposição de Fotografia Waterprof

Exposição comissariada por Jorge Calado, Prof. Catedrático de Química do IST.
(Edition Stemmler, Zurich, Suíça, 1998)

A água tem tantos nomes: névoa, oceano e chuva, lágrimas, urinas e sedes, naufrágios, voragens e saudades. Nem os esquimós têm tantos brancos, nem os índios tantos verdes quantas as águas que rodeiam uma vida. É desta multiplicidade, que é a própria vida, que esta exposição deu conta; e não se podia ficar indiferente a nenhuma imagem que em todas elas estamos sem-

pre nós, talvez porque nascemos à beira-mar, ou talvez não, talvez porque estamos sempre do outro lado da objectiva, porque é para nós lá estarmos que o fotógrafo fotografou. Seja como for, a exposição foi concebida com tal rigor que à medida que nela se avançava este sentimento de identificação se apoderava do visitante. O catálogo é o que um catálogo pode ser, recorda-

ção e referência para quem viu, referência e raiva de não a ter visto para os outros, porém as reproduções são de grande qualidade, se isto pode servir de consolo, e as biografias finais emanam a mesma sensibilidade posta na escolha das imagens.

Não é por sermos químicos que a água adquire outra dimensão. Quando muito mais estranheza e mais mistério, que o

saber, quando é profundo, não esclarece, interroga.

Não sei se o Jorge Calado comissariou esta exposição por amar a química se por amar a fotografia, mas estou em crer que foi por amar a vida, que foi ela que, sob o tema da água, foi exposta.

*Eurico de Melo,
Departamento de Química, IST*

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

FECS

EuroResidue IV
Maio, 8-10, 2000
Veldehoven, Holanda
Dr. L. A. van Ginkel
EuroResidue Foundation
c/o RIVM
P O Box 1
NL-3720
BA Bilthoven
The Netherlands
Tel.: +31-30-2742613
Fax: +31-30-2744403
E-mail: euroresidue@rivm.nl
Website:
<http://www.rikilt.dlo.nl/euroresidue/htm>

7th Conference on Chemistry in the Environment "Trace Metal Speciation in Aquatic Environment"
Agosto, 27-30, 2000
Porto, Portugal
Prof. M. T. Vasconcelos
Departamento de Química,
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
Rua do Campo Alegre, 687
4169-007 Porto
Tel.: +351-2-6082897
Fax: +351-2-6082959
E-mail: fecs-conf@fc.up.pt
Website:
www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/8007/fecs2000.htm

SPQ

SPQ-Analítica '99
Outubro 21-22, 1999
Coimbra, Portugal
Prof. Dr. C. M. A. Brett
Departamento de Química,
Universidade de Coimbra
3000 Coimbra
Website: <http://www.spq.pt/>

XIII Encontro Galego-Português de Química
Novembro, 17-19, 1999
Vigo, Espanha
Sociedade Portuguesa
de Química
Faculdade de Ciências do Porto
Departamento de Química
Rua do Campo Alegre
4150 Porto
Tel.: +351-2-6082909
Fax: +351-2-6082959

I Encontro Nacional de Cromatografia
Dezembro, 13-15, 1999
Lisboa, Portugal
Prof. José Nogueira
Dep. de Química e Bioquímica
Fac. de Ciências, Univ. de Lisboa
Campo Grande, C1, 5º
1700 Lisboa
Tel: (01) 757 3141 ext. 1132
Fax: (01) 750 0088
e-mail: nogueira@fc.ul.pt

XVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química
"A Química nas Interfaces"
Março, 1-3 de 2000
Lisboa, Portugal
Dra. Ana Margarida Martins
CQE-Complexo I
Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais
1049-001 Lisboa
Tel: 01-8419284
Fax: 01-8464455/7
E-mail: spq2000@ist.utl.pt

XXV European Congress on Molecular Spectroscopy
Agosto, 27- Setembro, 1, 2000
Coimbra, Portugal
EUCMOS XXV Secretariat
Departamento de Química,
Universidade de Coimbra
P-3049 Coimbra
Tel.: +351-39-852080; +351-931-9236971
Fax: +351-39-827703
E-mail: rfausto@gemini.ci.uc.pt
Website:
<http://qui.uc.pt/~rfausto/eucmos-s-xxv>

EUROANALYSIS XI
Setembro, 3-9, 2000
Lisboa, Portugal
Dra. Cristina Oliveira
Departamento de Química e
Bioquímica
Faculdade de Ciências de Lisboa
Edifício C1-Piso
P-1700 Lisboa
Tel.: +351-1-3906138
Fax: +351-1-3909352; 7500088
E-mail: euroanalysisxi@fc.ul.pt
Website:
<http://elixir.cc.fc.ul.pt/euroanalysisxi>

Geral

2nd International Symposium on Nuclear and Related Techniques in Agriculture, Industry and Environment (NURT-99)
V Workshop on Nuclear Physics
Outubro, 26-29, 1999
Havana, Cuba
Websites:
<http://members.tripod.com/nurt99-wonp99/index.html>
<http://www.ceaden.cu/nurt99-wonp99/index.html>

International Meeting on Biochemical Education at the University Level
Outubro, 30-31, 1999
Lisboa, Portugal
Biochemical Education Meeting
a/c Luisa Cyrne
Faculdade de Ciências,
Departamento de Química e Bioquímica
Campo Grande, Ed. C1-5º
1700-016 Lisboa
Fax: +351-1-7500088
E-mail:
mcyrcne@igc.gulbenkian.pt
Website: www.dqb.cc.fc.ul.pt

9as Jornadas de Análisis Instrumental
Novembro, 10-12, 1999
Barcelona, Espanha
Gran Vía, 488 entresuelo 5º
08015 Barcelona, Espanha
Tel.: +34-93-451-3028/7782
Fax: +34-93-451-7782
E-mail: eurojai@teletelne.es

Natural Products from the Plants and Marine Organisms of the Mediterranean and Atlantic Seaboard: Isolation, Synthesis and Industrial Applications
Meeting of the Phytochemical Society of Europe
Abril, 2-5, 2000
Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
Amélia Pilar Rauter
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências
Universidade de Lisboa
Ed. C1, 5º Piso, Campo Grande
1700 Lisboa, Portugal
Email: aprauter@mail.telepac.pt
Fax: 351 1 7500088 (FCUL)
Fax: 351 1 8464455 (CEM/IST)
Telemóvel: 0931 9521034

20th ICS - International Carbohydrate Symposium
Agosto, 27- Setembro, 1, 2000
Hamburg, Alemanha
ICS 2000 Symposium
Secretariat
Institut für Organische Chemie
Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6
D-20146 Hamburg, Germany
Tel./Fax: +49-40-4123-4325
E-mail: ics2000@chemie.uni-hamburg.de
Website: www.ics2000.uni-hamburg.de



Equipamento de Laboratório

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

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didático

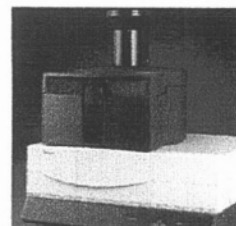
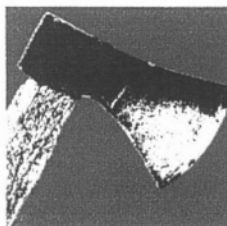
Ensino Secundário e Superior
Representantes exclusivos SISTEDUC - Sistemas Educativos S.A.

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

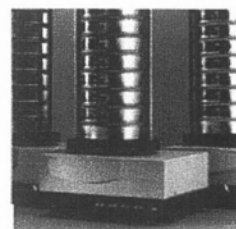
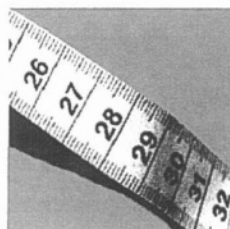
Retsch



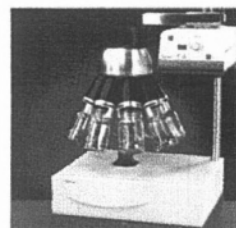
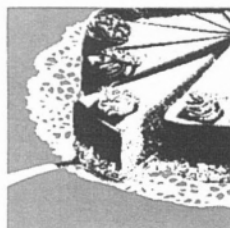
Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



**Análise granulométrica automática
CAMSIZER / CRYSTALSIZER**

Dry sieving
AS 200
36 μm - 16 mm

Laboratory
standard

Sedimentation
LUMOSD
1 - 100 μm



Image processing
CAMSIZER
36 μm - 16 mm

SIZER TECHNOLOGY

White light refraction
CRYSTALSIZER
1 μm - 2 mm

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

01-352 72 93

02-948 68 68

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua de Real, 1210 - A/B - Moreira

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

PROF. FRAÚSTO DA SILVA

Investigador, Educador e Homem Público

Entrevista conduzida por Ana Maria Freire*

JOÃO JOSÉ R. FRAÚSTO DA SILVA

(Nota Biográfica)

Nasceu em 30 de Agosto de 1933, em Tomar. É licenciado em Engenharia Química (I.S.T.), doutorado em Química (D. Phil, Univ. Oxford, Inglaterra) e em Eng.^a Química (Univ. Técnica Lisboa). Professor Catedrático do I.S.T. e do Instituto de Hidrologia de Lisboa, exerce actualmente as funções de Presidente da Fundação das Descobertas – Centro Cultural de Belém e Presidente do Conselho dos Curadores da Fundação Oriente.

Foi Ministro da Educação do VIII Governo Constitucional, Presidente do Gabinete de Estudos e Planeamento da Acção Educativa (GEPAE), Director do I.S.T., Reitor/Fundador da Universidade Nova de Lisboa, Presidente do Instituto Nacional de Administração, da Delegação Nacional aos Comités da Política da Educação e Política da Ciência da O.C.D.E., Consultor desta Organização (e nessa qualidade, examinador da Política Educativa de Espanha e Editor do *International Journal of Institutional Management of Higher Education*), "Visiting-Fellow" de St. Edmund-Hall (Univ. Oxford), Professor Visitante da Univ. Federal do Rio de Janeiro, Professor Associado e Director do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e Director da revista *Colóquio – Educação e Sociedade* da Fundação Calouste Gulbenkian.

É autor de 3 livros e 8 manuais didácticos, 3 teses, mais de 150 artigos científicos publicados em revistas especializadas, mais de 30 estudos, relatórios e artigos sobre problemas de Política de Educação e Ciência, 1 Patente e cerca de 150 comunicações apresentadas a congressos nacionais e internacionais. Publicou "Introdução à Química da Vida" (U.N.L. 1985) e editou a obra "New-Trends in Bioinorganic Chemistry" para a Academic Press, de Londres, 1991, reeditado em 1993, 1994 e 1997, que recebeu o prémio nacional "Boa Esperança" da Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia. Em 1996 publicou, com o mesmo colaborador e o mesmo editor, a obra "The Natural Selection of the Chemical Elements – The Environment and Life's Chemistry", reeditado em 1997.

Recebeu vários prémios académicos e o prémio Artur Malheiros da Academia das Ciências de Lisboa, da qual é Membro efectivo. É também Fellow da Royal Society of Chemistry de Londres (F.R.S.C.) e Membro da Sociedade Portuguesa de Química (de que foi Presidente Nacional). Recebeu a medalha "Pedro Ernesto" da Câmara Municipal do Rio de Janeiro e a medalha de mérito (grau ouro) da Câmara Municipal de Oeiras. É Grande Oficial da Ordem da Instrução Pública (Portugal, 1973), Grande Oficial da Ordem do Infante D. Henrique (Portugal, 1989) e Oficial da Legião de Honra (França, 1987). Foi o Mandatário Nacional das candidaturas do Sr. Dr. Mário Soares à Presidência da República em 1986 e 1991, e exerceu as funções de Conselheiro de Estado, por designação do Presidente da República, de 1988 a 1996.



Numa altura em que se anuncia para breve a publicação de um terceiro livro da dupla J.J.R. Fraústo da Silva/R.J.P. Williams, após o sucesso editorial e de crítica dos dois anteriores, pareceu oportuno à Direcção do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química pedir ao Prof. Fraústo da Silva que partilhasse com os nossos leitores o seu percurso pessoal e profissional como professor, como investigador, como político e como gestor e impulsionador de instituições-chave em áreas tão diferentes como o planeamento educacional, o ensino universitário, a investigação

científica, a administração pública e, agora, a cultura (é, como se sabe, o actual Presidente do Centro Cultural de Belém).

Este é o resultado de duas conversas ao longo de várias horas, resumidas numas poucas páginas que se espera darão, sobretudo aos mais jovens, um retrato deste professor-cientista, que é uma referência marcante para todos aqueles que foram seus alunos ou que com ele trabalharam, e que continua a manter uma presença forte nas suas áreas de interesse e intervenção.

1. O Professor Fraústo da Silva entrou para o Instituto Superior Técnico no ano lectivo 1950/51 para frequentar a licenciatura em Engenharia-Química. De onde lhe veio essa vocação para a química?

O meu gosto pela Química vem dos meus tempos do Colégio Nun'Álvares, em Tomar, onde tive excelentes professores de Ciências Naturais, Física e Química (e não só), sérios e exigentes. Por outro lado, em casa, o meu Pai, advogado de profissão, tinha como "hobby" as técnicas da fotografia (num laboratório próprio), bem como as aplicações da electricidade, o que acen-

tuou o meu pendor para as ciências experimentais. Não que ele tenha estimulado deliberadamente essa vocação; sonhador como era, via-me mais como oficial de Marinha, viajando pelos 5 continentes, contactando com outras gentes e diferentes culturas – livre e com horizontes largos. No fundo, talvez não seja muito diferente... Afinal hoje discute-se, meio a sério, se a Química não terá o seu lugar próprio nas Ciências Humanas... E, obviamente, embora haja quem não goste, as Ciências Sociais também têm o seu lugar na Biologia...

2. Mas se a Química era o seu gosto, por que razão escolheu a Engenharia-Química? E como foi o seu primeiro embate com o Técnico?

No final do liceu, a minha opção estava tomada. Era a Química que me fascinava, mas tinha já o realismo suficiente para pensar também no futuro profissional. Aí pareceu-me que a alternativa lógica seria a Engenharia Química-Industrial, no Instituto Superior Técnico. Entrei com dispensa no exame de admissão (bons tempos!) e cá vim para Lisboa, para fazer o meu aprendizado da vida e da carreira escolhida. O Técnico era uma escola diferente; falava-se dos “meninos” do I.S.T. quase no mesmo tom em que se falava dos “meninos” da Escola do Exército – apumados, bem vestidos, de régua de cálculo a aparecer na lapela do casaco (usava-se casaco, obviamente). À parte o folclore, o curso era pesado – oito horas de aulas teóricas e práticas por dia, seis dias por semana, durante 6 anos... Sem dúvida criava hábitos de trabalho, mas não posso dizer que tenha correspondido às minhas expectativas nos primeiros anos (nem, por razões diferentes, nos últimos). As matemáticas a as físicas eram excessivamente abstractas, a química antiquada, os professores pouco estimulantes, e preferi investir noutras actividades que me agradavam mais – os espectáculos de cinema, ópera, ballet e, naturalmen-

te, os livros. Confiava na “bagagem” que trazia e que, de facto, quase bastava para o efeito. Fui um aluno razoável, não mais que isso, nos primeiros dois anos... Entre os trezes e os catorzes, por aí.

3. E o resto do curso correspondeu às suas expectativas? Quando é que se começou a interessar pela investigação?

Na verdade, a “bagagem” que trazia não era suficiente para o 2º ano do Técnico, em que tive um azar imprevisível. Não dispensei a Cálculo em Julho e deixei para Outubro o exame final. Acontece que, nas férias, fui a Espanha, comi umas ostras e apanhei uma febre tifóide que me debilitou muito e me impediu de me preparar convenientemente para esse exame. Vinha com uma média razoável das práticas (14 ou 15 valores, não me recordo já) mas reprovei, penso que injustamente, apesar de tudo. Hoje o Professor teria de mostrar o ponto e justificar a nota... mas, na época não era hábito. O pior é que, segundo as regras vigentes, quem reprovasse a uma cadeira não transitava de ano e teria de repetir apenas essa cadeira durante um ano inteiro... E assim aconteceu! É claro que não me limitei ao Cálculo, que acabei por fazer com uma das melhores notas do curso embora não tivesse posto o pé nas aulas teóricas, mas cheguei a estudar parte da matéria dada nelas – que não vinha nas sebatas, mas de certeza sairia nos exames... - pelo livro do matemático romeno que se ocupava do tema... Foi a minha vingança! Mas não fiquei por aí. Aproveitei para estudar Química a fundo, pedi ao Assistente de Química Analítica para acompanhar as aulas práticas dos dois anos desta cadeira e ao Prof. Pierre Laurent, de Química Orgânica, que me deixasse trabalhar com ele no seu laboratório, como voluntário. Ambos sabiam o que se tinha passado e ambos acederam ao pedido. Aprendi

muito, tanto de teoria como de técnica laboratorial, especialmente de Química Orgânica, o que me viria a ser de extrema utilidade mais tarde. O meu primeiro artigo publicado resultou, justamente, do trabalho feito com o Prof. Pierre Laurent. Era trabalho modesto mas, como se costuma dizer, “sériozinho”.

4. Foi esse, então, o início da sua carreira de cientista em prejuízo da de engenheiro?

A partir daí eu tinha consciência do que tinha aprendido e do que era capaz de fazer. Sabia que tinha intuição e queda para o ensino e investigação em Química. Ainda não tinha iniciado propriamente os estudos de Tecnologia Química e demais ferramentas de profissão do Engenheiro que pensava vir a ser, mas já estava “apanhado” pela vida académica. Felizmente, o que veio a seguir só reforçou a tendência. As matérias de engenharia eram essencialmente teóricas, embora a preparação fosse boa, suficiente para num dos estágios obrigatórios do curso me terem confiado a resolução de alguns problemas concretos de uma refinaria de petróleo em França – onde aprendi também muitíssimo – e noutro ter elaborado o ante-projecto de uma fábrica de antibióticos – que foi efectivamente construída. Mas no 5º ano do curso, ainda aluno, portanto, o Prof. Herculano de Carvalho convidou-me para ingressar como bolsheiro nos chamados Centros de Estudos de Energia Nuclear (centros de investigação e apoio ao ensino) e no 6º ano convidou-me para seu Assistente na cadeira de Química Analítica. Na época isto era possível, embora não frequente. Acabada a licenciatura, estava já lançado numa carreira académica, apesar de ter o serviço militar por cumprir, o que vim a fazer, depois de ter permanecido mais um ano como Assistente, na arma de Artilharia de Costa. E devo dizer que foi uma boa experiência...

5. Sei que após o ano de serviço militar foi para a Universidade de Oxford e aí fez o seu primeiro doutoramento, mas depois fez outro em Portugal; porquê?

Nesse ano de serviço militar, ou talvez antes ainda, solicitei a minha admissão na Universidade de Oxford (o sonho de qualquer jovem licenciado) para trabalhar com o Prof. Harry Irving (o mesmo da série Irving-Williams...), que em Inglaterra dominava a nova área da química dos compostos de coordenação em solução aquosa, fazendo, por assim dizer, uma ponte entre a Química Analítica (complexometria), Química Inorgânica (compostos de coordenação) e Química Física (termodinâmica das soluções). Fui aceite e, em Outubro de 1960, comecei a trabalhar naquela Universidade.

Acontece que, no ano seguinte, teve início a guerra no Ultramar. Todos os cursos de milicianos foram mobilizados, tendo o meu sido o último mas para serviço em Portugal, pelo que os bolseiros no estrangeiro não foram convocados. Era essa a norma, mas nada garantia que isso não viesse a acontecer a curto prazo. Por essa razão, dei tudo o que podia para acelerar a preparação da tese de doutoramento que, menos de dois anos depois, em Julho de 1962, estava pronta e defendida. Dizem que foi um "record" na Universidade de Oxford, mas eu levava uma excelente preparação – dois anos de Assistente em Química Analítica e três de prática de laboratório em Química Orgânica. A tese envolvia a síntese de vários novos complexantes e o estudo das suas reacções de complexação, determinação de constantes de estabilidade, etc. Assim, com muito trabalho e alguma dose de sorte, levei o barco a bom porto e não cheguei a ser mobilizado. Regressei, assim, ao Técnico em Outubro de 1962 e recomecei a carreira... como Assistente de 2ª classe, é claro, pois nessa época os doutoramentos no estrangeiro não eram reconhecidos em Portugal... Continuei, portanto, o trabalho feito em Oxford, e três anos mais

tarde, em 1965, apresentei outra tese e doutorei-me de novo, desta vez no Instituto Superior Técnico, passando então a ... 1º Assistente. É útil recordar estas coisas, sobretudo aos mais jovens, que nem imaginam como a vida académica foi difícil para as gerações que os precederam (e eu nem me posso lamentar muito). Mas a verdade é que a actual carreira docente do ensino superior (para a qual contribuí bastante, pois redigi os seus dois primeiros estatutos – o primeiro para o Prof. Veiga Simão e o segundo para o Prof. Cruz e Silva – antes da consagração do actual na forma de Lei da Assembleia da República) transformou radicalmente as perspectivas dos potenciais candidatos. A Universidade mudou muito, desde então, e há que ser isento e reconhecer que essa mudança se deve largamente à abertura, teimosia e persistência do Ministro Veiga Simão, antes de 1974. Infelizmente, tem-se feito muito mau uso das possibilidades então abertas e posteriormente ampliadas, caindo-se num facilismo e corporativismo que bloquearam de novo o sistema. Mas isso é outra história...

6. Pelo que disse, a escolha da área dos compostos de coordenação para tema de investigação terá sido determinada pela boa preparação que já tinha em Química Analítica e Química Orgânica. Houve outras razões ou estava já a orientar-se também para o ensino nessas áreas?

A área de investigação que escolhi, actual na época mas ainda não desenvolvida em Portugal, não era ainda muito exigente em termos de equipamento. Uma boa preparação em Química Orgânica, alguma intuição química, um medidor de pH, um espectrofotómetro e um termostato era tudo o que era necessário para fazer bom trabalho, ao nível do que se fazia noutros países, e publicável nas melhores revistas da especialidade. Foi essa uma das razões da minha escolha, para não ficar dependente de equipamento sofisticado e

dispendioso pelo qual me arriscaria a esperar muitos anos. Quanto ao ensino, retomei as aulas práticas de Química Analítica – o Prof. Herculano de Carvalho, meu patrono, assegurava ainda as teóricas. Acontece que, um ano ou dois depois, o Professor de Química Inorgânica aposentou-se e fui convidado para a regência desta Cadeira. Tive então a oportunidade de remodelar o respectivo programa, passando de uma química essencialmente descritiva a uma química essencialmente dedutiva, baseada nas teorias de ligação química que estavam então em franco desenvolvimento. Era a época daquilo a que o Professor Nyholm chamou "o renascimento da Química Inorgânica" (as teorias da ligação química, a química de soluções, a química de coordenação, a química dos compostos organometálicos, etc.). Ensinada de outra forma, a química podia tornar-se uma ciência extremamente estimulante e sedutora, e os resultados mostram que assim aconteceu. O índice de repetências tornou-se muito baixo, o aproveitamento médio foi excelente e vários dos meus melhores alunos desse tempo são hoje professores em várias Universidades.

O mesmo aconteceu quando, por seu lado, o Prof. Herculano de Carvalho se aposentou, anos mais tarde, e eu passei também a reger a Química Analítica. Escrevi textos didácticos ("folhas" ou "sebentas", como se quiser) para ambas as Cadeiras, que serviram de elementos de consulta para muitas centenas de alunos e inspiraram ou se encontram ainda nos textos actuais, inclusivamente alguns destinados ao ensino secundário. Obviamente, existem hoje mais obras acessíveis, quer de autores portugueses, quer traduzidos, quer originais.

Nesta, como noutras áreas, o ensino universitário actualizou-se e modernizou-se nos conteúdos, mas claro que não é só o conteúdo que faz um bom professor...

Por outro lado, desta evolução resultou também um efeito perverso: os actuais professores do ensino se-

cundário (e até do básico) sentem-se frustrados se não transmitirem aos seus alunos a última palavra do que aprenderam na Universidade... Afinal, para quê estudar a fundo e manusear a química quântica, a física das partículas, os espaços a n dimensões, a linguística estrutural ou os equivalentes de outras várias áreas se depois nada disso cabe nos programas dos ensinos básico e secundário? O equívoco está à vista e o resultado é o que se sabe. Vinte ou trinta anos de discussões e reformas não chegaram para se assentar de vez numa coisa fundamental: quais são os objectivos reais (adaptados sempre à época) do ensino básico, do ensino secundário e do ensino superior (este uma monumental trapalhada com consequências que podem ser trágicas)?

7. Desses aspectos gostaria que nos falasse também mais tarde, mas como é que ascendeu tão rapidamente ao topo da carreira docente e, logo depois, se envolveu na política e no planeamento da educação, que aparentemente estavam fora dos seus objectivos?

Conforme disse antes, tive sorte na minha carreira académica, em particular na celeridade com que se desenvolveu. A pessoa que naturalmente sucederia ao Prof. Herculano de Carvalho no Técnico partiu para os Estados Unidos e aí ficou, o que me abriu a possibilidade de concorrer ao lugar de Prof. Catedrático bastante mais cedo do que seria normal – aos 34 anos. Para além da tranquilidade e autonomia que o facto proporcionou, teve outras consequências não previsíveis que alteraram por completo os meus planos de vida. Aconteceu que o Prof. Herculano de Carvalho foi convidado para elaborar um estudo sobre as condições da investigação científica no âmbito das acções preparatórias de um “Plano de Fomento”, o 2º ou 3º, não me recordo já, pelo então Ministro da Educação, Prof. Galvão Telles.

Não tendo disponibilidade para o fazer, sugeriu o meu nome, um “jovem professor catedrático, investigador activo e dedicado inteiramente à vida académica”, requisitos então pouco frequentes, sobretudo em Lisboa.

Aceitei o desafio, elaborei o estudo, e como agradou fui logo convidado pelo Ministro para colaborar no “Gabinete de Estudos e Planeamento da Acção Educativa – GEPAE”, obra sua, justamente em aspectos de avaliação de projectos e financiamento do ensino superior, o que aceitei, por gosto e pela oportunidade de influenciar o rumo dos acontecimentos neste domínio.

Uma vez mais os acontecimentos precipitaram-se; meses decorridos, o Prof. Galvão Telles deixou o Ministério e com ele o Presidente do GEPAE. Seguiu-se, como Ministro, o Dr. Hermano Saraiva, que para minha surpresa me convidou para Presidente do GEPAE. Não o conhecia, mas aceitei de novo e fui-me envolvendo cada vez mais em actividades de apoio à formulação de políticas educativas e de investigação científica a nível nacional e internacional.

Foi uma opção, de novo determinada pela convicção de que poderia influenciar o rumo das coisas e com inteira consciência de que a minha actividade de professor e investigador seria afectada por falta de tempo para trabalhar, actualizar-me e “pensar química”. Até certo ponto assim foi, de facto, mas o mundo “das políticas” (atenção, não “da política”) também é apaixonante e as funções que desempenhei no GEPAE, mais tarde transformado em GEP (Gabinete de Estudos e Planeamento) pelo Ministro Veiga Simão, permitiram-me ter um papel interventor, em alguns casos decisivo, em todo o febril desenvolvimento do sector educativo (com a Universidade em lugar de relevo) nos anos 68 a 74.

Devo referir que ainda no tempo do Ministro Hermano Saraiva já se tinha dado início a vários projectos (por exemplo, a realização de

um famoso “inquérito à Universidade”, tentando detectar os seus principais problemas – recorde-se que estávamos em pleno 1968), mas com o advento da “primavera” Marcelista e a vinda de Veiga Simão para a pasta da Educação é que se deu o verdadeiro arranque dos estudos e reformas que marcaram aqueles anos e que no âmbito do ensino superior introduziram modificações profundas, desde o reconhecimento dos doutoramentos realizados no estrangeiro à estruturação, em novos moldes, da carreira docente universitária, sem falar já da criação de quatro novas universidades, vários “institutos politécnicos” e “escolas normais superiores”, na sequência de um projecto muito bem elaborado.

8. Depois dessa experiência, e pela forma como se refere a ela, seria difícil voltar atrás, e todos sabemos que, pelo contrário, se envolveu cada vez mais nessas tarefas.

Como conseguiu manter-se cientificamente activo e acompanhar a evolução da sua área de interesses?

Foram anos muito árduos para mim, pois não só dirigia o GEPAE, assegurava as tarefas no Técnico e apoiava directamente e diariamente (até altas horas) o Ministro, como acabei ainda por ter de aceitar a Direcção do Instituto Superior Técnico que passava por um período difícil de instabilidade política e tinha a Associação de Estudantes fechada. O Dr. Hermano Saraiva já me tinha dirigido o convite para essa função (creio que devido ao facto de ter relativamente boa aceitação nas áreas de “esquerda” e poder contribuir para a normalização da situação) mas só se concretizou mais tarde por se manter a situação e porque o Prof. Veiga Simão achava que o Técnico poderia ser um pólo de reforma e modernização. Foi o que veio a acontecer. Tive então a oportunidade de reformular todos os cursos de Engenharia (que passaram de 6 a 5 anos) de expandir os centros de investigação e de enviar colaboradores

meus para boas Universidades estrangeiras, em especial para Oxford, possibilitando assim a formação de uma excelente escola de Química que deu depois (e ainda está a dar) os esperados frutos.

Mantive esta acumulação de funções durante uns três anos, mas a situação política deteriorou-se, a imaginação (e a paciência) esgotaram-se, e acabei por pedir a exoneração do cargo de Director do Técnico, bem a tempo, ficando "apenas" com GEP e o apoio pessoal ao Ministro. Posteriormente, uma vez criada a Universidade Nova de Lisboa, aceitei o convite para ser o seu primeiro Reitor, em 1973, e o desafio inédito de criar uma Universidade diferente, a partir do zero. Desde o projecto aos estatutos, à definição do modelo, à organização dos cursos, ao recrutamento de pessoal, ao estudo de localização, à aquisição dos terrenos e aos primeiros esboços de arquitectura, tudo foi feito em termos inovadores, que a própria OCDE chegou a divulgar nas suas publicações. No meio, porém, meteu-se a revolução de 74 e tudo ficou difícil e complicado, mas uma vez mais essa é uma outra história "exemplar" que não cabe no contexto desta entrevista. Bastará dizer que aguntei o barco até meados de 75 e pedi para sair, "cansado da guerra", desiludido e disposto a regressar tranquilamente à minha carreira universitária após uma boa reciclagem científica. Pedi uma licença sabática, que me foi dada, uma bolsa à Fundação Gulbenkian, que não foi, mas logo depois foi-me oferecida uma "fellowship" pela Royal Society de Londres e lá fui nesse ano novamente para Oxford, fazer aquilo que desde há muito desejava – trabalhar com o Prof. Robert J.P. Williams (Bob Williams), o "pai" da química bio-inorgânica, também discípulo de Harry Irving, iniciando uma colaboração feliz que se mantém até hoje. Mas não sabia eu, nessa época, que teria ainda de voltar à política e que, aos 40 e poucos anos, estava tudo a começar de novo.

9. A química bio-inorgânica foi, portanto, uma escolha natural; como é que foi essa segunda estadia em Oxford?

Foi um ano excelente. Converti-me em químico bio-inorgânico, como muitos daqueles que iniciaram as suas carreiras pela química de coordenação (os outros enveredaram pela área dos organo-metálicos e da catálise) e publiquei, com o Bob, alguns artigos de índole teórica – na *Nature* e na *Structure and Bonding* – sobre o papel dos elementos químicos em biologia. Voltei a sentir-me em forma e regresssei a Lisboa (ainda para a Universidade Nova) cheio de boas intenções.

Só que o entusiasmo durou pouco; estava tudo mais ou menos na mesma, embora mais calmo politicamente, e não acontecia nada de estimulante. A Universidade Nova era agora uma como as outras, dividida geograficamente em feudos de influência, e a vida muito desinteressante.

10. E então...

Eis senão quando – isto parece um romance de aventuras – recebi um convite para ir dois anos para o Rio de Janeiro apoiar um projecto de instalação de uma fábrica de antibióticos, resultado de uma parceria entre um empresário português (para quem tinha feito um ante-projecto nesta área no final do curso), de um empresário brasileiro e do Governo brasileiro.

Como não tinha nada de mais estimulante para fazer e a proposta era sugestiva, aceitei e lá fui "de empréstimo", embora com uma ligação à Universidade Federal do Rio de Janeiro na área da Biofísica, um ano depois substituída por um convite para ingressar como Professor Convidado no Departamento de Química da prestigiada Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, onde fui eleito, alguns meses, depois como Director daquele Departamento, embora nem católico fosse... Não co-

nhecia ninguém influente naquela Universidade – foi tudo com base no curriculum. Os dois anos escoaram-se rapidamente, a fábrica de antibióticos ficou concluída e operacional, o contrato acabou, mas no Departamento de Química tinha já os meus primeiros doutorandos e mestrados e algum prestígio na Universidade e no meio científico brasileiro. De Portugal vieram algumas solicitações – dois convites para Ministro da Educação (!), um da coligação PS-CDS e outro da Eng³ Maria de Lourdes Pintasilgo – que recusei -, um pedido do Prof. Cruz e Silva, Secretário de Estado do Ensino Superior, para elaborar um estatuto da carreira docente universitária – que fiz e foi aprovado -, e outro do Prof. Arantes e Oliveira – novo Secretário de Estado do Ensino Superior – para estudar a criação de um Instituto Cultural de Portugal no Brasil – o que fiz também, mas que não foi nunca aprovado (até hoje, aliás), por razões muito curiosas da politiquice interna, que não vêm ao caso nesta entrevista. Entretanto, tinha saído um livro que editei com o Prof. Bob Williams para a Academic Press de Londres (com base num simpósio que tínhamos organizado para a nossa Academia das Ciências) – "New Trends in Bioinorganic Chemistry" - . Em resumo, estava de novo em plena actividade, lá e cá, mas as perspectivas no Brasil eram mais interessantes do ponto de vista profissional; falava-se já numa possível promoção na P.U.C. (Director da área científica e tecnológica, Vice-Reitor...), o Brasil estava estabilizado e a caminho da democracia e eu ainda não via com muito bons olhos o regresso à confusão política em Portugal. Mas a verdade é que tinha de tomar decisões: o "empréstimo" não podia ser protelado, e ou regressava ou fixava definitivamente residência no Brasil, para o melhor ou para o pior. No Natal de 81 vim a Portugal para resolver a situação. Ao chegar, esperava-me um convite singular do Ministro da Reforma Administrativa, Dr. Menéres Pimentel: tomar conta do paralisado Instituto Nacional de Administração (INA),

criado dois anos antes mas mergulhado numa grande indefinição e sem direcção havia já alguns meses.

Nunca tinha pensado antes em meter-me na problemática da Administração Pública, mas fomos visitar o Instituto, que está sediado no Palácio do Marquês de Pombal, em Oeiras, é muito bonito e aprazível, e tinha uma missão aliciante – preparar os altos-quadros do País e modernizar a sua Administração – Quando dei por mim, tinha aceite o convite, sem saber como nem porquê. Foi a gota de água que desequilibrava a balança para o lado de cá! Mas continuei a ir ao Brasil durante dois ou três anos para concluir as tarefas pendentes, acabar a supervisão das teses em curso e passar a pasta. Foi uma experiência muito gratificante porque comecei do zero, numa terra diferente em que ninguém me conhecia, e em pouco tempo estava de novo lançado, com força e consciência de capacidades acrescidas.

Em Janeiro de 82 tomei posse do lugar de Presidente do INA, onde realmente viria a fazer a “obra da minha vida”, como augurara o Dr. Menéres Pimentel, já que a Universidade Nova, que poderia ter sido, não chegou a sê-lo, pelas razões que antes referi. Obra em termos de instituição criada ex-novo ou quase, claro!

Mas a confusão continuava. Seis meses volvidos, recebi uma intimação do Dr. Pinto Balsemão, 1º Ministro, que precisava de um novo Ministro da Educação. O anterior tinha atingido o prazo de validade...

Era a terceira vez e a resposta foi a mesma – não! Só que ele é persistente e, acreditem ou não, manteve-me praticamente sequestrado em S. Bento (na residência oficial) durante dois dias, em conversações infindáveis com outras pessoas, até lhe dar um “sim” contrafeito.

A posse foi conferida dias depois pelo General Ramalho Eanes, que eu havia apoiado publicamente e com quem mantinha relações de respeito mútuo. Só que o discurso dele, na posse, foi tão desagradável para o Governo que resolvi não pôr os pés

no Ministério. Enfim, as coisas lá se compuseram em privado (mal!) e uma semana depois, ou coisa assim, lá iniciei um curto mandato de um ano, num Governo que, seis meses depois, estava demitido e “em gestão corrente”. Apesar disso ainda se resolveram algumas questões importantes no Ministério – fez-se a paz com os sindicatos de professores, duplicaram-se as verbas destinadas à investigação científica nas universidades, efectivou-se o exame à política educativa portuguesa pela O.C.D.E., para além de várias outras medidas pontuais. O ano de mandato foi razoável e saí tão tranquilo quanto possível nestas coisas, apesar de uma vez mais indisposto com o Presidente da República, que marcou a posse do novo Governo (coligação P.S./P.S.D.) para o dia em que eu defendia o exame à Política educativa de Portugal na O.C.D.E., em Paris...

Assim, voltei ao INA (que, aliás, não tinha abandonado pois continuei a ir lá, diariamente, para almoçar e dar orientações) e os anos que se seguiram permitiram realmente construir uma Escola de Administração ao nível do que de melhor existia, com professores de grande qualidade. Novamente estabeleci uma colaboração efectiva com o Brasil, através da Fundação Getúlio Vargas, mas também com diversas outras instituições, nacionais e estrangeiras. Tinha excelentes apoios e ótimos colaboradores e tenho consciência de ter feito, realmente, a “obra da minha vida”, tal como me tinha sido augurado. Cursos de excelente nível, livros inovadores, uma revista de técnica legislativa, várias actividades de cooperação com os países lusófonos, formação dos funcionários superiores da administração de Macau, etc. colocaram o INA entre as instituições similares mais prestigiadas da Europa. E, simultaneamente, ia mantendo a minha actividade de investigação; em 1985 publicava mais um pequeno livro baseado num curso que dei - “Introdução à Química da Vida” - e artigos diversos. Recebi também convites para participar como perito internacional de política educativa

em Tóquio (Primeiro-Ministro Nakasone) e Paris (Primeiro-Ministro Giscard d’Estaing), e no exame à política educativa de Espanha, entre outros. Por alturas de 1988, consegui persuadir o meu amigo Bob Williams de que era chegada a altura de preparar um bom livro sobre a química biológica dos elementos e em 1991 saía “The Biological Chemistry of the Elements”, publicado pela Oxford University Press a nível mundial. A crítica foi excelente – houve quem considerasse o livro como “a bíblia de química bio-inorgânica” – e vai já na quarta re-impressão, com aditamentos, a última delas em 1997. Seguiu-se uma nova encomenda da Oxford University Press e, em 1996 saía “The Natural Selection of the Chemical Elements”, re-impreso em 1997 (desta vez houve quem referisse que o livro lhe recordava a Capela Sistina, o que, há que dizê-lo, é um exagero de boa vontade. Mas a crítica respeitável também recebeu bastante bem este segundo livro, ao contrário do que eu esperava, pois metemo-nos por domínios que não são os nossos e os especialistas às vezes não perdoam e deitam abaixo os atrevidos.

11. É difícil imaginar como conseguiu conciliar todas essas actividades, ao nível em que o fez, e é do domínio público que não se ficou por aí...

Bem, durante este período em que permaneci no INA – sempre foram 15 anos – tive outras solicitações de natureza bastante diferente. Uma, em 1986, que se repetiu em 1991, de “alta política”: um inesperado convite do Dr. Mário Soares para ser o seu Mandatário Nacional na campanha para a Presidência da República. Foi uma experiência emocionante – começar com 8 por cento e acabar ganhando as eleições (obviamente por mérito próprio do Dr. Mário Soares, que ninguém tenha dúvidas) - que me ensinou bastante e deixou um amigo com quem gosto muito de estar – é um contador de

histórias extraordinário, que deleita ouvir, sem querer já repisar a tecla da intuição política. Em termos práticos valeu-me um convite para Governador de Macau (que recusei, entre outras razões porque estava a preparar um livro com o Bob Williams) e depois para Conselheiro de Estado (que aceitei, por ser prestigiante e não dar muito trabalho; aliás não deu quase nenhum pois reuniu poucas vezes, bom sinal de normalidade democrática, finalmente).

O segundo convite (do Prof. João de Deus Pinheiro) levou-me novamente à problemática da educação. Concretamente, tratava-se de constituir um grupo para a revisão dos planos curriculares dos ensinos básico e secundário, estudo a integrar nos trabalhos preparatórios da Comissão da Reforma Educativa.

Aceitei, com a condição de que o grupo fosse autónomo, por várias razões, e formei o grupo com o Prof. Marçal Grilo, o Eng^o Roberto Carneiro e o Dr. Tavares Emídio, com quem tinha trabalhado no Exame da Política de Educação quando estive no Ministério, mas por impedimentos sucessivos dos dois primeiros acabámos por ficar só dois na parte final do trabalho. Foi, novamente, uma tarefa muito estimulante, desde a definição dos princípios à elaboração da estrutura possível, que nos obrigou a um contacto muito intenso com múltiplas organizações e associações de diferentes áreas e com grande número de professores. Em reuniões a que estivemos presentes, a maioria delas promovida pelos sindicatos de professores, expusémos o projecto a mais de 10 000 participantes (...) e recebemos muitas contribuições verbais e escritas que tomámos em consideração.

É difícil relatar aqui a nossa concepção da estrutura e objectivos dos ensinos básico e secundário e as questões que nos propusemos resolver, mas os documentos disponíveis foram publicados pelo Conselho Nacional de Educação e com base neles poderá verificar-se que, ao longo dos anos, o que parecia importante e consensual foi sendo

progressivamente modificado, iludido ou desvirtuado.

Devo dizer que a segunda fase do trabalho – a elaboração de programas, a cargo de equipas de professores – não correspondeu ao que desejávamos, não por falta de qualidade das equipas mas pela dificuldade (ou impossibilidade) em conseguir que abdicassem das suas convicções quanto ao conteúdo, peso e forma de abordagem das suas disciplinas. É aquilo que já antes lhe referi – os professores sentem-se frustrados se não puderem ensinar nas suas aulas (e, portanto, colocar nos programas dos ensinos básico e secundário) as últimas novidades aprendidas nas universidades e os seus modismos.

Infelizmente, não creio que seja possível resolver os problemas que subsistem nestes níveis de ensino (e também a nível superior) pois não há possibilidade de consenso nem quanto às finalidades de cada nível, nem quanto às matérias, conteúdos, tempos, organização, grau de exigência, metodologias, etc. etc. Os responsáveis pela política educativa, as famílias, os professores, os estudantes, e muitos outros mesmo sem conhecimento directo das realidades, todos têm as suas opiniões próprias, que não são coincidentes. E nesta matéria, como sabemos, todos são mestres e donos da verdade.

Por mim, desisti de intervir. Creio que se perderam todas as oportunidades de arrumar a casa para dar o salto qualitativo necessário e tenho uma visão muito pessimista quanto ao futuro das novas gerações. Aliás, hoje não aceitaria envolver-me de novo em qualquer tipo de reforma do sistema educativo; receio que estejamos sempre a raciocinar com base em ideias que consideramos correctas e adequadas à luz da *nossa* experiência e conhecimentos, mas que não correspondem à “realidade” com que os jovens hoje convivem e à qual nós já não somos sensíveis. Isto poder-lhe-á parecer pretensioso, mas é o que temos de concluir do que

vamos sabendo sobre os mecanismos de funcionamento do cérebro humano.

12. *Dedicou-se então, mais às tarefas do INA...*

Assim foi, e entre várias outras coisas à organização de cursos de licenciatura e mestrado em Macau, o que foi também uma experiência muito enriquecedora que me permitiu conhecer melhor outras gentes e outras culturas (como o meu pai desejava...).

Fui também escrevendo livros que, como já disse, foram muito bem recebidos, e desenvolvendo trabalho de investigação. Nas tardes de Sábado e Domingo assinava (e assino ainda) “ponto” no Técnico... É um hábito, ou um vício, se quiser.

De qualquer modo, fiquei no INA até finais de 1996, quando recebi o convite do actual Ministro da Cultura para vir tomar conta do C.C.B. A primeira reacção foi negativa pois o INA estava em velocidade de cruzeiro e tinha mais tempo para me dedicar à investigação e ao novo livro que estava a preparar. Depois, face à insistência, achei que se não aceitasse estava a acomodarme e a deixar-me envelhecer paulatinamente. Aceitei; foi uma reacção biológica de defesa...

O C.C.B. é um local apazível, mas as minhas funções – essencialmente de gestão – não são tão estimulantes como as que antes desempenhei – no GEPAE, no Técnico, na Universidade Nova, ou no INA -, todas elas mais exigentes em termos de criatividade pessoal. Mas as coisas têm corrido bem, o C.C.B. mudou de imagem e tornou-se um caso de sucesso de público e crítica, o que também tem as suas compensações. Infelizmente, ocupa-me muito mais tempo e torna mais difícil o trabalho de investigação, que continua a ser aquilo que verdadeiramente me atrai e empolga. E é deste empolgamento que me vem a energia (e a criatividade, porque não?) para tudo o mais.

13. É esse o seu segredo?

É um dos "segredos", se assim lhe quer chamar. Mas há outros: acima de tudo alguma intuição na escolha de excelentes colaboradores – tive e tenho os melhores que poderia desejar.

E, depois, gostar mais de "fazer" do que "ser" (ou "estar"), ainda que não pareça, e gostar das pessoas que me ajudam a fazer.

14. Quais são as áreas de química que lhe parece interessante investigar nos próximos anos?

Desde logo, por gosto próprio, todas aquelas que estão na interface da química com a biologia, com relevância para a dinâmica dos sistemas celulares ligados à expressão genética e ao funcionamento do cérebro. São as duas grandes áreas do futuro, ligadas ao estudo das propriedades emergentes de sistemas complexos. De interesse, também, são os processos de

reconhecimento molecular ligados ao funcionamento do sistema imunitário e não só. Depois, todas as áreas de interface da química com a ciência dos materiais – em especial as ligadas às aplicações electrónicas em dimensões reduzidas, até ao limite da chamada nanotecnologia, por exemplo circuitos moleculares e filmes auto-organizados em superfícies metálicas.

A chamada síntese orgânica combinatória, com aplicações farmacêuticas (novos medicamentos), agrícolas (insecticidas, pesticidas) e técnicas (substâncias foto-luminescentes, por exemplo) vai ter um grande desenvolvimento e o mesmo acontecerá com a química computacional, que permite estudar processos de síntese, estabilidade, mecanismos reaccionais, etc., tudo com moléculas virtuais...

Mais no domínio da química aplicada terão especial interesse as tecnologias de produção novas, com baixa emissão de poluentes, menores custos de energia e matérias-primas, e penso que se mantém vivo o interesse pelo desenvolvimento de cata-

lisadores baseados em compostos organo-metálicos ou análogos de enzimas (e desde logo as próprias enzimas, com relevo para as extraídas de micro-organismos que vivem em condições extremas).

Mas estas são apenas algumas sugestões; afinal a química é a base de tudo o que nos rodeia, do nosso corpo e até da nossa mente... Não há limite para as possibilidades que se abrem. A Química continua viva, de boa saúde e felizmente com muito bom senso, apesar da idade, o que não se pode dizer de alguns outros domínios da ciência...

Um conselho final para os jovens investigadores?

Não estudem técnicas, estudem problemas, relevantes se possível, e recordem-se que não se apanham peixes grandes com anzóis pequenos, nem se descobre a electricidade ao procurar melhorar a vela...

** Departamento de Educação, Faculdade de Ciências da Univ. de Lisboa (FCUL)*

<p>Instituto Português da Qualidade Ministério da Indústria e Energia</p>	<p>PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY Rua C e Avenida dos Três Vales 2825 MONTE DA CAPARICA Portugal Tel: (351) 254 81 00 Fax: (351) 254 81 01</p>
<p>CERTIFICADO DE CONFORMIDADE</p>	<p>NÚMERO</p>
<p>96/CEP.410</p>	
<p>O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da</p>	
<p>SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA. Rua Coronel Santos Pedroso, 15 1500 LISBOA PORTUGAL</p>	
<p>implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".</p>	
<p>O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".</p>	
<p>A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.</p>	
<p>Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996</p>	
<p><i>Cândido dos Santos</i> Cândido dos Santos Presidente</p>	

SOQUÍMICA

Sociedade de Representações e Química, Lda.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX
Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34
Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt

O XVII Encontro Nacional da SPQ terá como tema geral "A Química nas Interfaces" e será dividido em quatro blocos distintos:

- Química e Materiais,
- Química e Biologia,
- Química e Ambiente,
- Química e Sociedade.

A descoberta de materiais capazes de suportar o desenvolvimento de novas tecnologias, o controle de processos químicos e biológicos dirigidos para a procura de soluções nas áreas da medicina, agricultura e ambiente e, de um modo geral, as relações da química com a sociedade, serão assuntos tratados neste Encontro Nacional.

A química teve e deverá manter um papel de grande relevo no nosso quotidiano. Actualmente estes são alguns dos assuntos com os quais nos confrontamos na medida em que estão intimamente ligados ao interesse de bem estar das comunidades e ao seu desenvolvimento.

Está na hora de os divulgar e discutir na SPQ!

Os convidados a proferir lições plenárias, pelas suas experiências como professores e investigadores internacionalmente reconhecidos, constituem um forte aliciente para que este seja o encontro de todos-professores, investigadores, estudantes universitários e os que diariamente utilizam a química nas suas diversas facetas.

O principal objectivo deste Encontro Nacional é procurar o "denominador comum" capaz de fazer desta ocasião a lição, o desafio e a festa da química.

PRAZOS

Pré-Inscrição: 15. Novembro. 1999

Inscrição e Resumo: 7. Janeiro. 2000

PROGRAMA PRELIMINAR

1 de Março de 2000

8:45 h - Registo de Participantes

10:45 h - Sessão de Abertura

BLOCO I- Química e Materiais

11:00 h - Conferência Plenária, *Prof. Jean-Marie Lehn*
Prémio Nobel da Química, 1987, (a confirmar)

12:00 h - Duas conferências convidadas a anunciar

13:00 h - Almoço

14:30 h - Duas conferências convidadas a anunciar

15:30 h - Sessão de POSTERS

17:00 h - Conferência de encerramento do bloco

2 de Março de 2000

BLOCO II- Química e Biologia

9:00 h - Conferência Plenária, *Prof. Christopher Price*
Director do Serviço de Bioquímica Clínica do Hospital St. Bartholomew's, da Royal London School of Medicine and Dentistry e Director de Patologia dos Royal Hospitals NHS Trust.

10:00 h - Três conferências convidadas a anunciar

12:00 h - Conferência de encerramento do bloco

13:00 h - Almoço

BLOCO III- Química e Ambiente

14:30 h - Mesa Redonda, presidida pelo *Prof. Fernando Santana* (FCT-UNL) e período de discussão.

17:00 h - Sessão de POSTERS

20:00 h - JANTAR do XVII Encontro Nacional da SPQ

3 de Março de 2000

BLOCO IV- Química e Sociedade

9:00 h - Conferência Plenária, *Prof. Ronald Breslow*
Prof. do Dep. de Química, Columbia University, Nova Iorque, EUA. Presidente da ACS (1995 e 1996) e laureado com inúmeros prémios das mais prestigiadas universidades e sociedades.

10:00 h - Duas conferências convidadas a anunciar

11:30 h - Entrega do Prémio Ferreira da Silva

12:00 h - Conferência do Cientista Premiado

13:15 h - Sessão de Encerramento

XVII ENCONTRO NACIONAL DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA 1-3 de Março de 2000

Ficha de Pré-Inscrição

Nome:.....

.....

Profissão/Título Académico:.....

Instituição/Empresa:

.....

Nº. Contribuinte:.....

Telefone:..... Fax:.....

Email:.....

Preço por participante:

(inclui acesso a todos os blocos, documentação, cafés e jantar do Encontro)

- Sócio da SPQ: 20 000\$00 (100Euros)
- Estudante(não licenciado): 12 000\$00 (60Euros)
- Estudante(pós-graduado): 15 000\$00 (75 Euros)
- Não Sócio da SPQ: 30 000\$00 (150Euros)

- Tenciono apresentar um poster no Encontro

- Junto envio cheque nº..... dirigido à SPQ no valor de.....

- Faço o pagamento após receber a 2ª. Circular

As pré-inscrições devem ser enviadas

até 15 de Novembro

**XVII Encontro Nacional
Sociedade Portuguesa de Química
a/c Cristina Campos
Av. da República, n.º 37- 4.º.
1050 - 187 LISBOA**

COMISSÃO CIENTÍFICA:

Ana Margarida Martins (IST)
Bárbara Gigante (INETI)
Isabel Moura (FCT-UNL)
Joaquim Moura Ramos (IST)
Manuel Almeida (ITN)
Maria Cândida Vaz (IST)

COMISSÃO ORGANIZADORA:

Ana Margarida Martins (IST)
Amélia Gonçalves da Silva (IST)
Cristina Gomes de Azevedo (IST)
Fernando Santos (FCL)
Isabel Santos (ITN)
Margarida Correia dos Santos (IST)
Helena Mendonça (FCL)
Henrique Matos (IST)
José Paulo Farinha (IST)
Ricardo Franco (FCT-UNL)

SECRETARIADO DA ORGANIZAÇÃO

XVII Encontro Nacional
Sociedade Portuguesa de Química
a/c *Cristina Campos*
Av. da República, n.º 37- 4.º
1050 - 187 Lisboa
☎: 01 - 793 46 37 Fax: 01 -795 23 49
Email: spq2000@ist.utl.pt
Internet: <http://www.ist.utl.pt/enspq>

**XVII ENCONTRO
NACIONAL**



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Química nas interfaces

QUÍMICA E MATERIAIS
QUÍMICA E BIOLOGIA
QUÍMICA E AMBIENTE
QUÍMICA E SOCIEDADE

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

LISBOA, 1- 3 de Março de 2000

Eléctrodos Modificados por Monocamadas Auto-Montadas

L. M. ABRANTES^{1,2*}, M. KALAJI³, A. S. VIANA²

O método de Auto-Montagem tem se mostrado muito eficaz na preparação de monocamadas em superfícies sólidas, constituindo uma alternativa aos filmes moleculares de Langmuir-Blodgett. A sua vantagem, para além da fácil utilização, é formar monocamadas estáveis, organizadas e muito versáteis, logo apropriadas para diversas aplicações, tais como sensores, dispositivos electrónicos e em biotecnologia. Estes sistemas constituem modelos ideais para estudos de transferência electrónica em interfaces. A elevada estabilidade das monocamadas permite a sua caracterização por recurso a diversas técnicas electroquímicas e estruturais, *in situ* e *ex situ*.

INTRODUÇÃO

A formação de superfícies modificadas por uma única camada de moléculas que partilhem de uma orientação comum e de elevado empacotamento, pode ser conseguida através de dois métodos: Langmuir-Blodgett (LB) e Auto-Montagem ("Self-Assembly", SA).

O primeiro método a ser desenvolvido foi o LB, consistindo na construção de monocamadas através do contacto do substrato a modificar com uma camada previamente orientada, constituída por grupos hidrofílicos (cabeça) e hidrofóbicos (cauda), por compressão na interface ar-água [1-4].

As monocamadas auto-montadas ("Self-Assembled Monolayers", SAMs) são preparadas por adsorção espontânea de moléculas orgânicas num substrato, a partir de uma solução homogénea. A elevada organização da monocamada formada é conseguida pela afinidade existente entre um grupo (cabeça) e o substrato que estabelecem entre si uma ligação química, aliada à interacção favorável entre os grupos de cauda. De um modo geral, estes últimos são cadeias de alquilo, de comprimento va-

riável, que mantêm entre si interacções do tipo Van der Waals [5,6].

O método SA tem sido largamente estudado nas últimas duas décadas, adquirindo igual ou maior popularidade do que o LB, pois oferece certas vantagens, nomeadamente facilidade na preparação e elevada estabilidade das monocamadas. A grande versatilidade das monocamadas é obtida através da introdução de diferentes grupos funcionais, permitindo controlar certas propriedades, e.g. carácter hidrofóbico, topografia e propriedades redox [4]. Esta flexibilidade permite obter superfícies com as características necessárias a uma dada aplicação, que se mostram muito promissoras nas áreas de electrónica, construção de sensores, protecção à corrosão, lubrificação e biotecnologia, para além de serem modelos ideais para estudos mais fundamentais, como transferência electrónica em interfaces e cinéticas de adsorção [5,7,8].

Nas monocamadas auto-montadas a interacção das moléculas com o substrato é frequentemente química, enquanto que no método LB a adsorção é de natureza física [5].

O primeiro sistema de SAMs a ser estudado foi a deposição de al-

quilsilanos em vidro e óxido de alumínio, onde o grupo tricloro- ou trialkilsilano forma uma ligação covalente com os grupos OH do substrato [5]. Outros exemplos são ácidos gordos em óxidos metálicos, isocianetos em platina, e tióis, dissulfuretos e sulfuretos em ouro e platina [4].

Em particular, a interacção ouro-tiol conduz à formação termodinamicamente favorável da ligação ouro(I)-tiolato com a perda do hidrogénio, que se apresenta muito estável numa vasta gama de potencial. Esta característica torna esta classe ideal para o estudo electroquímico das SAMs [4,5,9].

PREPARAÇÃO DAS MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS

A Figura 1 ilustra, de modo muito simplificado, o procedimento utilizado na preparação das SAMs, recorrendo ao sistema Au-Alquiltiol.

A qualidade da monocamada resultante, em termos de cobertura da superfície, organização e estabilidade, está relacionada com a morfologia e limpeza do substrato, e com as condições da deposição, concen-

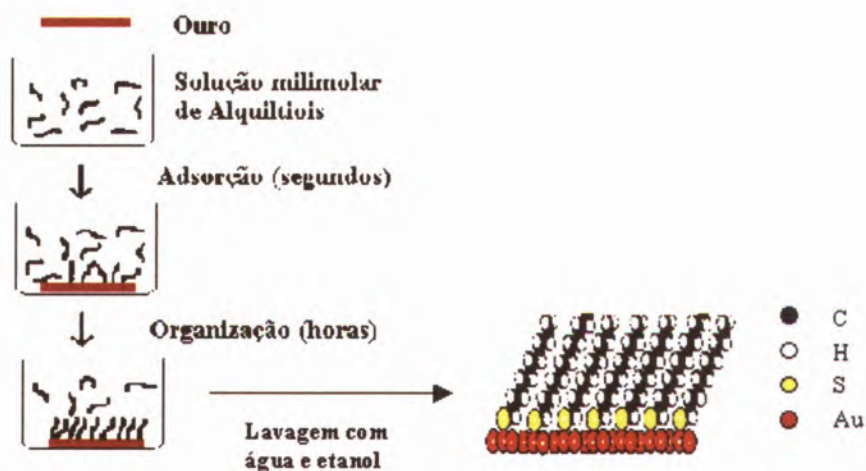


Fig. 1 – Esquema ilustrativo do procedimento utilizado na preparação das monocamadas auto-montadas.

tração da solução, tempo de deposição e natureza do solvente [5,7,10,11].

As soluções têm concentrações milimolares (1-50 mM) e o solvente mais usado é o etanol. Devido à forte interação entre o ouro e o tiol, a adsorção da monocamada no substrato processa-se em alguns segundos. No entanto, são necessários tempos de adsorção de pelo menos 15 horas, para se obter uma monocamada estável e organizada. No esquema ilustrativo, "Adsorção (segundos)" corresponde à formação de uma monocamada incompleta e desorganizada, enquanto que "Organização (horas)" ilustra o estado de equilíbrio de adsorção de uma monocamada densa e organizada.

CARACTERIZAÇÃO DAS MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS

A caracterização de monocamadas auto-montadas tem sido efectuada recorrendo a diversas técnicas electroquímicas, não electroquímicas *in situ* e *ex situ*. As mais utilizadas são Microbalança de Cristal de Quartzo (EQCM) [1,7,12-14], Espectroscopia de Infravermelho (IR) [6,15-17], Elipsometria [3,17-19], Microscopia de Túnel de Varrimento (STM) [9], Microscopia de Força Atómica (AFM) [20], Ângulo de Contacto (WCA) [3] e Espectroscopia Electrónica de Raios-X (XPS) [3,21].

Os diversos estudos de SAMs, por todas as técnicas mencionadas, indicam que os tiois com comprimentos de cadeias alquilo longas dão origem a monocamadas mais organizadas, compactas e estáveis do que compostos de cadeias menores. Quanto maior é a cadeia de hidrocarbonetos, mais elevado é o carácter hidrofóbico, mais fortes são as interações entre os grupos de cauda e maior é a quantidade de espécies adsorvidas no substrato. Por este motivo, a grande maioria dos artigos publicados sobre estes sistemas incluem estudos com compostos de cadeias de alquilo superiores a 10 átomos de carbono [5,8,13,17].

Os resultados obtidos por recurso a WCA, FTIR, STM e AFM, permitem elevado consenso no que respeita ao mecanismo de adsorção dos alquiltiois ao ouro, admitindo-se a perda do protão do tiol e a formação de uma sobrecamada com estrutura hexagonal ($\sqrt{3}\cdot\sqrt{3}$), R30° [5,9]. As cadeias apresentam uma configuração trans, com uma inclinação de 30° com a normal à superfície, sendo a separação entre átomos de enxofre adjacentes de cerca de 5Å [5,22].

A Elipsometria Óptica tem sido utilizada para a determinação da espessura de monocamadas de alquiltiois [3,17,18] e de alquiltiois substituídos [19,22]. A espessura da monocamada aumenta linearmente com o número de grupos metileno, CH₂, (n), e a representação gráfica da espessura em função de n, indica que cada grupo CH₂ tem 1.07Å de comprimento [3,17]. A maioria dos estudos de elipsometria com monocamadas são efectuados *ex-situ*; no entanto, foram já realizadas experiências *in situ* onde a caracterização óptica está acoplada à electroquímica [19].

COMPORTAMENTO ELECTROQUÍMICO

As monocamadas auto-montadas de tiois em ouro podem ser classificadas, quanto ao seu comportamento electroquímico, em monocamadas electro-inactivas e electro-activas. No primeiro grupo, as monocamadas são constituídas por cadeias de hidrocarbonetos ligadas ao tiol e formam estruturas compactas capazes de bloquear a transferência electrónica entre o ouro e uma espécie electro-activa presente em solução [22].

As monocamadas electro-activas resultam da introdução de um grupo electro-activo, ligado covalentemente à cadeia de alquilo no extremo oposto ao tiol, dissulfureto ou sulfureto. As vantagens resultantes da presença destes grupos redox são várias, relevando a diminuição dos problemas associados à existência de poros¹ e defeitos², quando se pretende estudar o efeito de túnel

nos processos de transferência de electrónica. O empacotamento das moléculas à superfície determina a sua orientação, impedindo que os centros redox se movimentem livremente em direcção a um defeito ou poro [5,22]. Outra vantagem decorrente da utilização de centros redox, é a fácil determinação da quantidade de espécies adsorvidas no substrato, através de técnicas electroquímicas de uso corrente, aliada ao facto do estudo dos parâmetros electroquímicos de um sistema reversível fornecer informação sobre o ambiente que o circunda [8].

O modo como ocorre a transferência electrónica entre os centros redox adsorvidos e o eléctrodo tem sido largamente estudado [15,16,22-25], existindo várias propostas de mecanismos:

(i) Difusão do centro activo para um poro ou defeito, o que implica um movimento da molécula em direcção ao eléctrodo.

(ii) Os electrões são trocados entre os centros activos, até serem conduzidos a poros ou defeitos.

(iii) Os electrões são transferidos por efeito de túnel ao longo das cadeias de hidrocarbonetos, até à superfície do eléctrodo.

Os estudos de SAMs *in situ*, por técnicas como Elipsometria, STM, e Espectroscopia de IV acopladas à electroquímica, são fundamentais para o conhecimento do mecanismo da transferência electrónica nestes sistemas, pois fornecem informação sobre a possível ocorrência de alterações na estrutura e orientação da monocamada, à medida que se faz variar o potencial do eléctrodo modificado.

No domínio das monocamadas electro-activas, um dos sistemas mais investigados envolve a adsorção de ferroceniltiois em ouro. A sua preferência deve-se ao facto do ferroceno (Fc) se oxidar, num processo "reversível" e bem estudado a ferricínio (Fc⁺) [2,8]. Os quatro grupos de ferroceniltiois (ou dissulfuretos) mais estudados (Figura

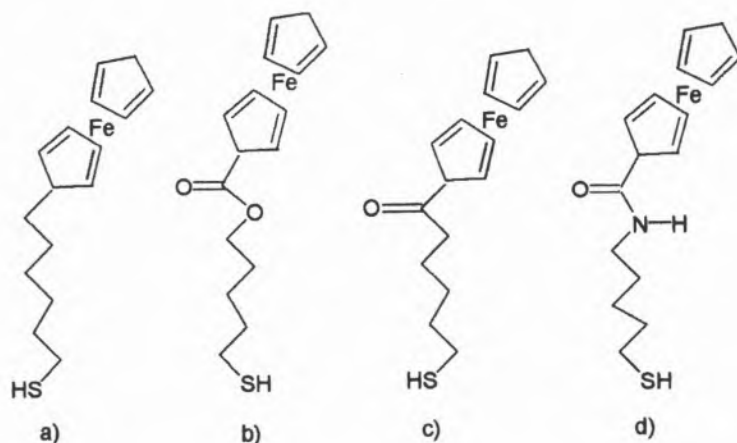


Fig. 2 – Esquemas das estruturas moleculares dos compostos $\text{Fc}(\text{CH}_2)_6\text{SH}$ (a), $\text{FcCOO}(\text{CH}_2)_5\text{SH}$ (b), $\text{FcCO}(\text{CH}_2)_5\text{SH}$ (c) e $\text{FcCONH}(\text{CH}_2)_5\text{SH}$ (d).

2) consistem na ligação da cadeia alquílica aos seguintes grupos: Fc (a), ao éster de Fc (FcCOO) (b), ao carbonilo de Fc (FcCO) (c) e ao grupo amida de Fc (FcCONH) (d) [5].

A natureza do grupo substituinte, juntamente com o comprimento da cadeia alquílica constituem parâmetros decisivos nas propriedades da monocamada a formar [5,26]. Hussey et al. [6] estudaram o comportamento electroquímico de ferrocenilídeos e dissulfuretos com um grupo amida intercalado na cadeia alquílica. A presença do grupo amida possibilita a formação de pontes de hidrogénio entre os grupos alquílicos, proporcionando uma maior estabilização e organização de monocamadas de cadeias mais curtas.

A voltametria cíclica tem sido a técnica electroquímica mais utilizada na caracterização de SAMs. A Figura 3 mostra os voltamogramas cíclicos e respectivas estruturas moleculares, obtidos para ferrocenilídeos adsorvidos em ouro policristalino, com o substituinte carbonilo e uma cadeia de **3** (a), **5** (b) e **7** (c) átomos de carbono [27]. Por observação dos voltamogramas verifica-se que o tamanho da cadeia alquílica é determinante na forma dos picos redox do ferroceno.

De um modo geral, os parâmetros electroquímicos que se obtêm da análise dos voltamogramas deste tipo

de sistemas são [5,6]:

(i) **cobertura da superfície** (Γ_{Fc}). A quantidade de composto adsorvido pode ser determinada pela integração da área dos picos, anódicos ou catódicos, dos processos redox. Os valores obtidos para os compostos (a), (b) e (c) foram $8.6 \cdot 10^{-11}$, $3.2 \cdot 10^{-10}$ e $5.7 \cdot 10^{-10}$ mol cm^{-2} , respectivamente [27]. É nítida a influência do tamanho da cadeia de alquílica na cobertura do eléctrodo.

(ii) **potencial formal** (E°). Este parâmetro reflecte a maior ou menor dificuldade que o centro redox tem para se oxidar e reduzir à superfície do eléctrodo modificado. Os valores de E° obtidos para os compostos (a) (b) e (c) à velocidade de varrimento de potencial de 100 mVs^{-1} foram respectivamente $565 (\pm 25 \text{ mV})$, 570 e $580 \text{ mV} (\pm 5 \text{ mV})$ vs ESC, 0.1 M HClO_4 [27]. Apesar das diferenças observadas não serem significativas, podem estar relacionadas com o facto de a monocamada formada por (a) ser menos organizada e menos compacta, permitindo um movimento mais livre dos grupos redox e uma maior penetração do electrólito suporte na monocamada. A introdução de um grupo doador de electrões, como é o caso do grupo carbonilo, vai desviar os potenciais formais para valores mais positivos do que compostos homólogos sem a presença de grupos substituintes. Uosaki et al [11] veri-

caram que nas mesmas condições os compostos $\text{FcCO}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ e $\text{Fc}(\text{CH}_2)_4\text{SH}$ quando adsorvidos no ouro, apresentavam valores de E° de 525 e 210 mV (vs ESC; 1 M HClO_4), respectivamente.

(iii) **largura do pico anódico a meia altura do máximo da corrente** (ΔE_{FWMH}). Este parâmetro fornece informação sobre as interacções existentes entre as moléculas electroactivas na monocamada. O valor esperado para ΔE_{FWMH} , num caso ideal onde as interacções entre os centros redox são mínimas, é 3.53 RT/nF (90.3 mV a 24°C) [6]. Os valores experimentais retirados dos voltamogramas da Figura 3, foram 115 e 100 mV para os compostos (b) e (c), respectivamente [27]. A onda anódica obtida para a oxidação do ferroceno na monocamada formada pelo composto (a) não apresenta um pico bem definido, e como tal não foi possível retirar um valor preciso de (ΔE_{FWMH}). O facto dos valores obtidos serem ligeiramente mais elevados do que o esperado, poderá ser atribuído à existência de vários potenciais formais com valores muito próximos; ou seja, à existência de centros redox fora e dentro da monocamada. No entanto, observa-se que o desvio é pequeno, indicando que a monocamada está bastante organizada.

(iv) **separação entre os picos anódico e catódico** (ΔE_p). É possível avaliar qualitativamente a velocidade a que ocorre a transferência electrónica entre os centros redox e o eléctrodo modificado através do valor de ΔE_p . O valor de ΔE_p esperado para uma espécie adsorvida à superfície do eléctrodo, com um comportamento reversível, deverá ser de 0 V . Os valores de ΔE_p medidos para os compostos (b) e (c) foram 40 e $0 \text{ mV} (\pm 5 \text{ mV})$, respectivamente [27]. Os baixos valores observados comprovam que as espécies estão adsorvidas à superfície do eléctrodo e que a transferência electrónica é rápida. O valor de ΔE_p obtido para o composto (a) foi cerca de $80 \text{ mV} (\pm 25 \text{ mV})$. Este valor, superior ao esperado para espécies adsorvidas, é

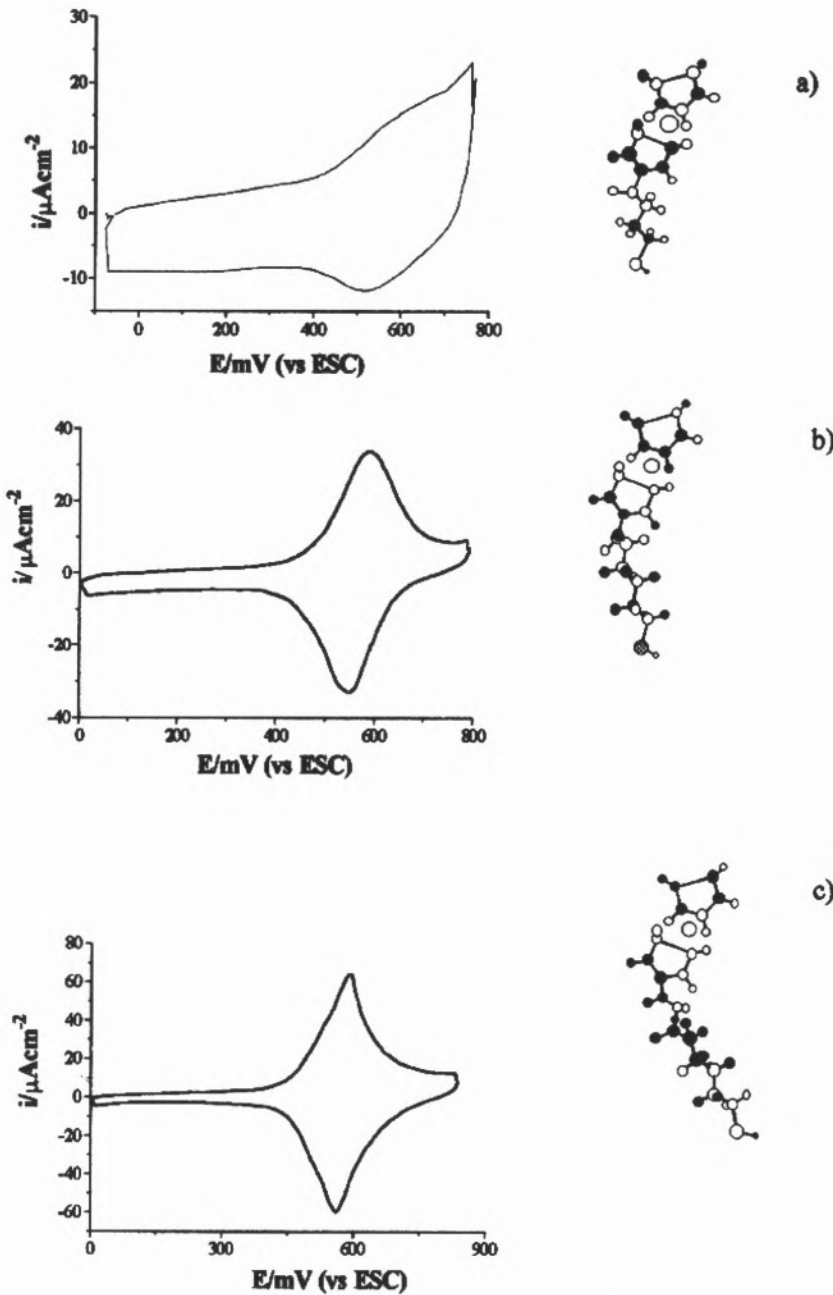


Fig. 3 – Voltamogramas cíclicos e representações moleculares (C •, Fe •, H •, O •, and S •), obtidos para monocamadas dos compostos $\text{FcCO}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ (a), $\text{FcCO}(\text{CH}_2)_5\text{SH}$ (b) e $\text{FcCO}(\text{CH}_2)_7\text{SH}$ (c) em ouro policristalino, em 0.1M HClO_4 . Os voltamogramas foram registados a 100 mVs^{-1} [27].

apenas uma aproximação visto os picos redox do ferroceno estarem mal definidos no voltamograma do composto (a).

(v) Variação da intensidade

de corrente dos picos redox com a velocidade de varrimento de potencial. Quando as espécies electro-activas adsorvidas no eléctrodo apresentam um comporta-

mento reversível, a intensidade de corrente de pico deverá ser proporcional à velocidade de varrimento de potencial, e não à sua raiz quadrada, como acontece em processos controlados por difusão [28]. A Figura 4 mostra a representação gráfica da densidade de corrente do pico anódico (i) vs velocidade de varrimento de potencial (v) relativos à monocamada formada pelo composto (b) [27]. A linearidade observada comprova a presença de espécies electro-activas adsorvidas no eléctrodo. É de salientar, que o mesmo tipo de comportamento linear foi observado para as monocamadas formadas pelos compostos (a) e (c).

Após a oxidação do ferroceno a ferricínio é visível uma alteração na capacidade da dupla camada, que poderá ser atribuída a uma alteração na orientação da monocamada e/ou à formação de centros activos catiónicos na camada difusa [16].

O electrólito escolhido para a realização do estudo electroquímico foi o HClO_4 . A natureza do electrólito suporte tem sido discutida na literatura [5,11,16], como sendo mais um parâmetro a ter em conta na estabilidade da monocamada durante as experiências electroquímicas. Verifica-se que as monocamadas são mais estáveis em presença de iões

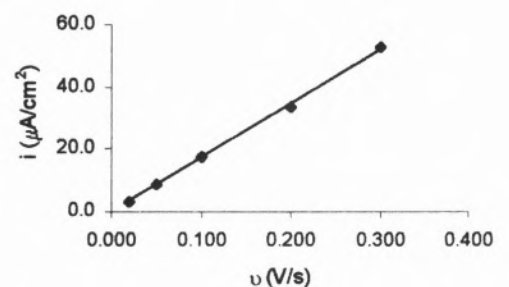


Fig. 4 – Representação gráfica da densidade de corrente anódica (i) versus velocidade de varrimento de potencial (v), para a monocamada formada por $\text{FcCO}(\text{CH}_2)_5\text{SH}$ [27]. $R^2 = 0.999$.

percloratos, pois estes formam um par iónico com a espécie catiónica resultante da oxidação do ferroceno, o ferricínio, estabilizando-a e desviando o potencial formal para valores mais negativos do que, por exemplo, iões sulfato [5,7,16].

COMENTÁRIO FINAL

Através da breve perspectiva dada, bem como dos resultados apresentados, torna-se evidente que o método "Self-Assembled" é eficaz na construção de monocamadas estáveis e organizadas de alquiltios em ouro.

O elevado número de estudos de monocamadas SA nas últimas duas décadas é comprovativo da importância destes sistemas em aplicações futuras. Nomeadamente, como já foi referido, na área da biotecnologia e electrónica. Muitos dos artigos mais recentes focam a imobilização de biomoléculas em monocamadas deste tipo para a construção de biosensores.

Verifica-se, no entanto, que são ainda necessários estudos mais fundamentais, tanto a nível estrutural, como no âmbito do mecanismo de transferência electrónica e determinação de parâmetros cinéticos, para uma melhor compreensão do comportamento electroquímico e estabilidade destes sistemas. Neste contexto, a utilização de técnicas estruturais acopladas à electroquímica poderá dar um contributo importante. Contudo, é de referir que a adaptação de tais técnicas a experiências *in situ*, objecto de nossa investigação actual, onde se faz variar o potencial do eléctrodo modificado, apresenta diversas dificuldades experimentais, que esperamos ultrapassar com sucesso.

A investigação de novos sistemas, pela introdução de diferentes grupos funcionais nas cadeias de hidrocarbonetos e utilização de substratos alternativos, abrirá certamente mais oportunidades de aplicabilidade das monocamadas SA.

¹ Poro - Local onde a superfície do eléctrodo está exposta ao electrólito, por não estarem adsorvidas moléculas nem haver bloqueio dos grupos de cauda de moléculas vizinhas.

² Defeito - Local onde as moléculas e iões do electrólito se podem aproximar da superfície do eléctrodo a uma distância inferior à espessura da monocamada.

REFERÊNCIAS

1. K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato, K. Ousaki, *Langmuir*, **8** (1992) 1385-1387.
2. Y. Sato, H. Itoigawa, K. Ousaki, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **66** (1993) 1032-1037.
3. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Journal of American Chemical Society*, **111** (1989) 321-325.
4. H. Shen, J. E. Mark, C. J. Seliskar, H. B. Mark, W. R. Heineman, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **1** (1997) 148-154.
5. A. J. Bard, I. Rubinstein, *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, vol. **19** Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
6. R. C. Sabapathy, S. Bhattacharyya, M. C. Leavy, W. E. Clealand, C. L. Hussey, *Langmuir*, **14** (1998) 124-136.
7. K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato, K. Ousaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **372** (1994) 117-124.
8. G. K. Rowe, S. E. Creager, *Langmuir*, **10** (1994) 1186-1192.
9. Y. Kim, R. L. McCarley, A. J. Bard, *Langmuir*, **9** (1993) 1941-1944.
10. S. E. Creager, L.A. Hockett, G. K. Rowe, *Langmuir*, **8** (1992) 854-861.
11. T. Kondo, M. Takechi, Y. Sato, K. Ousaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **381** (1995) 203-209.
12. Y. Sato, F. Mizutani, K. Shimazu, S. Ye, K. Ousaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **434** (1997) 115-119.
13. H. C. Long, J.J. Donohue, D. A. Buttry, *Langmuir*, **7** (1991) 2196-2202.
14. K. Shimazu, Y. Sato, I. Yagi, K. Ousaki, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **67** (1994) 863-865.
15. Y. Sato, K. Ousaki, *Langmuir*, **13** (1997) 3157-3161.
16. D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, M. D. Porter, *Langmuir*, **8** (1992) 2521-2530.
17. M.D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society*, **109** (1987) 3559-3568.
18. R. Greef, *Thin Solid Films*, **233** (1993) 32-39.
19. T. Ohtshuka, Y. Sato, K. Uosaki, *Langmuir*, **9** (1994) 3658-3662.
20. J. D. Green, M. T. McDermott, M. D. Porter, *Journal of Physical Chemistry*, **100** (1996) 13342-13345.
21. M. M. Walczak, C. A. Alves, B. D. Lamp, M. D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **438** (1997) 91-97.
22. C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Mujsc, *Journal of the American Chemical Society*, **112** (1990) 4301-4306.
23. K. Weber, L. Hockett, S. Creager, *Journal of Physical Chemistry B*, **101** (1997) 8286-8291.
24. H. O. Finklea, D. D. Hanshew, *Journal of the American Chemical Society*, **114** (1992) 3173-3181.
25. J. F. Smalley, S. W. Weldberg, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, M. D. Newton, Y. Liu, *Journal of Physical Chemistry*, **99** (1995) 13141-13149.
26. S. E. Creager, G. K. Rowe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **420** (1997) 291-299.
27. Trabalho não publicado, desenvolvido no âmbito do Doutoramento de A. S. Viana (1998).
28. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1995.

➤ Ensaio físicos de materiais:

- Tracção
- Compressão
- Flexão

➤ Extensometria



Outros equipamentos que representamos **EXCLUSIVAMENTE:**



(Japão) – Balanças de precisão



(Alemanha) – Moinhos, análise granulométrica (peneiros)



(Alemanha) – Estufas (universais, incubação, vazio, baixa temperatura)



(Alemanha) – Equipamento básico de laboratórios, nomeadamente:
Agitadores (mecânicos/magnéticos/hélice), dispersor (UltraTurrax)...



EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

LISBOA PORTO

Campo Mártires da Pátria, 110

R. de Real, 1210 - A/B - Moreira

Tels. (01) 352 85 41 · 356 04 54 · 352 72 93 · Fax (01) 352 87 52

Tels. (02) 948 69 05 · 948 68 68 · 948 68 47 · Fax (02) 948 61 32

Telem. 0931 60 67 25 · 1150 LISBOA · PORTUGAL

Telem. 0931 53 16 88 · 4470 MAIA · PORTUGAL

Espectroscopia de Mössbauer

JOÃO CARLOS WAERENBORGH*

A espectroscopia de Mössbauer do Fe e do Sn é uma técnica frequentemente utilizada, já não apenas em investigação (caracterização estrutural, estrutura electrónica, propriedades magnéticas), mas também em análise de rotina (análise do estado de oxidação, identificação de fases contendo o elemento em estudo, etc.). Sendo uma técnica baseada na ressonância nuclear está limitada a determinados isótopos com as características adiante referidas. Distingue-se das outras técnicas nucleares utilizadas em química (ressonância magnética nuclear, ressonância quadrupolar nuclear) porque, para além do estado nuclear fundamental, também envolve um estado nuclear excitado. Exceptuando o caso em que se aplica a radiação do sincrotrão, a fonte de radiação utilizada são os próprios núcleos atômicos. Por esse motivo a espectroscopia de Mössbauer não necessita de equipamentos dispendiosos nem de complexos geradores ou sondas de radiofrequências.

NOTA HISTÓRICA E FUNDAMENTO DA TÉCNICA

Ressonância Nuclear

A espectroscopia de Mössbauer é baseada em transições nucleares envolvendo, por conseguinte, a emissão e absorção de radiação γ .

Os núcleos dos átomos de um mesmo elemento químico têm todos o mesmo número de prótons (o número atômico desse elemento). Os núcleos dos átomos de Fe, por exemplo, têm 26 prótons. No entanto, o número de neutrões nos núcleos de um mesmo elemento pode variar. Uma espécie nuclear, ou nuclido, só pode assim ser definida indicando esses 2 números. Normalmente é representada pelo símbolo químico do elemento correspondente (que indica o número de prótons) antecedido pelo número total de nucleões, o nú-

mero de massa. Por exemplo, ^{57}Fe refere-se ao nuclido do Fe com o número de massa 57 (ou seja 26 prótons + 31 neutrões = 57 nucleões).

Os núcleos atômicos são, tal como os sistemas electrónicos nos átomos, sistemas quânticos, que só podem apresentar determinados valores discretos de energia característicos de cada nuclido. Quando um átomo ou molécula passa de um estado electrónico excitado para o fundamental emite radiação que pode ser absorvida por um sistema idêntico que se encontre no estado fundamental. Este fenómeno de ressonância foi posto em evidência por Wood em 1904 com a descoberta da risca amarela do Na. Da mesma forma, um núcleo passa de um estado electrónico excitado para o fundamental (fig.1) emitindo energia, quer na forma de radiação electromagnética (radiação γ), quer por expulsão de um electrão do átomo respectivo (electrão de conversão interna).

Ao contrário do que sucedeu com a ressonância electrónica, a ressonância nuclear ou ressonância entre nuclidos idênticos só muito depois de ter sido sugerida por Kuhn em 1929 é que foi observada experimentalmente e, mesmo assim, apenas em condições muito especiais. Porque é que os núcleos se recusavam a colaborar?

Suponhamos que registávamos a energia dos fotões emitidos por um número elevado de núcleos ou áto-

mos idênticos, no mesmo estado excitado e rigorosamente imóveis no espaço. Observaríamos então uma curva análoga à da fig.2, uma curva Lorentziana descrita pela expressão de Breit-Wigner:

$$W(\epsilon) = \frac{\Gamma_n^2/4}{(\epsilon - \epsilon_0)^2 + \Gamma_n^2/4} \quad [1]$$

A energia mais provável dos fotões emitidos ϵ_0 , coincidente também com a sua energia média, corresponde à diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental, $\epsilon_0 = E_{ex} - E_f$. Γ_n é a largura a meia altura da curva e resulta do facto de estarmos a lidar com sistemas quânticos. A sua observação é explicada pelo princípio de incerteza de Heisenberg. Este princípio diz-nos que, pelo facto do estado excitado não ter um tempo de vida infinito, não podemos conhecer com a precisão que queremos a sua energia. O erro mínimo com o qual é possível determinar ϵ_0 é assim dado por Γ_n , através de

$$\Gamma_n \cdot \tau_N = h / (2\pi) \quad [2]$$

onde h representa a constante de Planck e τ_N a vida média do estado excitado.

A probabilidade de absorção de fotões γ com energia por núcleos idênticos aos que utilizámos na experiência anterior, mas agora no estado fundamental, é dada por uma curva análoga à da fig.2 e centrada também em ϵ_0 .

As riscas de emissão e absorção de radiação γ são portanto análogas e sobrepõem-se num diagrama de energias. Os sistemas reais têm, no entanto, um comportamento mais complexo que o descrito nesta situação ideal.

Em primeiro lugar é preciso ter em consideração que um fotão de energia ϵ_0 tem associado um momento linear $p = \epsilon_0 / c$ (c é a velocidade da luz no vazio). Quando um átomo ou núcleo inicialmente em repouso emite um fotão, para haver conservação do momento linear do

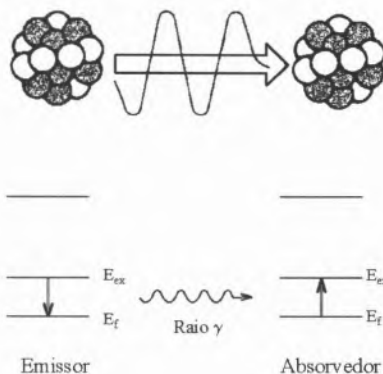


Fig. 1 - Ressonância nuclear.

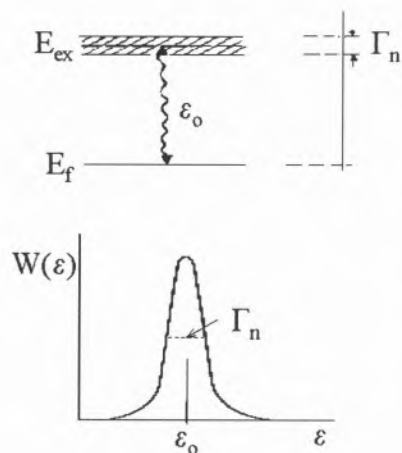


Fig. 2 – Estados fundamental e excitado evidenciando a incerteza no valor da energia do estado excitado que se observa num espectro de emissão através da largura natural da risca Γ_n .

sistema é necessário que o átomo recue no sentido oposto ao da emissão, com um momento linear p igual ao do fóton (a imagem macroscópica mais sugestiva deste fenómeno é o recuo de uma arma quando dispara um projectil). Se o átomo recua, a sua energia cinética varia de um valor

$$R = \frac{p^2}{2M} = \frac{\epsilon_0^2}{2c^2M} \quad [3]$$

onde M representa a massa do núcleo (praticamente igual à do átomo correspondente). Entra agora em jogo o princípio da conservação de energia. De onde pode vir a energia necessária para esse recuo? Só da própria transição electrónica ou nuclear. Isso significa que na realidade o fóton só vai ser emitido com a energia $\epsilon_{em} = \epsilon_0 - \epsilon_R = \epsilon_0 - \frac{\epsilon_0^2}{2c^2M}$.

Uma análise análoga à que fizemos, mas agora considerando o núcleo absorvedor, levar-nos-ia facilmente a concluir que o fóton para ser absorvido teria que “transportar” a energia da transição mais a energia de recuo do núcleo absorvedor, *i.e.*, teria que ter a energia

$$\epsilon_{abs} = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0^2}{2c^2M}$$

As energias correspondentes aos máximos das curvas de emissão e absorção diferem assim de $\frac{\epsilon_0^2}{c^2M}$ e já podemos agora encontrar uma explicação para as dificuldades na observação da ressonância nuclear. Enquanto que à emissão de um fóton da região do visível, com uma energia ϵ_0 da ordem de alguns eV, está associada uma energia de recuo $\epsilon_R \approx 10^{-10}$ eV, à emissão de um fóton γ com uma energia $\epsilon_0 \approx 10$ keV está associada uma energia de recuo $\epsilon_R \approx 10^{-3}$ eV. Os tempos médios de vida dos estados excitados electrónicos e nucleares são da mesma ordem de grandeza (1 a 100 ns) correspondendo, de acordo com a eq.[1], a uma incerteza em energia $\Gamma_n \approx 10^{-9}$ a 10^{-8} eV. A energia de recuo associada à emissão de um fóton γ é muito superior a Γ_n ao passo que, no caso da emissão de um fóton da região do visível, é inferior a Γ_n . Isto significa que enquanto para a ressonância electrónica as curvas de emissão e absorção continuam praticamente sobrepostas, para a ressonância nuclear elas estão significativamente desviadas uma da outra, tal como podemos observar na fig.3. O integral de sobreposição das 2 curvas $W_{em}(\epsilon)$ e $W_{abs}(\epsilon)$, que é proporcional à probabilidade de ocorrência de ressonância nuclear, é muito baixo ($\approx 10^{-11}$), o que explica que este fenómeno é muito difícil de detectar.

Falta-nos ainda considerar outro fenómeno que vai ter consequências significativas nas nossas observações. Num sistema real, devido à agitação térmica, mesmo antes da emissão ou absorção de um fóton os átomos já se encontram animados de movimentos, neste caso aleatórios. Todos conhecemos o efeito de Doppler que explica o aumento da frequência de um som quando a fonte emissora se aproxima de nós e a diminuição da sua frequência quando a fonte se afasta. O exemplo clássico é o da variação da frequência média do ruído do motor de um automóvel que se aproxima, passa por nós e depois se afasta. Do mesmo modo, quando um núcleo emissor está em movimento

relativamente ao absorvedor, o fóton emitido com uma frequência ν_0 e, portanto, uma energia $\epsilon_0 = h \cdot \nu_0$ vai ter, do ponto de vista do núcleo absorvedor, uma energia superior, dada por

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 V_x}{c} \quad [4]$$

onde V_x representa a componente da velocidade do emissor relativamente ao absorvedor segundo a direcção definida pelos 2 núcleos. $\epsilon > \epsilon_0$ se V_x for positivo, *i.e.*, se for um movimento de aproximação e $\epsilon < \epsilon_0$ no caso contrário. Consideremos uma ampola contendo os átomos emissores no estado gasoso. Como os movimentos destes átomos são aleatórios, V_x tanto pode ser negativo como positivo, apresentando uma gama quase contínua de valores de acordo com uma distribuição de Maxwell, conhecida da teoria cinética dos gases. Como vemos na fig.4 a distribuição dos valores de $\frac{\epsilon_0 V_x}{c}$ vai assim traduzir-se num alargamento das curvas de emissão e absorção e conseqüente redução da sua intensidade máxima (a área definida pelas curvas permanece constante para um mesmo número total de núcleos). Quanto mais elevada a temperatura T do sistema, maior a probabilidade de se encontrarem partículas com velocidades elevadas e, por conseguinte, maior o alargamento térmico das curvas de emissão e absorção. Na ressonância electrónica, onde as cur-

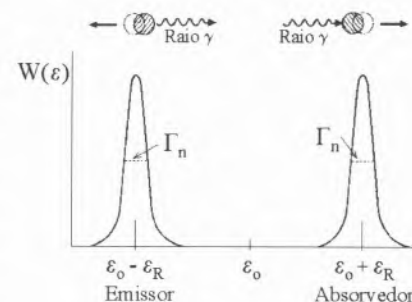


Fig. 3 – Desvio das riscas de emissão e absorção resultante do efeito de recuo associado à emissão ou absorção de um fóton γ , no caso em que $\epsilon_R \gg \Gamma_n$.

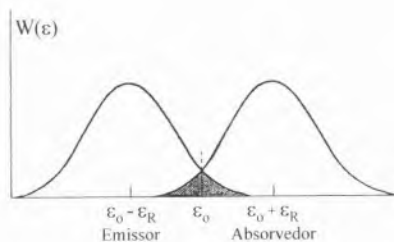


Fig. 4 – Alargamento das riscas de emissão e absorção devido à agitação térmica dos átomos.

vas estão praticamente sobrepostas, o efeito da agitação térmica traduz-se apenas por um abaixamento do integral de sobreposição η devido à redução da intensidade das curvas para os valores de ϵ na vizinhança de ϵ_0 , junto ao respectivo máximo. No caso da ressonância nuclear, no entanto, onde os máximos das curvas estão muito afastados, o seu alargamento conduz numa primeira fase a um aumento do intervalo de energias em que há uma sobreposição significativa das curvas (a tracejado na fig.4) o que favorece o aumento de η . No entanto, este aumento só se verifica até um determinado valor de temperatura, T_{opt} , acima do qual o efeito da redução de intensidade das curvas para os valores de ϵ na vizinhança de ϵ_0 se torna preponderante.

A análise que acabámos de fazer permitiu não só explicar o insucesso das primeiras tentativas de observação de ressonância nuclear como também sugeriu ideias capazes de permitir contornar as dificuldades. Com efeito, a ressonância nuclear foi finalmente observada em três tipos de ensaios:

- (1) onde se imprimia ao emissor uma velocidade relativamente ao absorvedor que permitisse, por efeito de Doppler, compensar o recuo do núcleo;
- (2) onde se aquecia ou arrefecia a fonte e o absorvedor até temperaturas próximas de T_{opt} ;
- (3) onde se tirava partido da velocidade comunicada ao núcleo pela emissão de uma partícula ou pela ocorrência de uma reacção nuclear

imediatamente antes da emissão do fóton γ .

Estes ensaios são, no entanto, difíceis de realizar do ponto de vista experimental. No primeiro caso as velocidades a imprimir às fontes são muito elevadas, *e.g.* da ordem de 10^5 cm/s para o ^{191}Ir ; no segundo caso a detecção do sinal era feita através de sinais extremamente fracos (para o ^{119}Sn a $T_{opt} = 28$ K a probabilidade de ocorrência da ressonância nuclear é apenas de 10^{-6}). Estava-se, portanto, ainda muito longe de se pensar numa técnica de espectroscopia baseada num efeito cuja mera observação justificava a apresentação de um projecto de investigação.

Efeito de Mössbauer

Precisamente em 1957, em Heidelberg, R. Mössbauer estava envolvido num desses projectos. Estudava a ressonância da transição $\epsilon_0 = 129$ keV do ^{191}Ir , em Ir metálico, para a qual $T_{opt} = 550$ K. Observou então que, contrariamente às expectativas, a ressonância aumentava quando T descia de 300 K para 78 K. Mais curioso ainda, constatou que se o seu emissor e absorvedor não estivessem rigorosamente imóveis um relativamente ao outro já não observava qualquer efeito. Com o auxílio de um brinquedo, ao qual adaptou a fonte emissora, determinou com mais rigor que, se a velocidade da fonte relativamente ao emissor fosse superior a ≈ 4 cm/s, o efeito de ressonância deixava de se observar. Esta velocidade, em termos de efeito de Doppler (eq.[4]), corresponde para $\epsilon_0 = 129$ keV a uma energia igual à da largura natural da risca do nível de 129 keV do ^{191}Ir ($\approx 10^{-6}$ eV).

Deste modo Mössbauer acabava de observar pela primeira vez a ressonância γ com riscas com a largura natural Γ_n , não desviadas pelo efeito de recuo nem alargadas pelo efeito da agitação térmica, o que passaria a ser conhecido como o Efeito de Mössbauer [1]. Este efeito tornava possível medir energias da ordem dos 10 a 100 keV com uma precisão

igual a $\Gamma_n \approx 10^{-6}$ a 10^{-9} eV, *i.e.*, com uma resolução de $\Gamma_n / \epsilon_0 \approx 10^{-11}$ a 10^{-13} .

Como explicar este efeito? Na realidade, a sua descoberta, graças à qual R. Mössbauer recebeu o prémio Nobel da Física em 1961, não era de modo algum inesperada do ponto de vista teórico. Lamb, em 1938 [2], tinha desenvolvido a teoria da absorção por ressonância de neutrões lentos em cristais, demonstrando ser possível observar riscas de absorção com a largura natural. A já há muito tempo utilizada técnica de difracção de raios X tinha evidenciado vezes sem conta que as riscas de difracção devidas à dispersão elástica da radiação X não são alargadas por efeito da agitação térmica. Esta reflecte-se apenas numa diminuição da intensidade difractada com o aumento de T . Finalmente, em 1952, Dicke [3], num estudo teórico sobre as consequências em espectros de emissão de radiação das colisões entre átomos num sistema gasoso, demonstrara que, se o comprimento de onda da radiação emitida é maior ou igual ao livre percurso médio dos átomos entre duas colisões sucessivas, se observa uma risca não alargada por efeito de Doppler. Todo o formalismo teórico estava disponível só que nunca ninguém pensou em aplicá-lo à ressonância γ , apesar de este ser um tema onde há largos anos se despendiam muitos esforços e muito trabalho de investigação. Na altura, em Física Nuclear havia uma tendência generalizada para ignorar as ligações químicas dos átomos cujos núcleos se investigavam. Essa tendência era compreensível se tivermos em conta que as energias envolvidas nas reacções nucleares são várias ordens de grandeza maiores que as energias de ligação química. Até essa altura, sempre que se investigavam fenómenos nucleares, os átomos eram, por isso, considerados livres.

A pedra angular da descoberta do efeito de Mössbauer, da explicação da inesperada e surpreendente observação com o ^{191}Ir , reside numa mudança de perspectiva que levou

R. Mössbauer à compreensão do facto que alguns fenómenos nucleares não se passam necessariamente numa escala diferente da dos fenómenos atómicos, podendo a sua energia ser comparável às energias de ligação química ou mesmo das transições vibracionais em sólidos.

Assim, no caso da emissão ou absorção de fotões γ , a energia de recuo transmitida ao núcleo e ao respectivo átomo é normalmente suficiente para destruir as condições de ressonância, excepto se o átomo estiver integrado na estrutura de um sólido (cristalino ou amorfo); as energias das ligações químicas num sólido são da ordem de 1 eV a 10 eV, consideravelmente superiores às energias de recuo $\epsilon_R \approx 10^{-4}$ a 10^{-1} eV, de um átomo livre que emite um fotão γ de energia inferior a 200 keV (caso das transições para as quais se observa o efeito de Mössbauer). Isto significa que as ligações químicas não vão ser quebradas, o átomo emissor não pode recuar livremente e o momento associado à emissão do fotão γ vai ser transmitido à totalidade da rede cristalina. A conservação do momento linear e a eq.[3] são obviamente aplicáveis só que agora em vez da massa M de um núcleo isolado passamos a ter a massa M_C da totalidade de um domínio monocristalino. Mesmo no caso de pó finamente dividido ou de monocristais com elevado grau de mosaicidade, estes domínios são tipicamente constituídos por mais de 10^{15} átomos e por conseguinte a sua energia de recuo vai ser cerca de 10^{15} vezes inferior à de um núcleo isolado, ϵ_R , *i.e.*, menor ainda que a largura natural da risca Γ_n .

Note-se que, embora a ligação química não se quebre, se ϵ_R for maior que a energia característica das vibrações reticulares (a energia dos fonões ϵ_v) vai ocorrer a excitação do estado vibracional do sólido, *i.e.*, ϵ_R vai ser dissipado por aquecimento da rede cristalina. Mas se $\epsilon_R < \epsilon_v$ surge o efeito de Mössbauer. O fenómeno é facilmente compreendido se considerarmos um sólido de Einstein caracterizado por $3N$ modos vibracionais (N é o número

de átomos do sólido), todos com a mesma frequência ω_E . O estado do sólido pode alterar-se através da emissão ou absorção de quanta de energia $\epsilon_v = h\omega_E$ que têm tipicamente valores da ordem de 10^{-2} eV. No caso de $\epsilon_R < \epsilon_v$, como o sistema de fonões é um sistema quântico que não pode ser excitado de forma arbitrária, há uma probabilidade não nula da emissão ou absorção dos raios γ ser acompanhada da transferência de um quantum de energia para a rede (a transferência de 2 ou mais quanta é muito mais improvável). Demonstra-se que, para um elevado número de processos de emissão, a energia transferida em média por cada desexcitação nuclear para a rede cristalina é exactamente igual ao valor de ϵ_R . Podemos assim escrever que a probabilidade de ocorrência de uma emissão ou absorção 'sem recuo', *i.e.*, sem transferência de energia para a rede cristalina e, por conseguinte, exactamente com a energia da transição nuclear, é dada por

$$f = 1 - \frac{\epsilon_R}{h \omega_E} \quad [5]$$

Nesta expressão f é conhecido como a fracção sem recuo e representa a probabilidade de ocorrência do efeito de Mössbauer. Notar ainda que, tal como Dicke já demonstrara, se o período e a amplitude dos movimentos de vibração dos átomos na rede cristalina forem inferiores, respectivamente, aos tempos de vida τ_N típicos dos estados nucleares excitados e ao comprimento de onda da radiação γ , não havendo excitação das vibrações da rede cristalina, também não se observa qualquer alargamento da risca devido à agitação térmica. Quando há excitação de fonões (probabilidade de ocorrência dada por $1-f$) observam-se bandas de emissão e absorção análogas às da fig.4, alargadas por efeito térmico. Os espectros de emissão e absorção em sólidos, sempre que f tem um valor apreciável, estão esquematicamente representados na fig.5. As riscas que têm exactamente a energia da transição ϵ_0 têm a lar-

gura natural Γ_n . Tal como Γ_n é infinitésimo quando comparado com a largura das bandas, a intensidade das riscas é também várias ordens de grandeza superior ao máximo de intensidade das bandas. A razão da área da risca sobre a área da banda correspondente é igual à fracção f de emissão (ou absorção) sem recuo.

Considerando um modelo mais realista da descrição das vibrações atómicas em sólidos, o modelo de Debye, que admite frequências de vibração desde 0 até um valor máximo ω_D , f é dado, para $T < \theta_D$, por

$$f = \exp \left[- \frac{\epsilon_R}{k_B \theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right] \quad [6]$$

onde k_B representa a constante de Boltzmann e θ_D a temperatura de Debye, definida de acordo com $k_B \theta_D = h \omega_D$.

A explicação do efeito de Mössbauer que acabámos de ler, bem como a análise da eq.[6] permite-nos concluir o seguinte:

O efeito de Mössbauer pode apenas ser observado em sólidos, cristalinos ou amorfos (muito raramente em líquidos de elevada viscosidade). O estudo de amostras em solução só pode ser realizado com a amostra a uma temperatura inferior à do ponto de fusão da solução.

Quanto mais baixa a temperatura da amostra, maior f . Aumentando a probabilidade de ocorrência do efeito de Mössbauer maior a razão sinal/ruído e, por conseguinte, melhor a qualidade dos espectros.

Quanto maior a energia das ligações químicas, maior θ_D , *i.e.*, maior a energia necessária para se passar a estados vibracionais excitados e, por conseguinte, maior f . No caso do ^{57}Fe , por exemplo, obtêm-se facilmente espectros de óxidos ou silicatos acima da temperatura ambiente, ao passo que em muitos organometálicos ou em proteínas só é possível trabalhar com a amostra a baixa temperatura.

O efeito de Mössbauer só é observado para transições nucleares de baixa energia, tipicamente inferiores

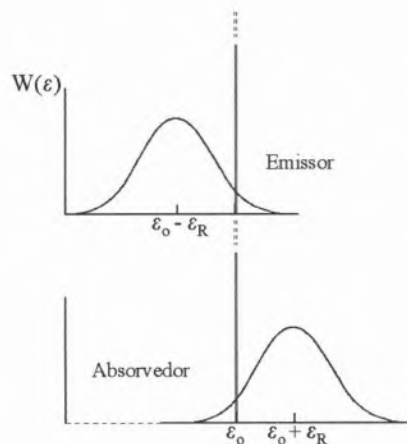


Fig. 5 - Curvas de emissão e absorção quando ocorre o efeito de Mössbauer. Para além das bandas correspondentes às emissões (ou absorções) de fótons γ para as quais há excitação de fônons, observam-se riscas com a energia da transição ϵ_0 e com a largura natural Γ_n .

a 200 keV e, na prática, para as transições acima de 50-60 keV só se obtêm espectros com a fonte ou o absorvedor à temperatura do hélio líquido.

ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER

As importantes aplicações do efeito de Mössbauer, que valeram a R. Mössbauer o prémio Nobel, resultam da possibilidade já referida de medir energias com uma resolução de 10^{-11} a 10^{-13} . Para ilustrar o grau de precisão que estes valores representam é interessante referir que este efeito permitiu comprovar alguns fenómenos previstos pela mecânica relativista [4]. Por exemplo, ensaios com lâminas de ferro colocadas a alturas diferindo de algumas dezenas de metros, regiões do espaço onde a intensidade do campo gravítico terrestre é diferente, permitem medir o desvio para o vermelho (*i.e.*, para frequências mais baixas) dos fótons γ , causado pelo campo gravítico terrestre. Os valores experimentais confirmam com uma precisão de 99,7% os previstos pela teoria.

Mais curioso ainda o efeito de

Mössbauer permite confirmar o famoso 'paradoxo dos gémeos', pelo menos para o caso em que os gémeos são uma família de núcleos idênticos. O 'relógio' utilizado nestes ensaios para medir as variações no 'escoar do tempo' para os diferentes referenciais é a frequência da radiação γ . A experiência permite comprovar a 'contração' do tempo para os núcleos de ^{57}Fe sujeitos a acelerações mais fortes. Basta agora imaginar que estes núcleos são pessoas numa viagem de ida e volta para fora do sistema solar.

Outras consequências práticas do efeito de Mössbauer, com menor potencial mediático mas que permitiram a este efeito evoluir de uma simples curiosidade de laboratório para um instrumento respeitável e valioso em Química e em Física do Estado Sólido, foi o desenvolvimento de uma técnica de espectroscopia, a espectroscopia de Mössbauer.

Para simplificar a exposição, de aqui em diante, a descrição da técnica vai ser com base na espectroscopia de Mössbauer do ^{57}Fe com a transição de 14,4 keV (também se observa o efeito de Mössbauer para a transição de 136 keV do ^{57}Fe , embora este caso tenha muito menos utilidade).

Consideremos que temos uma

fonte e um absorvedor quimicamente idênticos, contendo Fe. A abundância isotópica do ^{57}Fe no Fe natural é de cerca de 2%, concentração normalmente suficiente para se observar com facilidade o efeito de Mössbauer. Na fonte existem núcleos de ^{57}Fe no estado excitado de 14,4 keV. Montamos a fonte na extremidade do eixo móvel de um vibrador e o absorvedor é colocado, tal como indica a fig.6, entre a fonte e um detector de radiação γ . Mantendo imóvel o absorvedor imprimimos à fonte um movimento periódico, de vai-vem, com velocidade V variável num intervalo de ± 10 mm/s. Vamos observar que a taxa de contagem medida pelo detector em função da velocidade da fonte varia conforme a curva representada na fig.6 (a fonte escolhida para este ensaio tem 1 única risca). Para a velocidade 0 a absorção por ressonância é máxima. Para velocidades superiores a alguns décimos de mm/s, quer de aproximação, quer de afastamento em relação ao absorvedor, atinge-se o valor máximo da taxa de contagem. Por efeito de Doppler quando $|V| > (2 \Gamma_n c) / \epsilon_0$ (ver eq.[4]) 'fornecemos' ou 'retiramos' ao fóton γ uma energia superior ao dobro da largura natural da risca Γ_n e destruímos as condições

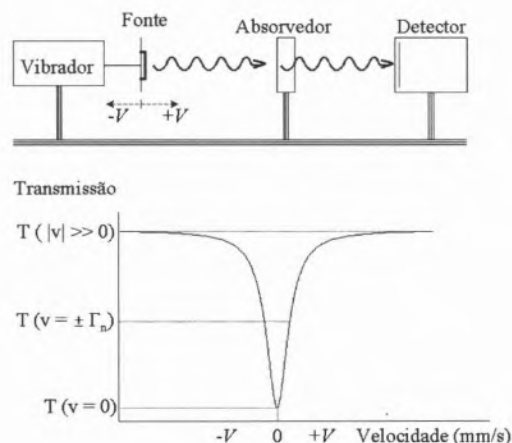


Fig. 6 - Esquema do dispositivo experimental utilizado para observar o efeito de Mössbauer. Abaixo está representado o espectro de transmissão da radiação γ em função da velocidade da fonte relativamente ao absorvedor. Se a fonte e o absorvedor forem quimicamente idênticos o mínimo de transmissão observa-se para $V = 0$.

de ressonância. Como neste caso $\epsilon_0 = 14.4 \text{ keV}$, a velocidade Doppler correspondente a $\Gamma_n = 9.1 \times 10^{-9} \text{ eV}$ é 0.095 mm/s . A destruição das condições de ressonância observa-se assim para velocidades superiores a 0.2 mm/s . Registrando as taxas de contagem para um elevado número de valores distintos de velocidade obter-se-ia a curva da fig.5 que em condições ideais tem a forma de uma lorentziana, tal como as curvas de emissão e de absorção que vimos nas fig.2 e 3.

Acabámos de ver como funciona um espectrómetro de Mössbauer de transmissão. Podemos agora também entender a razão pela qual a escala de energias em espectroscopia de Mössbauer é sempre medida numa unidade tão estranha, que nem sequer é uma unidade de energia, mas sim de velocidade: o mm/s. Trata-se de uma velocidade Doppler que se relaciona com as unidades de energia através da eq.[4].

Mas para que serve este brinquedo? Se repetíssemos a experiência com um absorvedor quimicamente distinto da fonte verificávamos que V para a qual se observaria a ressonância era diferente de zero. Em substâncias quimicamente distintas a energia de uma mesma transição nuclear é diferente. As diferenças são diminutas (da ordem de 10^{-12} da energia da transição nuclear) mas mesmo assim superiores a Γ_n .

O aumento da resolução dos sistemas de detecção nos espectrómetros visível ou ultravioleta permitiu observar a estrutura fina dos espectros, transições electrónicas correspondentes à mesma variação de número quântico principal, mas diferindo na variação do número quântico magnético ou de spin. Em espectroscopia de Mössbauer vai-se mais longe e medem-se as Interacções Hiperfinas, interacções da nuvem electrónica com o respectivo núcleo.

Se trabalharmos sempre com uma fonte de uma só risca podemos medir a variação nas interacções hiperfinas das amostras que pretendemos estudar relativamente à fonte escolhida. Assim, se a energia da

transição nuclear no absorvedor e na fonte diferirem de uma quantidade x muito superior ao dobro de Γ_n , as condições de ressonância são estabelecidas movendo a fonte relativamente ao absorvedor com uma velocidade $V = cx/\epsilon_0$ (onde c representa a velocidade da luz no vazio e ϵ_0 a energia da radiação). Deste modo, pode-se determinar quantitativamente a diferença entre as energias da transição nuclear na fonte e no absorvedor, desde que essa diferença seja superior a Γ_n , ficando a conhecer os parâmetros hiperfinos da amostra e tirando daí informações sobre a estrutura electrónica do átomo.

Os parâmetros hiperfinos medidos num espectro Mössbauer são o desvio isomérico, o desdobramento quadrupolar e o desdobramento magnético. Para quem gosta mais de Física estes parâmetros correspondem aos primeiros termos da expansão multipolar das Interacções Hiperfinas electrostática e magnética: interacção monopolar eléctrica, interacção quadrupolar eléctrica e interacção dipolar magnética.

Desvio Isomérico

Calculemos os níveis de energia fundamental e excitado de um núcleo tendo em conta o campo de forças nuclear mais o campo de forças electrostático criado pela respectiva nuvem electrónica e representemos esses níveis no diagrama de energias da fig.7. Admitindo que a distribuição de cargas nuclear é pontual, a interacção electrostática é a mesma para os dois estados nucleares. Na realidade, o núcleo tem um raio r_N não nulo e que é diferente em cada um dos dois estados considerados. O facto de r_N ser finito implica que a probabilidade de existência no núcleo dos electrões s é não nula e, por conseguinte, a interacção electrostática vai ser distinta da calculada pela aproximação pontual e variável conforme o valor de r_N . No caso do ^{57}Fe , em que o núcleo no estado de 14.4 keV tem um raio inferior ao do estado fundamental, para uma mesma densidade electrónica no núcleo $|\Psi_e(0)|^2$, a diferença entre as interacções calculadas para o núcleo pontual e para o real é maior no caso de ele estar no nível fundamental do

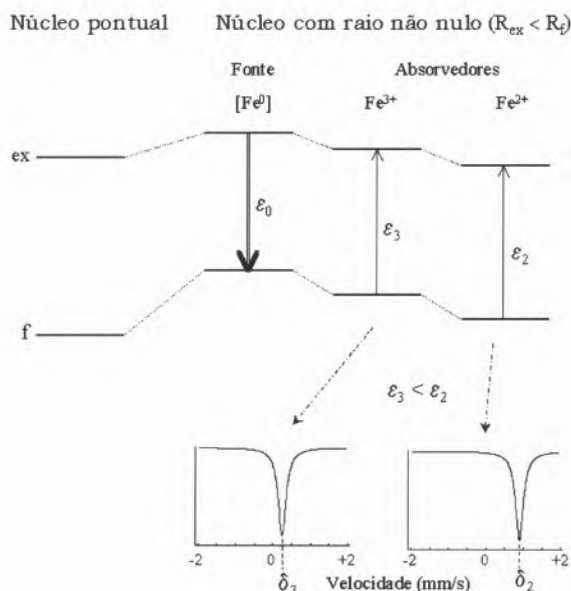


Fig.7 – As diferenças nas variações de energia dos níveis nucleares excitado e fundamental, devido à sua interacção com a nuvem electrónica, reflectem-se em diferentes energias para a mesma transição nuclear na fonte (ϵ_0) e no absorvedor (ϵ_2 ou ϵ_3) e, nos espectros de Mössbauer, em diferentes desvios isoméricos ($\delta_2 > \delta_3$).

que se ele estiver no nível excitado (fig.7).

Nas fontes normalmente utilizadas o Fe está disperso numa matriz metálica. A sua configuração electrónica pode ser em primeira aproximação descrita por $[Ar]4s^23d^6$. Suponhamos que a amostra é um sólido iónico com o ferro no estado Fe^{3+} , configuração electrónica $[Ar]3d^5$. No Fe^{3+} , não havendo formalmente electrões 4s, a densidade electrónica s e, por conseguinte, $|\Psi_e(0)|^2$ é muito inferior à do Fe metálico. Como já referimos o efeito desta variação de $|\Psi_e(0)|^2$ é maior no nível nuclear fundamental (maior r_N) do que no nível excitado o que se reflecte, tal como indica a fig.7, numa maior energia da transição nuclear. Para haver absorção por ressonância do fotão γ emitido pelo Fe metálico na fonte vai ser necessário compensar essa diferença de energia ΔE 'forne-cendo-a' ao fotão através do efeito de Doppler. Assim vai ser necessário imprimir à fonte um movimento de aproximação relativamente à amostra e quando a velocidade δ for tal que $\Delta E = \frac{E_0 \delta}{c}$ observar-se-á ressonância. δ é o desvio isomérico do Fe na amostra, expresso em mm/s relativamente à fonte ou ao padrão hoje universalmente utilizado: α -Fe, o ferro metálico com a estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado, a forma estável à temperatura e pressão ambiente.

O Fe^{2+} tem a configuração electrónica $[Ar]3d^6$. Difere do Fe^{3+} por ter mais um electrão d , electrão esse cuja probabilidade de existir no núcleo é nula. A sua presença não vai assim ter um efeito directo sobre a energia dos níveis nucleares, mas sim através do efeito de blindagem aos electrões s . Quanto maior a densidade dos electrões d , maior o efeito de blindagem e menor a probabilidade de existência de electrões s no núcleo. Como vimos anteriormente isso implica uma maior energia da transição nuclear (fig.7) e um maior δ .

O valor de δ vai também depender da electronegatividade dos ligandos e da coordenação dos átomos de

Fe. Normalmente para ambos os estados de oxidação δ diminui com o número de coordenação e com a electronegatividade dos ligandos, podendo-se interpretar essa diminuição como resultante de um maior grau de covalência das ligações.

Todos os desvios isoméricos até hoje medidos para Fe^{3+} e Fe^{2+} com configuração de alto spin caem em intervalos disjuntos (fig.8) o que permite distinguir facilmente estas duas espécies nos espectros de Mössbauer. Pelo contrário os complexos de Fe(II) e Fe(III) onde este elemento tem a configuração de baixo spin a diferença dos δ já não é tão nítida. Por exemplo, os valores de δ de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e $[Fe(CN)_6]^{3-}$ são muito próximos, demonstrando que o electrão "extra" de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ se vai distribuir essencialmente pelas orbitais dos ligandos e que, tal como já se esperava, as cargas formais do Fe estão de facto longe de corresponder a cargas "reais" dos iões Fe.

Desdobramento Quadrupolar

Tal como para os electrões de um átomo se define o número quântico J , que caracteriza o momento angular total (orbital + spin), para os núcleos temos o número quântico I que define o spin nuclear. A distribuição das cargas nucleares pode não ter simetria esférica. É o que sucede no caso do núcleo de ^{57}Fe no estado de 14.4 keV, cujo $I = 3/2$, e para o qual essa distribuição nos aparece como se tivesse a forma de um cha-

ruto. Em linguagem mais correcta diz-se que tem a forma de um elipsoide prolato, apresentando por isso um momento quadrupolar eléctrico Q positivo. Este facto implica que, se a distribuição electrónica que envolve o núcleo não tiver simetria esférica nem cúbica, *i.e.*, se criar um gradiente de campo eléctrico $\nabla \cdot E$ não nulo na posição do núcleo, o núcleo pode adoptar orientações distintas relativamente à nuvem electrónica, a que correspondem energias diferentes.

Suponhamos uma distribuição electrónica com simetria axial em que há uma maior concentração de carga electrónica no plano perpendicular ao eixo de simetria. Num sistema clássico qualquer orientação do núcleo relativamente a esse eixo seria possível. Como se trata de um sistema quântico o núcleo só adopta um número restrito de orientações determinado pelo valor do número quântico de spin que, no estado excitado é $I = 3/2$. Cada uma dessas orientações é, por sua vez, definida pelos valores do número quântico m_I ($-3/2, -1/2, 1/2$ e $3/2$). Notar (fig.9) que para $m_I = 1/2$ a distribuição de carga nuclear está em média mais próxima do plano perpendicular ao eixo de simetria (ou de quantificação) do sistema, a zona onde a concentração de cargas electrónicas é mais elevada, do que no caso em que $m_I = 3/2$. Ou seja, à configuração $m_I = 1/2$ corresponde uma menor energia do sistema, tal como indica o diagrama de energias

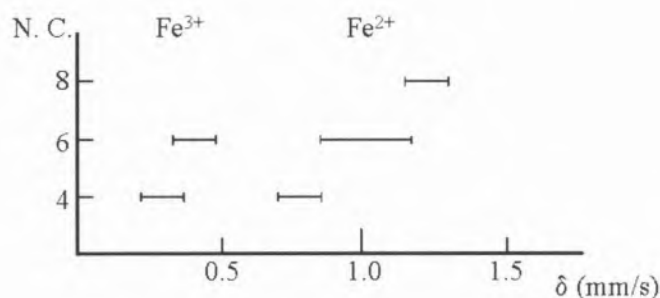


Fig. 8 – Valores dos desvios isoméricos medidos experimentalmente para Fe^{3+} e Fe^{2+} com a configuração de alto spin e para diferentes números de coordenação (N.C.).

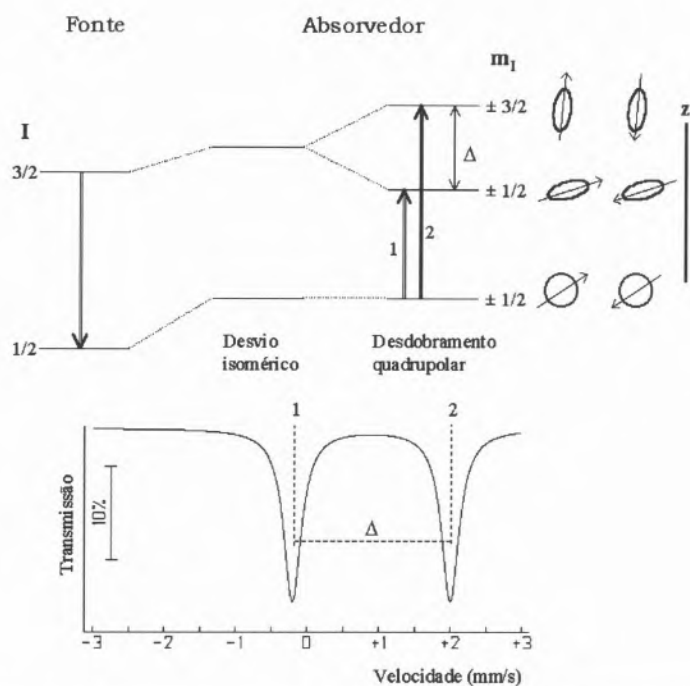


Fig. 9 – O gradiente do campo eléctrico desdobra o estado nuclear excitado em 2 subníveis, dando origem no espectro de Mössbauer a um desdobramento quadrupolar (Δ). À direita dos níveis de energia representam-se as diferentes orientações do núcleo relativamente ao eixo z, eixo principal do gradiente do campo eléctrico.

na fig.9. Notar ainda que $m_I = -1/2$ corresponde a uma inversão no sentido do momento magnético do núcleo relativamente ao caso $m_I = 1/2$, o que, do ponto de vista da distribuição média no tempo das cargas nucleares, não se traduz em nenhuma alteração, ou seja, a energia do sistema é igual para os 2 subestados $m_I = \pm 1/2$. O mesmo se passa para $m_I = \pm 3/2$.

Compreende-se assim que, se a posição ocupada pelo Fe na estrutura cristalina tiver uma simetria pontual inferior à cúbica, a degenerescência do estado excitado do núcleo do ^{57}Fe é parcialmente levantada apresentando dois níveis com energias distintas (fig.9). Como no estado fundamental o núcleo tem um spin $I = 1/2$, não é observável nenhuma interação com $\nabla.E$; o respectivo momento quadrupolar é, assim, 0 e a degenerescência do estado fundamental não é levantada.

Isto significa que nos espectros Mössbauer de uma amostra onde o Fe se encontra numa posição com si-

metria inferior à cúbica vão aparecer, tal como indica a fig.9, duas riscas (um duplo) separadas por um intervalo de energia a que se chama o desdobramento quadrupolar Δ (sempre medido em unidades de velocidade: mm/s). Por exemplo, nos espectros de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, onde a configuração octaédrica dos 6 ligandos CN^- tem simetria cúbica, observa-se apenas uma risca. A substituição de um dos ligandos CN^- por NO^+ em $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ cria um $\nabla.E$ e no respectivo espectro observam-se 2 riscas.

O valor de Δ é tanto maior quanto maior o grau de assimetria, sendo característico de cada composto.

Nos casos em que Fe^{3+} e Fe^{2+} de alto spin ocupam posições com simetria inferior à cúbica, de um modo geral, o valor de Δ do Fe^{3+} é sempre inferior ao do Fe^{2+} . Com efeito Fe^{3+} de alto spin tem 1 electrão em cada uma das 5 orbitais $3d$. Neste caso, a camada $3d$, tal como as camadas electrónicas totalmente preenchidas, cria uma distribuição de cargas com

simetria esférica, qualquer que seja o $\nabla.E$ devido ao campo de ligandos. No caso de Fe^{2+} de alto spin há o sexto electrão $3d$. Se o campo de ligandos tiver simetria inferior à cúbica, quer através de interações electrostáticas segundo a teoria do campo cristalino, quer através da formação de ligações químicas segundo a teoria das orbitais moleculares, estabiliza algumas das orbitais d relativamente às outras; o 6° electrão d vai preferir ocupar as que têm menor energia e vai por sua vez criar um $\nabla.E$. Os electrões d estão, em média, muito mais próximos do núcleo do que as cargas exteriores ao respectivo átomo. O $\nabla.E$ criado pelo electrão d é, por isso, muito superior ao criado pelo campo de ligandos. Daí que, em condições análogas, o de Fe^{2+} seja sempre muito superior ao do Fe^{3+} em compostos de alto spin. Para além disso, quando os estudos são efectuados em intervalos de temperatura para os quais a diferença de energias entre as orbitais d criada pelo campo de ligandos é da ordem da energia térmica $k^b.T$, o do Fe^{2+} decresce fortemente com o aumento de T ao passo que o do Fe^{3+} permanece praticamente constante (não havendo transição de fase este apenas pode variar devido à dilatação térmica dos parâmetros reticulares).

Chegou agora a altura de falarmos de exemplos de espectros Mössbauer, aproveitando para evidenciar uma das aplicações desta técnica.

As Cromites são óxidos de fórmula ideal FeCr_2O_4 com a estrutura cristalina do tipo da espinela (MgAl_2O_4). Idealmente todo-o Fe está no estado Fe^{2+} e na posição de coordenação tetraédrica e o Cr^{3+} nas posições octaédricas. Como qualquer mineral que ocorre na natureza, este contém impurezas que substituem parcialmente o Fe^{2+} e o Cr^{3+} (tipicamente Mg^{2+} , Al^{3+} , e, em menor grau, consoante a sua parágenese, Fe^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , etc.).

Espectros típicos de uma cromite natural estão representados na fig.10. Nestes espectros observa-se a

curva teórica calculada (a traço contínuo) representada sobre os pontos experimentais. Os pontos experimentais são as taxas de contagem medidas para cada velocidade da fonte relativamente ao absorvedor. A curva teórica é uma soma de curvas lorentzianas individuais ou de distribuições de curvas lorentzianas cujos parâmetros (posição, largura a meia altura e área relativa) são obtidos através de um processo de ajuste a essas taxas de contagem. Trata-se de um método numérico de regressão não linear, análogo ao método, mais conhecido, utilizado nos refinamentos da estrutura cristalina a partir dos dados de difracção. Dos parâmetros estimados para as lorentzianas obtêm-se as contribuições individuais de cada uma das formas do Fe na amostra; no exemplo da fig.10 observa-se o dobleto devido ao Fe^{3+} com

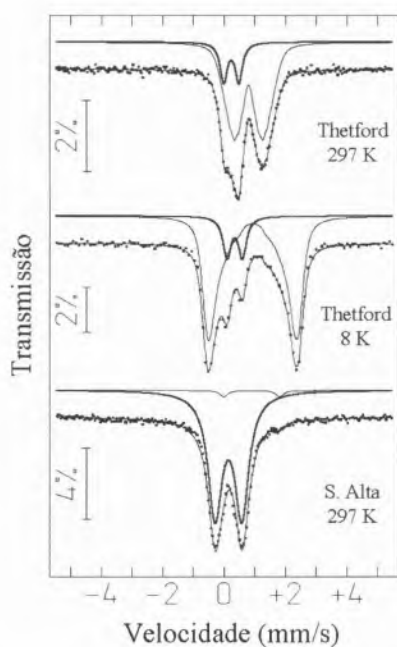


Fig. 10 – Espectros de Mössbauer de cromites naturais obtidos com as amostras às temperaturas indicadas. Os doubletos com menor desvio isomérico e desdobramento quadrupolar (a traço mais escuro) são devidos ao Fe^{3+} em coordenação octaédrica. Os restantes são devidos ao Fe^{2+} em coordenação tetraédrica.

coordenação octaédrica (com menor δ e Δ , representado a traço mais escuro) e a contribuição do Fe^{2+} com coordenação tetraédrica (dobleto com maior δ e Δ e de picos alargados a 297 K).

Em Geologia os estudos de natureza cristaloquímica são de importância fundamental. Para além da composição química, é determinante o conhecimento do grau de oxidação de elementos como o Fe e a distribuição dos catiões pelas diferentes posições cristalográficas da estrutura. A composição das fases minerais é hoje em dia quase sempre determinada recorrendo à microsonda electrónica. Considerando as dificuldades inerentes a uma análise química convencional, o estado de oxidação de elementos como o Fe é estimado a partir do balanço de cargas catiónicas e aniónicas e admitindo que a estequiometria é a ideal: 3 catiões para 4 aniões no caso das espinelas. Ora não só não há qualquer razão que justifique uma hipótese dessas como até nos últimos anos se tem verificado que o mais frequente é estas fases, quando alteradas, para além de apresentarem um grau de oxidação do ferro significativo, terem lacunas catiónicas e a razão estequiométrica acima referida ser inferior a 3 catiões para 4 aniões. O exemplo mais espectacular [5] foi o de uma cromite onde a espectroscopia de Mössbauer revelou que praticamente todo o Fe, $\approx 98\%$ do ferro total, estava no estado 3+ e a razão catiões/aniões era apenas de 2.7/3. De um modo geral tem-se constatado que a espectroscopia de Mössbauer, de muito mais fácil execução que a análise química convencional, é uma técnica capaz de determinar a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com um rigor comparável.

Para além da determinação do estado de oxidação e, acessoriamente do número de coordenação, que acabámos de ver nestes 2 exemplos, os valores de δ e Δ permitem obter outras informações sobre a ligação química, nomeadamente o grau de covalência ou de retrodoação para os

ligandos do átomo de Fe [6].

Como já foi referido acima relativamente ao δ , no caso de compostos moleculares onde o Fe aparece com configuração de baixo spin a distinção entre os estados de oxidação 2+ e 3+ já não é tão nítida como no caso dos compostos de alto spin. Embora a variação dos valores de δ e Δ com a temperatura possam revelar a existência de uma transição de spin, a distinção sem qualquer ambiguidade destes estados de oxidação só pode ser feita recorrendo às interações magnéticas.

Desdobramento Magnético

Quando há um campo magnético no núcleo, campo magnético hiperfino \mathbf{B}_{hf} , observa-se o efeito de Zeeman nuclear. \mathbf{B}_{hf} interage com o momento dipolar magnético do núcleo levantando totalmente a degenerescência dos níveis nucleares. A cada m_I vai corresponder uma energia diferente, dependente do ângulo entre o momento magnético nuclear μ_{nuc} e \mathbf{B}_{hf} , tal como indica a fig.11. Para o estado fundamental $I = 1/2$ temos 2 subníveis e para o estado excitado $I = 3/2$ temos 4. Das 8 transições distintas entre os 2 subníveis do estado fundamental e os 4 do estado excitado só 6 são permitidas pelas regras de selecção (não são possíveis aquelas em que há uma variação de m_I superior a 1). Essas 6 transições dão origem a 6 riscas num espectro de Mössbauer, o desdobramento magnético, obtido para uma amostra onde haja um campo magnético no núcleo do ^{57}Fe , \mathbf{B}_{hf} . As intensidades relativas das 6 riscas são determinadas pelas probabilidades de transição entre os diferentes subníveis do estado excitado e do fundamental. Numa amostra constituída por pó aleatoriamente orientado as intensidades relativas são as representadas na fig.11, 3:2:1:1:2:3. A separação entre as 6 riscas é proporcional ao valor do módulo de \mathbf{B}_{hf} .

A origem do \mathbf{B}_{hf} , tal como a designação 'hiperfino' indica, está na nuvem electrónica associada ao núcleo. O momento magnético associa-

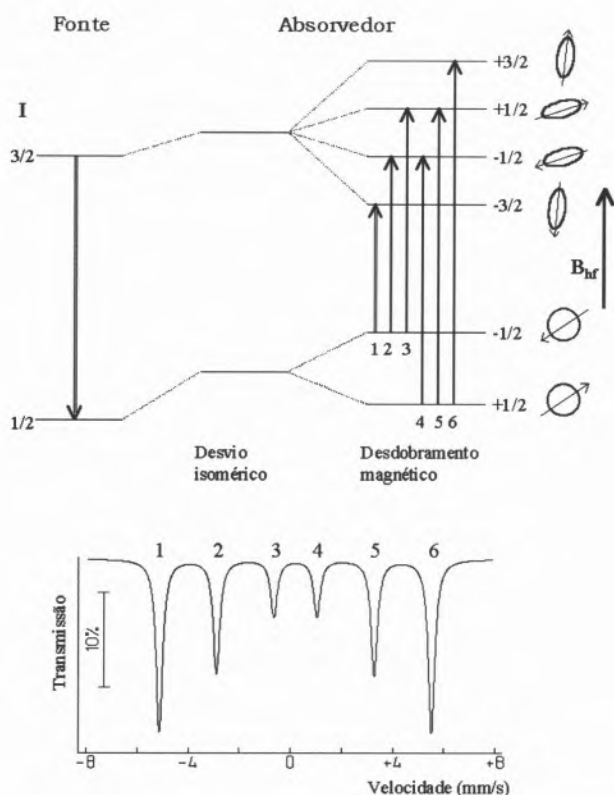


Fig. 11 – O campo magnético no núcleo, B_{hf} , desdobra os níveis nucleares fundamental e excitado do núcleo (efeito de Zeeman nuclear) dando origem a um desdobramento magnético nos espectros de Mössbauer. À direita dos níveis de energia representam-se as diferentes orientações do núcleo relativamente à direcção de B_{hf} .

do aos electrões em camadas totalmente preenchidas é nulo. Os electrões das camadas externas não totalmente preenchidas é que têm um momento magnético (orbital e de spin) e, para além do B_{hf} directamente por eles criado, vão polarizar as camadas internas as quais, deste modo, acabam por dar origem à contribuição mais importante para o B_{hf} total.

Os átomos de Fe apresentam sempre camadas electrónicas não totalmente preenchidas μ_e quase sempre um momento magnético electrónico μ_e (orbital ou de spin) não nulo. No entanto, em compostos no estado paramagnético (estado em que não apresentam uma magnetização global espontânea) μ_e de cada átomo tem, na ausência de um campo magnético externo, uma orientação aleatória que, salvo algumas excepções, varia rapidamente ao longo do tempo. A pergunta que se deve logo

pôr é: rapidamente em relação a quê? Ora neste caso é rapidamente em relação ao tempo de observação característico da espectroscopia de Mössbauer, *i.e.*, aquilo que numa imagem de física clássica corresponderia ao tempo durante o qual o núcleo está a 'observar' μ_e . Em termos quânticos, tendo em conta a energia da interacção magnética hiperfina, o momento magnético nuclear μ_{nuc} , durante o seu movimento de precessão, não tem tempo de completar 1 única rotação em torno de B_{hf} sem este ter já mudado por várias vezes de direcção. Em média no tempo o valor de B_{hf} que o núcleo observa é 0. Logo, no espectro de Mössbauer não se observa um sexteto mas apenas um singuleto ou, se a interacção quadrupolar eléctrica for não nula, um dobleto.

A coisa só muda de figura quando as amostras estão magneticamen-

te ordenadas. O exemplo mais conhecido de um composto neste estado à temperatura ambiente é a magnetite, que todos conhecem na experiência do dia a dia por atrair limalha de ferro ou objectos de ferro ou aço (não austenítico). Num estado magneticamente ordenado os momentos magnéticos μ_e de cada átomo interagem fortemente entre si mantendo direcções fixas relativamente uns aos outros de modo a formarem uma estrutura ordenada. O que vai influenciar os espectros de Mössbauer não é o ordenamento desses momentos, mas uma outra consequência das fortes interacções entre esses μ_e : o facto de agora a sua direcção no espaço só variar muito mais lentamente (determinada pela frequência dos magnões) do que o período de precessão de μ_{nuc} em torno de B_{hf} . Realizando vários espectros com a amostra a diferentes temperaturas torna-se possível determinar T para a qual o composto ordena magneticamente. Particularmente interessante é o caso em que os compostos possuem mais do que uma subrede magnética. Por exemplo, no caso do composto intermetálico UF_6Ge_6 há duas subredes magnéticas: a do Fe e a do U. As medidas de magnetização em função de T mostram uma clara transição tipo ferromagnético a cerca de 200 K; a cerca de 330 K há também uma ligeira perturbação nas curvas que sugere uma transição tipo antiferromagnético. Os valores de $|B_{hf}|$ estimados a partir dos espectros de Mössbauer obtidos com a amostra a diferentes T (fig.12) claramente demonstraram que a transição a mais alta T está associada à subrede do Fe [7].

Por outro lado, no caso das terras raras e actínides em que os valores de B_{hf} são directamente proporcionais aos μ_e , esta técnica permite ainda determinar o valor de μ_e do elemento Mössbauer; no caso do Fe, embora o parâmetro de acoplamento hiperfino que relaciona $|B_{hf}|$ com $|\mu_e|$ dependa da vizinhança do átomo de Fe, essa dependência não é muito forte, sendo lícito concluir que no mesmo composto ou em

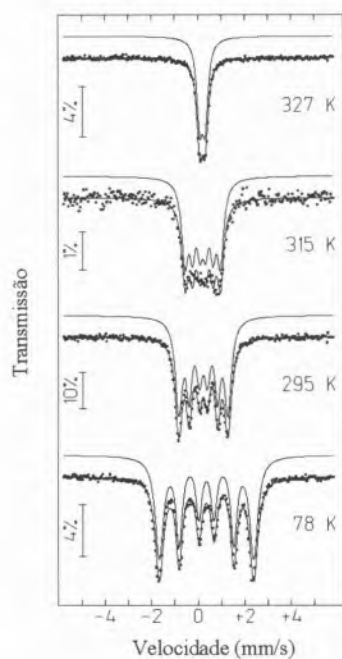


Fig. 12 - Espectros de Mössbauer do composto intermetálico UFe₆Ge₆ acima e abaixo da temperatura de ordenação magnética da subrede do Fe (≈ 320 K).

compostos de composição e estrutura análogos, diferentes B_{hf} correspondam a diferentes $|\mu_e|$ e que $|B_{hf}|$ aumente com $|\mu_e|$. Isso permite, em particular, determinar quanto valores diferentes de μ_e aparecem na amostra e se a sua estrutura magnética é comensurável ou não com a estrutura cristalográfica. Poder interpretar as propriedades dos materiais com base na sua composição química, estrutura cristalográfica e magnética é indispensável na Química do Estado Sólido para a síntese de novos compostos e desenvolvimento de materiais magnéticos mais eficientes.

Como referimos acima a distinção dos estados de oxidação 2+ e 3+ em compostos de baixo spin é difícil através dos valores de δ e Δ . Pode-se, no entanto, inferir o valor do momento angular de spin S do átomo de Fe (1/2, 3/2 para o Fe³⁺ ou 0, 2, 4 para o Fe²⁺) a partir das interações magnéticas medidas nos espectros de Mössbauer. Mesmo que a relaxação de μ_e seja rápida, a aplica-

ção de um campo magnético externo, reduzindo a frequência de relaxação, permite muitas vezes obter essa informação (caso de compostos organometálicos e de proteínas). A presença simultânea das interações hiperfinas magnéticas e quadrupolares eléctricas permite também deduzir os parâmetros do campo cristalino e determinar os níveis de energia dos electrões d .

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER A OUTROS ELEMENTOS

Para além do ⁵⁷Fe a espectroscopia de Mössbauer pode ser efectuada com outros elementos, com mais ou menos dificuldades [6].

De um modo geral, quanto menor a massa do núcleo maior a energia dos primeiros estados excitados. Por esse motivo até hoje só se observou o efeito de Mössbauer no K, no Fe e em elementos mais pesados. A probabilidade de se observar este efeito em elementos leves é muito baixa. Isto afasta a possibilidade de utilização desta técnica com alguns elementos de elevada importância em química como o H, C, N, O e Si.

Por outro lado, o facto de se observar o efeito de Mössbauer não implica só por si que a técnica de espectroscopia possa ou valha a pena ser desenvolvida.

Para começar Γ_n deve ser inferior ao valor das interações hiperfinas, caso contrário não se pode tirar qualquer informação útil dos espectros (é o caso do ¹⁸⁷Re ou do ²³⁸U, que têm estados nucleares excitados de vida muito curta).

Nos casos em que a técnica seria útil há que ter em conta a abundância natural do isótopo para o qual se observa o efeito de Mössbauer. O ⁵⁷Fe constitui cerca de 2.2% do ferro natural. Este teor é suficiente na maioria dos casos, mas por vezes em amostras onde a concentração em Fe e o factor f são muito baixos é necessário proceder a um enriquecimento

das amostras com o isótopo ⁵⁷Fe. É também indispensável que o estado fundamental do núcleo do isótopo onde se observa o efeito seja estável ou então possua uma vida média muito longa como é o caso do ¹²⁹I ($\tau_N = 1.6 \times 10^7$ ano).

No entanto, o que do ponto de vista prático reduz muito o número dos elementos para os quais a maioria dos laboratórios pode fazer a espectroscopia de Mössbauer é o seguinte: para se poder utilizar a radiação de níveis nucleares excitados com vidas médias tipicamente inferiores a 1 μ s é necessário ter como fonte de radiação nuclídeos de vida de Mössbauer do elemento em estudo. As únicas fontes disponíveis comercialmente são as de ⁵⁷Co, ^{119m}Sn e ¹⁵¹Sm, nuclídeos com vidas médias de 270 dias, 245 dias e 93 anos, respectivamente, percursos dos níveis de Mössbauer do ⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn e ¹⁵¹Eu. Quando a vida média dos nuclídeos percursos é de poucos dias ou apenas de algumas horas pode até tornar-se necessário utilizar mais do que uma fonte, sucessivamente, para se obter um único espectro. Em laboratórios como os do Instituto Tecnológico e Nuclear que dispõem de um reactor nuclear, é possível a regeneração de muitas das fontes de vida curta (cujo nuclídeo se obtenha a partir de uma reacção (n, γ)). Pode assim realizar-se espectroscopia de Mössbauer com mais elementos usando, nomeadamente, os nuclídeos ¹²⁵Te, ¹²⁹I, ¹⁹³Ir, ¹⁹⁷Au e os de lantanídeos ¹⁶¹Dy, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷⁰Yb. Fontes adequadas para outros elementos como o Ni, Zn, etc., produzidas por outro tipo de reacções nucleares, só se podem obter recorrendo a um ciclotrão.

Antes de terminar é importante referir a existência na maioria das 'fábricas de fotões' de linhas dedicadas à excitação nuclear pela radiação do sincrotrão. Por exemplo, a linha destinada à ressonância nuclear no ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility* em Grenoble,

França), operacional para o intervalo de energias 6 – 27 keV, tem sido utilizada para o estudo dos isótopos ^{57}Fe , ^{73}Ge , ^{119}Sn , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{161}Dy e ^{169}Tm . Para além da medida de interacções hiperfinas com nuclídeos para os quais não é fácil arranjar fontes, estes estudos beneficiam das características específicas da radiação de sincrotrão, as quais permitem trabalhar com células de alta pressão, pequenos monocristais, superfícies, interfaces, etc.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De entre os elementos químicos para os quais existe um isótopo estável onde se observa o efeito de Mössbauer, o Fe é o mais estudado por entrar na composição de muitos materiais com elevada importância tecnológica, bem como na grande maioria das amostras naturais (se tivermos em conta o núcleo do planeta, o Fe é o elemento mais abundante na Terra; na crosta a sua concentração é muito mais baixa, mas mesmo assim é comum em muitos minerais, óxidos e sulfuretos).

Para além das aplicações em Química já focadas no decorrer deste artigo (estado de oxidação, estrutura electrónica, campo cristalino, propriedades magnéticas, etc. sobre as quais outros exemplos podem ser encontrados em livros ou artigos de revisão [4,6,8]) é de salientar ainda a utilidade da espectroscopia de Mössbauer na identificação de fases contendo Fe. Cada composto de Fe dá origem a espectros característicos. Esses espectros, no entanto, não são únicos para cada fase porque vão depender também da presença de impurezas, defeitos ou do grau de cristalinidade dos compostos. De um modo geral, este facto obriga à realização de espectros com a amostra a diferentes temperaturas e, para além disso, torna para certos casos a interpretação e análise dos espectros de Mössbauer complexa. No entanto, esta técnica, utilizada como complemento da difracção de raios X, é particularmente útil. Por um lado devi-

do ao facto de permitir detectar fases amorfas ou microcristalinas; por outro lado devido à sua especificidade nas situações em que as fases contendo Fe são constituintes menores de uma mistura complexa e é difícil a identificação dos seus picos de difracção (casos frequentes em amostras de solos, sedimentos ou em estudos de amostras arqueológicas).

A análise dos espectros de Mössbauer é quantitativa. Vimos nos exemplos descritos ao longo do trabalho que a fracção das várias formas do Fe numa amostra pode ser estimada a partir dos espectros de Mössbauer. O absorvedor tem no entanto que ser preparado com a espessura adequada e os valores das fracções sem recuo f para as várias formas do Fe na amostra serem iguais ou então conhecidos. Com efeito, as áreas relativas das várias contribuições para o espectro de Mössbauer são proporcionais ao produto do f associado aos átomos de Fe que lhes dá origem pelo respectivo número de átomos.

Ao longo deste artigo referiu-se sobretudo a técnica de transmissão. No caso do ^{57}Fe o equipamento necessário para ensaios com a amostra à temperatura ambiente não é complexo nem dispendioso como se pode ver nas experiências descritas para fins pedagógicos no Journal of Chemical Education [9]. A evolução dos computadores pessoais desde 1981, data em que foi publicado esse artigo, torna hoje mais adequada a utilização de um microcomputador com uma placa de aquisição de taxas de contagem para o registo do espectro, no lugar das 4 unidades electrónicas sugeridas no artigo.

Para além da técnica de transmissão já hoje se encontra generalizada a técnica de retrodispersão de radiação ou de electrões de conversão interna [10] para o estudo de superfícies, nomeadamente formação de filmes finos, corrosão e protecção de superfícies, etc.

* Instituto Tecnológico e Nuclear,
Dept. de Química, Estrada Nacional 10
2686-953 Sacavém, Portugal.
e-mail: jcarlos@itn1.itn.pt
fax: +351 1 994 1455

REFERÊNCIAS

1. a) R. L. Mössbauer, *Zeit. Phys.* **151**, 124 (1958), *Naturwissenschaften* **45**, 538 (1958),
b) R. L. Mössbauer *Zeit. Naturforsch.* **14a**, 211 (1959).
2. W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **55**, 190 (1939).
3. R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **89**, 472 (1953).
4. Consultar por ex. N. N. Greenwood e T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, Ltd. Publishers, London (1971); G. K. Wertheim, "Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, N.York (1964).
5. J. Figueiras e J.C. Waerenborgh, *Mineralogical Magazine* **61**, 627-638 (1997).
6. R. V. Parish – "NMR, NQR, EPR, and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry" – Ellis Horwood Limited, N.York (1990).
7. A.P.Gonçalves, J.C.Waerenborgh, G.Bonfait, A.Amaro, M.M.Godinho, M.Almeida e J.C.Spirlet, *Journal of Alloys and Compounds* **204**, 59-64 (1994).
8. Consultar, por ex., E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin e S. Cradock "Structural Methods in Inorganic Chemistry", Blackwell Scientific Publications, Oxford, England (1987) ou D. P. E. Dickson e F. J. Berry, "Mössbauer Spectroscopy", Cambridge University Press, Cambridge, England (1986).
9. W. H. Armstrong, E. E. Dorflinger, O. T. Anderson e B. R. Willeford, Jr., *J. Chem. Educ.* **58**(6), 515-518 (1981).
10. J.C.Waerenborgh - "Espectroscopia Mössbauer. Aplicações no estudo da corrosão". Capítulo 11 (pg. 213-224) in "Corrosão atmosférica. Mapas de Portugal", Ed. M. E. M. Almeida and M. G. S. Ferreira., INETI/IMP/LTR, Lisboa (1998).

Acontecimentos importantes em Química há 50, 100, 150 ... anos

Química Geral

Há 750 anos, 1249

- Fundada a Universidade de Oxford.

Há 350 anos, 1649

- Schroeder descreve dois métodos para preparar arsénio metálico.

Há 250 anos, 1749

- Charles Wood descreve, pela primeira vez, de maneira aprofundada, o metal platina.
- Pierre Joseph Macquer edita a obra "Eléments de Chimie Theorique" com a qual difunde a química na época anterior a Lavoisier.

Há 200 anos, 1799

- Gilberts Annalen fundou a "Royal Institution of Great Britain".
- Joseph Priestley descobre o monóxido de carbono.
- Joseph Louis Proust investiga as razões ponderais constantes dos compostos químicos.

Há 150 anos, 1849

- Fundado o "Journal of the Chemical Society of London".
- Thomas Graham estuda a difusão dos líquidos.
- Auguste Bravais investiga a estrutura interna dos cristais.

Há 100 anos, 1899

- Criação da Comissão Internacional dos Pesos Atómicos.
- James Dewar prepara hidrogénio sólido.
- Herbert Smith constrói um goniómetro de três feixes para medir, e.g. ângulos em cristais e actividade óptica de cristais.
- William J. Pope e S. Peachey fazem o primeiro desdobramento de compostos de azoto, enxofre, estanho e telúrio nos seus compostos opticamente activos.
- Ernst Cohen demonstra a existência de três formas alotrópicas de elemento estanho. Até 20 °C é estável o estanho cinzento, entre 20 °C e 170 °C é estável o estanho tetragonal e acima de 170 °C (até 232 °C) é estável o estanho ortorrómbico. Explica também o fenómeno "placa de estanho" que consiste na transformação, a baixa temperatura, do estanho branco em estanho cinzento.
- Hendrik Willem Bakhuis-Roozeboom e Albert Ladenburg, independentemente um do outro, demonstraram quando é que uma substância opticamente inactiva é uma mistura racémica ou uma mistura de compostos opticamente inactivos.
- Richard Abegg e Guido Bodländer tomam a afinidade electrónica como base de uma sistematização de compostos inorgânicos.
- Carl Engler e J Weissberg fazem a primeira sistematização dos compostos auto-oxidáveis com base no poder individual de adição do oxigénio molecular.
- Johannes Thiele apresenta os postulados da sua teoria parcial de valência.
- André Debierne isola o actínio, o novo metal radio-activo da pecheblenda (uranite).
- Marie Curie isola o chumbo radio-activo da pecheblenda e Jules Elster e Han F. K. Geitel demonstram a radioactividade potente deste isótopo do elemento recentemente descoberto - o polónio.
- Ernst Rutherford, Friedrich O. Giesel e Henri Becquerel distinguem dois tipos de radiação "radio-activa": - raios α e β .

Há 50 anos, 1949

- Hans Werner Kuhn estende a teoria da cor incluindo modelos de gás de electrões.

Química Tecnológica

Há 200 anos, 1799

- Philippe Lebon regista uma patente sobre a produção de gás de carvão.
- Charles Tennant regista uma patente sobre a absorção de cloro gasoso por cal viva seca. Construiu uma fábrica em St Rollox para a preparação de lixívia. Durante muito tempo esta fábrica foi a maior do mundo.
- Franz Karl Achard funda uma fábrica para preparar açúcar de beterraba em Cunern (perto de Wroclaw).

Há 150 anos, 1849

- Foi testado o aço da fábrica Krupp.
- César Mansuete Despretz constrói um forno de chama eléctrica com electrodos crucíveis. crucible-electrodes.
- A P Halliday, em Salford, regista uma patente para a preparação de madeira a partir de serradura, usando casca de carvalho e madeira pintada lixiviada.
- Max von Pettenkofer prepara gás de madeira e funda, dois anos mais tarde, com Ruland e V. Pauli um gerador de gás de madeira para a iluminação da estação de caminhos de ferro de Munique.
- Dubrunfaat e Leplay tentam introduzir a prática de extracção do açúcar do melão com peróxido de bário.
- Jacques Joseph Ebelman prepara espinelas artificiais e outros minerais usando uma solução destes cristais em ácido bórico fortemente aquecida - evaporada.
- Agundre prepara uma pólvora "branca" a partir de clorato de potássio, prussiato (cianeto) de potassa e açúcar. Isto foi, durante muito tempo, um objectivo tecnológico muito importante na indústria de armamento.

Há 100 anos, 1899

- A "Deutsche Ammoniak Werke Gesellschaft", em Colónia, extrai amónia de lodos marinhos aquecendo a seco na presença de alcalinos ou alcalino-terrosos.
- Leonhard Lederer prepara o acetato de celulose por acção do ácido acético sobre hidrocélulose em presença de ácido sulfúrico. Este acetato de celulose é usado na manufactura de seda artificial (rayon).
- Em Oberbruch, perto de Aachen, são feitos fios de celulose usando o método do óxido de cobre-amoniaco.
- Em Oberbruch, perto de Aachen, Benjamin Talbot inventa um método para fazer aço a partir de ferro bruto.
- Harmet, em St Etienne, melhora o método de solidificação do aço líquido comprimindo-o a altas pressões.
- Charles Eduard Guillaume prepara uma liga de Ni-Fe "Invar" com um coeficiente de expansão muito baixo.
- Hülsberg, em Frankfurt/Main, inventa um método para preparar madeira à prova de fogo impregnando-a com ácido bórico e sulfato de amónio de um metal.
- Mac Dougall e Howles tenta pôr em prática a preparação do ácido nítrico provocando descargas eléctricas através do ar.
- Herman Frasch inventa um novo método para extrair enxofre de gesso contendo enxofre.
- Theodor Meyer propõe um processo melhorado de "câmara de chumbo" para a preparação do ácido sulfúrico.
- Aldolph Frank e Nikodem Caro preparam cianamida de cálcio aquecendo uma mistura de carbureto e de cal-viva com carbono em atmosfera de azoto. Esta cianamida de cálcio viria a ser utilizada como fertilizante.
- Hans Goldschmidt usa "thermit" (uma mistura de um óxido metálico e alumínio) para produzir, por exemplo, ferro para carris de caminhos de ferro ou componentes de máquinas.

- P. Bergsoe em Copenhaga obtém uma patente sobre o método de extrair estanho dos lixos de folha de estanho.
- Bayer-Werke produz ácido acetil-salicílico sob o nome de "aspirina".
- Paul Sabatier e Jean Baptiste Sendérens descobrem a hidrogenação catalítica com níquel.
- H. H. Heraeus funde grandes quantidades de quartzo num forno de oxi-hidrogénio de irídio a 1850 °C.

Química Inorgânica

Há 250 anos, 1749

- Pierre Joseph Macquer prepara o prussiato amarelo através da reacção de soda cáustica com Azul da Prússia.

Há 200 anos, 1799

- Joseph Priestley prepara monóxido de carbono num elevado grau de pureza.
- François Chaussier e Louis Nicolas Vauquelin preparam hidrossulfito de sódio, que pode ser usado como agente destruidor de cloro.

Há 150 anos, 1849

- Henri Sainte-Claire-Deville preparou cristais de pentóxido de azoto por arrefecimento do gás a -20°C.
- Paul Daubrée obteve óxido de estanho cristalino por reacção de cloreto de estanho e vapor de água num tubo de porcelana aquecido ao rubro.
- Friedrich Wöhler preparou nitretos metálicos directamente do azoto atmosférico e dos metais, por redução dos óxidos, com carbono, ao ar.

Há 100 anos, 1899

- Paul Walden usou dióxido de enxofre líquido como solvente para electrólitos e não-electrólitos.
- Ernst Cohen pesquisou os estados meta-estáveis dos metais e metalóides.
- Henri Moissan preparou fosforeto e arsenieto de cálcio por fusão do cálcio num forno eléctrico.
- Henri Moissan e Paul Lebeau preparou hexafluoreto de enxofre gasoso (a partir de flúor e enxofre). A -55 °C esta substância transforma-se num sólido cristalino. Com este resultado, eles provaram que o enxofre pode também apresentar a valência 6.
- Adolph Frank preparou grafite por reacção de monóxido ou dióxido de carbono com carburetos metálicos a altas temperaturas.

Há 50 anos, 1949

- C Grube et al. prepararam o subóxido de alumínio, Al₂O.

Química-Física e Electroquímica

Há 200 anos, 1799

- Alessandro Volta desenvolve a sua pilha eléctrica.

Há 150 anos, 1849

- Gustav Wiedemann demonstra a existência de relação entre a condutividade eléctrica e a estrutura dos cristais.
- Herman Kolbe faz a electrólise de sais de ácidos gordos produzindo radicais.

Há 100 anos, 1899

- Arthur Hantzsch desenvolve o conceito de isomerismo de ionização, pseudo-ácidos e pseudo-bases e avança com a determinação da constituição de compostos tautoméricos.
- Harold A Wilson determina a velocidade de iões em chamas contendo sais vaporizados.

- Philipp Lenard observa que o oxigénio é ozonizado pela radiação ultravioleta.
- Gustav Tainmann realiza medidas de grande precisão no que respeita à influência de pressões muito elevadas sobre a alteração dos calores de fusão de cerca de 30 compostos.
- Mahler melhora a bomba calorimétrica de Berthelot (1879) usando um cilindro de aço esmaltado em lugar de um de platina.
- Manlay inventa a ozotipo (impressão de positivos fotográficos), um processo fotográfico utilizando papéis recobertos com uma mistura de dicromato de potássio e gelatina.

Há 50 anos, 1949

- Ronald George Wreyford Norrish e George Porter desenvolvem a fotólise de relâmpago (flash photolysis).
- William Giauque recebe o Prémio Nobel da Química pelos seus estudos de termodinâmica a muito baixas temperaturas.

Química Analítica

Há 250 anos, 1749

- Caspar Neumann editou "Chymial Medicinæ dogmatico experimentalis, Tom primi; Pars prima et secunda", que lança as bases da acidimetria.

Há 150 anos, 1849

- Lyon Playfair obtém nitroprussieto de sódio por reacção de ácido nítrico e prussiato vermelho. Esta substância é um reagente muito sensível aos sulfuretos alcalinos, formando um lindo produto púrpura.

Há 50 anos, 1949

- Th. Wieland *et al* descobrem um método de cromatografia em papel para a determinação quantitativa de amino-ácidos com cobre radioactivo.

Bioquímica

Há 300 anos, 1699

- Simon Boulduc introduz um método de extracção para a análise de plantas. Ele aplica isto na investigação comparativa de classes de ipecacuanha. Tal como a palavra extracção indica, ele usa água e vinho espirituoso.

Há 200 anos, 1799

- Antoine Francis de Fourcroy e Louis Nicolas Vauquelin preparam ureia pura como produto final da conversão de proteínas nos corpos animais.

Há 150 anos, 1849

- Ebenhezer N Horford descobre um método para evaporar leite.
- Bleunard prepara alanina como um produto da separação da legumina das ervilhas.

Há 100 anos, 1899

- Jacques Loeb consegue a fertilização química (com cloreto de magnésio) de ovos de ouriços do mar.
- Albrecht Kossel formula a sua teoria da protamina.
- Martin Jacoby conclui que no caso de diabetes grave não ocorre glicólise.
- Cl. Fermi usa alguns fungos de fissão para produzir enzimas proteolíticas. Estas enzimas transformam proteínas, tais como glutén e fibrina, em compostos solúveis. Assim, são capazes de compor protoplasma.
- W Spitzer consegue transformar hipoxantina e xantina em ureia usando extractos de órgãos (eg. baço e fígado de vitela e de vaca).

Há 50 anos, 1949

- Louis Frederick Fieser e Mary Fieser publicam a 3ª edição de "Natural Products related to Phenanthrene".
- Edward Calvin Kendall et al. descobre a cortisona como um medicamento especial para a artrite reumatóide.
- Wolfgang Langenbeck investiga as relações entre catalisadores orgânicos e enzimas.
- Richard Kuhn investiga alguns problemas da bioquímica genética.
- Adolf Butenandt, W Weidel e H Schlossberger determinam que os pre-requisitos de fermentos específicos são os genes V+ e en- que promovem eg. a formação de pigmentos omocrômicos por catálise ou o metabolismo do triptofano.
- Karl Johann Freudenberg descobre a formação de substâncias idênticas à lignina em condições fisiológicas.
- Gustaf Ehrhardt descobre uma nova classe de analgésicos relacionada com o difenilmetano.

Química Farmacêutica

Há 600 anos, 1399

- Os Visconti, em Milão, levam a cabo a primeira desinfecção imposta por lei para os doentes de peste e, 4 anos mais tarde, é fundada a primeira instituição para quarentena.

Há 200 anos, 1799

- Valentin Rose Jr. é co-autor do primeiro livro de medicina na Prússia, Edição do Manual de Utilidades Farmaceuticas, um livro de texto sobre o conhecimento farmacológico em língua alemã.
- Edição da Pharmacopoea Borussica Edition 1.
- Morre Ernst Wilhlem Martiues, farmacêutico da corte e professor em Erlangen.
- Humphry Davy descobre a acção anestésica do óxido nitroso (gás hilarriante), com o qual Horac Wells em 1844 consegue a primeira narcose.

Há 150 anos, 1849

- Fundação da "Süddeutschen Apothekersverein" (Sociedade dos Farmacêuticos na Alemanha do Sul).

Há 100 anos, 1899

- Weiss, em Basel, descobre que usando ácido da china na alimentação a quantidade de ureia excretada diminui. Este facto conduz à introdução de algumas preparações à base de ácido da china em medicina p.ex. sidonais (piperazina de ácido da china) e urosinas (sais de lítio de ácido da china).
- Heinrich Dreser adiciona o ácido acetilalicólico à lista de medicamentos sob o nome de aspirina (acetil + spir (ácido) + in) (spiracil = antigo nome do ácido salicílico).

Química Orgânica

Há 250 anos, 1749

- Andreas Sigismund Marggraf obtém um concentrado de ácido fórmico por destilação de formigas vermelhas.

Há 200 anos, 1799

- Franz Karl Achard funda a primeira fábrica de açúcar de beterraba.
- Martin Heinrich Klaproth isola o ácido melítico a partir de mel mineralizado.

Há 150 anos, 1849

- Adolph Wartz descobre as alquilaminas.
- Eduard Frankland prepara alcanos por reacção de alquiliodetos com zinco e isola os compostos organometálicos metil-zinco e etil-zinco pensando também ter descoberto os radicais livres metilo e etilo.

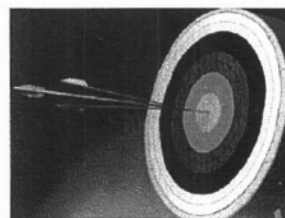
- Herman Kolbe propõe a síntese de alcanos por electrólise de ácidos gordos: "Síntese de Kolbe".
- Charles Mansfield sintetiza o benzeno tratando nitrobenzeno com ácido nítrico.

Há 100 anos, 1899

- Adolf von Baeyer e Victor Villiger oxidam cetonas a ésteres usando perácidos - "oxidação de Baeyer-Villiger" - e preparam peróxidos e perácidos orgânicos tais como o perácido benzóico e o monoperácido ftálico.
- Johannes Thiele formula a "Hipótese de Valência Parcial" relativa a ligações carbono-carbono duplas e triplas, explicando a sua particular reactividade.
- John Norman Collie e Thomas Tickle demonstram que o dimetilpirrão forma produtos de adição muito estáveis com ácidos hidro-halogenicos e tartáricos, entre outros. Esta reactividade é explicada assumindo a tetravalência do oxigénio. Os compostos em causa foram denominados sais de oxónio por serem considerados derivados da hipotética base H3O.OH (hidroxilo de oxónio).
- Georg Wagner e Hans Meerwein conseguem a inversão de monoterpenos dicíclicos (e.g. pineno em canfeno): "inversão de Wagner-Meerwein".
- Paul Sabatier e Jean-Baptiste Sendrérens realizam a hidrogenação de compostos insaturados, usando níquel como catalisador.
- Paul Walden demonstra a "inversão de Walden", segundo a qual um isómero óptico é convertido num derivado do isómero inverso por acção de determinados reagentes. Por exemplo o tratamento de ácido málico com PCl5 origina o ácido 1-clorosuccínico, que por sua vez pode ser convertido no ácido 1- málico succínico por acção do óxido de prata.
- Ludwig Knorr sintetiza o ácido "diacenambr" a partir de ácido acetilacético e sódio.
- Emil Erlemeyer Jr. sintetiza e separa a (benzoil) tirosina.
- W Marckwald e Alex McKenzie efectua várias sínteses assimétricas.
- E Wedekind demonstra a assimetria do átomo de azoto pentavalente, a activação óptica e a auto-racemização.
- W.J. Pope e S.J. Peachy separam -benzil-fenil-alquilmetil amónio nos antípodas ópticos por cristalização de sulfonatos de cânfora.
- Traugott Sandmeyer prepara hidrocarbo-difenilimida a partir de tiocabanilida e hexanida de potássio com chumbo branco. Este composto constitui a base do indigo.

Há 50 anos, 1949

- Hans Werner Kuhn desenvolve a teoria das cores dos compostos orgânicos.
- E R Alexander e E E Eliel obtêm compostos opticamente activos com deutério e hidrogénio.
- Kenyon e M P Balfe conseguem a separação óptica do o-tolil-p-tolil carbinol.
- Patil Niggli edita "Grundlagen der Stereochemie" (Princípios da Estereoquímica).
- A Skita sintetiza estereoisómeros de amino-álcoóis do tipo efedrina.
- M C Rebstock *et al* descrevem a síntese e explicam a estrutura do cloro-anfenical.
- Adolf Butenandt, H. Hellmann e E. Renz melhoram a síntese do D, 1-triptofano.
- Wolfgang Langenbeck pesquisa a aceleração da condensação do formaldeído por catalisadores orgânicos.
- Otto Warburg edita "Wasserstoffübertragende Ferment" (Enzimas transportadores de hidrogénio).
- Wilhelm Schenk Jr. investiga química e cristalograficamente compostos de adição da ureia.
- R Winzinger-Aust propõe um novo método de preparação de sais corados de tri-arilpirílio.
- Otto Bayer pesquisa a química dos acrilonitrilos.
- Walter Reppe investiga a química do acetileno e do monóxido de carbono.
- Saunders estuda os compostos aromáticos diazo e as suas aplicações técnicas.
- Rudolf Criegell estuda a constituição de peróxidos e ozonidas.

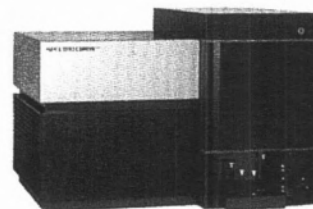


Espectrómetros para análise química.

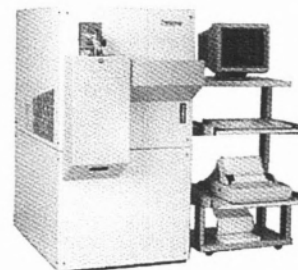
▲INDÚSTRIA ▲AMBIENTE ▲EXTRACTIVA ▲QUÍMICA

Emissão óptica

ICP – Tecnologia CCD*
120 – 800 nm
Sistema óptico circular

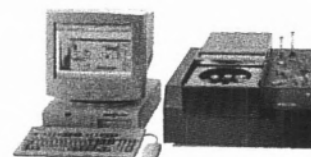


Faísca
Para a indústria metalúrgica e metalomecânica
120 – 800 nm
Opção: Sistema Mapping com varrimento da superfície da amostra para detecção de inclusões e segregação em metais.



Raio-X

Por fluorescência, de energia dispersiva polarizada (EDXRF)



Glow discharge

Para a análise química e análise superficial (tratamentos térmicos e superficiais metálicos)

Mais de 40 unidades instaladas.

Tecnologia alemã a preços económicos.

*Estamos a organizar um seminário
Para inscrições, favor contactar-nos.

Importador exclusivo:



EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

LISBOA PORTO

Campo Mártires de Pátria, 110

R. de Real, 1210 - A/B - Moreira

Tels. (01) 352 85 41 · 356 04 54 · 352 72 93 · Fax (01) 352 87 52

Tels. (02) 948 69 05 · 948 68 68 · 948 68 47 · Fax (02) 948 61 32

Telem. 0931 60 87 25 · 1150 LISBOA · PORTUGAL

Telem. 0931 53 16 98 · 4470 MAIA · PORTUGAL

A. HANNA



A1. Medidor Portátil para Análise da Água: Mede Turvação, pH, Cloro, Bromo, Ferro, Iodo e Ácido Cianúrico

Na vasta gama de produtos Hanna Instruments, encontra-se este medidor portátil para análise da água, especialmente vocacionado para águas de abastecimento público, capaz de medir os parâmetros mais importantes de uma forma rápida e eficaz.

Efectuar medições no terreno - Turvação, pH, Cloro Livre e Total, Bromo, Iodo, Ferro e Ácido Cianúrico - com resultados equivalentes aos obtidos no laboratório e em poucos segundos, com o C102 passou a ser uma tarefa simples.

Para efectuar medições de turvação, o operador pode seleccionar o factor de calibração pré-programado calibrando assim o instrumento com as amostras e medindo a sua concentração ou absorvância relativa.

A memória do C102 permite armazenar até 25 valores de amostras medidas, juntamente com a hora e a data. A presença do "relógio" interno permite recuperar em qualquer momento os dados da última calibração, em conformidade com as normas GLP, garantindo o bom desempenho do instrumento e confiança nos resultados.

A alta tecnologia presente no C102 tornou possível a realização de um instrumento verdadeiramente portátil, com uma relação preço/qualidade insuperável e altamente competitiva.



A2. HI 964400 Medidor de Oxigénio Dissolvido de Bancada

Actualmente, efectuar medições com alto grau de precisão e registar dados, são duas exigências fundamentais nos laboratórios. A resposta a estas exigências é o novo instrumento da Hanna, o HI 964400: um medidor de oxigénio dissolvido, com microprocessador, registo de dados e interface RS232C. Com o HI 964400 as medições são directas, em ppm ou em %, o mostrador é largo (o que facilita a leitura), a calibração é automática para o oxigénio dissolvido e a temperatura (demorando apenas alguns segundos) e o instrumento reconhece automaticamente o valor de calibração.

O HI 964400 tem capacidade para registar até 8000 amostras divididas em 99 lotes e ainda a possibilidade de transferir dados para um computador através do interface RS232C.

Este instrumento está em conformidade com as directivas CE, o que garante maior segurança para o utilizador e maior precisão nas leituras efectuadas. O HI 964400 é sem dúvida uma boa escolha para qualquer laboratório que necessite de controlar oxigénio dissolvido.



A3. C100 - O instrumento ideal para laboratório

O C100 da Hanna Instruments, é um dos instrumentos mais versáteis no mercado, medindo até 36 dos parâmetros mais importantes para determinação da qualidade da água. Como outros instrumentos desta série, o C100 funciona durante horas com uma pilha comum de 9V. Para além disto pode funcionar continuamente com voltagem de 12-20 VDC. Este instrumento é fácil de utilizar: no painel frontal estão indicados todos os parâmetros por ordem numérica e o mostrador indica essa numeração como referência durante o teste, o que facilita o processo. Considerando que o C100 mede várias dezenas de parâmetros e que pode ser calibrado em poucos segundos, o seu preço é bastante acessível.



A4. HI 955201/02 Termómetro de alta Resolução com Impressora e gama de -200 a +850 °C

A Hanna Instruments desenvolveu o HI 955201, termómetro com um canal ou o HI 955202 com dois canais, para satisfazer a necessidade crescente de efectuar medições de temperatura e imprimir dados nas gamas mais altas sem comprometer a resolução.

Estes termómetros possuem uma resolução de 0.1 °C na gama de 200.0 a 850.0 °C, e ainda impressora incorporada para imprimir os dados instantaneamente ou em intervalos de tempo. Isto significa que o instrumento pode imprimir as leituras sem necessidade de supervisão por parte do utilizador.

A5. pHel - A vantagem de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional

A maior parte dos problemas dos medidores de bolso são causados pelo facto dos eléctrodos serem pequenos e limitados em termos de desempenho. Por este motivo a Hanna Instruments introduziu no mercado o pHel!

Trata-se de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional de dupla junção, o qual permite efectuar medições precisas com leituras estáveis, facilmente visualizadas no mos-trador.

De salientar o modelo pHel1 com corpo em vidro, resistente a temperaturas até 80°C e pressão até 3 bar. Disponível também o modelo com corpo plástico (pHel), resistente a temperaturas até 70°C e pressão até 1.5 bar.



A6. HI 931002 Simulador, amperómetro e Calibrador versátil de 4-20mA, em um instrumento

O HI 931002 da Hanna Instruments é um simulador portátil com capacidade para controlar e ajustar 4-20 mA em qualquer medidor de processo com ou sem gerador de voltagem. O HI 931002 pode medir a corrente que entra, fornecer alimentação e simular uma saída de 4-20mA para calibrar o seu instrumento de processo. O mostrador largo visualiza com clareza as leituras. O utilizador pode seleccionar entre a função de medição e a função de execução através do botão situado no painel frontal, e através de dois discos pode ajustar a corrente.

B. LABOCONTROLE

B1. IKA - Catálogo 98/99

O novo catálogo IKA encontra-se disponível. Contém informações sobre 18 grupos de produtos: agitadores magnéticos, placas de aquecimento, agitadores mecânicos, homogenizadores, moínhos, etc. Inclui fotocópias, texto, especificações e preços. Peça-nos o catálogo.

C. LABORTEQUE



C1. Novo sistema para estudos Electroquímicos, RADIOMETER

A Radiometer Analytical acrescentou a sua gama Voltalab com o novo sistema Voltalab 31. Concebido para análise Electroquímica, combina a capacidade de um potenciostato 100 V / 1 A com a flexibilidade do software em ambiente Windows.

As técnicas disponíveis incluem Pausa. Potencial de circuito aberto, Cronoamperometria, Cronopotenciometria, Voltamétricas, Técnicas de Impulsos, F.A.S.T. e Técnicas de Espectroscopia de Impedância Elec-

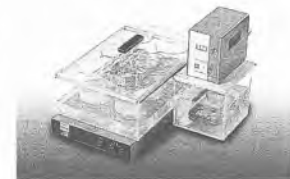
troquímica. Para total flexibilidade estas técnicas podem ser acopladas em blocos, formando unidades de repetição.

O sistema permite ainda a compensação da queda Óhmica por feed-back positivo, com determinação automática ou manual.



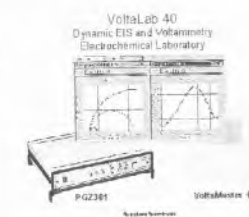
C2. Novas Centrífugas Centurion

A Centurion Scientific, introduziu nas suas centrífugas a nova tecnologia dos motores de indução, caracterizados por necessitarem de reduzida assistência. Deste modo, é possível reduzir custos de manutenção, mantendo uma elevada qualidade. A gama é agora composta por centrífugas desde 6 000 a 14 000 rpm, com rotores angulares e basculantes com capacidade para tubos desde 0,4 ml a 100 ml. Estão também disponíveis modelos com refrigeração desde -4 a 40° C



C3. Sistema para digestões enzimáticas, Velp Científica

O sistema é composto por agitador magnético Multistirrer, tanque para água em acrílico transparente e termostato de precisão. Permite a digestão simultânea de 6 frascos de 400 ml, sendo a velocidade de agitação regulável de 50 a 850 rpm. A temperatura pode ser controlada desde a ambiente até 60° C.



C4. A Radiometer apresenta o novo sistema Voltalab 40. ...a imaginação é o limite...

Sistema integrado, que permite, sem necessidades de abertura do circuito ou mudança de software, a combinação das técnicas de Impedância Electroquímica com as de Voltametria, tornando-se um equipamento fundamental para estudos de corrosão, cinéticos, estados transientes, superfícies, etc.

Oferece a possibilidade de realizar experiências em Impedância desde 100 kHz a 1 mHz, em conjunto com as técnicas DC convencionais, permitindo varrimentos até 10 V/s, com uma resolução temporal de 1 ms. Um input A/D sincronizado com a aquisição de corrente e potencial, permite correlacionar valores externos com os dados electroquímicos (p. ex., fotoelectroquímica). O software multifun-

ções, em ambiente Windows' foi concebido de forma a facilitar a sua utilização e inclui técnicas fundamentais, tais como Pausa, OCP, Cronopotenciometria e Cronoamperometria, Voltametria Linear e Cíclica e Espectroscopia de Impedância Potenciostática. Nas técnicas avançadas tem-se, Resistência de Polarização, Corrosão Galvânica e Voltametria Estacionária. É ainda de referir, como inovação, que este é o primeiro sistema a permitir a compensação da Queda Ohmica através da Impedância Electroquímica.

D. SOQUÍMICA

D1. Soquilab

Soquilab - Laboratório Metroológico e de Ensaio, dedicado ao apoio a laboratórios de análises químicas, é acreditado pelo IPQ de acordo com a norma NP EN 45001 desde Setembro de 1993.

O seu âmbito, na área de **calibração**, abrange os seguintes grupos de equipamentos:

- Equipamento de pesagem.
- Espectrofotómetros (UV-VIS e de Absorção Atómica).
- Titulares, Buretas Automáticas, Medidores de pH e de Conductividade.

O seu âmbito, na área de **ensaio**s de características, abrange os seguintes grupos de equipamento:

- Espectrofotómetros (UV-VIS, Absorção atómica e Infravermelhos).
- Cromatógrafos gasosos.

D2. Heidolph Elektro ISO 9001

Agitadores de Movimento Orbital.
Agitadores de Movimento circular e de vai-vem.

Agitadores Magnéticos com e sem aquecimento.

- Placas de Aquecimento.
- Evaporadores rotativos.
- Bombas peristálticas.

D3. Thermo Environmental Instrumentos

Equipamentos para monitorização, em tempo real, da qualidade do ar:

- Analisadores para Ar Ambiente e Gases de Emissão
- Óxido de Azoto (NO_x)
- Dióxido de Enxofre (SO₂)
- Monóxido de Carbono (CO)
- Dióxido de Carbono (CO₂)
- Ozono (O₃)
- Gás Sulfídrico (H₂S)
- Amónia
- Sistemas combinados.

D4. Grant - ISO 9002

Fabricante de equipamento de temperatura controlada para laboratório, data loggers, registadores e monitorização ambiental para aplicações industriais e investigação.

Banhos de água universais; banhos de ebulição; banhos com agitação, banhos de alta precisão com bomba de circulação, sistemas de arrefecimento, termostatos de imersão, circuladores, blocos de aquecimento, banhos de ultrasons e banhos para calibração.

D5. Brookfield ISO 9002

VISCOSÍMETROS
E REÓMETROS

Viscosímetros analógicos e digitais para baixas, média e alta viscosidades.
VISCOSÍMETROS CONE/PLATE

CAP1000 - Cone plate com velocidade de fixa 750 RPM 50 HZ.

E. STV

E1. Liofilizadores

A **E-C Apparatus** apresenta a linha "Modulyo" com três unidades básicas e capacidades desde alguns microlitros até 20 litros. Cada uma destas unidades pode ser usada com uma vasta gama de acessórios e manifolds de acordo com as diferentes aplicações de liofilização. Como vantagem destas unidades importa referir a sua construção robusta e de elevada qualidade. Todas as partes em contacto com os vapores são em aço inoxidável, com uma elevada eficiência de condensação, devido à grande superfície de condensação relativamente à capacidade de gelo.



E2. Micromodulyo™

Unidade compacta de baixo custo e pequenas dimensões mas, podendo efectuar os métodos comuns de liofilização com grande "performance" até - 50°C. Possui válvula de dreno. Pode ser usado com uma trapa fria.



E3. Modulyo™

Ideal para trabalho médio de banca. Apresenta capacidade de gelo até 5 litros e potência de refrigeração 1/3 hp atingindo os -55°C. Vem equipado com medidor de vácuo, indicador de temperatura e válvula de dreno. Pode funcionar como condensador ou como uma trapa de solventes.

A unidade MODULYO está concebida para liofilização de preparações biológicas e farmacêuticas mas pode ser usada em outras aplicações de vácuo tais como evaporação (sublimação) e destilação.

PARA INFORMAÇÕES MAIS DETALHADAS SOBRE OS NOVOS PRODUTOS
RECORTE AS FICHAS QUE LHE INTERESSAREM E ENVIE DENTRO DE UM SOBRESCRITO PARA A MORADA RESPECTIVA.

HANNA INSTRUMENTS

Árvore Industrial, lote 10, Lugar de Varziela, 4480 VILA DO CONDE
Tels. (02) 637184 - Fax (02) 637185

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- A.1
- A.2
- A.3
- A.4
- A.5
- A.6

LABOCONTROLE

Equipamentos Científicos e de Laboratório, Lda.
Largo Prof. Fernando Fonseca, 5 B - 2795 LINDA-A-VELHA
Tel: 01 4143148-4151429-4197945 - Fax: 01 4151430
E-mail: laborteque@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- B.1

LABORTEQUE

Comércio de Equipamentos Laboratoriais, Lda.
Rua das Chagas 20 1º E, 1200 Lisboa
Tel: 01 3421758, Fax: 01 3423185
E-mail: laborteque@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- C.1
- C.2
- C.3
- C.4

SOQUÍMICA

Soc. de Representações de Química, Lda.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15 - 1500 LISBOA
Tel. (01) 716 51 60 - Fax (01) 7716 51 69

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- D.1
- D.2
- D.3
- D.4
- D.5

STV

Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda.
Casal da Serra, lote 103 - loja Esq. - 2625 PÓVOA STA. IRIA
Tel. (01) 956 30 07 - Fax (01) 956 29 97

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- E.1
- E.2
- E.3
- E.4

EN

Equipamentos de Análise e Ensaio, Lda.
Campo Mártires da Pátria, 109 - 1150-227 LISBOA
Tel. (01) 352 72 93 - Fax (01) 352 85 41
Rua de Real, 1210 A/B - 4470 MOREIRA MAIA
Tel. (02) 948 68 68 - Fax (02) 948 61 32

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- F.1
- F.2
- F.3
- F.4

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____



E4. Supermodulyo™

Unidade compacta de alta capacidade de condensação, com capacidade de gelo até 20 litros. A potência de refrigeração do sistema é de 3/4 hp e a temperatura atinge os -55°C. Limpeza e acesso do condensador na horizontal, sendo visível a formação de gelo. Está equipado com manípulo de remoção de gelo. Possui sistema de descongelação automática através de gás quente. É fornecido com bomba de alto vácuo integrada no equipamento, e cuja capacidade é de 12m³ h⁻¹. Também pode ser usado como condensador ou como uma trapa fria de elevada capacidade.

O Supermodulyo cobre uma vasta gama de aplicações. Desde unidades multi-usos num laboratório central, até pequenas instalações industriais piloto. Para aumento da sua capacidade pode ser montada uma cabine na unidade base. A bomba de vácuo inclui o filtro de vapores de óleo e o Kit de retorno de óleo. A porta frontal permite fácil acesso tanto aos drenos, como à bomba e à válvula de admissão de ar, permitindo facilmente ver o nível de óleo e actuar no lastro da bomba de vácuo. A indicação do vácuo é feita através de uma Pirani. A indicação da temperatura é feita através de um termopar.

F. EN

F1. Camsizer

A metrologia das partículas por processamento de imagem digital tem oferecido recentemente uma nova alternativa à análise de partículas. Com este método é possível satisfazer um elevado número e variedade de requisitos da metrologia industrial com elevado alcance para um grande intervalo granulométrico (36µm a 16mm). A informação do tamanho das partículas é fiável, feita com rapidez e elevada resolução. É um equipamento robusto, não é susceptível a interferências por forças exteriores, o que significa que possa ser utilizado em laboratórios, áreas de produção ou em aplicação "on-line" permitindo o controlo de um grande volume de matéria.

APLICAÇÃO: Dentro dos limites médios de medição o CAMSIZER DA RETSCH está adequado para todos os sólidos não aglomerados, ex.: areias, detergentes em pó, sal, fertilizantes e vidro.

CAMSIZER é uma alternativa especialmente atractiva para análises tipo peneiração, nas seguintes circunstâncias:

- Quando o manuseamento fácil e rápido é difícil de obter (o que acontece com muitas análises minúsculas);
- Quando tiverem que ocorrer várias

operações durante uma análise, ex.: controlo de qualidade contínuo; CAMSIZER traz benefícios económicos (evitam-se desperdícios);

- Quando se pretende uma medição que forneça mais elementos (distintos por número grande variedade de espécies individuais, determinação exacta do tamanho de partículas, análise de forma das mesmas, etc.)

F2. GRINDOMIX

Novo moinho para área alimentar e biológica.

O moinho GRINDOMIX - GM200 - é um sistema inovador e profissional para preparação de amostras para análise laboratorial:

- Produtos secos, contendo água e/ou gordura.
- Manuseamento simples rápido e seguro
- Curtos períodos de moagem
- Parâmetros de trabalho reproduzíveis (indicação digital do tempo e velocidade)
- Volume de amostra aprox.: 100ml até 700 ml
- Dimensões 200x370x270mm; peso 7,5 Kg
- Motor industrial - 700 W

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO: cereais, vegetais, queijo, salame, carne, peixe, pimentos, batatas, laranjas, produtos enlatados, cogumelos, sopas instantâneas, massas alimentares, pão, alguns produtos congelados tais como ervilhas e cenouras, frutos secos, grão de cacau, etc.

F3. ICP - Tecnologia CCD

O modelo **CIROS** fabricado pela **SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS** - Alemanha, é o mais recente espectrómetro de emissão óptica com fonte de **PLASMA (CCD)** lançado no mercado Mundial. Da experiência acumulada resulta, por um lado o melhor desempenho por outro a optimização dos custos de produção.

Na qualidade de representantes exclusivos da **SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS**, o nosso especialista de produto está à disposição para prestar esclarecimentos relativos a aplicação, serviço e preço.

F4. Estufas/Incubadoras MMM

Após o lançamento inicial de estufas com e sem ventilação forçada Venticel/Ecocell e incubadoras (+5 a 70°C). A MMM lançou recentemente 3 novos tipos de estufas.

• **Estufas sem ventilação forçada** - com revestimento interior em Epolon (anti-corrosivo) preparada para trabalhar com a maioria dos reagentes que existam no mercado.

Características: Volume: 55-111-222-404-707 litros; Temperatura: max 125°C; Revestimento interior em Epolon; Prateleira com revestimento em Epolon.

• **Estufa de vácuo** - Características: Volume: 22 litros; Indicador de pressão: Válvula gás/ar ajustáveis; Porta com válvula segurança Ventiflex; Vácuo (max) 10⁻³; Temperatura: +5 a 200°C.

• **Incubadora refrigerada** - Características: Temperatura: 0° a 999°C; Volumes: 55-111-222-404-707 litros; Cartão de acesso e programação da incubadora; Variação: ±0,1°C; 4 programas de trabalho.

A Cor: dos Fotões aos Neurónios

SÉRGIO M.C. NASCIMENTO

Departamento de Física, Universidade do Minho, 4710 Braga Codex, Portugal
Tel:+351(0)53604328, Fax:+351(0)53604339, email: smcn@fisica.uminho.pt

A cor é um aspecto fascinante da natureza que interessou desde sempre os químicos e os físicos, dos quais se destacam os ilustres John Dalton, James Clerk Maxwell e, mais recentemente, Erwin Shrdinger. Neste artigo apresentam-se os fundamentos da visão das cores e explicam-se algumas cores da natureza. São abordados aspectos biológicos da visão, descrevendo os foto-receptores, a estrutura funcional da retina e do cortex visual, e aspectos psicofísicos da visão das cores, como a tricromacia e a rivalidade das cores fundamentais. Explicam-se algumas cores da natureza, em particular, o arco-íris e as cores do céu.

A CIÊNCIA E O FASCÍNIO DA COR

Os fotões são a causa física de todas as cores da natureza. No entanto, como afirmou Isaac Newton, a luz não é colorida em si mesma. A cor é uma percepção e como tal é construída no nosso cérebro pelos neurónios.

Apesar do seu carácter subjectivo, a cor tem despertado a curiosidade dos cientistas. Na Física, os ilustres Isaac Newton, James Clerk Maxwell e, mais recentemente, Erwin Shrdinger, escreveram sobre a visão das cores [1-2]. Em particular, Maxwell produziu a primeira fotografia colorida baseada numa técnica de sobreposição de três cores.

Na Química, o mais famoso dos daltónicos [3], John Dalton, descreveu com detalhe a sua visão anómala [4], contribuindo assim para o conhecimento das deficiências da visão das cores. Curiosamente, quando em 1994 se comemoraram os 200 anos da primeira apresentação pública de Dalton sobre a sua visão, foram realizadas, a partir de fragmentos de tecidos preservados dos seus olhos, análises das cadeias de DNA que codificam os pigmentos da visão das cores. O resultado destas análises permitiu concluir que Dalton não possuía todos os pigmentos necessários para uma visão normal das cores.

Nos nossos dias, o estudo da cor nas suas múltiplas facetas continua a maravilhar e a desafiar cientistas das mais diversas áreas, da física, da química, da biologia e até da filosofia [5]. Naturalmente existem ainda muitas questões por responder, em

particular na área da neurobiologia. No entanto, hoje é possível conhecer alguns mecanismos biológicos que determinam as cores, quantificar a cor e aplicar modelos que permitem prever a sua aparência em muitas circunstâncias.

FUNDAMENTOS DA VISÃO DAS CORES

Os nossos olhos são sensíveis à radiação de comprimento de onda na gama 370–730 nm que constitui apenas uma pequena parte do espectro electromagnético conhecido. Como é que os fotões que atravessam as nossas pupilas originam as cerca de 2 milhões [6] de cores diferentes que podemos distinguir? Este processo, muito complexo, é conseguido pelo nosso sistema visual e constitui um produto notável da evolução natural.


O sistema visual

O sistema visual humano é formado pelos olhos, pelos corpos geniculados laterais, que são estruturas intermédias de neurónios situadas em ambos os hemisférios, e pelo cortex visual esquerdo e direito. Os olhos produzem, dos objectos exteriores, uma imagem focada na retina, que é uma estrutura com cerca de 25 cm² e 0.4 mm de espessura. A retina contém os foto-receptores e outras camadas de células que fazem a transdução e o processamento dos sinais antes de serem enviados pelas fibras do nervo óptico para ambos os geniculados. Estes, por sua vez, executam algum processamento da informação que é seguidamente enviada para o cortex visual primário na zona do occipital do cortex cerebral.

Os foto-receptores

Os foto-receptores são células sensíveis à luz que transformam a radiação em sinais biológicos. São de dois tipos: os *bastonetes*, com uma forma cilíndrica, e os *cones*, com uma forma mais cónica. Os bastonetes existem em maior número, cerca de 100 milhões, e funcionam só para níveis de luz muito baixos. A visão mediada por estes foto-receptores diz-se *escotópica*, pode iniciar-se com menos de 6 fotões, é monocromática e é mais sensível para radiação de 507 nm. Os cones existem em menor número, cerca de 5 milhões, funcionam em condições de luminosidade mais elevada, *visão fotópica*, e permitem a visão das cores com um máximo da sensibilidade para radiação de 555 nm.

Os dois tipos de foto-receptores distribuem-se na retina de formas distintas: os cones são abundantes na zona central,



Licenciado em Física pela Universidade do Porto e doutorado em Ciências da Cor pela Universidade de Keele, Reino Unido, Sérgio Nascimento é Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade do Minho. Faz investigação em colorimetria e visão das cores. Interessa-se, em particular, pela constância das cores quando o espectro da iluminação varia, pelo desenvolvimento de sistemas de representação das cores e por modelos da visão das cores.

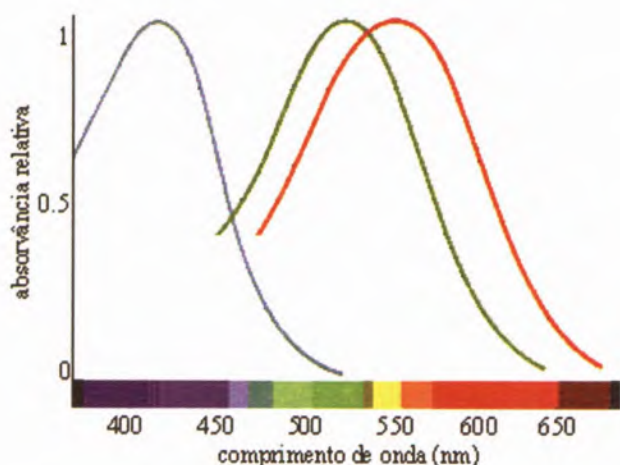


Fig. 1 – Curvas de absorvância dos cones

na *fóvea*, mas a sua densidade na periferia é muito baixa; os bastonetes não existem na *fóvea* e a sua densidade atinge um máximo a cerca de 20° ângulo visual. Esta distribuição assimétrica explica o facto de na obscuridade a nossa acuidade visual ser melhor se olharmos um pouco de lado.

O processo de transdução inicia-se com a absorção de luz nos pigmentos que se encontram nos foto-receptores e culmina na alteração do seu potencial eléctrico de repouso, hiperpolarização [7], que constitui o sinal a ser enviado pelos axónios para as células seguintes. As curvas de absorvância espectral dos pigmentos que existem nos cones estão representadas na Figura 1. Existem cones mais sensíveis no azul, outros mais sensíveis no verde e outros mais sensíveis no vermelho. Estes últimos são cerca de duas vezes mais abundantes do que os cones sensíveis no verde e cerca de 100 vezes mais abundantes do que os cones sensíveis no azul.

Tricromacia

A propriedade fundamental da visão das cores é a tricromacia, isto é, com uma mistura de luzes de três cores diferentes, *os primários*, pode gerar-se uma vasta gama de cores [8]. O método usado para a reprodução de cores na televisão é um exemplo de uma aplicação prática desta propriedade.

A tricromacia ocorre porque possuímos três tipos de cones com sensibilidades espectrais distintas. A radiação difundida por uma superfície colorida estimula de forma diferente os três tipos de cones, produzindo um trio de respostas que constituem o início do processo que culmina na visualização da cor da superfície. Naturalmente, se duas radiações com espectros diferentes, observadas nas mesmas condições, estimularem os cones da mesma forma, são indistinguíveis.

Esta trivariância permite a representação tridimensional das cores: a cada radiação corresponde um trio de números, *os triestímulos*, que indicam, para um dado conjunto de primários, as quantidades de cada primário necessárias à reprodução da cor dessa radiação. Na prática, usam-se espaços derivados mais simples, bidimensionais.

Combinações dos sinais dos cones

A estimulação dos cones constitui apenas o início da visão das cores. A função do processamento retinal é, por um lado, condensar a informação pois existem cerca de 70 vezes mais foto-receptores do que fibras, e por outro lado distribuir a informação da forma mais eficiente pelos canais disponíveis.

As ligações entre os cones e as células que constituem a última camada celular da retina, as células ganglionares, cujos longos axónios constituem as fibras do nervo óptico, são feitas pelas células intermédias. Vários cones estão indirectamente ligados a cada célula ganglionar, como ilustra a Figura 2. Estas ligações são tais que a zona de influência da célula ganglionar, o seu campo receptivo, tem uma estrutura cromática. Esta estrutura resulta do facto das células poderem ser estimuladas ou inibidas, correspondendo estes dois estados a um aumento ou diminuição da sua actividade de fundo, e também do facto de à inibição e à estimulação corresponderem tipos de cones distintos. A este tipo de codificação chama-se oponente.



Fig. 2 – Grupo de cones e ligações à célula ganglionar correspondente.

Considere-se, por exemplo, a célula ganglionar mais comum: a que tem ligações com os cones sensíveis no vermelho e com os cones sensíveis no verde (como se ilustra na Figura 2). Um dos tipos de cones excita a célula e o outro inibe-a, de tal forma que o sinal resultante é a diferença de actividade entre os dois tipos de cones. Pensa-se que este tipo de células sinaliza o vermelho e o verde, correspondendo uma cor à excitação e a outra à inibição. Existem também células que são influenciadas de forma contrária, oponente, pelos cones sensíveis no azul e pelos cones sensíveis no verde e no vermelho. Pensa-se que este tipo de células sinaliza o amarelo e o azul.

Nem todas as células ganglionares têm ligações de carácter oponente. As células que sinalizam o claro-escuro têm ligações não oponentes dos cones sensíveis no vermelho e no verde. Os cones sensíveis no azul não contribuem significativamente para as sensações de claro-escuro.

Rivalidade das cores fundamentais

O amarelo, o verde, o vermelho e o azul são as quatro categorias de cores que podemos perceber. Qualquer cor genérica pode ser perceptualmente interpretada como tendo uma componente de duas destas cores. Por exemplo, o cor-de-laranja pode ser interpretado como amarelo mais vermelho e o roxo como vermelho mais azul. No entanto, nenhuma cor pode ser interpretada como um verde mais um vermelho ou como um amarelo mais um azul. Estes pares são formados por cores exclusivas, rivais. Esta rivalidade resulta da codificação opONENTE explicada no ponto anterior.

O cortex visual e a área da cor

As propriedades anatómicas e funcionais do cortex visual sugerem uma segregação de funções em áreas distintas. Assim, existem áreas especializadas no movimento, outras em cor, outras em visão espacial. A área da cor é designada por V4 e foi extensivamente estudada pelo famoso Semir Zeki [9]. Esta especialização do centro da cor no cérebro explica porque é que certas pessoas após acidentes cerebrais perdem a visão das cores mas mantêm os outros aspectos da visão intactos.

As deficiências da visão das cores

As deficiências na visão das cores manifestam-se, em geral, numa redução do número de cores que se podem distinguir. Estas deficiências ocorrem porque há ausência de um ou mais tipos de cones, ou porque as ligações pós-receptorais não são normais ou ainda porque os pigmentos têm espectros de absorvância anómalos. A ocorrência das anomalias é mais frequente nos homens pois está associada ao cromossoma X.

ALGUMAS CORES DA NATUREZA

As cores que ocorrem na natureza têm causas muito diversas desde a absorção da luz por moléculas orgânicas e não orgânicas, à dispersão, à difusão, à interferência, e outras [10]. A absorção selectiva da luz, em particular em moléculas orgânicas, determina a maioria das cores que conhecemos como, por exemplo, o verde das plantas.

Cores de dispersão e o arco-íris

Newton foi o primeiro a estudar cuidadosamente a dispersão da luz branca por um prisma. As suas experiências mostraram claramente que a luz branca é constituída por muitas cores. Curiosamente, um prisma pode mostrar não só as cores do espectro mas também as suas complementares [11].

A dispersão da luz ocorre também numa gota de água, como ilustra a Figura 3, dando origem ao arco-íris. Para gotas esféricas o ângulo entre a radiação incidente e a radiação emergente da gota é de cerca de 42°. Reflexões sucessivas no interior da gota dão origem a arco-íris de ordem superior muito menos intensos e com as cores invertidas. A regularidade fascinante do arco-íris, que se traduz no arco quase perfeito que observamos, resulta do facto de só podermos ver as cores para

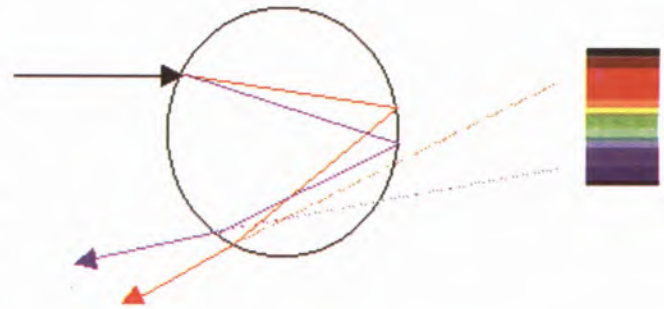


Fig. 3 – Dispersão da luz branca numa gota de água esférica.

um ângulo de 42°. Outras cores que resultam da dispersão da luz são as cores flamejantes dos diamantes.

Cores de difusão e a cor do céu

Sem a atmosfera terrestre o céu durante o dia seria escuro como o espaço vazio. É o efeito de espalhamento ou difusão da luz pelas da atmosfera que é responsável pela cor azul do céu. A difusão para partículas menores do que o comprimento de onda da luz, difusão de Rayleigh, ocorre mais intensamente para radiação de menores comprimentos de acordo com a lei:

$$I_d = \kappa \frac{I_0}{\lambda^4}$$

em que I_0 é a intensidade da luz incidente, I_d a intensidade da luz difundida, λ o comprimento de onda da luz e κ uma constante. Assim a radiação azul é a mais difundida dando origem ao azul do céu. Curiosamente, o céu também é azul à noite quando existe luz da lua. Esta cor não é visível pois a radiação difundida não é suficiente para estimular os nossos cones mas pode impressionar um rolo fotográfico [12].

De manhã e ao fim-da-tarde a luz do Sol percorre uma distância maior na atmosfera pelo que a radiação de menores comprimentos de onda é praticamente toda difundida no percurso, chegando aos nossos olhos apenas a radiação avermelhada, correspondendo a maiores comprimentos de onda, originando os efeitos espectaculares do nascer e pôr-do-sol. Uma interessante demonstração do pôr-do-sol pode ser feita com a ajuda de um retroprojector e de uma solução de tiosulfato de sódio [13].

Outras cores de difusão ocorrem nas penas azuladas de muitas aves onde existem estruturas minúsculas que produzem difusão Rayleigh e na íris humana onde a cor é uma combinação da luz difundida pelas fibras que a constituem e pela luz que é absorvida. Quando as partículas difusoras da luz são maiores do que o comprimento de onda da luz, ocorre uma difusão não selectiva, de Mie. A cor branca das nuvens e do nevoeiro são exemplos deste tipo de difusão. A cor do fumo do cigarro é azulada por difusão de Rayleigh mas branca por difusão de Mie depois de expirada devido à presença de água.

Agradecimentos

Agradeço a Flávio Ferreira a produção das figuras e a Hermínia Alonso a leitura crítica do manuscrito.

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. J. C. Maxwell, On the Theory of Compound Colours, and the Relations of the Colours of the Spectrum, *Philosophical Transactions* (1860). In *Classical Articles in Color, Color Research and Application*, **18**, (1993) 270-287.
2. E. Schrödinger, Thresholds of Color Differences, Muller-Poulllets *Lehrbuch der Physik: Lehre von der strahlenden Energie [Optik]* 2nd Edition, Vol. 2, part 1 (1926). In D.L. MacAdam (Ed.), *Selected Papers on Colorimetry – Fundamentals*, SPIE milestone Series (1993) 106-111.
3. *daltonismo* designa genericamente as deficiências da visão das cores e é hoje um termo corrente em idiomas tão diversos como o Português, o Russo e o Inglês.
4. J. Dalton, Extraordinary Facts Relating to the Vision of Colours: with Observations by Mr John Dalton, *Memoirs of the Manchester Literary and Philosophical Society*, **5**, (1798) 28-45. In *John Dalton's Colour Vision Legacy*, C. M. Dickinson, I. J. Murray e D. Carden (1997). Taylor & Francis, London.
5. A. Byrne e D. R. Hilbert. *Readings on color. V. 2. The science of color*. Massachusetts Institute of Technology (1997).
6. M. R. Pointer e G. G. Attridge. The number of discernible colours. *Color Research and Application*, **23**, (1998) 52-54.
7. J. G. Martinho. Um olhar químico sobre a visão. Este volume
8. Não confundir mistura de luzes com mistura de tintas.
9. S. Zecki. *A vision of the brain*. Blackwell Scientific Publications (1993).
10. K. Nassau. *The Physics and Chemistry of Color*. John Wiley & Sons, Inc (1983).
11. M. J. Stanley. Viewing additive and subtractive spectra through a prism. *Optics & Photonics News*, Janeiro, (1997) 54-55.
12. J. A. Shaw. What color is the night sky? *Optics & Photonics News*, Novembro, (1996) 54-55.
13. E. Zhu e S. Mak (1994). Demonstrating colors of sky and sunset. *The Physics Teacher*, **32**, 420-421.

Um Olhar Químico sobre a Visão*

J. M. G. MARTINHO

Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, E-mail: jgmartinho@ist.utl.pt

A visão é um processo muito interessante, mas complexo, onde a química desempenha um papel relevante. Este trabalho pretende dar uma panorâmica dos processos químicos que ocorrem nas várias fases do ciclo visual. Descreve-se o branqueamento das células fotorreceptoras da retina após absorção de um fóton de luz visível e o mecanismo de geração do sinal eléctrico a transmitir ao cérebro. Finalmente, é analisado o processo essencialmente químico de regeneração dos fotorreceptores que completa o ciclo visual.

INTRODUÇÃO

A química do processo de visão estabelece a ligação entre o processo físico de absorção de luz e o acto biológico da percepção [1]. A luz entra no globo ocular (Fig. 1) através da córnea e é focada na retina. O cristalino funciona como uma lente flexível (pode alterar a distância focal) que permite criar imagens adaptadas de objectos a distâncias diferentes. No globo ocular a luz é filtrada da sua componente mais energética (radiação ultravioleta), que é absorvida essencialmente pelo triptofano e derivados presentes no percurso óptico. Na retina, a luz visível é absorvida pelas células fotorreceptoras: os bastonetes de forma cilíndrica (com 50 μm de comprimento e 2 μm de espessura) e os cones (com 7,5 μm de comprimento e 1,2 μm de espessura). A retina tem, formando como que um mosaico, cerca de 125 milhões de células fotorreceptoras das quais ~80% são bastonetes e ~20% cones. Na região central, com aproximadamente 1 mm de diâmetro (fóvea), só existem cones, enquanto que nas regiões periféricas existem simultaneamente cones e bastonetes.

A figura 1 destaca um bastonete, cuja parte externa é constituída por uma série de discos membranares no interior dos quais se encontra o pigmento visual, a rodopsina. A rodopsina, representada esquematicamente na figura, é uma proteína fotosensível composta pelo cromóforo 11-*cis* retinal ligado covalentemente *via* uma base de Schiff protonada (ligação imínica) à lisina da proteína, opsina. Os pigmentos visuais dos bastonetes e dos cones diferem em especial no que se refere ao espectro de absorção. A banda de absorção no visível da rodopsina é larga (largura de banda ~150nm) com um máximo a 498 nm (azul-esverdeado) pelo que tem cor avermelhada. Os pigmentos visuais dos cones têm também bandas de absorção largas, mas

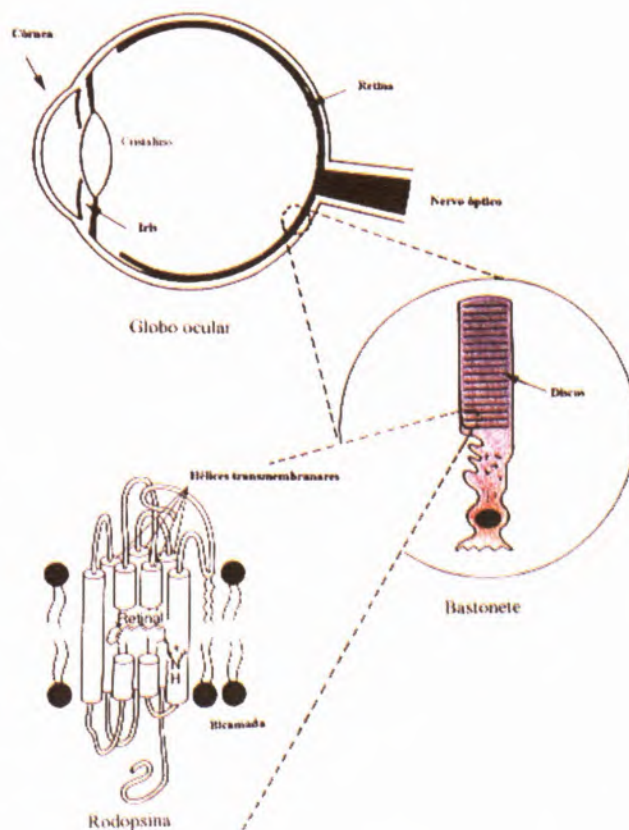



Fig. 1 – Esquema do globo ocular mostrando um bastonete e o pigmento visual, a proteína rodopsina (adaptado da ref. 7).



Licenciado em Eng. Química pelo IST em 1974 e doutorado em Química pelo IST em 1982. Professor Catedrático do IST e responsável científico do Grupo 1 “Fotoquímica e Fotofísica de Sistemas Moleculares e Supramoleculares” do CQFM. Secretário Geral da SPQ (1995-1998) e Presidente-Adjunto do IST para os Assuntos Pedagógicos (1990-1992). Interesses científicos em Fotofísica e Fotoquímica, Polímeros e Colóides. Publicou 84 artigos científicos em revistas internacionais e 2 capítulos em livros.

com máximos a diferentes comprimentos de onda. Os humanos têm 3 tipos de cones cujos pigmentos têm máximos de absorção no azul (419 nm), verde (531 nm) e vermelho (558 nm) [2]. Os bastonetes, muito sensíveis, são responsáveis pela visão noturna (acromática) enquanto que os cones, menos sensíveis, respondem pela visão diurna (cromática).

As espécies animais com visão cromática têm entre 2 a 4 pigmentos visuais nos cones. O meio onde vivem condiciona o tipo de pigmentos, existindo espécies com cones sensíveis desde a região Ultravioleta até ao Infravermelho do espectro electromagnético [3]. O poder de discriminação entre cores é aumentado no caso dos pássaros e répteis que embora possuam 2 a 4 pigmentos, pode dizer-se que têm mais do que 4 cones devido à presença nestes de glóbulos coloridos, que seleccionam as gamas de comprimentos de onda a serem absorvidas pelos pigmentos [3,4].

A intensidades luminosas baixas (visão nocturna) os fótons são absorvidos pela rodopsina dos bastonetes. Como a absorção de fótons de diferente comprimento de onda produz o mesmo efeito nos pigmentos visuais (princípio da univariância), a visão nocturna é apenas devida a diferenças de luminosidades dos objectos. Para intensidades luminosas mais elevadas (visão diurna) os bastonetes ficam saturados (não respondem ao estímulo luminoso) e apenas os cones estão activos. O facto de existirem pelo menos dois cones com respostas diferentes a estímulos luminosos, permite a visão cromática. O modo como a codificação da cor se processa na retina, a sua transmissão ao cérebro e a interpretação pelo cérebro dos sinais recebidos através do nervo óptico, constituem fenómenos muito complexos e controversos que não serão aqui tratados [5].

BRANQUEAMENTO DA RODOPSINA

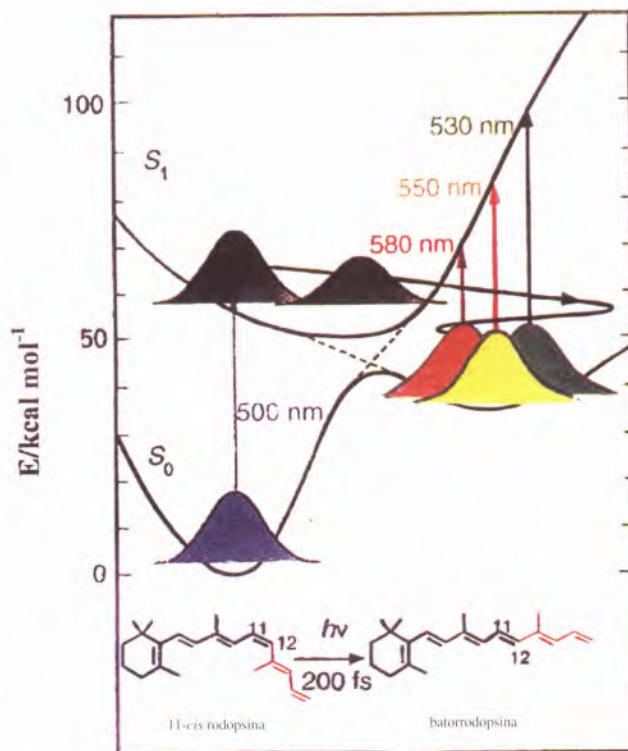
O 11-*cis* retinal covalentemente ligado à opsina, após absorção de um fóton de 500 nm (azul), sofre uma isomerização *cis*→*trans* muito eficiente (rendimento quântico 0.67) e rápida (duração de 200 fs, $1\text{fs}=10^{-15}\text{ s}$) [6,7], conforme se esquematiza na figura 2. A isomerização é tão rápida que ocorre antes da desactivação vibracional, por um mecanismo de túnel do tipo Landau-Zener a partir de estados vibracionalmente excitados, produzindo a forma *trans*, torsionalmente excitada [8], designada de batorrodopsina. Este processo fotoquímico é um dos mais rápidos que se conhecem e só ficou definitivamente esclarecido no início dos anos 90, com o desenvolvimento de lasers pulsados no visível, com largura de impulsos de algumas dezenas de femtosegundos. Excitando a rodopsina com estes impulsos de luz e seguindo o aparecimento da batorrodopsina por absorção, foi possível seguir a cinética de formação da rodopsina a vários comprimentos de onda de análise (Figura 2). Verificou-se que a concentração máxima de batorrodopsina ocorre cerca de 200 fs após a excitação e decai com tempos muito superiores.

A batorrodopsina é cerca de 35 kcal mol⁻¹ mais energética do que a rodopsina. Esta energia é proveniente da energia de excitação (uma mole de fótons de 500 nm é equivalente a 57 kcal) e está armazenada sob a forma de energia torsional e energia electrostática proveniente da separação de cargas entre a base de Schiff protonada e o contra-ião.

A energia torsional é muito elevada (cerca de 50% da energia de excitação) o que leva à relaxação da proteína para acomodar a forma *trans* do retinal. Neste processo foram identificados vários intermediários, culminando o processo na formação do *trans*-retinal e da opsina por quebra da ligação imínica à lisina da opsina. O *trans*-retinal quando ligado covalentemente à opsina absorve no azul mas deixa de absorver na região visível do espectro electromagnético visível quando livre. Esta diferença no espectro de absorção electrónico é devida à perturbação provocada pela opsina nos níveis electrónicos do retinal. A absorção de luz pela rodopsina leva ao seu branqueamento pois conduz à formação da opsina e *trans*-retinal livre que são transparentes no visível.

GERAÇÃO DO IMPULSO ELÉCTRICO

Um dos intermediários chave no branqueamento da



Coordenada de Isomerização

Fig. 2 - Esquema das curvas de energia potencial da rodopsina e do fotoproduto batorrodopsina em função da coordenada de isomerização do 11-*cis*-retinal para o *trans*-retinal. A figura mostra ainda o processo como se pode seguir a formação da batorrodopsina após excitação com um impulso laser (500 nm) e com a duração de algumas dezenas de femtosegundos (adaptado da ref. 8).

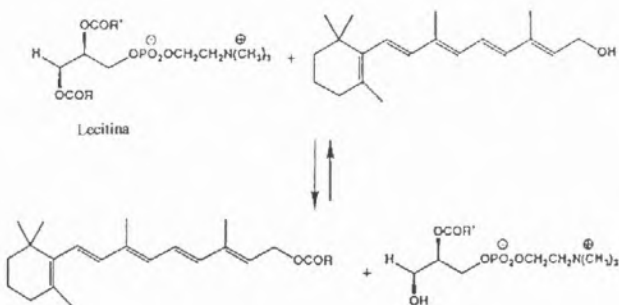
rodopsina é a metarrodopsina II (R*), que tem um tempo de vida suficientemente elevado (>10 s à temperatura fisiológica) para permitir a sua ligação preferencial à transducina (T), enquanto se difunde no interior dos discos membranares das células fotorreceptoras. Este complexo, mensageiro de que um fóton foi absorvido, sofre uma transformação estrutural cuja energia é fornecida pela hidrólise de um grupo fosfato do trifosfato de guanósina (GTP) presente no meio. Neste processo o trifosfato de guanósina converte-se em difosfato de guanósina (GDP), libertando-se a metarrodopsina II (R*). Este ciclo catalítico pode activar 100 moléculas de transducina (T*) por cada fóton absorvido a uma velocidade de 10³ s⁻¹. A transducina activada, e novamente por um processo difusional, pode ligar-se a uma enzima específica do monofosfato de guanósina cíclica (cGMP). Este complexo é capaz de hidrolisar a molécula de cGMP num número de ciclos próximo de 1000 antes da desactivação de T*, a uma velocidade de 10⁴ s⁻¹. Assim, em cerca de 100 ms, um único fóton hidrolisa 100.000 moléculas de cGMP. É este processo fantástico de amplificação que explica o facto de os seres vivos serem capazes de detectar um sinal luminoso extremamente fraco (no caso dos humanos bastam menos de 10 fótons para o cérebro detectar uma sensação luminosa). A molécula de cGMP está envolvida na geração do sinal eléctrico a transmitir ao cérebro pelo facto

de, quando ligada (em grupos de três) aos poros da membrana das células fotorreceptoras, provocar a sua abertura. No escuro a concentração de cGMP é grande, o que facilita a circulação de iões sódio do segmento interno para o segmento externo do bastonete, sendo o potencial pouco elevado, ~-40 mV. Quando as células fotorreceptoras absorvem luz, desencadeia-se o processo de hidrólise da cGMP pelo esquema de amplificação descrito, levando ao "fecho" de muitos dos poros. Este fecho impede a circulação de iões sódio e conduz à hiperpolarização da membrana para um valor de potencial próximo de -70 mV, gerando-se um sinal eléctrico que é transmitido ao cérebro. No caso de a retina ser sensibilizada por luz policromática, cada cone gera um sinal eléctrico diferente, dadas as diferentes sensibilidades espectrais destes. Estes sinais são codificados e comparados ainda na retina e posteriormente transmitidos ao cérebro onde se processa a sensação de cor [9].

REGENERAÇÃO DOS FOTORRECEPTORES

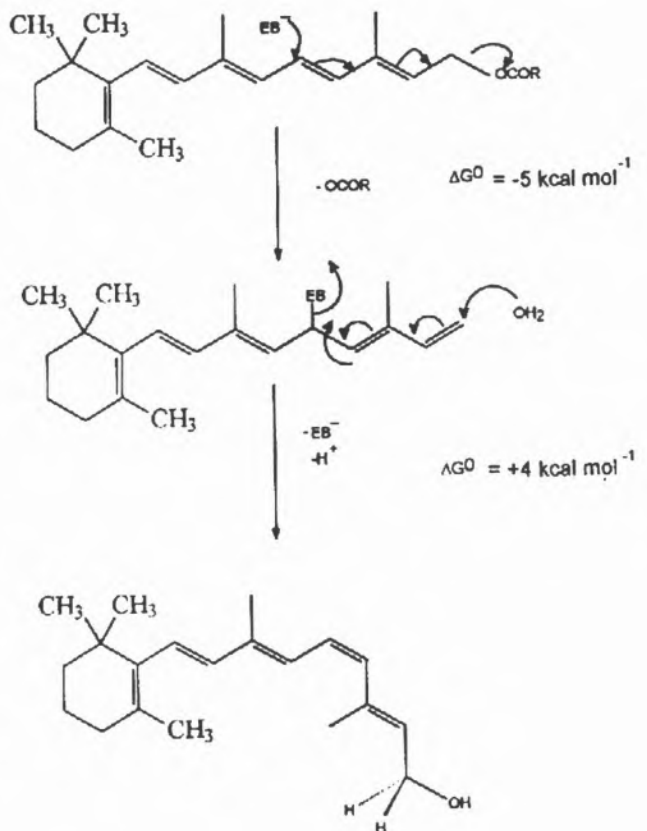
Certamente, todos nós já verificamos que, ao entrarmos numa sala escura, vindos de um local fortemente iluminado, temos a sensação de cegueira durante um período limitado de tempo (~5 min). Tal deve-se à inexistência de rodopsina nos bastonetes que foi branqueada pela luz intensa, impedindo o olho humano de detectar a luz de fraca intensidade. Com o decorrer do tempo, a rodopsina vai-se regenerando e vamos adquirindo a visão. A regeneração da rodopsina é um processo complexo que envolve outros retinóis para além do *trans*-retinal resultante do branqueamento da rodopsina. Este, é reduzido enzimaticamente na retina para produzir o *trans*-retinol (vitamina A) que é transportado para o epitélio, onde sofre reacções de transesterificação, originando *trans*-ésteres retinílicos. A *trans*-esterificação é feita pela lecitinas (fosfolípidos) de acordo com o esquema 1.

Esquema 1



merizações *trans*→*cis* é baixa à temperatura fisiológica, dado que a energia de activação é elevada (~25 kcal mol⁻¹). Para explicar esta isomerização vários estudos mecanísticos foram elaborados que apontam no sentido de que somente os ésteres retinílicos sofrem a isomerização [11]. Tal resulta do facto da hidrólise dos ésteres retinílicos ser um processo exotérmico (sendo $\Delta G^0 \sim -5 \text{ kcal mol}^{-1}$) que fornece a energia necessária para a isomerização *trans*→*cis* do retinol ($\Delta G^0 \sim -4 \text{ kcal mol}^{-1}$). O processo é catalisado pela enzima EB que tem um centro nucleófilo, segundo o esquema 2

Esquema 2



Os fosfolípidos do epitélio têm uma importância fundamental pois são eles que ao participarem na formação dos ésteres *trans*-retinílicos, induzem a formação do *cis*-retinol pelo conjunto de reacções acopladas do esquema 2. Tanto o retinol como o retinal não possuem grupos que possam ser activados de uma forma satisfatória para vencer o *deficit* energético entre os isómeros, pelo que não contribuem significativamente para a produção dos compostos *cis* a partir dos análogos *trans*. O *cis*-retinol, uma vez formado, é convertido em retinal que reage através do grupo carbonilo com o grupo amina da lisina para regenerar a rodopsina.

A vitamina A (*trans*-retinol), é, pois, um composto importante no processo de visão. O organismo produz esta vitamina através da ingestão de alimentos ricos em compostos poliénicos (cenouras, tomates, etc.), que se degradam no aparelho diges-

Na Figura 3 estão representadas as várias espécies *trans* e os correspondentes isómeros *cis*. O equilíbrio entre isómeros está, à temperatura fisiológica, fortemente deslocado para as formas *trans*, contrariamente ao que sucede quando o cromóforo está ligado à opsina (ver Fig. 1). A energia de Gibbs dos isómeros *trans* livres é cerca de 4 kcal mol⁻¹ inferior à dos correspondentes isómeros *cis*. Esta diferença de energia resulta essencialmente do impedimento estereoquímico entre o hidrogénio do C₁₀ e o grupo metilénico do C₁₃ como foi brilhantemente explicado por Linus Pauling [10]. A velocidade das iso-

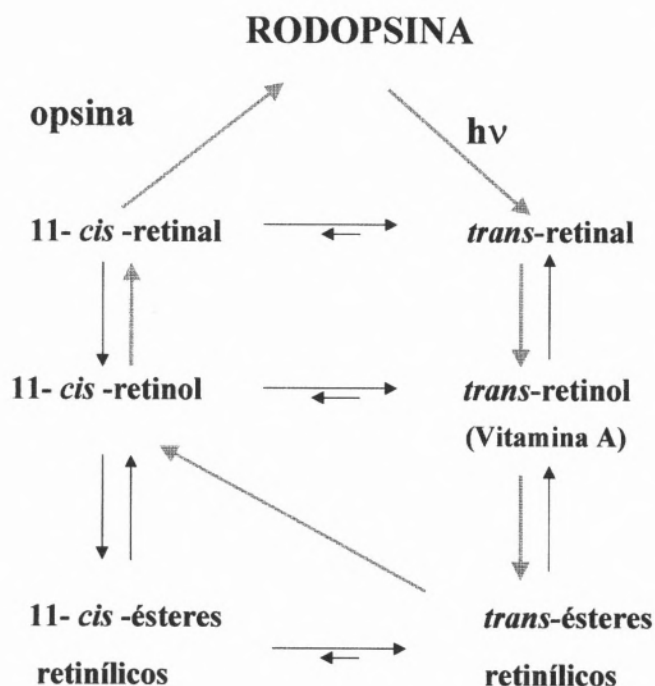


Fig. 3 – Química do branqueamento da rodopsina e da sua regeneração com indicação dos equilíbrios entre espécies. A azul cheio indica-se o ciclo visual.

tivo originando *trans*-retinal, o qual é reduzido e esterificado enzimaticamente para dar ésteres *trans*-retinílicos. O fígado consegue hidrolisar os ésteres produzindo a vitamina A que posteriormente é distribuída pelo organismo e pelo epitélio da retina. O epitélio funciona como um reservatório de compostos poliênicos necessários à regeneração dos pigmentos visuais. A separação do epitélio da retina (descolamento da retina) pode levar à cegueira pois impede a alimentação desta com retinóis necessários à regeneração dos pigmentos visuais. O processo de regeneração é meramente químico, pelo que pode ocorrer no escuro com a vantagem de não depender da intensidade e espectro da luz ambiente e ser eficientemente controlado por reacções enzimáticas.

Em conclusão, a visão é um processo muito interessante, que não está ainda completamente esclarecido, mas para o qual a química tem dado um contributo muito significativo.

* Texto baseado na Conferência Convidada proferida no XVI Encontro Nacional da SPQ (Guimarães, 22-25 Setembro de 1998)

Agradecimentos:

Um agradecimento especial ao Prof. Hernâni Maia por me ter convidado e convencido a a realizar este trabalho. Aos Profs. Mário Nuno Berberan e Santos, Laura Iharco e Miguel Castanho pela leitura crítica do manuscrito.

REFERENCIAS

- Hubel, D. H. *Eye Brain and Vision*, Scientific American Library, New York, 1995.
- P. K.Kaiser, R. M. Boynton, *Human Color Vision*, Optical Society of America, Wasington, DC, 1996.
- Loew, E. R.; Lythgoe, J. N. *Endeavour* **1985**, 14, 170.
- Yosizawa, T. *Biophys. Chem.* **1994**, 50, 17.
- Masland, R. H. *Science* **1996**, 271, 616.
- Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Mathies, R. A.; Shank, C. V. *Science* **1991**, 254, 412.
- Mathies, R. A. in *Ultrafast Processes in Chemistry and Biology*, A Chemistry for the 21st Century IUPAC Monograph, ed. by M. A. El-Sayed, I. Tanaka and Y. Molin, Blackwell Science, Berlin, 1995.
- Wang, Q; Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Mathies, R. A.; Shank, C. V. *Science* **1994**, 266, 422.
- Nascimento, S. M. C. A cor: dos Fotões aos Neurónios, artigo neste volume.
- Pauling, L. *Helv. Chim. Acta* **1949**, 32, 2241.
- Rando, R. R. *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1990**, 29, 461.

As Cores da Saúde

MADALENA M. M. PINTO

Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto
Rua Aníbal Cunha, 164 · 4050-047 Porto

Os compostos corados existentes na Natureza revelam muitas vezes actividades biológicas com interesse inegável para a manutenção da saúde, ou para a correcção de diversas patologias que afligem a Humanidade. Nesta comunicação é ressaltada a possível relação existente entre grupos cromóforos/auxocromos e o farmacóforo.

A relação da Química Farmacêutica com a cor transportada por moléculas talvez não pareça muito clara à primeira vista...

A relação destes compostos com o Homem tem sido enfatizada, principalmente no que se refere ao aproveitamento de pigmentos na indústria têxtil, na indústria alimentar e também na indústria farmacêutica, sendo nesta utilizados como meros adjuvantes de cor em diferentes formas farmacêuticas.

Ao longo dos tempos o Homem tem-se servido dos compostos corados de origem vegetal para os utilizar como agentes de defesa ou manutenção de um organismo saudável ou para corrigir certos estados patológicos

Assim, há moléculas de origem vegetal que transportam cor e concomitantemente transportam também actividades biológicas muito interessantes e úteis (Fig. 1).

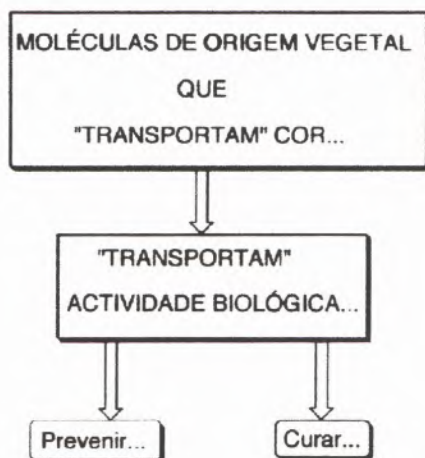


Fig. 1 - Utilização de compostos corados na área da saúde



Madalena M. M. Pinto é Professora Catedrática da Faculdade de Farmácia do Porto, Responsável pelo Laboratório de Química Orgânica e Coordenadora do Centro de Estudos de Química Orgânica, Fitoquímica e Farmacologia da Universidade do Porto.

As áreas de interesse centram-se no isolamento, síntese e determinação estrutural de compostos biologicamente activos, ensaios de bioactividade e relação estrutura-actividade.

Sabemos que as moléculas para exibirem cor deverão conter determinados conjuntos estereoelectrónicos que podemos, de uma forma relativamente simples, indicar como ligações duplas conjugadas em determinado número, certo tipo de núcleos aromáticos e núcleos heterocíclicos que definem o que se designa por grupos cromóforos. A intensificação de cor é fornecida por determinados grupos funcionais designados de auxocromos.

Esta porção molecular existente na estrutura de um determinado composto define uma forma, um tamanho molecular e uma densidade electrónica também característica (Fig. 2).

Não é raro que se encontre nos compostos com actividade biológica interessante, concretamente com actividade farmacológica, que esses cromóforos e auxocromos façam parte também de uma porção molecular responsável por essa mesma actividade biológica e que em Química Farmacêutica se designa de farmacóforo (Fig. 2).

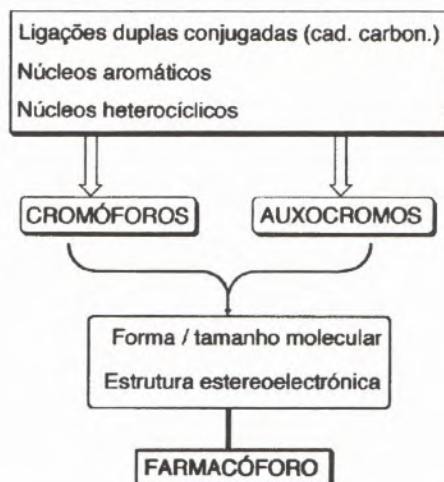


Fig. 2 - Relação de porções estruturais com actividade biológica.

Muitas vezes para uma determinada actividade não é necessário um grande palanque e estrutural mas apenas uma determinada zona molecular, com características adequadas para interagir com unidades estruturais biológicas designadas genericamente de receptores.

Esses receptores podem classificar-se de receptores não catalíticos, que correspondem à definição clássica de receptor e em que a molécula reconhecida não é alterada, e os receptores catalíticos que correspondem ao caso das enzimas, que provocam reacções químicas alterando a molécula que é reconhecida por elas, se estivermos a falar, por exemplo, de compostos alquilantes com actividade anticancerígena o receptor poderá ser considerado o próprio ADN.

Para que uma molécula exiba determinada actividade ela precisa de se ligar ao receptor através de reconhecimento molecular, formando um complexo, elicitando a resposta biológica adequada.

O fenómeno do reconhecimento molecular implica complementaridade de tamanho, forma e características electrónicas entre a molécula bioactiva e o local do receptor assim como interações variadas (hidrofóbicas, de hidrogénio, transferência de carga, etc.) que irão coadjuvar a formação do complexo.

Há compostos corados de origem vegetal que nos são mais caros pelas aplicações que podem exibir na área da saúde e que se encontram abundantemente no nosso dia-a-dia.

Um deles é o grupo dos CAROTENÓIDES.

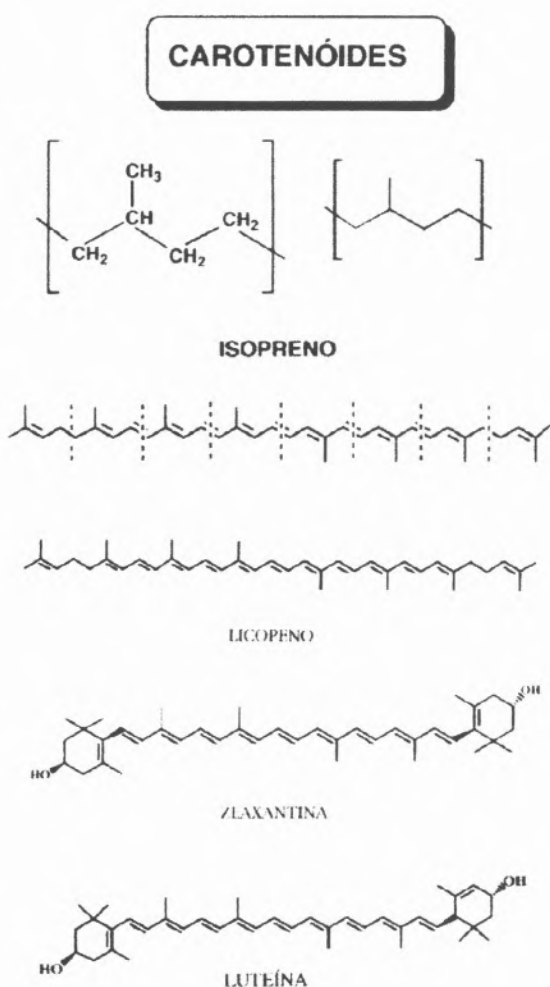


Fig. 3 - Estrutura geral e exemplos de carotenóides.

Estes são compostos que se podem considerar formados por unidades de isopreno (Fig. 3). Os carotenóides estão amplamente divulgados na Natureza e encontram-se em tecidos fotossintéticos como é o caso das folhas, ou não fotossintéticos, como flores, frutos, etc.

Estes carotenóides que são representados por uma estrutura química relativamente simples, com uma cadeia bastante longa, podem exibir - caso do licopeno no tomate, uma cor vermelha muito viva, bastante chamativa (Fig. 3).

Na família destes compostos podemos ter outro tipo de coloração que nos aparece, por exemplo, no caso da zeoxantina (Fig. 3) que contribui para cor a certas árvores no Outono, ou para a cor amarela aos grãos de milho. Esta molécula carotenóide já tem mais elaboração estrutural não contendo apenas uma cadeia mas também grupos apoiados em ciclos, fazendo parte de uma molécula com uma tridimensionalidade mais exuberante.

Os carotenóides podem aparecer, por exemplo, fazendo parte da cor alaranjada de flores chamadas de maravilhas (*Calendula officinalis* L.) como é o caso da luteína (Fig. 3). O pó das folhas contendo essa luteína é usado na indústria para colorir formas farmacêuticas.

É bastante comum termos misturas de compostos a contribuírem para uma cor final de um dado produto vegetal, como é o caso do pimento (*Capsicum annuum* L.) em que a cor resulta de três composto pertencentes à família dos carotenóides, capsantina, capsorrubina e β -caroteno (Fig. 4).

Um dos componentes importantes na cenoura (*Daucus carota* L.) é o β -caroteno que, nos últimos tempos, tem sido muito citado em literatura diversa como um composto essencial na designada "alimentação saudável".

Tem vindo a ser referido que o β -caroteno, considerado como um antioxidante poderoso a nível biológico, pode contribuir para a regeneração da vitamina E.

Devido a essa propriedade tem surgido uma incidência para o aconselhamento da utilização de suplementos de β -caroteno em certo tipo de dietas que tendem a ser utilizadas frequentemente.

Alguns grupos de trabalho no Canadá e na Itália encontraram que a regeneração da vitamina E pela actividade antioxidante

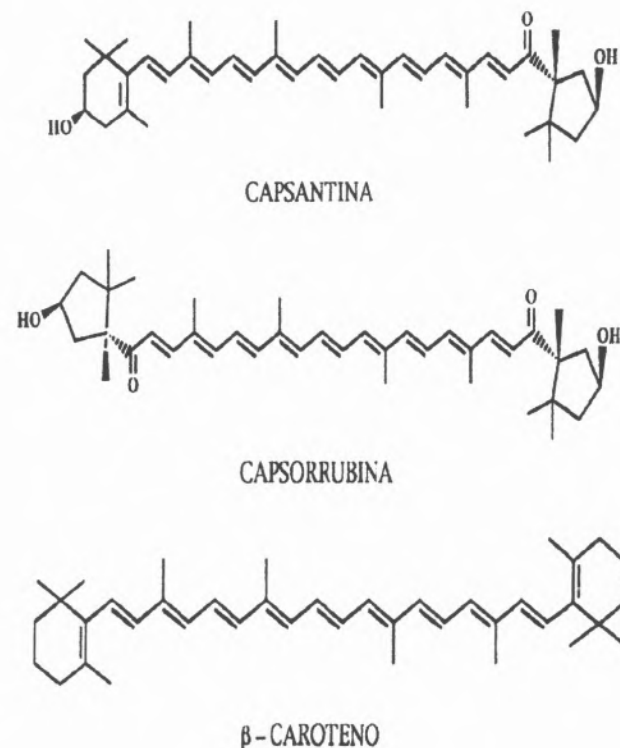


Fig. 4 - Carotenóides existentes no pimento (*Capsicum annuum* L.)

do β -caroteno não parece ser tal qual o que tinha sido descrito anteriormente (Fig. 5).

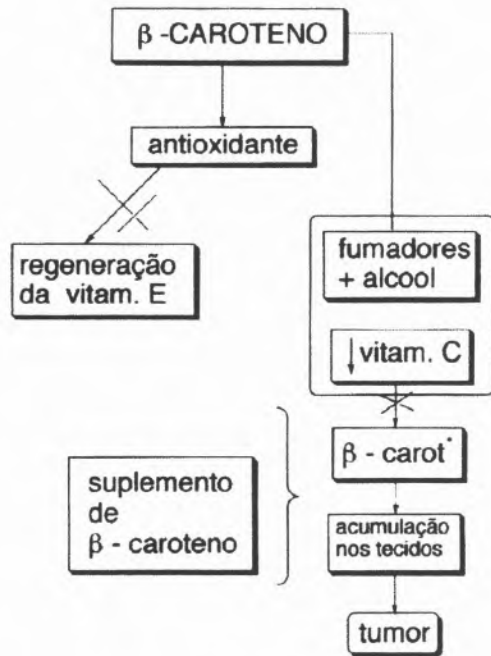


Fig. 5 - Relação de suplementos de β -caroteno com deficiência de vitamina C.

Além disso, como em Portugal existe um alto índice de fumadores, e principalmente se o fumador juntar álcool á sua alimentação, o que também é bastante comum, verifica-se um decréscimo de vitamina C nesses organismos. Se ao mesmo tempo se administrar um suplemento de β -caroteno, e é fácil verificar que as ligações duplas são locais ideais para perante certas situações se formarem radicais livres, haverá certamente nesse excesso de β -caroteno administrado a formação de radicais de β -caroteno.

Não havendo vitamina C suficiente para fazer a captação destes radicais eles acumular-se-ão nos tecidos. Este fenómeno está ser encarado como justificação para o aparecimento de vários tumores em fumadores, mesmo administrando suplementos de β -caroteno.

O açafrão (*Crocus sativus* L.), que dá um aspecto muito apetitoso aos alimentos devido ao amarelo que lhes confere, tem como pigmento principal um carotenóide, a crocina (Fig. 6). Por hidrólise da crocina forma-se outro composto corado, a crocetina e, recentemente, foi encontrado outro componente corado, a magicrocina que na sua composição, além de uma parte carotenóide, tem uma parte xantónica (Fig. 6).

O açafrão não serve apenas para melhorar o aspecto alimentar mas é usado em medicina, tanto ocidental como oriental, como sedativo e antidepressivo. Mais recentemente verificou-se que a crocetina exhibe perspectivas muito interessantes de actuar a nível cardiovascular diminuindo o colesterol e o envelhecimento arterial.

Para uma vida activa o oxigénio tem que se difundir rapidamente na corrente sanguínea. Moléculas com uma estrutura grande e rígida promovem o aumento da difusibilidade do oxigénio o que parece justificar o que acontece com estes compostos existentes no açafrão.

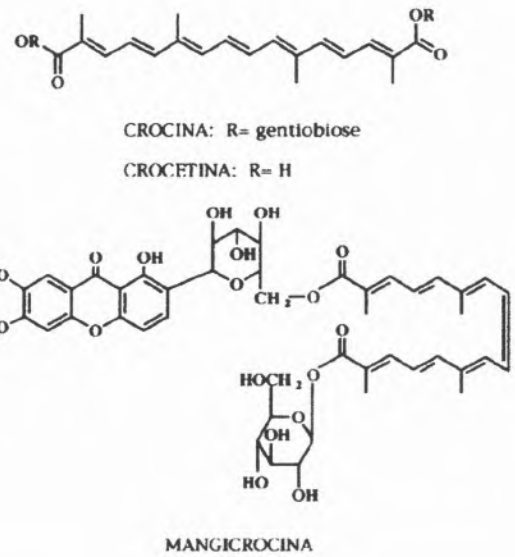


Fig. 6 - Pigmentos principais existentes no açafrão (*Crocus sativus* L.)

Outro grupo de compostos corados de grande interesse na área da saúde é o dos FLAVONÓIDES.

Os flavonóides são representados por variadas estruturas correspondentes a diferentes esqueletos carbonados, formados por unidades C6 - C3 - C6, com realce para flavonas, flavonóis e antocianidina (Fig. 7).

Estes compostos podem exibir colorações variadas, desde o branco vivo ao creme ou às cores cianicas, desde vermelho, laranja, azul; fazem parte de muitos alimentos e de muitas bebidas de origem vegetal sendo que os flavonóides constituem grande parte da dieta não calórica.

Estes compostos podem mostrar várias actividades, como seja podem intervir na circulação periférica, no controlo da pressão sanguínea, na diurese, como anti-inflamatórios, anti-alérgicos, sedativos, etc.

Isso resulta de actividades bioquímicas que estão directamente relacionadas com a estrutura estereoelectrónica que lhes dá cor e é também responsável pelas propriedades antioxidantes, captoras de radicais livres, quelantes de metais, etc. A sua forma e natureza estereoelectrónica exibem complementaridade espacial por forma a intervir em variados receptores e em biomembranas.

Um flavanolol interessante é a rutina, um glucosídeo de quercetina, (Fig. 8) existente na cebola (*Allium cepa*). Nos últimos anos têm sido efectuados estudos clínicos com a quercetina que mostra que ela pode ter intervenção benéfica a nível de cancros gastrointestinais e doenças cardiovasculares. Verificou-se que o consumo aumentado de quercetina leva a menor incidência das patologias referidas. Estão a decorrer estudos no sentido de apurar qual o mecanismo de acção pelo qual esta molécula actua.

Outro composto muito simples é a rutina, um glucosídeo da quercetina (Fig. 8) existente por exemplo nas laranjas. Foi verificado exibir actividades antitrombóticas, ligando-se às membranas das plaquetas e captando radicais livres existentes no meio, levando ao impedimento da peroxidação lipídica que muitas vezes causa dano em membranas celulares. A rutina é usada em patologias vasculares contra a fragilidade capilar da

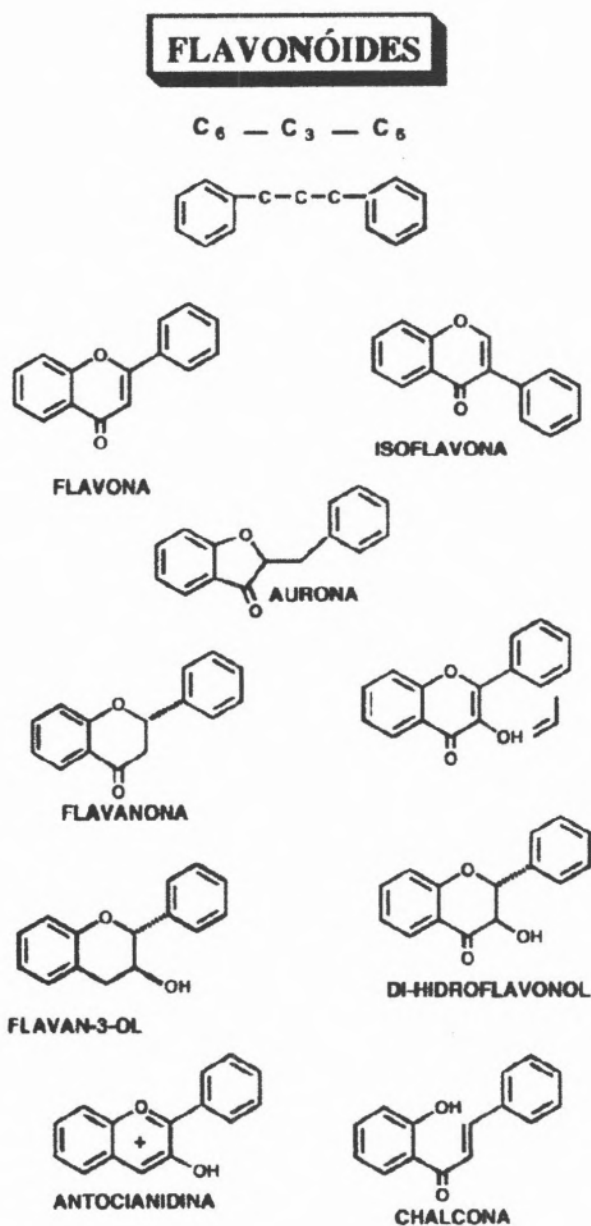


Fig. 7 - Vários grupos de estruturas de flavonóides.

parte venosa afectada; espera-se que brevemente surjam dados sobre a relação desta estrutura com a actividade referida.

Neste mundo actual em que a maioria da população, especialmente urbana, parece padecer de stress, muitas pessoas recorrem a chãs calmantes como de tília e de camomila.

No caso da tília (*Tilia cordata* MILL) as florinhas são muito simples e muito clarinhas, mas contêm dois compostos que pertencem à família dos flavonóides: a quercetina e o canferol (Fig. 8).

A camomila (*Matricaria chamomilla* L.) é usada como anti-inflamatório e também como ansiolítico. Um dos compostos isolados da camomila é uma flavona, a apigenina. (Fig. 8). Encontrou-se recentemente que a apigenina deve a sua actividade ansiolítica, com a vantagem de não ser miorelaxante nem sedativa, à sua capacidade de ser reconhecida por receptores do

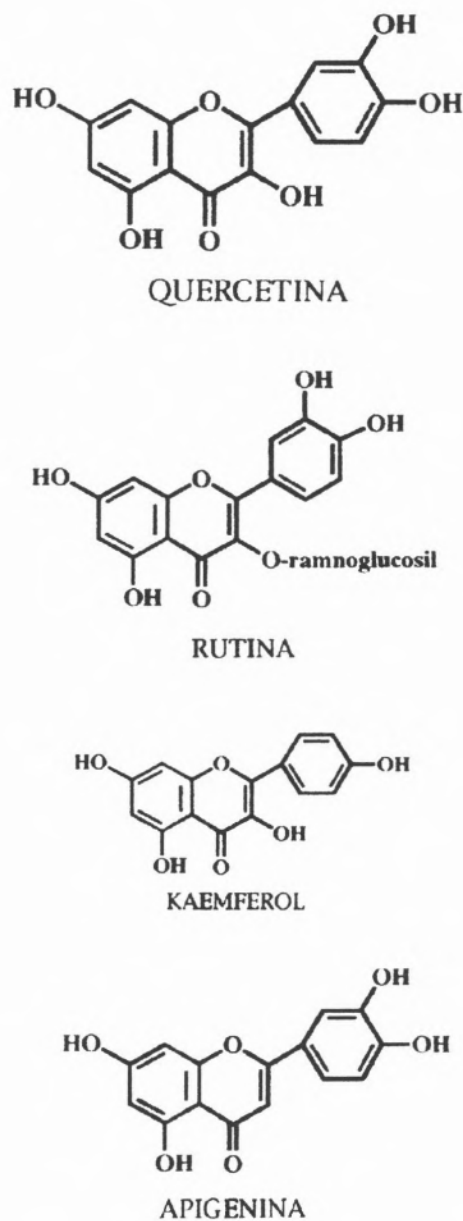


Fig. 8 - Vários flavonóides com interesse farmacológico.

sistema nervoso central, receptores esses que são os mesmos onde actuam as tão conhecidas benzodiazepinas.

Dentro do grupo dos flavonóides há ainda a referir actividades muito importantes como as que são exibidas pelos compostos isolados do cardo de Stª Maria (*Silbum marianum* Gaertn.) que tem uma parte flavonóide e uma parte de lignóide; estes compostos são utilizados na terapêutica, principalmente a silibina, como hepatoprotectores (Fig. 9).

Com toda a quantidade de xenobióticos que ingerimos, e sendo o fígado o principal órgão de destoxificação, é muitas vezes desejável ou exigida uma certa hepatoprotecção. que é exercida no caso destes flavonóides por captação de radicais livres lesivos para os hepatócitos.

Um grupo interessante de compostos pela sua divulgação na Natureza são as ANTOCIANINAS (Fig. 10) que existem em

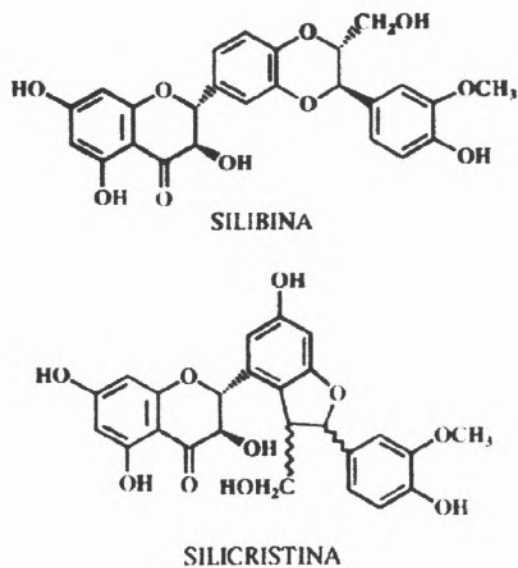


Fig. 9 - Flavanolignanos existentes no cardo de Sta. Maria (*Silybum marianum* Gaertn.)

vegetais consumidos no nosso dia a dia, como seja o repolho roxo, maçãs e certas uvas que dão origem ao vinho tinto. Estes compostos manifestam actividade antioxidante e poderão impedir principalmente a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade e inibir a agregação plaquetária, protegendo, quando administradas em doses adequadas, o sistema cardiovascular.

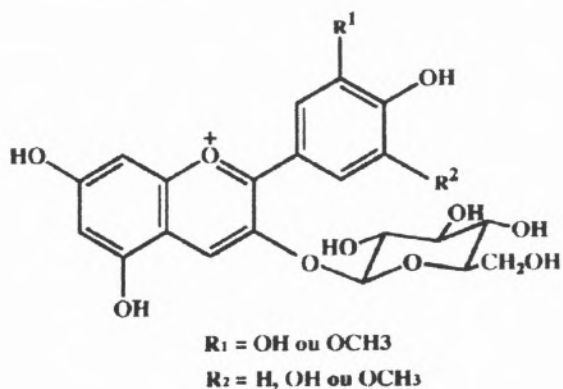


Fig. 10 - Estrutura geral de antocianinas.

Menos representadas do que estes na Natureza são as QUINONAS.

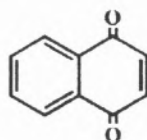
As naftoquinonas e antraquinonas correspondem aos esqueletos básicos desta categoria de compostos (Fig. 11).

A hipericina, (Fig. 11), um pigmento amarelo do *Hypericum perforatum* tem uma estrutura quinonóide muito particular que lhe confere a cor amarela e a sua aplicação como agente antidepressivo e anti-HIV é objecto de grande debate actualmente.

Outros pigmentos amarelos da Natureza são as XANTONAS.

QUINONAS

Naftoquinonas



Antraquinonas

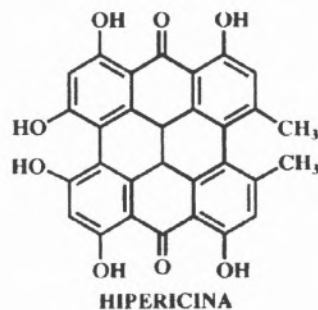
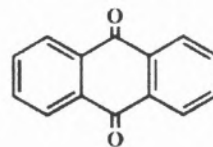


Fig. 11 - Estruturas de quinonas.

Apresentam-se fundamentalmente em Gentianaceae e Guttiferae e os grupos R₁ e R₂ podem ser bastante variados: hidroxilos, metoxilos, isoprenilos, etc. (Fig. 12).

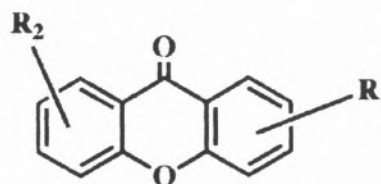


Fig. 12 - Estrutura geral de derivados xantónicos.

O caso das xantonas corresponde à aplicação directa de algo com cor que a Natureza nos dá e que serve de modelo a modificações moleculares variadas na procura de um fármaco útil. O núcleo xantónico pode manifestar actividades muito variadas dependendo da natureza dos substituintes e dos diferentes locais onde estão inseridos (Fig. 13).

Um dos aspectos relevantes e actuais dos derivados xantónicos é a sua aplicação como agentes antimaláricos e que se admite em breve enriquecerem o arsenal terapêutico. O mecanismo de acção parece ser o impedimento do aproveitamento do ferro através do heme, efectuado pelo parasita da malária, impedindo assim o seu desenvolvimento.

Em conclusão, gostaria de salientar que actualmente ainda não se pode inferir directamente que um determinado composto que tem cor tem uma actividade biológica interessante mas, sem dúvida que o que se tem vindo a verificar é que a incidência dessas situações é cada vez maior.

É nossa convicção que no futuro, recorrendo eventualmente a técnicas computacionais e com a evolução dos biensaíes se

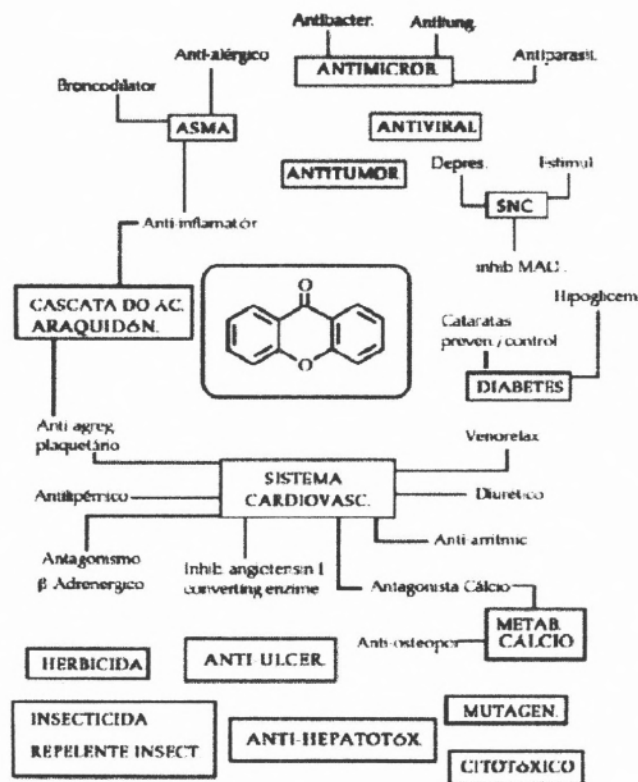


Fig. 13 - Atividades biológicas mais relevantes de derivados xantônicos.

possa vir a estabelecer, de uma forma inequívoca, uma relação cromóforos/auxocromos - atividade biológica.

REFERÊNCIAS

1. Flavonoids in Health and Disease, ed. Catherine Rice-Evans and Lester Packer, Marcel Dekker, Inc, 1988.

2. Colorantes Naturales, Olga Lock Sing de Ugaz, Pontificia Universidade Católica del Perú, Fondo Editorial, 1997

3. C. A. Rice -Evans, N. J. Miller and G. Paganga, *Free Rad. Biol. Med.*, **20** (1996) 933.

4. H. Sies, W. Stahl and A. R. Sundquist, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **669** (1992) 7.

5. D. M. Barry, *J. Chem. Educ.*, **74** (1997) 1175.

6. M. Séquin-Frey, *J. Chem. Educ.*, **58** (1981) 301.

7. M.-P. Miguez, I. Anundi, L.A Sainz-Pardo, K. O Lindros, *Chem. Biol. Interact.*, **91** (1994) 51.

8. J. Kanner, E. Frankel, R. Granit, B. German and J. E. Kinsella, *J. Agric. Food Chem.*, **42** (1994) 64.

9. X. Ji, N. Melman and K. A Jacobson, *J. Med. Chem.*, **39** (1996) 781.

10. S. R. Husain, J. Cillard and P. Cillard, *Phytochemistry*, **26** (1987) 2489.

11. H. Viola, C. Wasoowski, M. L. Stein, C. Wolfman, R. Silveira, F. Dajas, J.H. Medina and A. C. Paladini, *Planta Med.*, **61** (1995) 213.

12. D. Bradley, *Chem. Br.*, (1997) 15.

13. A Butler, J. Moffet, *Chem. Br.*, (1997) 37.

14. M. V. Ignatushchenko, R. W. Winter, H. P. Bachinger, D. J. Hinrichs, M. K. Riscoe, *FEBS Letters.*, **409** (1997) 67..

15. J. V. Formica and W. Regelson, *Fd. Chem. Toxic.*, **33** (1995) 1061.

Sistemas Fotocrómicos para Escrever-Ler-Apagar. Um futuro colorido para a Memória?

MARIA JOÃO MELO, ANA ROQUE, FERNANDO PINA

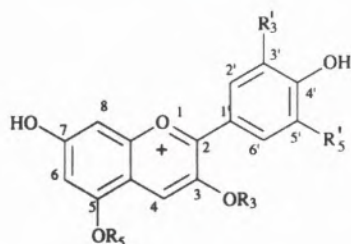
Departamento de Química, Centro de Química-Fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre 2825 Monte de Caparica

As antocianinas são pigmentos naturais responsáveis pela maioria dos azuis e vermelhos das flores e frutos. Soluções destes compostos *in vitro* a valores de pH existentes nos vacúolos são geralmente incolores. Neste trabalho são discutidas algumas estratégias usadas pela natureza na obtenção da cor. Os flavílios sintéticos são moléculas com a mesma estrutura base das antocianinas. Certos derivados dão origem a sistemas fotocrómicos que podem ser usados como modelo de memórias ópticas.

Sobre os vermelhos e azuis das flores e frutos.

As antocianinas,¹ cujo nome deriva do grego *Anthos* (flor) e *Kyanos* (azul) são corantes naturais que se extraem da maioria das flores e frutos de cor vermelha e azul, incluindo todas as tonalidades intermédias.

A estrutura básica destas moléculas é aparentemente muito simples, esquema 1. Os grupos substituintes R'_3 e R'_5 podem ser H, OH ou OCH_3 , enquanto que R_3 e R_5 são açúcares, tais como a glucose ou outros de estrutura bastante mais complexa.



Esquema 1 - Estrutura das antocianinas mais comuns. Em alguns derivados os açúcares podem estar igualmente noutras posições, tais como 7 ou 4'.

Richard Willstätter introduziu o termo antocianidinas para designar os compostos em que as posições 3 e 5 estão ocupadas por grupos hidroxilo (*zuckerfrei* - sem açúcar). No esquema 2 apresentam-se as antocianidinas mais comuns.

Antocianinas. Dos primórdios à actualidade.

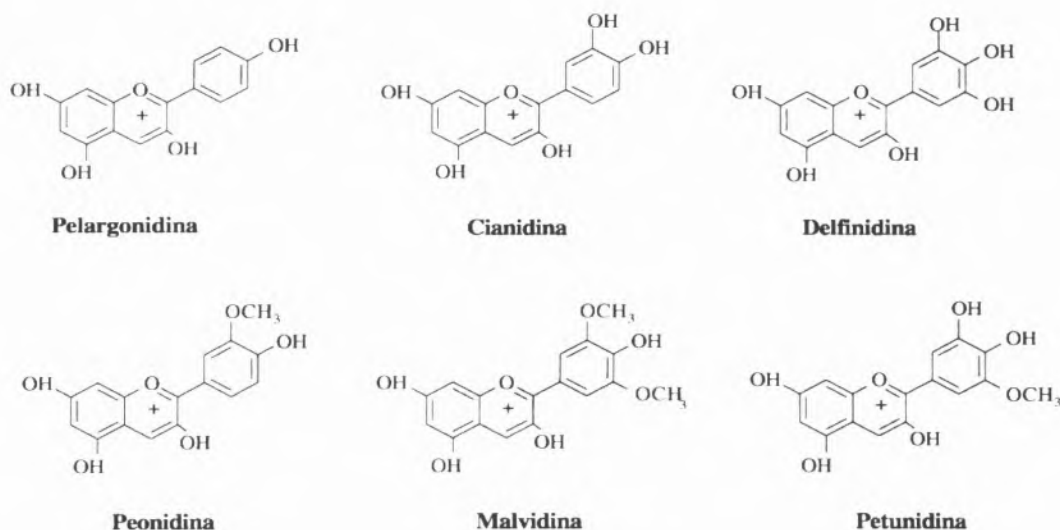
Se quisermos saber algo mais sobre a evolução bioquímica das antocianinas teremos de recuar muitos milénios, ao tempo de plantas tão primitivas quanto os musgos e fetos. Com efeito é nessas plantas que se encontram as denominadas desoxiantocianidinas² ver esquema 3. [1]

Enquanto nas moléculas representadas no esquema 2 as cores dominantes do catião flavílio são o vermelho, nas do esquema 3 são o amarelo. E ainda mais interessante, a cor azul pode ser obtida das antocianidinas e antocianinas (mais adiante veremos como), mas não das desoxiantocianidinas. Sabendo-se da importância da cor, nomeadamente para atrair os insectos, pode-se considerar que a hidroxilação da posição 3 foi uma etapa crucial na evolução bioquímica das plantas. [2]

No que respeita ao uso das antocianinas pelos humanos, além de sempre terem feito parte da nossa dieta alimentar, já eram utilizadas no Império Romano, na preparação de pigmentos púrpura, tal como nos conta *Vitrúvio* [3] e também em mu-

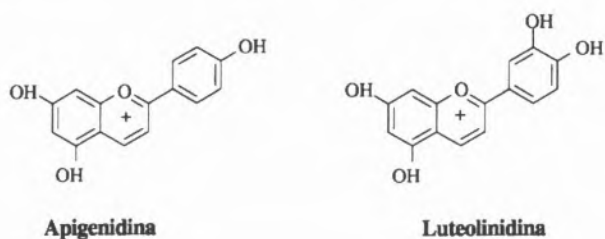


Fernando Pina, licenciou-se em Engenharia Química e doutorou-se em Fotoquímica no IST, sendo actualmente Prof. Associado no Departamento de Química da FCT/UNL. É autor de cerca de setenta trabalhos de investigação publicados em revistas internacionais de prestígio. Obteve o Prémio Gulbenkian de Ciência em 1998. *Maria João Melo* licenciou-se em Química Aplicada e doutorou-se em Fotoquímica (FCT/UNL). Integra actualmente o Departamento de Conservação e Restauro da FCT/UNL. *Ana Roque* licenciou-se em Química Aplicada e está a concluir o seu doutoramento em Fotoquímica (FCT/UNL).



Esquema 2 - Antocianidinas mais comuns.

rais na civilização Maia [4]. O seu isolamento e caracterização começa com *Richard Willstätter*³ um dos grandes químicos orgânicos deste século: brilhante é o adjetivo mais utilizado na literatura para citar o seu trabalho, desde a elucidação da estrutura da clorofila à das antocianinas, até aos seus últimos trabalhos com enzimas. Em 1915 *R. Willstätter* recebe o prémio



Esquema 3 - Estrutura das desoxiantocianidinas

Nobel pelos seus trabalhos de investigação “*of plant pigments, particularly of chlorophyll*”.

É no seguimento da sua investigação sobre a clorofila, que *Willstätter* inicia o estudo das antocianinas, os pigmentos responsáveis pelos azuis, roxos e púrpuras que a Natureza usa para colorir flores e frutos. De forma semelhante ao efectuado para a clorofila, *Willstätter* consegue logo no primeiro trabalho [5] fazer o ponto da situação na literatura confusa (quando não contraditória) que caracteriza a área, aproveita a informação útil e traça o rumo. Neste seu primeiro trabalho de 1913 “*Untersuchungen über die Anthocyane: I. Über den Farbstoff der Kornblume*”,⁴ que ele conclui ser uma contribuição modesta, uma vez que não lhe permite ainda propor uma estrutura, *Willstätter* cria uma nova área de investigação, moldando-a nas suas linhas directrizes. Uma área que floresceu a partir dos seus trabalhos [6], e que terá como outro grande contribuidor *R. Robinson*, a quem será atribuído o prémio Nobel em 1945. Arriscamos mesmo a afirmar que desde o trabalho pioneiro de *Willstätter*, pouco se avançou em termos de conceitos, sem desmerecer outras valiosas contribuições: além do já

mencionado *Robinson, Dubois e Brouillard* na elucidação dos mecanismos cinéticos dos equilíbrios em solução [7], e as belíssimas estruturas que a escola japonesa nos trouxe através de *GoTo, T. Kondo* e colaboradores, que foram tema de capa das revistas *Angewandte Chemie* (1992) e *Nature* (1994). [8, 9]

Willstätter inicia a sua série com o estudo da cor na *Kornblumen*,⁵ numa variedade cujas flores apresentam tonalidades diversas: violeta, violeta azulado e violeta avermelhado. Desta variedade de *Kornblumen* ele extraiu e purificou uma só antocianina, a cianina, pelo que concluiu que uma mesma antocianina pode ser responsável por todos os matizes do vermelho ao puro azul. Com evidência experimental pôde afirmar que a cor vermelha corresponde à forma ácida do composto, com o oxigénio carregado positivamente. É neste artigo que *Willstätter* baptiza de antocianidinas as antocianinas que sofreram hidrólise dos grupos glucósidos.

As estruturas das três principais antocianidinas, a cianidina, a pelargonidina e a delfinidina, são oferecidas no terceiro artigo desta série, em 1915, numa brilhante e clara dedução. Neste artigo *Willstätter* apresenta também experiências preliminares sobre o poder corante destes compostos naturais em materiais como a lã e o algodão, e demonstrou que o número de grupos OH no anel B é responsável pelo deslocar da cor para o azul.

No conclusivo número X, de 1915, “*Über Variationen der Blütenfarben*”⁶, *Willstätter* já se sente com evidência experimental suficiente para poder escrever, “*A maravilhosa diversidade de composições que, na Natureza e sob mão do Criador, as flores constroem, depende de vários factores, nomeadamente o aparecimento de diversas antocianinas numa mesma planta e numa mesma flôr, para além disso (depende) das grandes modificações na estrutura do corante, das diversas reacções com o meio intracelular, e da mistura com pigmentos amarelos, que por sua vez podem apresentar uma grande variedade*”. Temas que desenvolve exemplificando, nos seguintes sub-títulos **i) *Vorkommen mehrerer Anthocyanine in einer Pflanzenart***,⁷ em algumas variedades de plantas observa que existem 2 antocianinas, por exemplo, cianina e pelargonidina; **ii) *Schwankungen im Anthocyanengehalt***,⁸ uma mesma antocianina pode, em plantas diferentes, apresentar variações na concentração de 0,7% a 14%; **iii) *Abhängigkeit von der Reaktion des Zellsaftes***,⁹ as três formas

possíveis que podem tomar as antocianinas no meio intracelular: ligadas a ácidos existentes na planta em flores vermelhas, como forma neutra em flores violetas, em sais com metais alcalinos ou outros, nas flores azuis; **iv) Abhängigkeit der Farbe vom Vorkommen gelber Pigmente**¹⁰ uma paleta que vai de um delicado salmão a um castanho carregado pode ser obtida por combinação com os pigmentos amarelos. Ou seja, para além dos consensuais i) e ii), Willstätter dá-nos em iii) o que em conceitos modernos poderíamos traduzir como: o pigmento antocianina varre uma gama de cores do vermelho ao azul; essas formas podem ser observadas *in vitro* por variação do pH e serão capturadas nas plantas através de associações com constituintes do meio intracelular. Em iv) a importância da copigmentação com outros flavonóides, como por exemplo, as flavonas, ainda hoje consideradas uma das peças-chave na explicação da cor.

Síntese de sais de benzopirílio (flavílio) e de antocianinas

A estrutura central de uma antocianina é o seu anel de benzopirílio. A partir dele podem-se reproduzir todas as variedades e tonalidades de vermelhos, violetas, roxos e azuis existentes na Natureza, mas não de um modo permanente. As antocianinas, *in vivo*, apresentam estruturas muito complexas, como adiante se verá. Os açúcares que entram na sua composição são normalmente muito mais complexos que a simples glucose, ou galactose, como se pode constatar na estrutura representada no

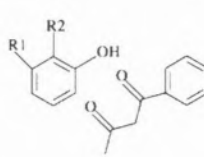
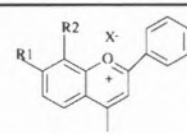
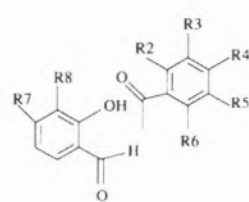
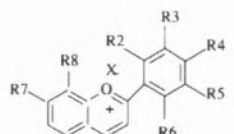
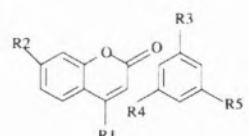
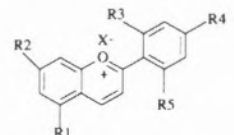
esquema 6. Esta é uma complexidade necessária para manter a cor, tal como sucede por exemplo nas metaloproteínas, responsáveis por muitas funções vitais, que por sua vez dependem das reacções processadas no centro activo, o complexo metálico constituído por uma mão-cheia de moléculas. Nessas estruturas, para que o pequeno núcleo (que é o centro activo) funcione é necessário o manto envolvente constituído por dezenas e dezenas de amino-ácidos.

Na cronologia química a estrutura flavílio sintético precede a sua congénere natural, a antocianina. A primeira síntese de um flavílio sintético¹¹ é descrita em 1901 por Bülow, no primeiro de uma extensa série de artigos [10], numa época em que o coração da indústria alemã eram os corantes e suas aplicações. As sínteses de Bülow, condensação de fenóis com β -dicetonas na presença de HCl gasoso, são muito eficientes, simples e de elevado rendimento.

A elucidação da estrutura básica das antocianinas feita por Willstätter, em 1916, abre caminho aos trabalhos de R. Robinson e colaboradores, que inicialmente os justifica, como vias de obtenção de corantes. R. Robinson propõe estratégias de síntese para flavílios, antocianidinas e antocianinas, numa longa série de trabalhos. [11,12]

Desde estes trabalhos pioneiros muitos têm sido os métodos apresentados em literatura para a síntese de antocianinas, antocianidinas ou flavílios sintéticos. [13] Para informação do leitor são representados na tabela 1, os principais métodos utilizados no nosso grupo para a obtenção de flavílios sintéticos.

Tabela 1

Tipo de Síntese	Reagentes	Alguns Sais de Flavílio Sintetizados
Condensação de Fenóis com β -dicetonas na presença de HCl _(g) [10]		 R1=OH; R2=H; X=Cl R1=R2=OH; X=Cl
Condensação de Salicilaldeídos com Acetofenonas na presença de HCl _(g) ou H ₂ SO ₄ [14,15]		 R2=R3=R4=R5=R6=H; R7=R8=OH; X=Cl R2=R3=R5=R6=R7=R8=H; R4=Me; X=ClO ₄ R2=R5=R6=R7=R8=H; R3=R4=OMe; X=ClO ₄ R2=R3=R5=R6=R7=R8=H; R4=OH; X=Cl R2=R3=R5=R6=R8=H; R4=R7=OH; X=Cl R2=R3=R5=R6=R7=R8=H; R4=Br; X=ClO ₄
Condensação de Cumarinas com Anéis Benzénicos activados.[14]		 R1=Me; R2=R3=R4=R5=OH; X=ClO ₄

Comportamento das antocianinas“ in vitro”.

Como foi referido nos parágrafos precedentes a formação de azuis e vermelhos nas flores e frutos tem sido atribuída às antocianinas. Até certo ponto esta afirmação traduz o entendimento que de momento temos do fenómeno da cor nas plantas. No entanto, como veremos mais adiante, o problema é algo mais complexo.

Ao olharmos a estrutura química de uma antocianina (por exemplo a Malvina), a primeira impressão que se tem é uma certa perplexidade pelo facto de uma função biológica tão importante estar atribuída a uma molécula tão simples. Esta simplicidade é no entanto aparente. Não só as antocianinas se multiplicam em variados equilíbrios, mas também estão envolvidas em fenómenos de complexação com outros compostos naturais e/ou metais.

Transformações estruturais em solução aquosa

Quando se dissolve uma antocianina em água a pH=1, a solução é de cor vermelha e mantém-se estável por largos períodos de tempo. Se adicionarmos base a essa mesma solução, de modo a obtermos um pH final na gama de $3 < \text{pH} < 6$, (**salto de pH**), verificamos que se forma imediatamente uma cor azul. Foi este facto que levou à teoria de que o pH era a (única) chave da cor. Tal explicação é ainda hoje muito comum em livros de texto de Química Orgânica, Botânica e até de Química de Produtos Naturais. Que a variação de pH não pode explicar cabalmente este fenómeno é evidente: alguns minutos após o salto de pH a cor azul desaparece. Por outras palavras soluções aquosas das antocianinas mais vulgares na gama de pH 3 a 6 são praticamente incolores. Nas plantas as antocianinas estão inseridas nos vacúolos cujo pH varia, grosso modo, entre 3 e 7. Por conseguinte o fenómeno da cor é complexo e a natureza teve de encontrar modos de estabilizar não só os azuis mas também os vermelhos.

Transformações estruturais das antocianinas

Na figura 1 estão representadas as transformações estruturais que ocorrem nas antocianinas mais comuns, a valores de pH na zona ácida.

A forma *vermelha*, o catião flavílio, é estável a valores de pH muito ácidos, como se verá mais adiante. Esta forma está relacionada com outras mais (4 na zona $0 < \text{pH} < 6$) do seguinte modo: **i**) a base quinoidal *azul* é obtida por uma simples perda de protão, **ii**) o hemiacetal (ou pseudo-base) *incolor* resulta de uma reacção de hidratação na posição 2, **iii**) a *cis*-chalcona *amarelo pálido* está em equilíbrio muito rápido com o hemiacetal, do qual se pode obter através de uma reacção de tautomerização, **iv**) a *trans*-chalcona, também de cor *amarelo pálido* resulta de uma isomerização *cis-trans* da espécie anterior.

Conforme foi referido na introdução histórica, uma contribuição muito importante para a compreensão desta química foi dada por Dubois e Brouillard na década de setenta. [7] Estes autores provaram que em meio ácido (mesmo moderadamente ácido) a formação do hemiacetal se dá por hidratação do catião flavílio, e não por exemplo através da base quinoidal. Este aspecto tem importantes implicações na cinética de interconversão destas formas conforme veremos mais adiante.

Equilíbrio termodinâmico e sua cinética

O tipo de representação que a seguir se apresenta foi por nós introduzida recentemente [16], sendo muito útil na visualização não só do equilíbrio como da cinética das antocianinas e flavílios sintéticos. Conforme se pode verificar na Figura 2, a valores de pH muito ácidos a forma mais estável é o catião flavílio de cor vermelha. Quando se dá um salto de pH para um valor menos ácido (por exemplo pH=5) o catião flavílio deixa de ser a forma mais estável, para dar lugar à forma incolor hemiacetal.

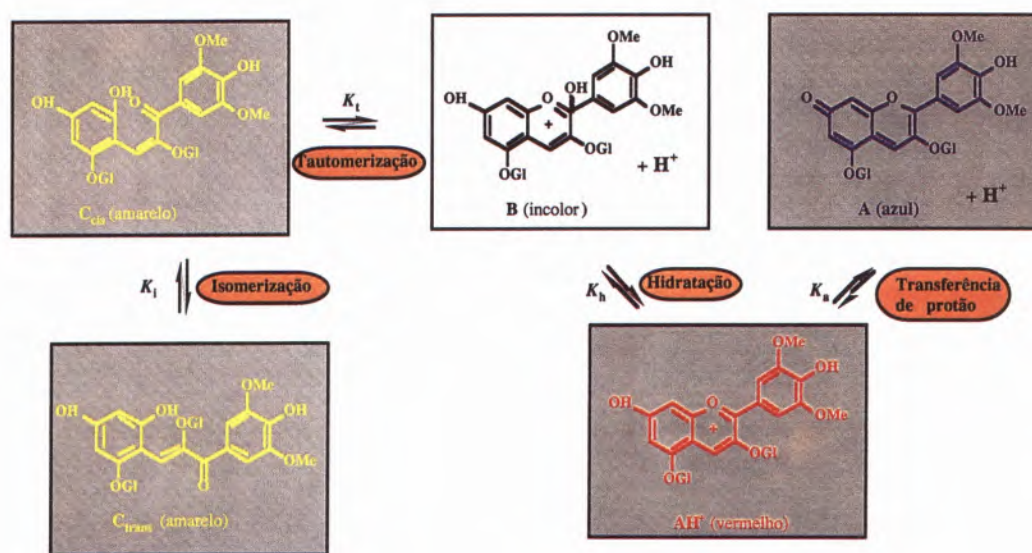


Fig. 1 - Transformações estruturais de uma antocianina comum (Malvina) na zona de pH ácida

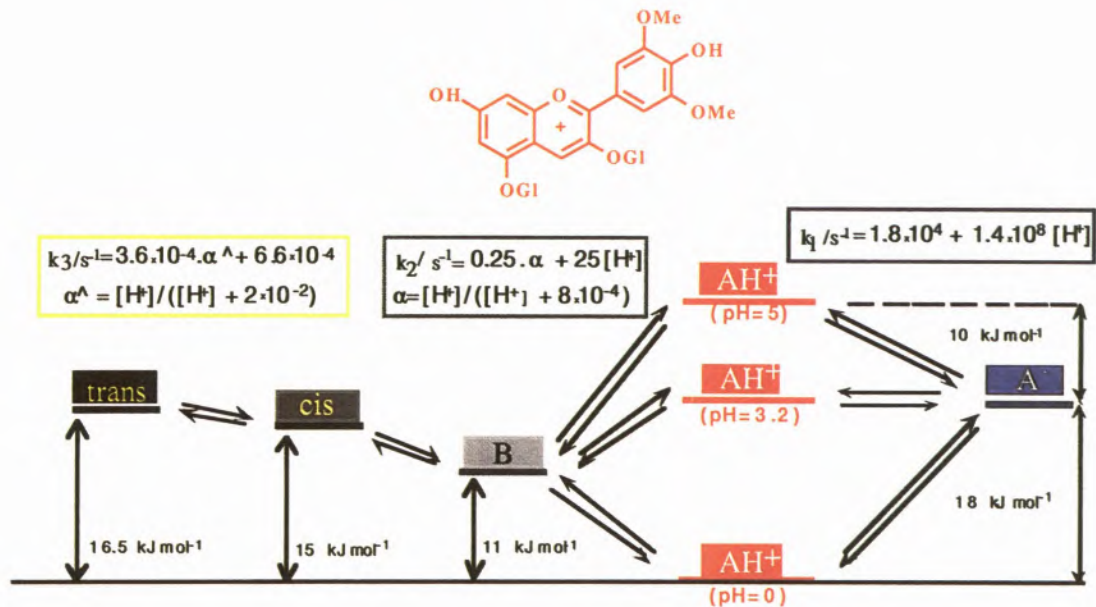


Fig. 2 - Esquema termodinâmico e cinético da Malvina.

Neste ponto “entra” a cinética. Com efeito é mais rápido para o catião flavílio transferir um próton do que ser hidratado, isto é forma-se muito mais depressa a base quinoidal (cor azul) do que o hemiacetal incolor. Podemos verificar esta afirmação comparando as constantes cinéticas dos dois processos, dentro do rectângulo da direita e do centro, respectivamente. Trata-se no entanto de um produto cinético. De referir que nesta fase do processo existe sempre uma pequena concentração de flavílio mesmo a pH=5 ou 6, (50% a pH=3.2). Nessas condições o flavílio ainda em (pseudo) equilíbrio (mesmo que seja em diminuta concentração) vai sendo hidratado dando o hemiacetal mais estável. Como o flavílio está em equilíbrio muito rápido com a base quinoidal, não é somente ele a consumir-se mas também esta. E assim se vai perdendo a cor azul. Esta reacção demora alguns minutos e depende do pH. Sabe-se que nas antocianinas (e também nos flavílios sintéticos) o hemiacetal e a *cis*-chalcona estão geralmente envolvidos num equilíbrio muito rápido, sendo a quantidade de *cis*-chalcona da ordem dos 10% do total. Finalmente no espaço de horas ocorre uma reacção de isomerização *cis-trans* dando origem a uma pequena percentagem de *trans*-chalcona. Nas antocianinas mais comuns a concentração desta espécie é muito pequena, mas em alguns flavílios sintéticos é não só maioritária mas também, a chave das aplicações dos sistemas ópticos baseados nestes compostos.

Analogia hidráulica

Uma melhor compreensão do modo como as diversas cores se vão obtendo após um salto de pH pode ser feita através de uma analogia hidráulica como aquela apresentada no esquema 4. Nesta analogia os reservatórios representam as diversas formas da Malvina e contêm um fluido que assume as cores da respectiva forma.

A pH=1.0 a espécie estável é o catião flavílio de cor vermelha, *fase I*. Logo a seguir ao salto de pH para, por exemplo, 3.2 (pK_a do equilíbrio ácido base AH⁺ ↔ A) verifica-se que o fluido pode transitar facilmente para o recipiente da base quinoidal, *fase II*. A este pH obtemos uma cor roxa que corresponde a uma mistura de 50% de vermelho e 50% de azul. Se o pH final for mais baixo a solução será mais vermelha e se for mais alto será o azul a predominar. Na *fase III* verificamos que o fluido começa a escorrer para o reservatório do hemiacetal e da *cis*-chalcona. Como o orifício de comunicação é menor neste caso do que no anterior, o processo é mais lento. À medida que o fluido transita para o recipiente Cc+B a cor vai desaparecendo porque a espécie maioritária, o hemiacetal, é incolor. Finalmente na *fase IV* as cinco espécies entram no seu equilíbrio termodinâmico, com a formação lenta de uma pequena quantidade de *trans*-chalcona.

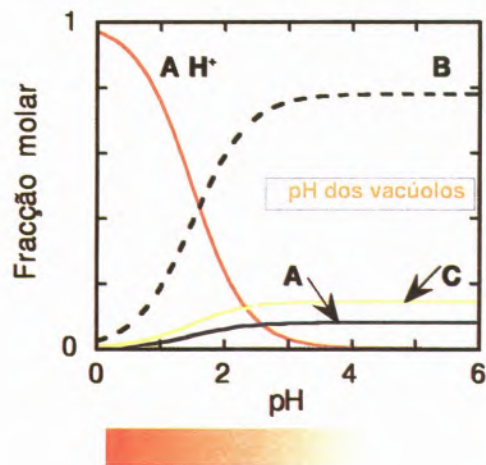
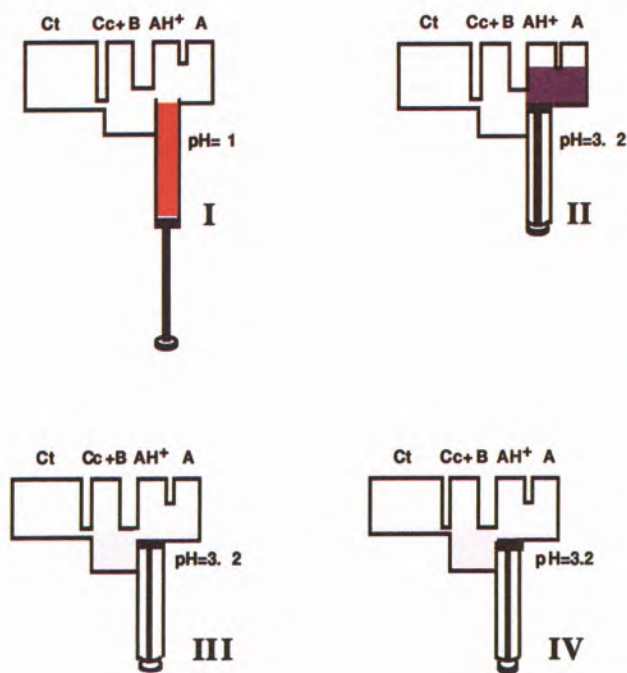


Fig. 3 - Distribuição das fracções molares na Malvina

Distribuição molar das diversas espécies

Um outro modo de visualizar as espécies em solução é a utilização de um diagrama de distribuição das fracções molares em função do pH. Na figura seguinte apresentamos o diagrama da Malvina no equilíbrio final.

Claramente se verifica que ao pH dos vacúolos a percentagem de espécies coradas é mínima, que o vermelho só é estável a valores de pH muito ácidos, e que a cor azul é praticamente inexistente.

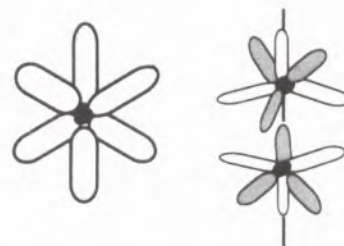


Esquema 4 - Analogia hidráulica para a cinética da Malvina, (após um salto de pH 1.0 para 3.2).

Copigmentação, complexação com metais e auto-associação

Como vimos anteriormente para obter cor é necessário estabilizar pelo menos uma das formas, catião flavílio e/ou base quinoidal. Um dos meios mais comuns para atingir esse objectivo é a *co-pigmentação*. Este processo consiste na associação de uma das formas da antocianina com outros flavonóides, nomeadamente as flavonas. Na co-pigmentação de antocianinas com flavonas foi demonstrado que os dois compostos estão empacotados (hydrophobic stacking) um por cima do outro. [8] A cor azul pode também ser estabilizada nos casos em que a antocianina contém dois grupos hidroxilo adjacentes (catecol) por complexação com metais, por exemplo magnésio e ferro. [17] A auto-associação é um outro factor que permite estabilizar a cor, tanto mais que a concentração de antocianina nas células chega a valores de 2×10^{-2} M. [8]

De seguida descrevemos dois exemplos que dão conta de estratégias da natureza para obter cor. Uma baseada na co-pigmentação externa, complexação com metais e auto-associação e a outra no efeito da co-pigmentação interna. Curiosamente os dois



Esquema 5 - Na figura da esquerda mostra-se uma planta da estrutura apresentando os iões magnésio ligados às antocianinas (em branco). Na da direita uma perspectiva já com os co-pigmentos da flavona (em cinzento).

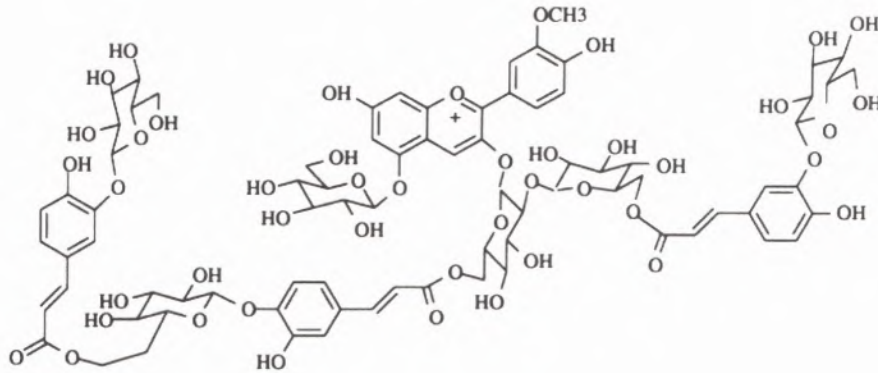
exemplos ilustram uma polémica científica entre a escola alemã e japonesa. No interessante artigo da *Angew Chem.* [8] *GoTo* e *Kondo* referem que enquanto *Willstätter* afirmava que a cor azul era devida a uma variação de pH das células das flores, *Shibata*. [18] contestava esta teoria e afirmava que o azul era devido à complexação com metais, tais como o magnésio. Na realidade e conforme foi referido na breve introdução histórica, os autores Japoneses deram uma interpretação redutora do pensamento de *Willstätter*. Este já havia intuído o efeito dos metais, embora tivesse feito referência ao potássio e não ao magnésio.

Commelina communis e *Ipomoea tricolor*

Em 1991 e 1992 os investigadores Japoneses *GoTo* e *Kondo* propõem a estrutura do pigmento azul da *Commelina Communis*. [8,9a] Trata-se de uma supramolécula constituída por 6 unidades de uma antocianina (malonylawobanin, um derivado da delphinidina), outras 6 unidades de uma flavona (Flavocommelin) e 2 átomos de Mg^{2+} . Na estrutura desta molécula os dois átomos de magnésio estão sobre num eixo de simetria ternária. A cada um dos metais ligam-se três antocianinas em dois planos conforme se indica grosso modo no esquema 5.

Neste artigo os autores japoneses fazem uma homenagem ao seu compatriota *Shibata* provando que este havia previsto correctamente o papel dos metais na formação da cor. Curiosamente, em 1995 ainda na revista *Nature* [9b] o mesmo *Kondo* e colaboradores (*GoTo* entretanto havia falecido) referem o caso da flor da planta *Ipomoea tricolor*. Nesta planta a flor em botão é vermelha e desabrochada é azul. No entanto foi provado por HPLC que o pigmento (HBA do inglês Heavenly Blue Anthocyanin) é o mesmo, esquema 6. De acordo com as medições de pH a cor vermelha ocorre nas pétalas a pH=6.9 e a azul em pétalas a pH=7.7. Quando as flores azuis são sujeitas a uma atmosfera de elevada concentração de CO_2 o pH altera-se para 6.9 e a cor vermelha aparece. Esta modificação é reversível quando se volta a colocar as flores ao ar. Neste caso a molécula é um derivado da peonidina tendo um açúcar substituído na posição 3. Este açúcar é muito complexo e contém resíduos de ácido cafeico que permitem uma co-pigmentação intramolecular tipo sandwich.

Como se pode verificar destes dois exemplos, a natureza não usa uma só estratégia para conseguir a cor. A futura investigação nesta área poderá trazer ainda mais algumas belas surpresas!



Esquema 6 - Pigmento HBA responsável pelos vermelhos e azuis das flores da planta *Ipomoea tricolor*.

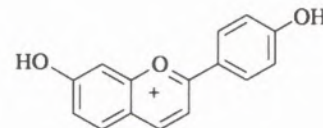
Distribuição das frações molares na co-pigmentação e cor

A co-pigmentação limita-se a deslocar os equilíbrios das duas formas coradas, e aparentemente não dá origem a novos aductos com bandas de absorção intensas do tipo transferência de carga. Quando muito temos verificado que os espectros de absorção seja do flavílio, seja da base quinoidal, se desviam ligeiramente para o vermelho. Nestas condições podemos prever em que gama de valores de pH se distribuem as diversas cores que se obtêm por co-pigmentação. Tal pode ser feito através do estudo da distribuição molar das formas coradas, catião flavílio e seus complexos (de cor vermelha) e base quinoidal e seus complexos (de cor azul). Na figura seguinte apresentam-se as distribuições das frações molares das diversas espécies no caso de co-pigmentação com o catião flavílio (esquerda) e no caso de co-pigmentação com a base quinoidal (direita). Esta Figura pode ser comparada com a distribuição molar da Malvina na ausência de co-pigmentação (figura 3). No primeiro caso o domínio de pH da forma vermelha é alargado até pH=5, enquanto que no segundo é possível obter azul ou roxo a valores de pH a partir de 3.

Flavílios sintéticos

Conforme se viu, a história dos flavílios sintéticos tem estado sempre ligada à das antocianinas. As transformações estruturais destas moléculas sintéticas seguem o mesmo esquema base das antocianinas com algumas variantes que dependem dos substituintes.

No esquema 8 apresentamos a analogia hidráulica para o 4',7 - dihidroxiflavílio que tem sido muito estudado no nosso grupo porque possui um "esqueleto base" análogo às antocianinas e às desoxiantocianidinas. [16,19,20]



Esquema 7 - 4',7-dihidroxiflavílio

A diferença básica deste composto em relação às antocianinas é o facto da reacção de hidratação ser menos eficiente do que a reacção de isomerização. Além disso a espécie maioritária a pH=4 é a *trans*-chalcona e não o hemiacetal como por exemplo na Malvina. A pH=1.0 a forma termodinamicamente estável é o catião flavílio de cor amarela. Logo após o salto de pH forma-se uma mistura de base quinoidal e catião flavílio cuja concentração relativa depende do pH final do salto. O sistema equilibra através da formação de *trans*-chalcona. As espécies *cis*-chalcona e hemiacetal são formadas de um modo transiente. Numa linguagem simples, logo que se formam, desaparecem não sendo detectáveis por ¹H RMN.

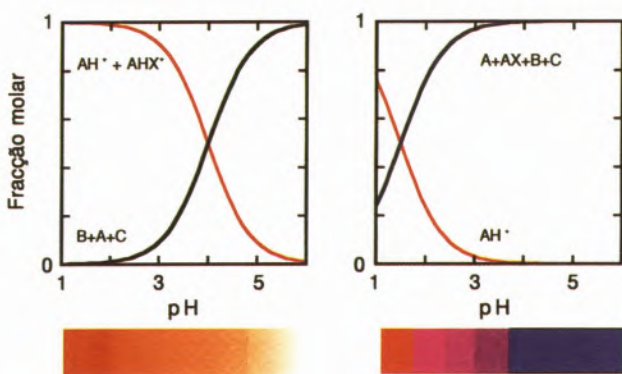
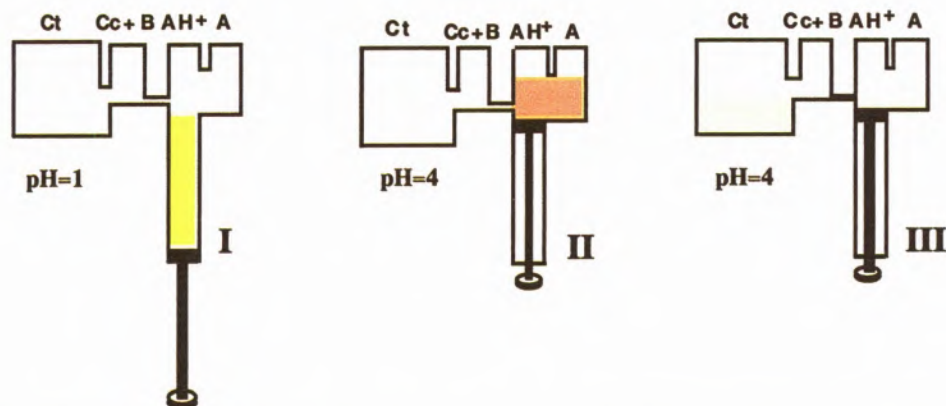


Fig. 4 - Distribuição das frações molares das formas dominantes no caso da co-pigmentação com o catião flavílio (esquerda) e com a base quinoidal (direita)

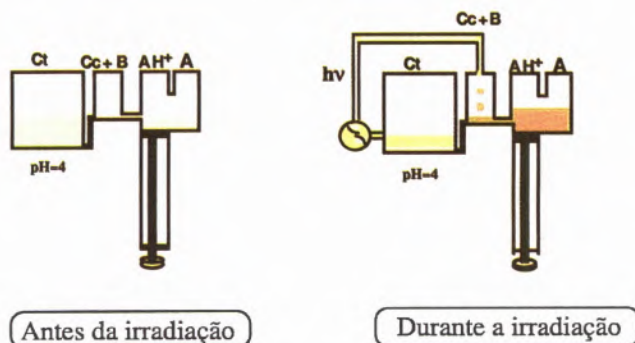
Fotoquímica dos flavílios sintéticos.

A existência da espécie maioritária *trans*-chalcona a valores de pH moderadamente ácidos abre novas perspectivas no uso desta família de compostos. Com efeito, tal como muitas outras moléculas possuindo uma dupla ligação C=C (das quais a mais



Esquema 8 - Analogia hidráulica para o 4',7-dihidroxi-flavílio.

célebre será porventura o *cis*-retinal interveniente no processo da visão) as chalconas são inter-convertíveis por absorção de luz. Usando uma vez mais a nossa analogia hidráulica podemos perceber qual o efeito da irradiação da *trans*-chalcona, esquema 9.



Esquema 9 - Analogia hidráulica para o efeito da irradiação da *trans*-chalcona.

A questão que agora se coloca é a seguinte. O que é que acontece após a irradiação da *trans*-chalcona? No caso do composto 4',7-dihidroxi-flavílio o sistema volta para trás termicamente. [20,21] Existem no entanto outros compostos onde a isomerização *cis-trans* tem uma enorme barreira cinética. Como veremos mais adiante são esses os compostos utilizados nos ciclos para escrever-ler-apagar.

Memórias ópticas.

Os computadores actuais são baseados em memórias que funcionam num sistema do tipo interruptor com os valores 1 ou 0.

Uma foto-isomerização por exemplo *trans-cis* pode ser considerada um sistema alternativo onde a formação da espécie *cis* corresponde ao sinal 1 e a sua ausência ao sinal 0. Neste caso escrever significa irradiar a um comprimento de onda adequado (onde a forma *trans* absorva). A fase seguinte é indagar se algo foi escrito, isto é ler. Para este efeito a espécie *cis* terá de ser medida, o que se pode fazer usando de novo luz de um comprimento de onda onde a forma *cis* absorva. Finalmente o ciclo acaba quando se

apaga, ou seja se faz reverter toda a forma *cis* de novo à forma *trans*.

Existem no entanto alguns problemas com os sistemas fotocromicos porque a espécie formada, neste caso a *cis*, tenderá a reverter termicamente para o isómero *trans* porque esta é a espécie mais estável termodinamicamente, primeiro exemplo do esquema 11. Nestas circunstâncias teremos uma instabilidade térmica do sinal escrito.

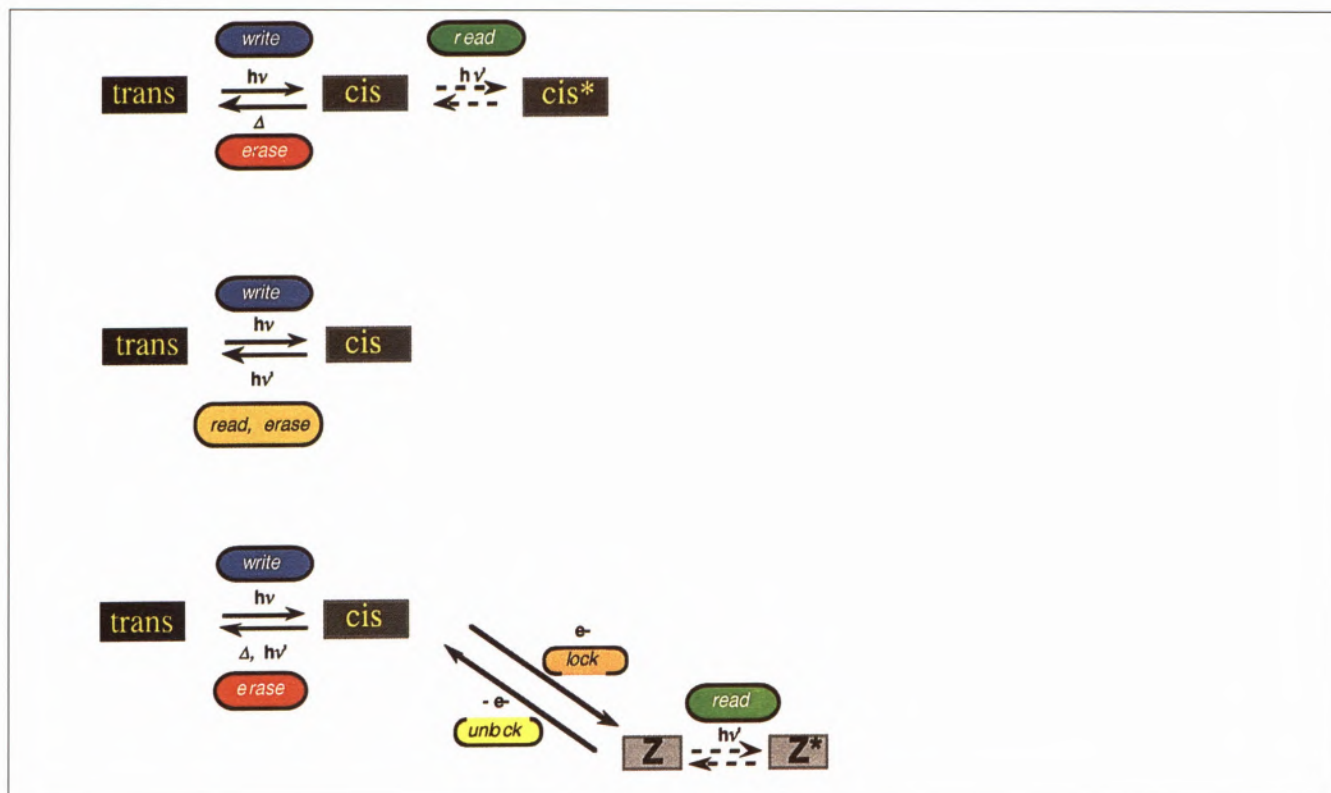
Em certos sistemas fotocromicos existe uma barreira cinética que dificulta a isomerização, segundo exemplo do esquema 11. Todavia o problema não fica resolvido porque a leitura óptica da forma *cis* implica a sua irradiação. E nestes casos é comum observar-se uma fotoreactividade da espécie *cis* para dar *trans*. Por outras palavras o sinal apaga-se enquanto é lido. Para evitar estes problemas é necessário introduzir um passo designado trancar (lock). Este passo pode ser constituído por uma transferência de electrões ou de prótons envolvendo a forma *cis*, de modo a dar uma nova espécie Z, que terá de ser estável termicamente e fotoquimicamente. Para apagar basta levar a cabo a reacção inversa de trancar (unlock) permitindo retornar à espécie *cis* e deste modo apagá-la por aquecimento ou com o auxílio de luz, último caso do esquema 11.

Conforme o leitor poderá verificar, os flavílios sintéticos são sistemas que verificam precisamente este tipo de química. A questão é encontrar flavílios sintéticos que possuam a barreira cinética na isomerização.



Impulso (hv)	State
No	0
Yes	1

Esquema 10 - Sistema fotocromico como base binária.



Esquema 11

Flavílios sintéticos substituídos na posição 4'.

Alguns flavílios sintéticos contendo exclusivamente um substituinte na posição 4', possuem a barreira cinética acima mencionada e por isso podem ser usados como modelo para memórias ópticas [22].

No 4'-metoxiflavílio, esquema 12, a *trans*-chalcona pode ser obtida a um pH neutro. Quando se acidifica uma solução dessa espécie (às escuras) por exemplo para pH=3, esta mantém-se nessa forma por um longo período devido à elevada barreira cinética. Por irradiação a *trans*-chalcona dá origem à *cis*-chalcona, sendo este o processo de escrita. Nesta fase o sistema não pode ser lido porque a irradiação da *cis*-chalcona dá origem à formação da *trans*-chalcona pelo que o sistema apagaria durante a leitura. Mudando o pH para (por exemplo) 3, a *cis*-chalcona é convertida em catião flavílio que é muito estável termicamente e fotoquimicamente, podendo ser lido sem apagar. Para fazer reverter o sistema ao estado inicial basta agora tornar a pH=7.0 (destrancar) de modo a formar *cis*-chalcona e por aquecimento ou usando luz obter de novo a *trans*-chalcona (apagar), esquema 12.

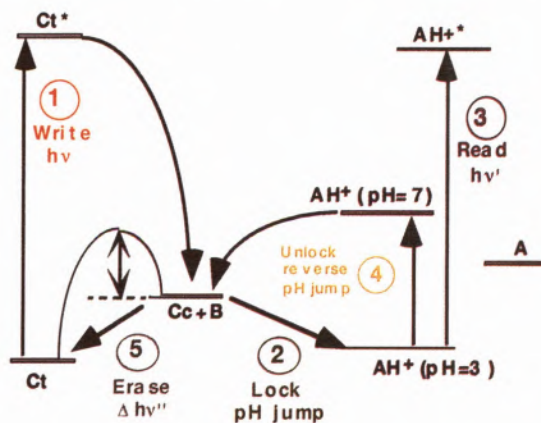
Com base neste tipo de comportamento podemos conceber modelos de redes neuronais, memórias permanentes e temporárias, etc, temas que o leitor interessado poderá encontrar na referência 22a,b,c.

Futuras aplicações

Quando se pensa nas aplicações práticas deste sistema surge uma série de problemas dos quais mencionaremos dois dos

mais importantes: i) melhorar a estabilidade dos compostos que se degradam lentamente ao fim de dezenas de ciclos, ii) pensar em dispositivos de estado sólido.

Nesta fase o objectivo da nossa investigação é introduzir novos conceitos, ideias e mesmo uma linguagem nova. Um pouco por todo o mundo surgem grupos de Químicos interessados nas máquinas moleculares, e até nos motores moleculares. Sistemas moleculares capazes de levar a cabo funções. Quem sabe se, conforme perguntava uma jornalista da revista New Scientist [23], não iremos criar um futuro colorido para as memórias artificiais.



Esquema 12

NOTAS

- ¹ Do inglês anthocyanin. Em Português temos deparado igualmente com a tradução antociana. Tendo em conta a etimologia da palavra, os elementos que entram na sua composição são *anto+ciani+ina* (ver Dicionário Etimológico da Língua Portuguesa de José Pedro Machado). O termo antocianina que se tem vindo a generalizar é pois, cremos, o mais correcto.
- ² Tradução da palavra inglesa *deoxyanthocyanindins*.
- ³ Willstätter nasce em 1872 em Karlsruhe, na Alemanha. Finaliza os seus estudos na Universidade de Munique. À frente do Departamento de Química, encontra-se nessa época Adolf von Bayer, que tinha sucedido a Justus von Liebig. Neste departamento R. Willstätter trabalhará por um período de 10 anos, antes do seu regresso em 1916, como sucessor de A. Bayer. O Nobel é-lhe atribuído precisamente nesse ano, pelas suas investigações na clorofila, iniciadas em Zurique e completadas em Berlim, e pelo seus estudos nas Antocianinas, desenvolvidos em Berlim. R. Willstätter é judeu, um dos mais considerados químicos da época, com uma vida académica e científica brilhante, frutuosa e plenamente reconhecida pela comunidade científica. No entanto em 1924 anuncia a sua demissão como um gesto de protesto contra o antissemitismo violento que se instala na Alemanha. Retira-se e nos anos vindouros recusará as mais variadas e deslumbrantes ofertas vindas quer do seu próprio país, como do estrangeiro. Em 1938 tem a Gestapo à sua porta, conseguindo escapar com o auxílio de um seu discípulo, A. Stoll. Emigra para a Suíça, onde morre em 1942.
- ⁴ Investigações em antocianinas: I. Acerca da cor da Kornblume".
- ⁵ *Centaurea cyanus*, de seu nome científico e Fidalguinhos ou Lóios-dos-jardins de nome comum.
- ⁶ Acerca das variações da cor em flores.
- ⁷ Presença de várias antocianinas numa mesma planta
- ⁸ Variação na concentração de antocianinas.
- ⁹ Dependência das reacções do meio intracelular.
- ¹⁰ Dependência da cor da presença de pigmentos amarelos.
- ¹¹ O uso de flavílio sintético é um hábito que se adquire das leituras na vasta literatura científica sobre o tema; flavílio sintético como oposição não explícita, à antocianina natural. Uma oposição que nem R. Willstätter, nem R. Robinson criaram, mas que mais tarde foi utilizada por uma comunidade científica criada em torno dos flavonóides, e polifenóis.

REFERÊNCIAS

1. J.G.Sweeny, G.A. Iacobucci, *Tetrahedron*, **33** (1977) 2927 e referências aí contidas.
2. J. B. Harborne, *Functions of Flavonoids in Plants*, ed. W. Goodwin, vol.1 Academic Press, London (1976).
3. A. Picon, *Les dix livres d'architecture de Vitruve*, Bibliothèque de l'Image (1995).

Livre VII Cap. XIV.

4. L. Colombo, *I Colori degli Antichi*, Nardini Editore (1995), pag.171-173.
5. R. Willstätter, A. E. Everest, *Justus liebig's Ann. Chem.*, **401** (1913) 189.
6. R. Willstätter, et al, *Justus liebig's Ann. Chem.*, **408** (1915) 1-162.
7. J. R. Brouillard, J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 1359.
8. T. Goto, T. Kondo, *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 17-33.
9. a) T. Kondo, K. Yoshida, A. Nakagawa, T. Kawai, H. Tamura, T. Goto, *Nature*, **358** (1992) 255. b) K. Yoshida, T. Kondo, Y. Okazaki, K. Katou, *Nature*, **373** (1995) 291.
10. C. Bullock, H. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **34** (1901) 1782.
11. R. Robinson, D. D. Pratt, *J. Chem. Soc.*, (1922) 1577.
12. R. Robinson, A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, (1927) 1710.
13. J.G.Sweeny, G.A. Iacobucci, *Tetrahedron*, **39** (1983) 3005-3038.
14. Ch. Michaelis, R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta*, **34** (1951) 1761-1776.
15. A. W. Johnson, R. R. Melhuish, *J. Chem. Soc.*, (1947) 346.
16. F. Pina, M. J. Melo, R. Ballardini, L. Flamigni, M. Maestri, *New J. Chem.*, **21** (1997) 969-976.
17. R. Brouillard, In *The Flavonoids, advances in research*, ed. J. B. Harborne, Chapman and Hall, London (1988).
18. K. Shibata, Y. Shibata, I. Kasiwagi, *J. Am. Chem. Soc.*, (1918) 208-220.
19. F. Pina, M. J. Melo, H. Santos, J. C. Lima, I. Abreu, R. Ballardini, M. Maestri, *New J. Chem.*, (1998) 1093-1098.
20. F. Pina, M. J. Melo, A. J. Parola, M. Maestri, V. Balzani, *Chem. Eur.J.*, **4** (1998) 2001-2007.
21. M. Maestri, R. Ballardini, F. Pina, M. J. Melo, *J. Chem. Education.*, **74** (1997) 1314.
22. a) F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, R. Ballardini, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997), 5556. b) F. Pina, A. Roque, M. J. Melo, M. Maestri, L. Belladelli, V. Balzani, *Chem. Eur. J.*, **4** (1998) 1182. c) F. Pina, M. Maestri, V. Balzani, *Chem. Commun.*, (1999) 107.
23. *New Scientist*, 19 Jul 1997.

Novas Perspectivas de Tratamento do Cancro: Terapia Fotodinâmica

JOÃO C.V.P. MOURA

Departamento de Química, Universidade do Minho, Largo do Paço, 4700-320 Braga

Nas últimas duas décadas tem sido dada especial atenção a uma técnica inovadora para tratamento do cancro: a terapia fotodinâmica (PDT). A ideia de que as células cancerosas podem ser destruídas por um fármaco não tóxico que apenas precise de ser activado pela luz visível, a nível celular, para produzir o efeito fotodinâmico desejado, atraiu a atenção de muitos cientistas, tendo sido observado um progresso enorme nos últimos anos. Comparativamente à radioterapia e à quimioterapia, a PDT apresenta a vantagem de destruir selectivamente os tecidos cancerosos, deixando intactos os tecidos normais. Para além disso, não apresenta os efeitos secundários perigosos e altamente indesejáveis que estão associados às terapias clássicas.

PERSPECTIVA HISTÓRICA

Embora a cura para o cancro ainda não tenha sido encontrada, os cientistas continuam a perseguir este objectivo tendo sido observado algum avanço nos últimos anos. As técnicas clássicas - cirurgia, radioterapia e quimioterapia - continuam a ser os métodos mais utilizados não obstante os efeitos secundários altamente indesejáveis: diarreia, perda de paladar, queda do cabelo, astenia e fragilização do sistema imunitário, entre outros. Para além disso, o tratamento nem sempre é eficaz.

A Terapia Fotodinâmica (PDT) é uma técnica recente que abre novas perspectivas para o tratamento do cancro [1,2]. Envolve o uso da luz em combinação com um determinado tipo de fármaco (que se designa como fotossensibilizador) cuja acção visa a destruição selectiva das células tumorais. É necessária a presença do oxigénio molecular e, se um destes três componentes falha, não há efeito biológico.

De um modo muito geral, a PDT consiste na utilização da luz para tratar a doença e já há muito tempo que se conhece este efeito. As experiências de Raab com eosina e acridina tendo em vista a fotodestruição da paramécia datam do início do século [3].

Em 1903, foi ensaiada pela primeira vez a aplicação clínica da PDT, com eosina, para o cancro de pele [4] e, já em 1924, Policard tinha observado a acumulação de porfirinas em tumores malignos [5]. Em 1960, Lipson introduziu uma técnica, usando derivados porfirínicos, para detecção e tratamento de tumores malignos [6].



J.C.V.P. Moura licenciou-se em Farmácia em 1982 (U.C.) e ingressou na U. Minho (Dep. Química) em 1984. Doutorou-se em 1994 pela U. Minho. Em 1995, foi "Research Fellow" no "Department of Colour Chemistry", U. Leeds (U.K.). É investigador no Instituto de Biotecnologia e Química Fina da

U. Minho (I.B.Q.F.-UM) desde a sua fundação, onde desenvolve actividade de investigação na área dos corantes para aplicação têxtil. Em 1995, iniciou colaboração científica com a U. Leeds na pesquisa de novos compostos para aplicação na Terapia Fotodinâmica do Cancro. Desde Março de 1999 é Professor Associado da U. Minho.

PRINCÍPIOS DA PDT

Os princípios da PDT são muito simples: injecta-se o paciente com um fármaco fotossensibilizador (Fig.1a) o qual se distribui rapidamente pelo corpo do doente (Fig.1b). Após dois dias, o fotossensibilizador é eliminado através de processos naturais pelas células normais e é retido pelas células tumorais (Fig.1c). Nesta fase, o fármaco é inactivo, mas torna-se activo por exposição à luz. O doente volta ao hospital e o tumor é irradiado com luz vermelha, geralmente laser, por um período curto de tempo (Fig.1d). O fotossensibilizador torna-se activo e destrói as células cancerosas onde se encontra instalado. Finalmente, o tecido sã que circunda a zona tumoral acaba por regenerar toda a zona afectada (Fig.1e).



Fig. 1 - Princípios da PDT.

Esta técnica é particularmente importante para tratamento de tumores que se localizam em zonas acessíveis à luz, por isso é muito usada para tumores da pele, ou pouco profundos, ou para zonas de fácil acesso, tais como a garganta ou a parte respiratória superior (árvore brônquica) onde é fácil o acesso através de fibras ópticas.

A PDT pode ser vista como uma forma especializada da quimioterapia, na qual o fármaco por si só é inócuo, mas pode ser activado onde e quando o pretendermos, através da exposição à luz. A PDT é uma forma localizada de tratamento onde os efeitos secundários sistémicos provocados pela quimioterapia são eliminados. Nesta técnica, as doses administradas são consideravelmente mais baixas (0.5 mg/Kg) do que na técnica tradicional (500 mg/Kg). Alternativamente, pode-se considerar a PDT como uma extensão da radioterapia onde, devido à prévia sensibilização do tecido, o efeito

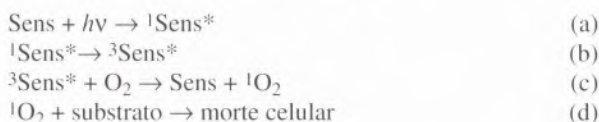


Fig. 2 - Tratamento por PDT. A luz laser (530 nm) é dirigida directamente ao interior do tumor através de fibras ópticas.

citotóxico pode ser induzido a energias muito mais baixas da radiação electromagnética comparativamente à radioterapia convencional.

FOTOQUÍMICA DO PROCESSO

O processo primário está relacionado com a activação do oxigénio através da sua interacção com a luz.



A absorção de luz promove a formação do estado singleto excitado (a) do fotossensibilizador (Sens) que pode voltar ao estado fundamental através de um processo de emissão (fluorescência ou conversão interna), ou pode mudar para o estado tripleto excitado (b) através de cruzamento entre sistemas. Nesta fase poderá ocorrer transferência electrónica de energia para o oxigénio tripleto (estado fundamental) com formação de oxigénio singleto, ${}^1\text{O}_2$ (estado excitado) (c), que pode reagir quimicamente com o substrato biológico ocorrendo a morte da célula (d).

O oxigénio é assim necessário para a PDT sendo geralmente aceite que é o oxigénio singleto a espécie activa responsável pelos eventos críticos que levam à morte da célula. A alta reactividade e consequentemente, o tempo de vida curto do ${}^1\text{O}_2$, significa que a probabilidade de escapar da célula onde é produzido, é muito baixa. Assim, o efeito citotóxico está restrito apenas à região tumoral que absorve luz. No entanto, isto é difícil de provar em sistemas biológicos admitindo-se que outras espécies reactivas (radicais superóxido, hidroxilo e hidroperóxido) possam também estar envolvidos.

FONTE DE LUZ E SISTEMAS DE TRANSPORTE

A prática clínica desta técnica recorre ao uso de lasers como fonte de luz, embora possam ser utilizadas outras fontes. A grande vantagem do laser é que produz um feixe de luz que



Fig. 3 - Laser de diodo.

pode ser facilmente difundido através de fibras ópticas, sem perda de energia. Embora o campo de acção clínica da PDT se situe maioritariamente no cancro de pele, com o surgimento das fibras ópticas e com o acesso fácil a este tipo de tecnologia, já é possível o tratamento de tumores endógenos.

Exemplos de sistemas utilizados incluem lasers de cobre, argon e Nd:YAG7. Recentemente, foi proposto o uso de lasers de diodo. Este sistema, apresentando vantagens em relação aos anteriores (mais económicos e mais pequenos, podendo ser facilmente transportados), abre boas perspectivas para o sucesso futuro da PDT.

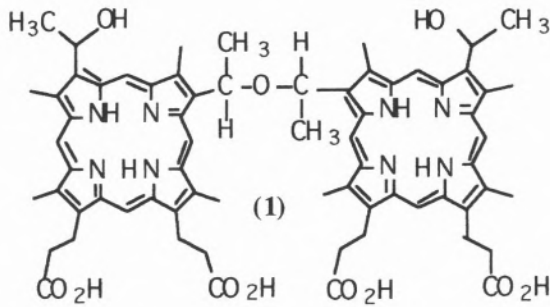
FOTOSSENSIBILIZADORES

O fotossensibilizador deve ter a particularidade de se acumular selectivamente nas células tumorais, relativamente ao tecido normal, proporcionando uma boa razão terapêutica. Possui uma acção catalítica, já que a sua função não é reagir directamente com a célula, mas sim absorver luz/energia e transferi-la para o oxigénio molecular, regenerando-se de seguida ao voltar ao estado fundamental. Assim, deve possuir estados tripletos de longa duração ($\tau T > 100\text{ms}$; $\phi T > 0.4$) de modo a produzir ${}^1\text{O}_2$ com bons rendimentos ($\phi\Delta > 0.2$).

Para além disso, deve ser desprovido de toxicidade no escuro, deve ser solúvel em água, apresentar um máximo de absorção a um comprimento de onda superior a 650 nm ($\epsilon > 30.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e ser eliminado rapidamente pelo organismo.

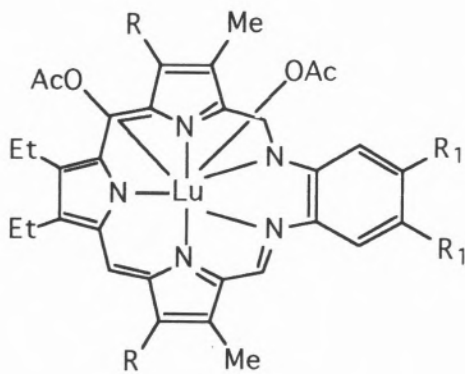
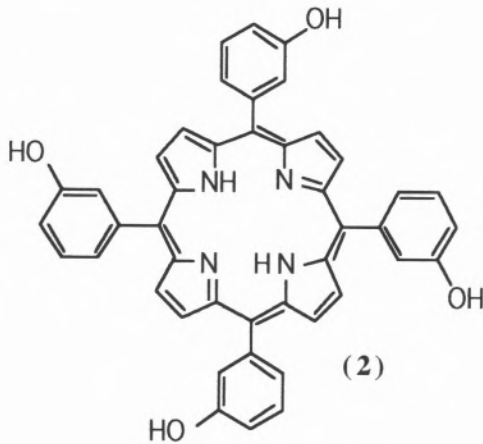
A classe de compostos que mais tem sido estudada para aplicação em PDT, são as porfirinas, destacando-se o derivado porfirínico com nome comercial Photofrin[®] que requer luz de 630 nm para a fotossensibilização e que possui como um dos componente activos o dímero (1) [8]. Este fármaco é hoje usado em clínica oncológica no Canadá (desde 1993), nos E.U.A., Holanda, Japão e França para tratamento de tumores gástricos, da bexiga, do pulmão e do esófago.

Os fármacos de primeira geração (porfirinas) apresentam alguns inconvenientes nomeadamente, baixa absorção de luz acima de 600 nm e fotossensibilização da pele por tempo excessivo (três meses). Os fármacos de segunda geração procuraram ultrapassar estes problemas. São exemplos os derivados porfirínicos Foscan[®] (2) [9] e Lu-Tex (3) [10], cujos λ_{max} de absorção



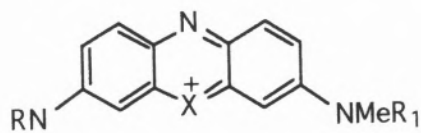
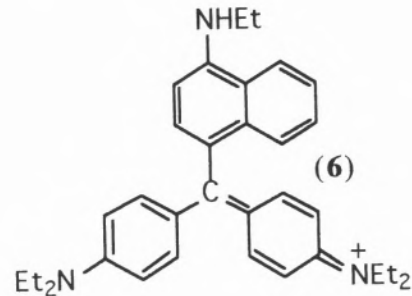
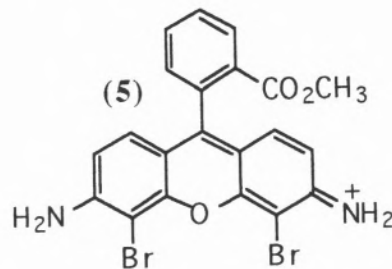
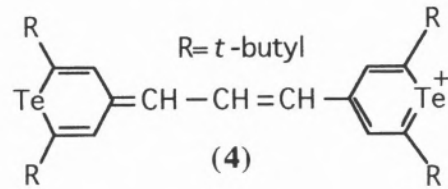
são 652 e 732 nm, respectivamente. O primeiro foi recentemente introduzido na prática clínica nos E.U.A. para tratamento de tumores no pescoço e o segundo foi sugerido para o tratamento de tumores de grandes dimensões. Outros exemplos de fármacos que têm sido estudados para aplicação em PDT incluem ftalocianinas [11], naftalocianinas [12] e porfirinas [13].

Outro grupo de compostos, catiónicos, tem merecido a atenção nos últimos anos em virtude de apresentarem inúmeras vantagens em relação a alguns fármacos já existentes. Assim, são solúveis em água, apresentam rendimentos quânticos de produção de 1O_2 elevados e são absorvidos selectivamente pelas células tumorais (as membranas das mitocôndrias e das células plasmáticas são carregadas negativamente). Alguns



(3) R = $(CH_2)_3OH$
 $R_1 = (OCH_2CH_2)_3OMe$

exemplos incluem compostos derivados de cianinas (4) [14], rodaminas (5) [15], triarilmetano (6) [16], fenotiazinas (7a) [17] e fenoxazinas (7b) [18].



	X	R	R ₁
(7) a)	S	Me ₂	$(CH_2)_3CO_2H$
b)	O	Et ₂	$(CH_2)_2CO_2H$

CONCLUSÃO

A PDT tem vindo lentamente a ser aceite como meio de tratamento de determinados tipos de cancro. Às vantagens inegáveis que a PDT hoje oferece - poder ser aplicada em casos em que a cirurgia não é praticável, aumentar a qualidade de vida de doentes terminais removendo tumores secundários sem dor ou stress, tratamento rápido sem dor, sem efeitos secundários indesejáveis (comparativamente às técnicas tradicionais) e sem necessidade de internamento - contrapõe-se o facto de esta técnica ser relativamente recente. Espera-se uma implantação rápida da PDT e isso vai depender, de entre outros factores, do desenvolvimento de novos tipos de fotossensibilizadores (com absorção a maiores comprimentos de onda do que os actuais de

modo a proporcionar uma maior penetração da luz na pele atingindo-se assim tumores mais internos), e à introdução no mercado de lasers de diodo relativamente económicos. A facilidade de uso e os custos reduzidos na aplicação desta técnica são também factores que contribuirão, num futuro próximo, para o sucesso da PDT.

Agradecimento: ao Prof. S.B. Brown, Director do Centro de Fotobiologia e Terapia Fotodinâmica, Universidade de Leeds, por ter autorizado a reprodução da Figura 2.

REFERÊNCIAS

1. B.W. Henderson and T.J. Dougherty, *Photodynamic Therapy, Basic Principles and Clinical Applications*, ed. Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
2. J.C.V.P. Moura, "Photoactive Dyes as Anticancer Agents", in *Non-Antibiotics*, ed. A.N. Chakrabarty, J. Molnár, S.G. Dastidar e N. Motohashi, NISCOM, New Delhi (1998) 327.
3. O. Raab, *Z. Biol.*, **39** (1900) 524.
4. A. Jesionek and V.H. Tappeiner, *Muench. Med. Wochschr.*, **47** (1903) 2042.
5. A. Policard, *C.R. Soc. Biol. Paris*, **91** (1924) 1423.
6. R.L. Lipson, E.J. Baldes and A.M. Olsen, *J. Natl. Cancer Inst.*, **26** (1961) 1.
7. B.C. Wilson, *Photodynamics News*, **1**(3) (1998) 6.
8. T.J. Dougherty, W.R. Potter and K.R. Weishaupt, *Porphyrins in Tumour Phototherapy*, ed. A. Andreoni and R. Cubeddu, Plenum Press, New York, (1984) 23.
9. S.A. Blant, A. Woodtli, G. Wagnières, C. Fontollet, H. van der Bergh and P. Monnier, *Photochem. Photobiol.*, **64** (1996) 963.
10. S.W. Young, K.W. Woodburn, M. Wright, T.D. Mody, Q. Fan, J.L. Sessler, W.C. Dow and R.A. Miller, *Photochem. Photobiol.*, **63** (1996) 892.
11. N.L. Oleinick, A.R. Antunez, M.E. Clay, B.D. Rihter and M.E. Kenney, *Photochem. Photobiol.*, **57** (1993) 242.
12. M.M. Zuk, B.D. Rihter, M.E. Kenney, M.A.J. Rodgers and B. Kreimer, *Photochem. Photobiol.*, **63** (1996) 132.
13. U. Michelsen, H. Kliesch, G. Schnurpfeil, A.K. Sobbi and D. Wöhrle, *Photochem. Photobiol.*, **64** (1996) 694.
14. D. Kessel, *Photochem. Photobiol.*, **53** (1991) 73.
15. M. Wainwright, *Chem. Soc. Rev.*, (1996) 351.
16. M. Fiedorowicz, A.P. Noworolska and M. Zembala, *Photochem. Photobiol.*, **65** (1997) 855.
17. J.C.V.P. Moura, A.M.F. Oliveira-Campos and J. Griffiths, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements*, **120&121** (1997) 459.
18. J.C.V.P. Moura, A.M.F. Oliveira-Campos and J. Griffiths, *XVIIth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry*, Regensburg, Germany (1996) abstract PkH 20.

Rochas Ornamentais e “Minerais Sintéticos” Bricando com a Cor

CLEMENTINA TEIXEIRA

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal.
Email: pcclementina@alfa.ist.utl.pt

Quando nos referimos à cristalização em diálogo com um químico, este pensará de imediato numa das operações unitárias comuns para a purificação de substâncias. Se o fizermos junto de um geólogo, o seu pensamento dirigir-se-á, provavelmente, para a génese dos minerais e para a caracterização de cristais. Se o nosso interlocutor for das áreas da Física ou dos Materiais, irá pensar nas propriedades ópticas, nos deslocamentos e defeitos das redes cristalinas que conferem às substâncias determinadas propriedades... O que pensará o comum dos cidadãos? Que os cristais são bonitos, têm formas simétricas, muito brilho e diferentes cores e que se podem adquirir para fazer colecções e decorar a estante lá de casa... Ninguém, porém, ficará indiferente e todos terão uma palavra a dizer e isto porquê? Porque os cristais interessam a toda a gente, com ou sem formação científica: valem pela sua beleza, pela motivação que podem induzir em quem os observa e pela sua indiscutível utilidade. Os químicos não têm explorado devidamente o tema dos cristais, nas suas diversas vertentes, ao nível do ensino. Têm descurado a motivação que nos podem trazer quando brincamos com a diversidade das suas cores e formas. Ao trazer de volta a cristalização para a química inorgânica, brincando com os conceitos de sais duplos, isomorfismo, soluções sólidas, diagramas de solubilidade e dopagem com corantes, poderemos obter uma infinidade de diferentes cores e formas e explorar de uma forma extremamente cativante uma infinidade de conceitos científicos.

No limiar do século XXI e da tão falada passagem do milénio, propor um retrocesso ao passado da Química Inorgânica e da cristalização constituirá talvez um passo arriscado. Quem o fizer, porém, não se arrepende. De facto os cristais, pela sua beleza fascinante, têm sido objecto de estudo contínuo, não só em diversas áreas científicas mas também no domínio das artes e de outros ramos bem mais esotéricos. Durante muitos anos, o seu crescimento foi considerado uma arte, sedimentada no empirismo e intuição de quem está mais interessado na sua obtenção imediata, do que no seu estudo sistemático, obedecendo a um método científico. Talvez por isso mesmo os verdadeiros especialistas tiveram uma grande

preocupação em melhorar esta situação. O resultado foi o desenvolvimento duma ciência complexa e hermética, assente num formalismo matemático impenetrável para o comum dos leigos que se interesse pelo tema.

Foi-se assim deixando para trás e por explorar, um valioso espólio de experiências muito simples mas ricas, quer pela sua interdisciplinaridade, quer pelo aspecto lúdico que, bem introduzido no ensino, pode entusiasmar mesmo os alunos mais desinteressados, contribuindo de forma significativa para a tão desejada massificação da cultura científica.

O projecto que no IST se tem vindo a desenvolver desde 1994 sobre este tema [1, 2] ou seja, a cristalização de compostos comuns sobre suportes rugosos tais como rochas, minerais e conchas (Quadros 1 e 2), explora eficazmente esta vertente. Numa primeira abordagem e inspirando-se no passado, simplifica os processos de crescimento de cristais, impondo o repouso absoluto do meio nutriente. Dispensam-se assim equipamentos sofisticados de controlo de temperatura, agitação e fluxo de nutrientes. Garante-se o sucesso das experiências, colocando a ênfase nas substâncias a utilizar, ou seja, escolhendo aquelas que são conhecidas por facilmente desenvolverem monocristais gigantes. A técnica torna-se assim acessível a todo o público de “Maiores de Oito”, ou menos até, desde que acompanhados por adultos que possam supervisionar a fase mais perigosa da preparação: o aquecimento das soluções aquosas até à sua saturação [1c]. Desta forma estimula-se a compreensão do fenómeno em si, reduzindo o número de factores a controlar. Por outro lado, reforça-se a componente de química ao seleccionar os solutos e os suportes, e ao tentar interpretar as reacções que entre eles se estabelecem. Este último aspecto confere ao tema um carácter inovador e de projecto de investigação muito diversificado, pois o número de combinações que se podem fazer é muito vasto e encontra-se ainda por explorar [1a, 2].



Licenciada em 1974 pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, aí permaneceu como Assistente até 1980, ano em que ingressou no Departamento de Eng. Química do Instituto Superior Técnico, doutorando-se em 1986 em Termoquímica. Fez pós-doutoramento na mesma área na Universidade de Lund, Suécia, em

1988. Exerce actualmente as funções de Professora Auxiliar do mesmo Departamento. Os seus interesses científicos centram-se na Química Inorgânica, Termoquímica e desde 1994, nas áreas da cristalização e da divulgação científica.

I-Técnica: cristalização com a solução em repouso, (arrefecimento lento/ evaporação moderada do solvente) solventes: água, com mais frequência e outros

II - Substâncias: elementos (S_8 e metais); compostos orgânicos e inorgânicos (sais iónicos, complexos, etc.)

↑
IV- REACÇÕES: ácido-base, precipitação, redox, etc.
↓

III - Materiais de Suporte: rochas hospedeiras ou de formação, conchas rugosas, vidro, tecidos e metais

I - TÉCNICA:

- Preparação de uma solução saturada, a quente.
- Introdução da rocha ou concha na solução, bem lavada e limpa, de forma a ficar totalmente imersa.
- Arrefecimento muito lento da solução, sobressaturação e cristalização lenta do soluto sobre a rocha. Usar um banho maria para aumentar a inércia térmica. Numa primeira fase reduzir a evaporação do solvente, tapando o recipiente. Em seguida, destapar e controlar a evaporação, mantendo a rocha imersa.
- Separação da rocha com cristais da solução (águas-mães), lavagem dos cristais formados para remoção de resíduos.
- Recuperação da solução (águas-mães) por filtração e sua eventual reutilização para formar soluções sólidas, etc..
- Secagem dos cristais, envernizamento, colagem numa caixa.

II - SUBSTÂNCIAS

Metais ("árvores" metálicas): Cu, Ag, Pb, Sn

Cristais moleculares: glicina, S_8 , salicilato de fenilo, etc.

Sais iónicos simples anidros: KH_2PO_4 (KDP), $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$

Sais iónicos simples hidratados: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, etc.

Sais iónicos duplos hidratados:

alúmenes $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; **schönites** $M_2^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M^I metal alcalino, amónio, ou ião monovalente; M^{II} e M^{III} , metais em estados de oxidação +2 e +3); **outros:**

$KNa(C_4H_4O_6) \cdot 4H_2O$, $CaCu(CH_3COO)_4 \cdot 6H_2O$,

$(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, $LiNa_3(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, etc.

Soluções sólidas (misturas que apresentam co-cristalização): alúmenes e schönites, $(NH_4)_2Zn_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, etc.

Sistemas heterogêneos (misturas sem co-cristalização)

Complexos: $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, $K_3[Fe(CN)_6]$, etc...

III - MATERIAIS DE SUPORTE

Rochas Magmáticas ou Ígneas

Plutónicas ou intrusivas:

Rochas ricas em sílica e em quartzo, granitos.

Rochas Sedimentares

Arenitos, conglomerados, calcário.

Rochas e outros suportes artificiais

Cimento, tijolo, materiais cerâmicos à base de gesso; vidro com arestas vivas; tecidos rugosos (lã, flanela, estopa); metais (rede, arame, limpa-cachimbos); madeira rugosa, pequenos troncos, etc..

Conchas Rugosas:

Múrices, ostras, búzios canilha, pente-de-Vénus, buzinas, etc..

Vulcânicas, efusivas ou extrusivas:

Basalto, pedra-pomes ou pomito, rochas piroclásticas, vulcanitos.

Rochas Metamórficas

Quartzitos, gneisses, mármore.

Quadro 1. Síntese dos aspectos mais relevantes da cristalização sobre suportes rugosos: o resumo da técnica, a classificação das substâncias e dos suportes [1a, 2, 3].

I - OBJECTIVOS

- Implementar a prática da Química experimental.
- Salientar o carácter multidisciplinar da cristalização e a sua ligação a outras áreas: Mineralogia e Geologia, Física, Materiais, Medicina, Arte e Educação Visual (estimular a criação de um novo ramo de artesanato com fundamentos de Química).
- Explorar o aspecto lúdico ("edutainment") estimulando a participação da própria família, para além dos tempos lectivos.
- Promover a divulgação científica junto do público em geral desmascarando, também, a falsificação de minerais.
- Optimizar a formação contínua de professores proporcionando-lhes, nas escolas, os meios necessários para porem em prática, junto dos seus alunos, aquilo que aprenderam.
- Dinamizar e estimular os professores do ensino básico e secundário a elaborarem os seus próprios projectos e a procurarem meios para além dos que lhes são normalmente concedidos.
- Melhorar a articulação dos diversos graus de ensino, estudando o mesmo tema com grau de profundidade crescente. Tornar mais harmoniosa a ligação do ensino secundário ao ensino universitário. Ligar o ensino básico e secundário ao desenvolvimento científico e tecnológico.
- Aumentar a interacção da Universidade com a sociedade.
- Desenvolver material didáctico em colaboração com empresas do sector.
- Aprofundar o tema da cristalização, desenvolvendo a componente de investigação científica nesta área.

II-ESTRATÉGIA



III - CAMPOS MAIS IMPORTANTES DA CRISTALIZAÇÃO

- **Cristalização:** a) Técnica laboratorial clássica de purificação b) Técnica de produção industrial de cristais (ureia, NaCl, zeólitos, etc.)
- **Crescimento de cristais:** a) Monocristais de pequena dimensão (inferior a um milímetro) para determinações de estruturas, "os retratos das moléculas". b) Monocristais de grande ou média dimensão de elementos e de compostos para aplicações tecnológicas específicas.
- **Caracterização de cristais:** estudos clássicos de cristais naturais nas disciplinas de Geologia e de Mineralogia/Química. Métodos experimentais de determinação de estruturas (difracção de raios X).

Quadro 2. Síntese dos objectivos e estratégia do projecto "Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos". As aplicações mais importantes da cristalização [2, 4].

Embora frequentemente se comente que o crescimento de cristais estimulado pela presença de rochas rugosas é uma invenção antiga, o facto é que tais afirmações nunca vêm acompanhadas de referências que apresentem dados científicos e quantitativos, comprovativos de tal facto. As falsificações de minerais estiveram na origem deste projecto, como já várias vezes se referiu e são muitas, todas baseadas na semelhança de cores e de hábitos [2, 5]. O enxofre natural S_8 apresenta-se frequentemente na sua variedade alotrópica do sistema ortorrômbico formando cristais amarelos, os quais foram ingenuamente imitados utilizando alúmen de potássio de hábito octaédrico truncado com faces cúbicas e dopado com tartrazina, Fig. 1A [2, 6, 7].

Uma imitação mais refinada e difícil de identificar, Fig. 1B, é feita com a própria substância química. Enxofre sublimado em linha de vácuo é dissolvido a cerca de 32 °C em dissulfureto de carbono até à saturação; é em seguida recristalizado sobre uma rocha vulcânica por evaporação lenta feita em hotte. Esta preparação é muito perigosa, devido à elevada toxicidade do solvente e só um perito poderá distinguir a falsificação, se for feita uma escolha cuidadosa da rocha hospedeira. No primeiro caso, um simples teste de solubilidade em água bastará para detectar a fraude. Se a estas amostras forem acrescentadas outras ou mesmo cristais da mesma cor, uma aplicação pedagógica interessante será a procura de métodos experimentais que permitam a identificação das várias substâncias, tendo em conta as regras de segurança para cada caso específico.

Brinquedos didácticos explorando este método de cristalização e usando exclusivamente o alúmen de potássio, o dihidrogenofosfato de amónio (ADP, Fig. 1C) e grande variedade de corantes alimentares [6, 8] começaram a ser comercializados no nosso país nos finais de 1996. Ao mesmo tempo, os kits clássicos de crescimento de cristais americanos passaram a incluir sugestões ou mesmo amostras de granitos para serem usados como suporte. Apesar de ter sido feita uma pesquisa bibliográfica, procurando as origens do método, os únicos trabalhos científicos encontrados, utilizando a nucleação heterogénea (nucleação estimulada por superfícies de minerais) aparecem em 1987 no campo da biocristalização [9, 10]. Cristais de mais de setenta proteínas foram obtidos por este método, conduzindo a exemplares mais perfeitos e maiores, tendo sido também referidas alterações do hábito característico e até do sistema de cristalização. Nestes trabalhos comprova-se que a superfície rugosa dos minerais utilizados estimula a fase da nucleação e do crescimento. De facto, os graus de sobressaturação [11] necessários para o crescimento são sempre inferiores aos que se utilizam em ensaios de controlo sem o mineral. Nesta pesquisa nunca é referida a utilização de rochas, provavelmente devido à complexidade da sua composição química e à dificuldade em caracterizar a sua superfície de forma reprodutível.

Pelo que atrás se disse, parece poder-se concluir que a nucleação heterogénea utilizando rochas não tem sido estudada cientificamente e apenas aparece ligada à imitação de minerais nos brinquedos didácticos e nas falsificações. Em ambos os casos é compreensível que por razões comerciais as receitas e os truques do método não sejam divulgados, embora não sejam patenteáveis, pois normalmente exploram dados há muito tempo publicados e esquecidos. Quanto à exploração pedagógica deste tema, desconhece-se que tenha sido anteriormente feita de forma independente por outros grupos, mesmo a nível internacional.

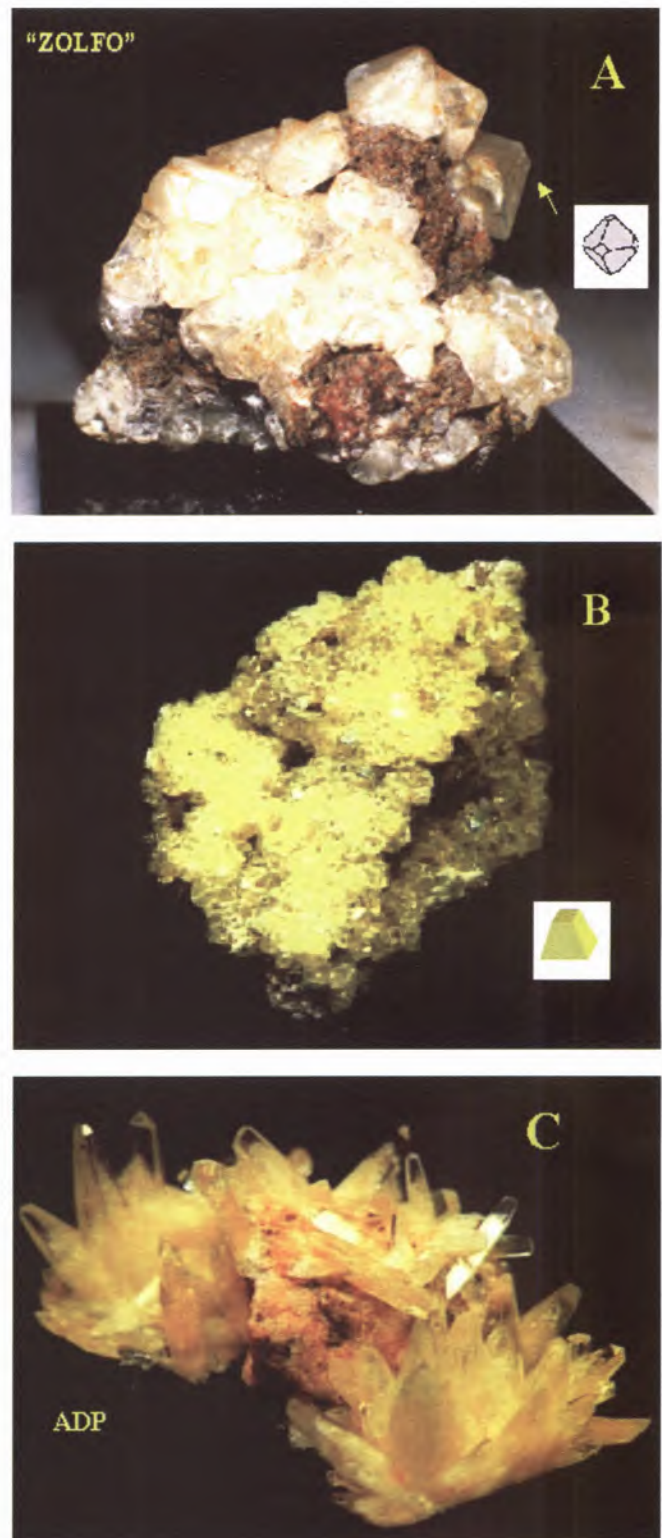


Fig. 1 - As falsificações do enxofre: alúmen de potássio (A) e enxofre recristalizado (B). Reparar no hábito dos cristais. C - Dopagem do ADP.

São muitos os exemplos da diversidade de cores e formas exploradas em grande número de aplicações didácticas nos cursos FOCO e projectos de investigação do programa Ciência Viva. Algumas das vertentes mais interessantes, para além da

utilização de corantes são o estudo das alterações de hábito induzidas pelas rochas, conchas e outras impurezas, Fig. 2; as soluções sólidas de compostos isomorfos, alúmenes [1] e schönites, Fig. 3, cuja otimização assenta na realização de balanços de massa cuidadosos durante as preparações e na comparação das curvas de solubilidade dos vários componentes [2c]; idem, para a precipitação simultânea de sais simples e duplos; as reações ácido-base anteriormente referidas [1], etc..

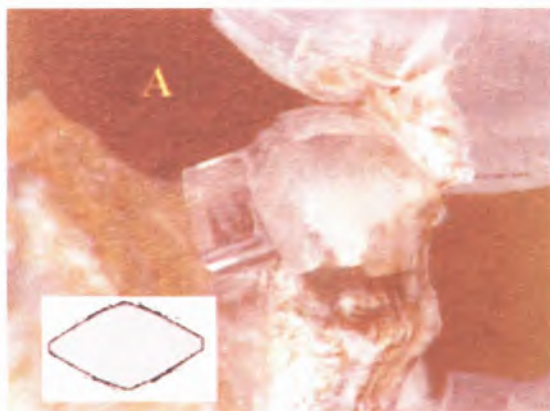


Fig. 2 - O sal de Rochelle $KNa(C_4H_4O_6) \cdot 4H_2O$. A - puro, preparado pelo método geral (139 g/100 ml de água). B- Adsorção superficial de íons $Cu(II)$, "águas-marinhas", com alteração do hábito cristalino mais frequente (A) para colunar(B) [2, 3, 7].

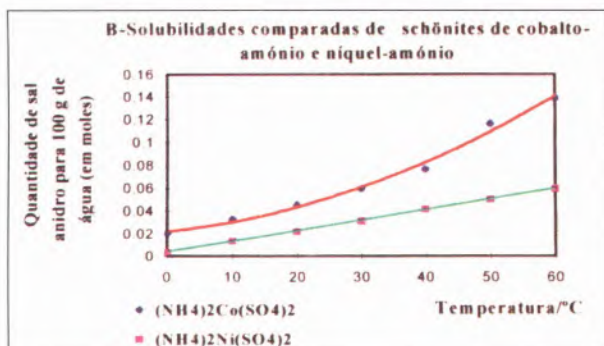
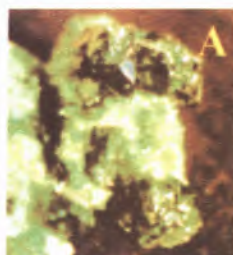


Fig. 3 - A - Solução sólida de schônites de cobalto e níquel, preparada a partir dos dois sais componentes na proporção molar de 1:1. Nos cristais predomina a cor verde do sal menos solúvel (Ni); na solução a cor castanha, proveniente da espécie de cobalto, mais solúvel e de cor vermelha. B- Curvas de solubilidade para os dois componentes [2c].



Agradecimentos

Programas Ciência Viva, Projs. P046, PII-147, PIII-189C e PRODEP II-FOCO, 96/97/98.

REFERÊNCIAS E NOTAS DE ADITAMENTO AO TEXTO

- a) C. Mesquita, A. Santana, C. Teixeira, *Quím., Bol. Soc. Port. Quím.*, **53** (1994) 50; b) C. Teixeira, A. Sousa, I. Trigueiros, *ibid.*, **66** (1997) 25; c) M.F. Carvalho, C. Teixeira, *ibid.*, **69** (1998) 14.
- a) C. Teixeira, On The Rocks...Crystallisation on Rough Surfaces, Video nº2, Núcleo de Audiovisuais do Instituto Superior Técnico, 1997, em publicação e referências aí citadas; b) *ibid.*, em *Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos - Aplicações no Ensino, Metodologia do Ensino das Ciências - Investigação e Prática dos Professores*, V.M. Trindade (Coord.), Secção de Educação, Departamento de Pedagogia e Educação, Universidade de Évora, 1999, 237-245; c) *ibid.*, O livro das pedras. Partes I e II, SITAF e Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1996.
- A. Holden, P. Morrison, *Crystals and Crystal Growing*, The Massachusetts Institute of Technology, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1982.
- J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 143.
- Colecção "Minerais e Pedras Preciosas", RBA Editores, Lisboa, 1993.
- M.F. N. Carvalho, C. Teixeira, S. Matos, resultados não publicados.
- Todas as fotografias incluídas neste texto foram reproduzidas por impressão de imagens vídeo feitas a partir das referências 2 e outras, da mesma autora, com permissão que se limita a este artigo.
- É muito provável a inclusão de aditivos modificadores de hábito nestas formulações, mesmo que em quantidades muito pequenas [6].
- a) A. McPherson, *P.J. Shlichta, J. Crystal Growth*, **85** (1987) 206; b) *ibid.*, *Science*, **239** (1988) 385.
- Há três fases principais no crescimento de cristais: a) **Nucleação**: formam-se em solução agregados de 3, 4 partículas ou pares iónicos num ponto onde se criam condições termodinamicamente favoráveis. Este agregado cresce e dá origem ao núcleo, que deverá ter dimensões tais que permitam a sua detecção *in situ*, por observação ao microscópio. A presença de impurezas propicia a sua formação. b) **Crescimento** propriamente dito, controlado por fenómenos de transferência de massa (do soluto para dentro e do solvente para fora da rede) e de calor, associada à passagem para o estado sólido, etc.. Em solução estagnada as correntes de difusão, se demasiado lentas, podem ser o factor limitativo da cinética de crescimento dos cristais. Esta fase é favorecida pela presença de defeitos, deslocamentos, etc. c) **Interrupção do crescimento** por esgotamento dos nutrientes ou, de forma precoce, pela criação de gradientes de concentração persistentes, quando a difusão é muito lenta. Hoje em dia faz-se muitas vezes o crescimento impondo o fluxo da solução em torno do cristal ou alternativamente, colocando-o numa mesa rotativa [2a, 4, 12].
- O grau de sobressaturação, GS, é definido como $GS=(S'-S)/S$, onde S' é a concentração total de soluto e S, a concentração de uma solução saturada em equilíbrio, a cada temperatura. Quanto maior é o GS menor é o tempo necessário à observação da formação dos núcleos. Vai afectar, à medida que aumenta, e em simultâneo, embora de modo diferente, a velocidade de nucleação e a velocidade de crescimento. Para cada substância, mesmo que de uma forma empírica, devem ser encontradas as condições ideais que correspondem a uma velocidade de crescimento máxima e superior à velocidade de nucleação [12]. Se não for feita essa optimização, ou seja, sempre que a velocidade de nucleação seja mantida superior à velocidade de crescimento, poderão formar-se muitos cristais e pequenos.
- A. J. L. O. Pombeiro, "Técnicas e Operações Unitárias Em Química Laboratorial", 2ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1991.



MEDIDORES DE pH DE ALTA TECNOLOGIA FÁCEIS DE USAR E ECONÓMICOS

pH 300

Medidor de pH/mV/°C de bancada

pH 301

Medidor de pH/mV/iões/°C de bancada

pH 302

Medidor de pH/mV/°C de bancada
com impressora

De acordo com as GLP

From

HANNA
instruments
ISO 9000 CERTIFIED

... of course

Dos 700 funcionários do grupo Hanna,
130 estão ao seu serviço em Portugal.

**PARA MAIS INFORMAÇÕES CONTACTE O NOSSO REVENDEDOR HANNA OU
HANNAPRO EM VILA DO CONDE ATRAVÉS DO TEL. 052 637 184 / FAX 052 637 185**

Sodium and Potassium Hydroxide High Purity Pellets

EKA PELLETS

EKA CHEMICALS


AKZO NOBEL

Agentes exclusivos:

SOCIEDADE IMBRASEX LDA, Calçada do Carmo, N° 6 – 4° Dto., 1200 LISBOA

Telefone: 342.06.58/342.48.61 • Telefax: 346.48.50