

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



A Cor dos Alimentos

A Evolução do Uso de Elementos Químicos por Sistemas Biológicos

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Capa: Quadro de Manet - Natureza morta com melão e pêssegos, 1866. Washington, National Gallery of Art. Reproduzida, com permissão do endereço WEB <http://art.kotl.com.pl/manet/manet4.jpg>

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 80 - Janeiro-Março - 2001

Redacção e Administração
Avenida da República, 37 - 4.º 1050-187 LISBOA
Telefone: 21 793 46 37 - Telefax : 21 795 23 49
<http://www.spq.pt>

Directora
Ana Maria Botelho do Rego

Directores-Adjuntos
Ana Margarida Martins, Ana Maria Freire,
Adelino Galvão, Nuno Simões

Direcção Gráfica e Paginação
Ana Cristina Pereira Coutinho

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

Execução Gráfica
FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua Alexandre Sá Pinto, 177 - Tel. 21 364 99 95
1300-034 LISBOA

Tiragem: 2400 exemplares

Preço avulso: 2,00\$00

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

Distribuição gratuita nos 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 dos seus autores quando se trate de colaborações assinadas.

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

Publicação em parceria com a
Fundação para a Ciência e Tecnologia

2 notícias spq

4 congressos

artigos

6 A Cor dos Alimentos

CELESTE DA QUEIJA, M.A. QUEIRÓS e LIGIA M. RODRIGUES

12 A Evolução do Uso de Elementos Químicos por Sistemas Biológicos

I.J.R. FRAÚSTO DA SILVA

28 Rastreabilidade das Medições de pH – Parte II pH e a Junção Líquida

MARIA JOSÉ FERREIRA REBELO

ensino

32 Química a Microscala – uma solução para um problema crítico

MARGARIDA SARAIVA NEVES, FRANCISCO J. ARNÁIZ,
RONALD M. PIKE

técnicas experimentais

36 Espectrometria de Massa de Electrospray – Técnica do Presente e do Futuro

M.F. DUARTE

software

44 Análise do Programa “Le Chat 2”

M. A. F. A. CAPELA RAMOS, P. AMADOR LOUÇÃ, J. P. LFAI

antologia

46 A Química no Museu de Ciência

AUGUSTO JORGE PEREIRA MAGALHÃES

48 O Despertar do Laboratório Chimico da Escola Politécnica

GRAÇA SANTA-BÁRBARA RAMALHO

milénio

50 A “Estrutura Matemática” da Natureza e da Ciência

A.M. AMORIM DA COSTA

olimpiadas

55 A participação da equipa portuguesa na 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química

CLARA MAGALHÃES e DIANA PINTO

63 publicações

Editorial

Este número do Boletim é um número de balanço. Balanço de actividades da cessante equipa dirigente da SPQ mas também balanço da equipa que dirigiu o Boletim. E nada melhor para fazer um balanço do que comparar o trabalho feito com os objectivos iniciais (publicados no editorial do "Química" nº 69). E verificamos com alguma tristeza que os dois objectivos primeiros - aumentar o peso específico da Educação em Química no Boletim e dinamizar a colaboração dos leitores - não foram completamente conseguidos. Porque continuamos a acreditar que esses objectivos fazem sentido e mantêm toda a actualidade, deixamos para a próxima equipa - na qual depositamos as maiores esperanças e à qual desejamos as maiores felicidades - o desafio de ir mais longe na sua concretização. De qualquer modo, e sem falsas modéstias, pensamos que nem tudo foi negativo: o Boletim tem sido publicado e distribuído com regularidade, tem havido contribuições espontâneas de grande qualidade científica, os colaboradores têm dado contribuições regulares - são exemplos a rubrica de Software e a de História da Ciência, actualmente integrada na rubrica Milénio. Tem também sido publicado na página WEB da SPQ embora os louros dessa realização caibam

inteiramente ao colega João Rocha e à sua equipa da Universidade de Aveiro a quem enviamos um agradecimento especial. De entre os aspectos positivos, é de realçar a série de três números do "Química" (73 a 75) que incluíram os fascículos dedicados à Cor e em que o Prof. Hernâni Maia foi Editor convidado. Finalmente, não podemos deixar de referir o apoio incondicional dado a esta equipa pelos dirigentes da SPQ, nomeadamente pela Prof. Rita Delgado.

Quanto a este número em concreto, penso que fechamos com chave de ouro: a par de outros artigos e rubricas de inegável interesse, publicamos finalmente a lição plenária dada pelo Prof. Fraísto da Silva no último encontro da SPQ e intitulada "A evolução do uso de elementos químicos por sistemas biológicos".

Para terminar, reiteramos os desejos das maiores felicidades à nova equipa dirigente do "nosso" Boletim e à equipa dirigente da "nossa" Sociedade.

A Direcção

n o t i c í a s s p q

Mensagem do Conselho Executivo Cessante da SPQ

Finalizados os três anos do nosso mandato (1998-2000) à frente dos destinos da SPQ resta-nos fazer um balanço sumário da nossa actividade, que apresentamos a seguir, e agradecer a todos os que conosco colaboraram para que a nossa tarefa pudesse ser cumprida.

Em especial gostaríamos de deixar o nosso agradecimento aos organizadores do XVI e XVII Encontros Nacionais. Hernâni Maia e Ana Margarida Martins, assim como a todos os organizadores dos Encontros das Divisões e Conferências Internacionais no âmbito da FECS e ou-

tras, assim como a todos que com eles trabalharam.

Um agradecimento muito especial à Ana Maria Rego e a toda a equipa que possibilitou a realização sempre atempada do nosso Boletim.

Muitos outros sócios contribuíram com o seu trabalho, representação e/ou participa-

ção nas realizações da SPQ. A todos queremos agradecer.

Muito ficou por fazer, por falta de possibilidade, de meios ou da nossa capacidade... Cabe à nova equipa continuar e fazer melhor. Para ela vão os nossos votos de confiança e os desejos de um bom trabalho.

Relatório de Actividades do Conselho Executivo da SPQ (1998-2000)

1) Divisão de Ensino e Divulgação da Química

Quando a presente direcção entrou em funções a actividade desenvolvida pela então Divisão de Educação da SPQ era praticamente nula. Em particular, não existiam actividades que pudessem estimular a interacção com os alunos e com os professores do Ensino Secundário. Em consequência, esta parte tão importante da comunidade química nacional estava, em larga medida, excluída dos objectivos da SPQ. A presente direcção julgou essencial activar e dinamizar a Divisão de Educação. Para tal, e em primeiro lugar, o nome desta foi alterado para "Divisão de Ensino e Divulgação de Química" procurando, assim, traduzir de uma forma mais actual os seus objectivos. Em segundo lugar, estabeleceram-se dois projectos de actividade: (i) realizar o "1 Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação de Química" e (ii) organizar as "Olimpíadas de Química 2000".

A realização do *1 Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação de Química* levou à constituição de um grupo de trabalho na Universidade de Aveiro (embora com a participação de elementos de outras Universidades e Escolas Secundárias) que tem constituído o núcleo duro desta Divisão. O projecto partia da constatação de que nos últimos anos não tinha existido nenhum *forum*, de âmbito nacional, organizado para debater temáticas pertinentes ao ensino e à aprendizagem da Química; confrontar professores de Química e investigadores em Ciências/Química, e difundir resultados da investigação na área. O tema escolhido foi "O Trabalho Experimental no Ensino e na Aprendizagem de Química". O encontro teve um êxito assinalável.

Na sequência deste primeiro encontro, a Divisão está já a organizar o segundo que terá lugar entre 4 e 8 de Setembro de 2001, também na Universidade de Aveiro. Este novo encontro será internacional e denomina-se: "6th European Conference on Research in Chemical Education".

As Olimpíadas são um excelente meio de dinamizar as Escolas Secundárias e de motivar os alunos para o estudo da Química e da Ciência. Depois de um interregno de uns dez anos as Olimpíadas voltaram a realizar-se em 2000 (*Olimpíadas de Química 2000*), tendo como população alvo os alunos do 11^o e 12^o anos. Na primeira fase do concurso, as Escolas escolheram localmente a sua equipa representante. As semi-finais regionais realizaram-se no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, na Faculdade de Ciências da Universidade

do Porto e no Instituto Superior Técnico em Lisboa. A final realizada na Universidade de Aveiro incluiu uma prova teórica e uma prova laboratorial. Os vencedores (acompanhados por dois docentes do Departamento de Química da Universidade de Aveiro) estiveram presentes na "6^a Olimpíada Ibero-Americana" que teve lugar entre 15 a 21 de Outubro de 2000 em Caracas na Venezuela.

Para além destas duas actividades, para as quais canalizamos maior energia, participámos ainda nas reuniões do DES (Departamento do Ensino Secundário) para as quais fomos convocados, nas reuniões da Comissão de Acompanhamento do Ensino das Ciências e no Boletim Comunicar Ciência (difundido nas escolas secundárias por aquele departamento). Mantivemos um representante no Gabinete de Avaliação Educacional (GAVE) e estivemos representados na Rede de Apoio ao Ensino das Ciências, Plano de Formação de Professores, no verão de 1999 (que teve as Minas de São Domingos como tema central). A nossa participação nestes organismos está longe ainda de ser eficiente e representativa. Em muitas reuniões fomos meros observadores! Para fazer melhor é necessário reactivar a Divisão de Ensino em Lisboa e realizar reuniões regulares. Fizemos algumas, mas ainda está muito por fazer. É necessário realizar debates, discussões e fazer cursos nas escolas. Os professores esperam isso da Sociedade. Só que isto só se pode fazer com a ajuda e participação dos próprios. Falhou-nos saber conjugar esforços, e tempo para o fazer, tempo esse tantas vezes gasto por nós em pequenas tarefas burocráticas, porque a Sociedade não está preparada para tirar estes pesos da direcção e disponibilizá-la para as tarefas mais interessantes para os seus sócios.

2) Organização de Encontros

Os Encontros da SPQ estão bem insituídos na actividade regular dos químicos em Portugal. Todos já nos habituámos aos ritmos e periodicidades que eles nos impõem. Assim, ao longo destes três anos realizaram-se dezanove encontros, com organização quase profissional e, em geral, com bom nível científico.

Experimentaram-se novas modalidades de Encontros Nacionais, para que o número e o interesse dos participantes pudessem aumentar, e os distinguíssemos marcadamente dos Encontros das divisões e grupos. No XVI Encontro Nacional, realizado em 1998 em Braga, organizado por Hermâni Maia, iniciou-se a experiência de Encontros Temáticos, com um encontro dedicado à Cor. A segunda experiência foi rea-

lizada em 2000, em Lisboa, sob a organização de Ana Margarida Martins, com uma redução do número de dias do encontro e chamando oradores famosos, capazes de abordarem temas actuais de química de uma forma atraente para um público vasto.

Qualquer destas experiências foi interessante e estimulante. Abriam caminhos novos e animaram a vida da Sociedade.

Os encontros realizados pelas divisões e grupos estão já enraizados e decorrem com alto nível e profissionalismo. Em 1999 realizaram-se dez encontros científicos no âmbito das Divisões ou Grupos da SPQ:

- 4^o Encontro de Química Inorgânica, organizado por Carlos Romão em Peniche, em Março de 1999;

- 4^o Encontro de Química Alimentar, organizado por Irene da Silveira, em Junho de 1999, em Coimbra;

- 4^o Encontro de Catalise, realizado em Aveiro por João Rocha, em Junho de 1999;

- 3^o Encontro de Química Orgânica, realizado na Covilhã por José Albertino Figueiredo, em Junho de 1999;

- 4^o Encontro de Radicais Livres, realizado em Tróia e organizado por Abel Vieira, em Setembro de 1999;

- 1^o Encontro do Ensino e Divulgação da Química, em Aveiro, organizado por Isabel Martins, em Setembro de 1999;

- 4^o Encontro de Química-Física, realizado em Coimbra em Outubro de 1999 e organizado por Hugh Burrows;

- 3^o Encontro de Glicidos, realizado em Outubro de 1999, em Aveiro, e organizado por Manuel Coimbra;

- 1^o Encontro de Química Analítica, realizado em Coimbra em Outubro de 1999 e organizado por Christopher Breti;

- 1^o Encontro de Cromatografia, realizado em Dezembro, em Lisboa, e organizado por José Manuel Nogueira;

- No âmbito da FECS organizaram-se três encontros internacionais: *FEICHEM* (na área da Química Organometálica), realizado em Lisboa em Setembro de 1999 e organizado por Romão Dias e Maria Helena Garcia; o *7th FECS Conference on Chemistry and the Environment* (Metal Speciation in the Aquatic Environment) realizado no Porto em Agosto de 2000 e organizado por Maria Teresa de Vasconcelos e o *EuroAnalysis XI* em Setembro de 2000 em Lisboa, organizado por Filomena Camões.

- Organizou-se, ainda, o *XVII Simpósio Ibero-Americano de Catalise*, no Porto em Julho de 2000, por José Luís Figueiredo.

- A Delegação do Porto, em colaboração com o Colegio Oficial de

Químicos da Galícia e a Asociación Nacional de Químicos ANQUE de Galícia, realizou os *XII, XIII e XIV Encontros Luso-Galegos de Química* (alternadamente em Portugal e na Galiza, em Novembro de cada ano).

De notar que três divisões ou grupos realizaram Encontros Científicos pela primeira vez em 1999, respectivamente as Divisões de Química Analítica e de Ensino e Divulgação da Química, e o recém-formado Grupo de Cromatografia.

3) Actividade Editorial

O boletim da SPQ, *Química*, publicou-se com completa regularidade graças ao esforço da sua equipa, liderada por Ana Rego.

Assinou-se um protocolo para edição regular de livros com a editora Lidel. Pretendemos que sejam editadas pequenas monografias de qualidade, que constituirão uma colecção, tendo como modelo os Oxford Chemistry Primers. Foi formada uma Comissão Editorial com elementos distribuídos por todo o país e pelas várias áreas, que está neste momento a avaliar alguns trabalhos que já nos chegaram e a tentar angariar outros. Precisamos de ter pelo menos quatro títulos em movimento para podermos arrancar seriamente com as edições, de forma que elas possam manter alguma periodicidade. Apesar dos esforços movidos por esta direcção, não conseguimos ver o encaminhamento de nenhum livro para a editora!

Mas, alguma coisa já está na LIDEL neste momento. Trata-se de um livro a editar fora da colecção anterior, o *Guia para a Nomenclatura dos Compostos Orgânicos segundo a IUPAC. Recomendações de 1993*. O livro sairá durante este ano. Coube-nos a difícil tarefa de reunir esforços para que este livro constituísse uma base ampla de discussão e de unidade dos químicos orgânicos deste país.

Pensávamos conseguir o mesmo com o *Guia para a Nomenclatura dos Compostos Inorgânicos*, mas aqui os nossos esforços ficaram gorados. Não que haja desavenças ou problemas difíceis de ultrapassar dentro da Divisão. Não conseguimos algo de mais primário: pôr os químicos inorgânicos a trabalhar no que falta ainda da redacção do livro. Ficaram as promessas...

4) Página da SPQ na internet

Reiniciou-se a página da internet, que se tem mantido actualizada, no essencial. Esta página tem constituído um importante meio de divulgação da SPQ. Contém informação sobre a história da Sociedade, sobre as suas divisões e os seus encontros. O boletim *Química*, está, também, integralmente disponível

em linha. A página apresenta, ainda, informação sobre actividades de interesse para a comunidade química como, por exemplo, as Olimpíadas de Química.

Falta ainda muita coisa: completar a sua história, fazer a versão em inglês. Mas o essencial está lá. Falta-nos criar e animar um Fórum da Química, que havíamos prometido. A oportunidade só agora chegou, sob a iniciativa de Carlos Romão, e com os apoios conjugados do PQB, do IBET e da SPQ. Pensamos que em breve o *Forum da Química*, e muitas outras novidades, vão ser uma realidade.

5) Relações Internacionais

A SPQ estabeleceu recentemente um protocolo com a Sociedade Brasileira de Química (SBQ), no âmbito do qual já assegurou a participação de um grupo de investigadores portugueses ao Brasil, em 2000, para a participação no simpósio "A Ligação Química Brasil/Portugal", realizado no Encontro anual da SBQ. O protocolo assinado estabelece a continuação da permuta de dois químicos de cada um dos países aos Encontros Nacionais do outro país. Assim, em 2002 serão convidados

dois químicos brasileiros a participar no simpósio "A Ligação Química Portugal/Brasil", a organizar no XVIII Encontro Nacional da SPQ.

A representação internacional da SPQ na FECS, FCCC e IUPAC foi mantida e, talvez, impulsionada no que respeita a alguns Working Parties da FECS, com a realização de vários encontros internacionais no nosso país e com a escolha de vários representantes portugueses para cargos de organização, nomeadamente temos um elemento na Comissão Executiva deste organismo (Maria Jose Calhorda) e a próxima Assembleia Geral de 2001 vai ser realizada em Lisboa.

A IUPAC está a sofrer uma grande reorganização interna e a partir de 2001, ou seja depois da Assembleia que se realizará este ano de 29 de Junho a 8 de Julho em Brisbane (Austrália) deixará de haver comissões com representantes nacionais, tal como até aqui, talvez com excepção de algumas Comissões de Nomenclatura, passando a ter um funcionamento com base em projectos que serão submetidos e avaliados de forma regular.

A nossa participação nas revistas europeias, que tem sido assegurada pelo nosso presidente, começa a dar

frutos, do ponto de vista financeiro. Parece-nos ter sido uma boa aposta!

6) Situação Financeira

A edição regular do Boletim é tremendamente dispendiosa para a Sociedade, e representa um enorme prejuízo se visto isoladamente, especialmente numa situação em que não sobremos angariar publicidade e subsídios próprios suficientes para subsidiar a sua edição. No entanto, pareceu-nos que a sua edição regular é fundamental enquanto canal privilegiado de ligação aos sócios. Talvez um dia possa ser editado só virtualmente, mas não quisemos assumir essa opção para já.

A situação financeira da Sociedade não pode, porém, ser vista no quadro estreito das despesas de funcionamento e de edição do Boletim, e quotas dos sócios e subsídios da FCT nas receitas. A vida da SPQ tem de se dinamizar nas suas múltiplas actividades: os Encontros, as Conferências, as Olimpíadas, etc., etc. Quanto mais actividades mais fontes de financiamento, mais subsídios, desde que realizadas com os nossos critérios de qualidade e devidamente apoiadas e enquadradas pela direcção. Foi o que fizemos e

podemos garantir que deu frutos, como revela a apresentação detalhada das nossas contas.

No entanto, esta actividade não se pode garantir **sempre** com o esforço dos "carolas" da SPQ, que comecem a ficar cansados! É preciso **profissionalizar a Sociedade, seriamente e já!** Listamos a exigir muito às direcções executivas da SPQ, ao director do *Química*, aos organizadores dos encontros, aos organizadores das Olimpíadas! Os "carolas" não-cansados estão a acabar... Iremos ter dificuldades sérias em prosseguir a vida da SPQ se não alterarmos o seu funcionamento. Começamos com um gestor, director ou o que se queira chamar, licenciado (em química, se possível) para apoiar efectivamente a direcção, os organizadores dos Encontros, a direcção do Boletim, a angariar novos sócios, novos patrocínios, etc., etc. É o único conselho que deixamos à nova direcção.

Lisboa, 12 de Janeiro de 2001

A Comissão Executiva
Rita Delgado
João Rocha
Luís Veiros
Benilde Saravago

c o n g r e s s o s

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

FECS

History of Chemistry
Maio, 19-24, 2001
Thessaloniki, Grécia
Prof. Dr. Evangelia Varella
E-mail: varella@chem.auth.gr
Website:
<http://www.esf.org/programm/>

*EurofoodchemXI:
Biologically-active Phytochemicals
in Food*
[FECS event n° 250]
Setembro, 26-28, 2001
Norwich, Reino Unido
Nícol Durkan
Royal Society of Chemistry
Burlington House
Piccadilly, London
W1J 0BA UK
Tel.: +44 (0) 2074378656
Fax: +44 (0) 20 7734 1227
E-mail: conferences@rsc.org

EURESCO Conference on
History of European Chemistry
and Chemical Technology-
Three Thousand Years of
Adulterations and Quality
Control
Maio, 18-23, 2001
Corinth, Grécia
Website:
<http://www.chemsoc.org/networks/ENC/iecs.htm#news>

SPQ

*5ª Conferência de Química
Inorgânica (SPQ)*
Abril, 6-7, 2001
Monte Real, Portugal
Prof. Baltazar de Castro
Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto
Rua do Campo Alegre
4169-007 Porto
Fax: 226082959
Tel.: 226082909
E-mail: bcastro@fc.up.pt

*5º Encontro de Química de
Alimentos*
Maio, 8-11, 2001
Porto, Portugal
Prof. Alcina M. M. B. Morais
Secretariado do 5º Encontro de
Química de Alimentos
Escola Superior de
Biotecnologia
Universidade Católica
Portuguesa
Rua Dr. António Bernardino de
Almeida
4200-072 PORTO
Tel: +351-22-5580011/01
Fax: +351-22-5090351
E-mail: 5EQA@esb.ucp.pt

5º Encontro da Divisão de Catalise
Maio, 18-19, 2001
Porto, Portugal

Prof. Jose Luis Figueiredo ou
Prof. Joaquim Luis Faria
Departamento de Engenharia
Química
Universidade do Porto
R. Dr. Roberto Frias s/n
4200-165 Porto
Fax: 225081449
Tel.: 225081663 ou 225081645

*4º Encontro Nacional de Química
Orgânica*
Setembro, 26-28, 2001
Coimbra, Portugal
Secretariado do 4º Encontro
Nacional de Química Orgânica
Prof. António M. d'A. Rocha
Gonçalves
Departamento de Química
Rua Larga
Universidade de Coimbra
3004-535 Coimbra

*VI ECRICE :6th European
Conference on Research in Chemical
Education*
*2nd European Conference on
Chemical Education*
Setembro, 4-8, 2001
Aveiro, Portugal
Dr. A. Cachapuz
Universidade de Aveiro

Functionalities of Pigments in Food
Junho, 11-14, 2002
Lisboa, Portugal

Comissão Organizadora do PEII
Departamento de Engenharia
Química
Instituto Superior Técnico
1049-001 LISBOA
Portugal
Tel./Fax: +351-21-8417889
E-mail:
pjempis@popsrv.ist.utl.pt

Outras Conferências

ISOCs XX
Julho 14-19, 2002
Northern Arizona University
Flagstaff, Arizona
U.S.A.
Dr. Richard Glass
Dept. Chemistry
University of Arizona
Tucson, AZ 85721 U.S.A.
E-mail: rglass@u.arizona.edu

World Chemistry Congress
Julho, 1-6, 2001
Brisbane, Australia
World Chemistry Congress
Secretariat (Carillon Conference
Management)
PO Box 177
Red Hill Q 4059
Australia
E-mail: cc201@ccm.com.au
Website:
<http://www.ccm.com.au/wcc>

A Cor dos Alimentos

CELESTE DA QUEIJA, M. A. QUEIRÓS e LÍGIA M. RODRIGUES*

1. INTRODUÇÃO

Os alimentos naturais são de uma forma geral corados sendo, assim, a sua cor parte integrante da nossa cultura e prazer de viver. Já as primeiras civilizações reconheciam que as pessoas também “comem com os olhos” e a adição de corantes naturais aos alimentos é praticada há séculos. O açafrão e outras especiarias foram usados frequentemente para colorir de amarelo vários alimentos e sabe-se, também, que a manteiga começou a ser corada de amarelo no início do século XIV.

Hoje em dia todos os corantes alimentares são cuidadosamente regulamentados pelas autoridades competentes para assegurar que os alimentos que os contêm estão convenientemente rotulados e que são seguros em termos de saúde pública.

Os corantes alimentares podem dividir-se em dois grupos: os sintéticos (que antes de serem usados na alimentação são sujeitos a certificação) e os isolados de fontes naturais, tais como vegetais, minerais ou animais ou os seus análogos de síntese. Por exemplo, a cor de caramelo é produzida comercialmente aquecendo açúcar e outros hidratos de carbono em condições rigorosamente controladas para uso em salsichas, bebidas não alcoólicas e molhos, entre outros.

Os corantes sintéticos são muito usados porque a sua capacidade de colorir é superior à da maior parte dos obtidos de produtos naturais sendo, assim, adicionados aos alimentos em muito pequenas quantidades. Para além disso, são mais estáveis, produzem cores mais uniformes e misturam-se facilmente uns com os outros para dar uma grande variedade de tonalidades. Normalmente estes corantes não conferem sabor desagradável ao contrário de alguns naturais como, por exemplo, os derivados da beterraba.

1.1 Porquê o uso de corantes nos alimentos?

A cor é uma propriedade importante dos alimentos que aumenta o

nosso prazer de comer. A natureza cedo nos ensinou a associar cores aos alimentos, pelo que a sua aceitabilidade está dependente da satisfação desta expectativa.

A variação da cor nos alimentos ao longo das estações e os efeitos do processamento e da armazenagem requerem muitas vezes que os industriais adicionem cor aos alimentos para os tornar mais atractivos aos olhos dos consumidores. As principais razões para a adição de cor aos alimentos incluem:

- Restabelecer a perda de cor devido à exposição à luz, calor, temperaturas elevadas, humidade e condições de armazenagem;

- Corrigir variações naturais da cor que muitas vezes são, incorrectamente, associados à má qualidade. Por exemplo, algumas laranjas são pulverizadas com Citrus Red nº 2 (corante não permitido na UE) para corrigir a cor natural castanho alaranjado ou manchas verdes da casca;

- Realçar a cor associada a um dado alimento quando naturalmente ocorre menos intensa;

- Reproduzir a cor identificativa de um alimento. Por exemplo, a cor vermelha dá identidade a um gelado de morango;

- Dar aparência colorida a “alimentos engraçados”. Por exemplo, a coloração de guloseimas para lhes dar um ar festivo.

Nas primeiras décadas deste século havia já cerca de oitenta corantes sintéticos disponíveis para uso em alimentos, não existindo qualquer regulamentação sobre a sua pureza e segurança. Entretanto, em vários países foram criadas comissões para o estudo destes corantes, nomeadamente da sua toxicidade. No plano internacional é da maior importância o trabalho efectuado pela Comissão de Especialistas de Aditivos Alimentares (JECFA), que funciona desde 1956 como organismo consultivo para a FAO, a OMS e o Comité do Codex Alimentarius. A FAO e a OMS publicaram em 1973 e depois em 1979 listas de aditivos resultantes dos trabalhos daquele comité. Estas listas são revistas periodicamente

tendo em conta os resultados de experiências toxicológicas novas.

Na União Europeia a primeira directiva comunitária que lista os corantes alimentares permitidos e os respectivos critérios de pureza é de 1962 (Documento 362L2645). Esta directiva foi posteriormente modificada eliminando alguns dos corantes e redefinindo os critérios de pureza. Tanto quanto é do nosso conhecimento a lista permitida actualmente é a contemplada na Directiva 94/36/CE do Parlamento Europeu [1].

Como exemplo, refere-se que no Reino Unido em 1957 eram permitidos 32 corantes, em 1973 foram eliminados 19 e acrescentados 3 e em 1979 apenas foi atribuído o código E da CEE a 11 destes corantes. Actualmente a lista permitida inclui mais cinco corantes que não são necessariamente permitidos em todos os países da UE [2]. Nos Estados Unidos, actualmente, só são permitidos 9 corantes sintéticos alimentares dois dos quais (Citrus Red nº 2 e Orange B) só para aplicações especiais [3].

Os países diferem no que consideram ser seguro e os corantes podem não ter um uso geral. Neste aspecto a Noruega proibiu o uso de corantes sintéticos em 1976. Em Portugal desconhecemos a existência de lista de corantes permitidos, sendo, neste caso, aplicada a Directiva 94/36/CE.

1.2 É segura a utilização de corantes sintéticos alimentares?

A questão da segurança para a saúde pública da utilização de corantes alimentares é polémica. No entanto, dos inúmeros estudos feitos pode concluir-se que a maior parte pode causar reacções alérgicas particularmente em pessoas que demonstram alguma sensibilidade nomeadamente os asmáticos.

Na tabela 1, onde se apresenta uma listagem de corantes alimentares com os respectivos códigos E e FD&C (Federal Food, Drug and Cosmetic Act), incluem-se os efeitos toxicológicos conhecidos e restrições postas por alguns países. Indica-se,

Tabela 1 - Lista de corantes sintéticos alimentares

Código	Nome/Cor	Utilização usual	Comentários	DDA
E102 FD&C yellow nº5	Tartrazina Amarela	Pastelaria, confeitaria, licores, sobremesas	Reações alérgicas em algumas pessoas	0-7,5
E104	Amarelo de Quinolina	Confeitaria, bebidas, licores	Não permitido na Austrália e EUA. Dermatite de contacto	0-0,75
E110 FD&C yellow nº6	Amarelo-Sol FCF	Bebidas, xaropes, pastelaria, confeitaria	Urticária, alergias, vômitos, Broncoconstrição (combinado com Amarante, Ponceau)	0-2,5
E122	Azorbina Vermelho	Bebidas, xaropes, confeitaria	Não permitido nos EUA. Não recomendado a pessoas com sensibilidade e asmáticas	0-2,0
E123 FD&C red nº2	Amarante Vermelho	Pastelaria e confeitaria	Não permitido nos EUA. Utilização restrita em França (só caviar). Urticária, Broncoconstrição (com Ponceau 4R e Amarelo Sol)	0-0,5
E124	Vermelho de Ponceau 4R,	Confeitaria, pastelaria, xaropes, bebidas, charcutaria	Não permitido nos USA Broncoconstrição (combinado com Azul brilhante e Índigo carmim)	0-0,125
E127 FD&C Red nº3	Eritrosina Vermelho	Confeitaria, frutas, xaropes e enlatados	Pode causar hipertiroidismo e sensibilidade à luz	0-2,5
E129 FD&C Red nº 40	AlluraRed Vermelho	Pastelaria	Não permitido na UE Tumores/linfomas	0-7
E131	Azul Patenteado V	Confeitaria, xaropes, pastelaria, glacés, licores	Não permitido na Austrália, EUA, Japão e Canadá. Dermatite, Broncoconstrição (com Amarante e Índigo carmim)	0-2,5
E132 FD&C Blue nº 2	Índigo Carmim Azul	Confeitaria, pastelaria, glacés e confetis de fruta	Pessoas com alergias devem evitar. Pode causar náuseas, vômitos e urticária	0-5,0
E133 (FD&C Blue nº 1)	Erioglaucina Azul Brilhante FCF	Recomendado para marcação de carnes na UE. Bebidas, gelatinas, doces e ervilhas enlatadas	Permitido no RU Não permitido na Áustria, Bélgica, França, Suíça e Suécia. Erupções em algumas pessoas, tumores de rim em animais, Broncoconstrição (com Eritrosina e Índigo carmim)	0-12,5
E142 FD&C Green nº 3	Verde Acido Brilhante FCF	Bebidas, vegetais confeitaria, licores, xaropes, enlatados	Não permitido nos EUA, Suécia, Japão e Canadá. Pode causar asma e urticária	0-5,0
E151	Negro Brilhante BN	Confeitaria, glacés	Não permitido nos EUA Pode causar reacções alérgicas	0-0,75

ainda, a Dose Diária Admirda (DDA) definida pelo JECFA e expressa em mg de corante por kg de peso corporal [4, 5]. Na figura 1 mostram-se as estruturas dos corantes constantes da tabela 1. Todos estes corantes possuem grupos polares pelo que apresentam solubilidade em água.

Parece ser consensual que dos corantes permitidos os que apresentam mais problemas são a tartrazina (E102), o amarelo sol (E110), a eritrosina (E127) e o amarelo (E123); os três primeiros provocam seguramente reacções alérgicas e o último admite-se ser cancerígeno tendo sido entretanto proibido em França.

Perante as observações de que há possibilidade de alguns efeitos adversos decorrentes da ingestão destes aditivos a questão da rotulagem põe-se com maior acuidade para que os consumidores, eventualmente de risco, possam seleccionar com segurança os alimentos.

2. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS NOS ALIMENTOS

A quantidade e variedade de glóseimas coloridas (pastilhas elás-

ticas, rebuçados, chupa-chupas, etc.) disponíveis no mercado levantam a questão de saber quais os corantes e em que quantidade estão presentes nestes produtos.

Por outro lado, são as crianças e os jovens os consumidores alvo, especialmente de produtos disponíveis em locais próximos de Escolas, muitas vezes vendidos avulso e como tal sem qualquer menção aos ingredientes. Faz, assim, sentido um trabalho de análise qualitativa e/ou quantitativa de corantes neste tipo de produtos pois dá aos alunos de química a oportunidade de, usando produtos seus conhecidos, tomarem consciência da importância da química no controlo da qualidade dos alimentos e nos eventuais perigos para a sua saúde.

Propõe-se um método simples e que usa equipamento pouco sofisticado, para que os professores de química possam repetir as experiências não só para ilustrar algumas técnicas, mas também para consciencializar os jovens para a química, a alimentação e a saúde. O método descrito há alguns anos por Dixon e Renyk [6] preenche os requisitos enunciados, sendo por isso proposto neste trabalho.

2.1 Descrição das experiências

Fez-se a análise de uma variedade de "alimentos" coloridos que inclui pastilhas elásticas de três formas e várias cores, vendidas sem qualquer referência ao conteúdo dos corantes, chupa-chupas, rebuçados, drageias de chocolate de várias cores, gelatinas (tutti-frutti e amora), corantes e enfeites para bolos e concentrados de frutos em pó [7].

O isolamento dos corantes presentes nos materiais estudados envolve três passos: solubilização das amostras em água, fixação do corante em lã e extracção do corante com água [6]. O método experimental é descrito em detalhe no Anexo.

Após o isolamento dos corantes fez-se a sua identificação por cromatografia em camada fina (CCF) por comparação com corantes padrão.

A Cor dos Alimentos

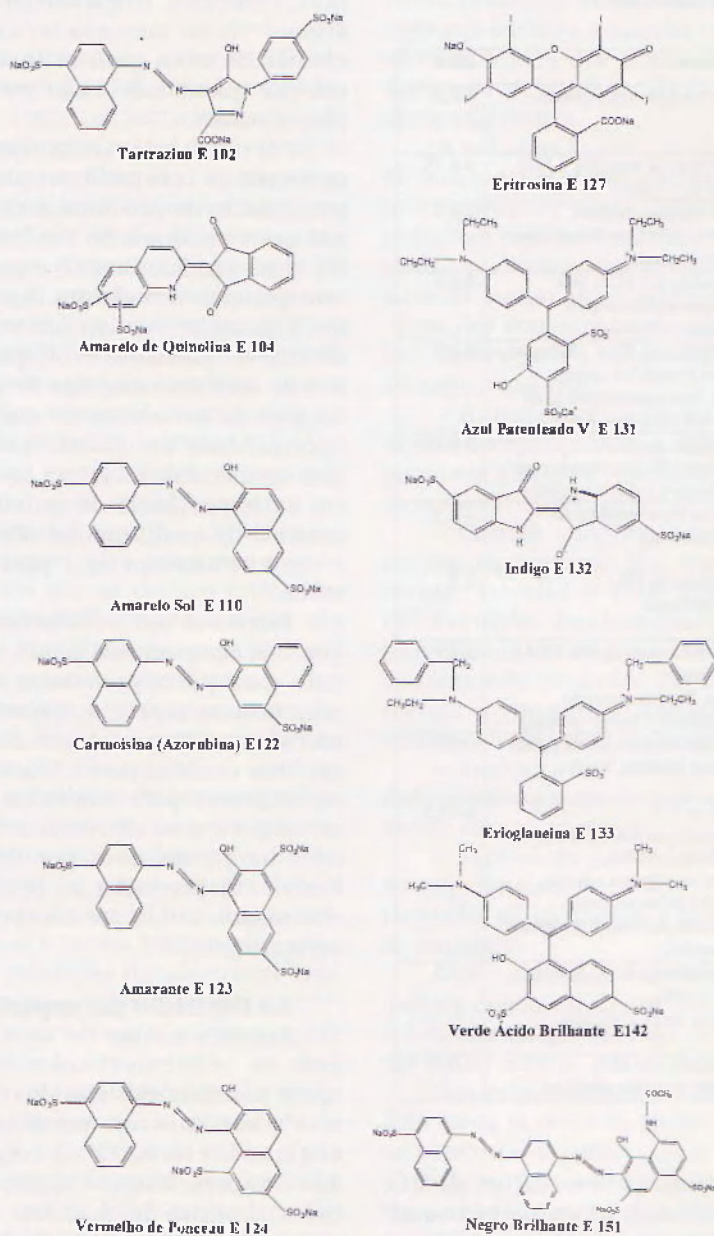


Fig. 1 - Estruturas de alguns corantes alimentares

Usou-se também a espectroscopia de absorção no UV/Vis para confirmar os resultados da cromatografia em camada fina e quando não se dispunha dos corantes padrão. Nestes casos usaram-se, para comparação, os dados disponíveis na literatura [8] que se indicam na tabela 3.

No caso da amostra conter um

só corante fez-se a sua quantificação pelo método da curva padrão ou aplicando a lei de Beer-Lambert usando valores tabelados [8] (Amarelo sol $\epsilon_{485nm}=25000 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$; Ponceau $\epsilon_{505nm}=26000 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$). Para amostras com dois corantes usou-se o método das determinações espectrofométricas simultâneas.

3. RESULTADOS

Dos vários materiais estudados apresentam-se os resultados considerados mais representativos em termos do consumo pelos jovens.

Tabela 2 - Valores de R_f para os corantes padrão

Corante	Cor	$R_f \times 100$
Indigo Carmim	Azul	55,4
Amarante	Vermelho Carmin	45,9
Tartrazina	Amarelo	45,9
Erioglaucina	Azul	51,4
Eritrosina	Vermelho Carmin	72,9
Verde Ácido Brilhante FCF	Azul/Verde	42,1

Na tabela 2 apresentam-se valores típicos de R_f obtidos para um conjunto de corantes padrão.

Rebuçados pinta-línguas



Cromatograma



Espectros de Ultravioleta/visível

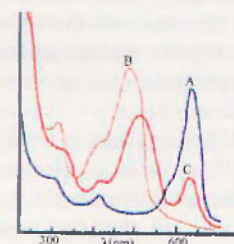


Fig. 2 - Cromatogramas e espectros de absorção no ultravioleta/visível obtidos para rebuçados pinta-línguas. A - Azul; B - Laranja; C - Carmim

Chupa-Chupas



Cromatograma



Espectros de ultravioleta/visível

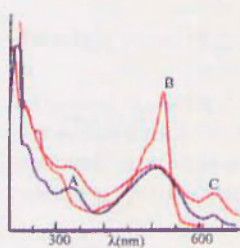
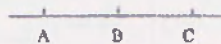


Fig. 3 - Cromatogramas e espectros de absorção no ultravioleta/visível obtidos para chupa-chupas. A - Rosa; B - Laranja; C - Vermelho

Pastilhas Elásticas Ovais



Cromatograma



Espectros de ultravioleta/visível

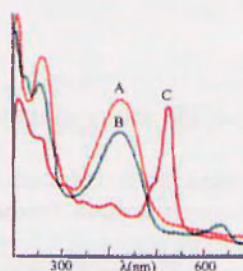
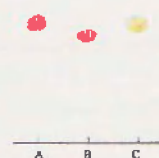


Fig. 4 - Cromatogramas e espectros de absorção no ultravioleta/visível obtidos para pastilhas elásticas ovais. A - Amarela; B - Verde; C - Rosa

Drageias de Chocolate



Cromatograma



Espectros de ultravioleta/visível

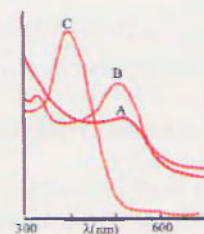


Fig. 5 - Cromatogramas e espectros de absorção no ultravioleta/visível obtidos para drageias de chocolate. A - Rosa; B - Carmim; C - Amarela

A análise de rebuçados pinta-línguas, chupa-chupas e pastilhas elásticas ovais e drageias de chocolate permitiu, após realização das experiências 1 e 2, obter os cromatogramas e os espectros de absorção no UV/Vis apresentados nas figuras 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Na tabela 3 resumem-se os resultados obtidos por cromatografia em camada fina e espectroscopia de UV/Visível para algumas das amostras analisadas.

Na tabela 4 apresentam-se resultados da quantificação dos corantes encontrados em algumas amostras.

4. CONCLUSÕES

Os trabalhos experimentais apresentados podem ser facilmente realizados num laboratório de química minimamente equipado e podem aplicar-se a uma grande variedade de alimentos coloridos.

Dos resultados apresentados pode concluir-se que algumas gulo-

seimas contêm corantes como a erio-glauцина (E133) que é proibida em muitos países da União Europeia e o amaranthe (E123) que é suspeito de ser cancerígeno.

Os resultados obtidos mostram que as quantidades de corantes adicionados em cada unidade são pequenas. Contudo, sendo as crianças os principais consumidores é relativamente fácil elas ingerirem quantidades excessivas dos corantes com valores mais baixos da dose diária admissível. Para uma criança de 20 kg a ingestão de apenas uma pastilha elástica cilíndrica basta para atingir 30 % da dose diária admissível do corante Ponceau 4R e 20 rebuçados de cereja excedem a dose diária admissível de amaranthe.

Não restam dúvidas que a inclusão deste tipo de alimentos na dieta

ANEXO

Procedimento experimental

Reagentes

Ácido acético glacial

NH_4OH 0,88 M

Isopropanol

Tartrazina, Amaranthe, Eritrosina (Aldrich)

Indigo Carmin, Erioglaucina, Verde Ácido Brillhante FCF (Sigma)

Materiais

Lã de ovelha não tratada (não lavada nem branqueada)

Amostras a analisar (pastilhas elásticas, chupa-chupas, rebuçados, etc.)

COPOS DE 50 E 100 ML

Proveia de 50 ml

Placa de aquecimento

Placas para cromatografia em camada fina

Tubos capilares

Tina para cromatografia (Pode usar-se um copo de 400 ml tapado com um vidro de relógio)

Balão de diluição de 25 ml

Células de vidro (Vis) ou quartzo (UV/Vis)

Espectrofotómetro de absorção no UV/Vis

Solubilização e extracção dos corantes:

Coloca-se, num copo de 100 ml, a "amostra" em água (30 ml) acidificada com 3 gotas de ácido acético glacial para dissolver o corante.

Corta-se a lã de ovelha em tiras de cerca de 20 cm. Estas são fervidas em água (50 ml) com 8 gotas de hidróxido de amónio 0,88 M e depois lavadas e fervidas de novo em água. Introduce-se uma tira na solução aquosa do corante e leva-se à ebulição até que a sua cor desapareça (cerca de 10 minutos). Retira-se a lã corada, lava-se com água fria e introduce-se num copo de 50 ml contendo água (20 ml) com 3 gotas de hidróxido de amónio 0,88 M. Leva-se à ebulição para extrair os corantes para a água.

Experiência 1

Cromatografia em camada fina

A solução preparada anteriormente é concentrada por evaporação.

Numa placa de sílica (gel 60) traça-se uma linha a lápis a cerca de 1 cm da extremidade (linha de partida). A amostra a analisar e as soluções dos corantes padrão em NH_4OH 0,88 M são aplicadas com um capilar na linha de partida. Introduce-se a placa numa tina de cromatografia com o eluente (isopropanol e hidróxido de amónio 0,88 M na proporção 4:1) e deixa-se desenvolver o cromatograma (cerca de 75 minutos). Retira-se a placa, marca-se a frente do solvente, seca-se e contornam-se as manchas observadas.

Experiência 2

Espectroscopia de absorção no UV/Vis

Transfere-se a solução dos corantes extraídos para um balão de diluição de 25 ml e perfaz-se o volume com água.

Traçam-se os espectros de absorção usando células de quartzo.

Tabela 3 - Corantes identificados por cromatografia e espectroscopia de UV/Visível nas amostras analisadas

Amostra	Cromatograma		Espectro UV/Visível		Corante Código/nome	
	Cores	Rf x 100	λ_{max} (nm) Amostra	λ_{max} (nm) Padrão		
Rebuçados pinta linguas [*]	Azul	51,4	629-408-301	629-408-308	E133 - Erioglaucina	
	Laranja	57,3	481308	485-320	E110 - Amarelo Sol	
	Carmim	Rosa Azul Laranja	72,9 51,4 41,7	526-320-250 630-408-310 505-320	526-309-262 629-408-308 505-330	E127 - Eritrosina E133 - Erioglaucina E124 - Ponceau 4R
Chupas	Roxo	Azul ----- Rosa	51,4 ----- 72,9	628-408-330 505 525-310	629-408-308 502 526-309	E133 - Erioglaucina Red 40**♦ E127 - Eritrosina
	Laranja	Laranja Rosa	57,3 72,9	480-310 524-310	485-320 526-309	E110 - Amarelo Sol E127 - Eritrosina
	Vermelho	Azul ----- Rosa	51,4 ----- 72,9	628-410-310 504 525-31	629-408-308 502 526-309	E133 - Erioglaucina Red 40**♦ E127 - Eritrosina
Pastilhas Elásticas ovais [*]	Amarela	Amarela	45,9	406-257	404-260	E102 - Tartrazina
	Verde	Amarela Azul	45,9 33,1	401-256 633-423	404-260 638-425	E102 - Tartrazina E131 - Azul patentado
	Rosa	Rosa Rosa	72,9 45,9	526-309 526-341	526-308 520-331	E127 - Eritrosina E123 - Amarante
Drageias de chocolate	Rosa	Rosa	45,9	518-330	520-331	E123 - Amarante
	Carmim	Laranja	41,7	506-329	505-330	E124 - Ponceau 4R
	Amarela	Amarela	45,9	398-257	404-261	E102 - Tartrazina

* A embalagem não contém qualquer referência aos corantes.

** Referenciado no rótulo

♦ Não permitido na UE

Tabela 4 - Quantidades de corante presentes nas amostras analisadas

Corante	Amostra Cor / quantidade (mg/unidade)				
	Pastilha elástica oval	Drageia de chocolate	Pastilha elástica cilíndrica	Rebuçado de cereja	DDA
Tartrazina	Amarela 0,96	Amarela 0,42	Amarela 0,33		7,5
Amarante	Rosa 0,67			0,786	0,75
Eritrosina	Rosa 0,70				2,5
Amarelo Sol			Laranja 0,73		5,0
Ponceau 4R		Carmim 0,28	Carmim 0,75		0,125
Indigo Carmim				0,193	5,0

diária dos jovens representa um perigo para a sua saúde. É, assim, importante informar e alertar os riscos que os alimentos corados podem apresentar.

A realização de experiências do tipo da apresentada contribui, com certeza, para chamar a atenção dos consumidores mais jovens para os perigos decorrentes da ingestão abusiva de alimentos corados.

* Universidade do Minho, Departamento de
Química, IBQF-UM, 4700-320 Braga, PORTUGAL

BIBLIOGRAFIA

1. <http://www.ificinfo.heath.org/brochure/foodcolor.html>.
2. T.P.Coulter, "Food. The Chemistry of its Components", 2nd Ed., The Royal Society of Chemistry, London, 1988, p 153-155.
3. <http://www.fst.rdg.ac.uk/foodlaw/additive.html>, "Food Law, Food Additives in the European Union".
4. J.L. Multou, "Additifs et Auxiliaires de Fabrication dans les Industries Agro-alimentaires, Techniques et Documentation", Lavoisier, Paris, vol. 9, 1984, p 284-285.
5. <http://www.feingold.org/effects.html>.
6. E.A. Dixon and G. Ronyk, *J. Chem. Ed.*, 59, n^o 1, (1982), 67-69.
7. Celeste da Queija, "Separação e identificação de corantes em alimentos", tese de Mestrado, Universidade do Minho, (1994).
8. Dyestuff Commission, "Colours for Foods", VCH, Federal Republic of Germany, 1988.

A Evolução do Uso de Elementos Químicos por Sistemas Biológicos†

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA*

1. INTRODUÇÃO

A análise de diferentes tipos de organismos e, em especial, das diferenças encontradas entre organismos anaeróbicos (mais primitivos) e as espécies aeróbicas actuais, mostra que houve mudanças substanciais na sua composição e na forma como os elementos se distribuem nas células e são nelas utilizados.

Para compreender essas mudanças haverá que ter em consideração as alterações registadas na composição da superfície da Terra e na da atmosfera desde há cerca de 4 bilhões de anos. Inicialmente redutora, contendo provavelmente gases como H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S e H_2Se , bem como outros mais oxidados – CO , CO_2 e N_2 –, além de H_2O , a atmosfera atingiu a sua composição actual há menos de 1/2 bilhão de anos. Ao mesmo tempo, a superfície terrestre passou a ser constituída essencialmente por óxidos quando antes tinha certamente uma percentagem substancial de sulfuretos. O mar, por seu lado, terá evoluído progressivamente de um potencial redox baixo em torno dos $-0,5$ a $0,0$ volts, até aos $0,8$ volts actuais. Inicialmente bastante ácido, devido ao teor elevado de ácido clorídrico, o seu pH foi subindo lentamente devido à dissolução de óxidos e carbonatos, atingindo um valor já na zona alcalina, cerca de 8, por tamponização com hidrogenocarbonato.

Nestas condições, algumas espécies químicas inicialmente não disponíveis por estarem na forma de sulfuretos muito pouco solúveis, por exemplo os iões Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , e em menor grau o ião Zn^{2+} , tornaram-se progressivamente mais disponíveis devido à oxidação do sulfureto a sulfato, enquanto que outras, inicialmente disponíveis, se tornaram quase indisponíveis, por exemplo o ferro que passou de Fe^{2+} a Fe^{3+} , cujo hidróxido tem um produto de solubilidade bastante baixo. Com a subida do pH também o Ni^{2+} e o Co^{2+} , já de si pouco abundantes, passaram por uma fase de menor disponibilidade, enquanto o vanádio

e o molibdénio, os elementos de transição mais abundantes na água do mar, se mantiveram sempre disponíveis na forma catiónica, Mo^{3+} e V^{3+} , ou na forma aniónica, quer como MoS_4^{2-} e VS_4^{3-} , quer como MoO_4^{2-} e VO_3^- . Também o ião Mn^{2+} foi pouco afectado, pois o produto de solubilidade do seu sulfureto não é suficientemente baixo.

Naturalmente, os iões alcalinos e alcalino-terrosos não sofreram alteração, embora a concentração do cálcio seja regulada (tamponizada) pelo carbonato. De notar ainda que o ferro poderia formar e deverá ter formado inicialmente, com alguma facilidade, agregados ferro-enxofre, $Fe^{2+}/Fe^{3+}/S^{2-}$, nos quais parte do ferro pode ser substituído por Ni^{2+} e parte do sulfureto pode ser substituído por selenieto, Se^{2-} . Os agregados MoS_4^{2-} e VS_3^- podem, igualmente, ligar-se aos agregados ferro-enxofre, originando as nitrogenases.

Os restantes elementos metálicos são pouco abundantes ou pouco disponíveis (por formarem sulfuretos muito pouco solúveis), e entre os elementos não metálicos o fosfato não sofreu alteração, bem como os halogéneos, presentes naturalmente como halogenetos no estado X^- (só mais tarde, por acção de peroxidases, puderam ser oxidados, por exemplo a hipoclorito, ClO^- , ou combinados covalentemente em moléculas orgânicas). Os sulfuretos e selenietos foram progressivamente oxidados a sulfatos e seleniatos, como já referido.

O silício forma um óxido insolúvel, a sílica, SiO_2 , e uma grande variedade de silicatos, mas alguns destes são parcialmente solúveis em meio ácido, pelo que este elemento esteve sempre disponível como ácido silícico, $Si(OH)_4$.

(Este relato sucinto e simplificado põe em evidência as analogias que existem entre a evolução descrita e a chamada "marcha geral" de análise química de soluções, baseada principalmente no uso dos iões sulfureto, hidróxido e carbonato. Conforme se verá, as analogias são profundas também com a química e funções dos diferentes elementos em

sistemas biológicos, cuja compreensão exige os conhecimentos adquiridos nas disciplinas de química-analítica teórica. Não deixa de ser irónico verificar que estas disciplinas tendem a ter um tratamento de deslavor, ou mesmo a serem suprimidas dos cursos universitários de biologia, geologia e até de química ...).

A vida na Terra, qualquer que tenha sido a sua origem – tema de que não nos ocuparemos – terá de ter utilizado as "matérias-primas" disponíveis em cada época e optimizado o seu uso. Cada espécie de organismo, representada por um determinado código genético, é uma experiência bem sucedida de adequação ao ambiente, que é necessariamente posta em causa quando esse ambiente é alterado de forma não transitória ou quando o código genético sofre qualquer agressão que o modifica. Isto é, especiação biológica, código genético (ADN) e ambiente estão necessariamente ligados.

Assim teremos que ver em que medida as alterações ambientais descritas tiveram ou não repercussões concretas e directas na evolução das espécies. Isto é, teremos que responder a perguntas tais como: Qual a consequência da progressiva oxigenação do ambiente? Qual o efeito da oxidação do sulfureto? Qual o efeito da queda de disponibilidade do ferro? Qual o efeito do aumento de disponibilidade do zinco? Qual o efeito do aumento de disponibilidade do cobre? Qual o efeito do aumento de, por exemplo, Cd^{2+} , ou Pb^{2+} , ou Hg^{2+} , ou Al^{3+} , etc. isto é, de elementos não utilizados habitualmente, ver Figura 1, no ambiente de uma espécie biológica determinada? E podemos, também, perguntar como é que os organismos vivos obtêm os elementos que necessitam nas quantidades adequadas, como eliminam os que lhes são prejudiciais, e que princípios presidem à coordenação dos diferentes papéis dos elementos utilizados e ao aumento de complexidade dos seres vivos ao longo dos bilhões de anos de evolução, das bactérias mais ancestrais até à espécie humana.

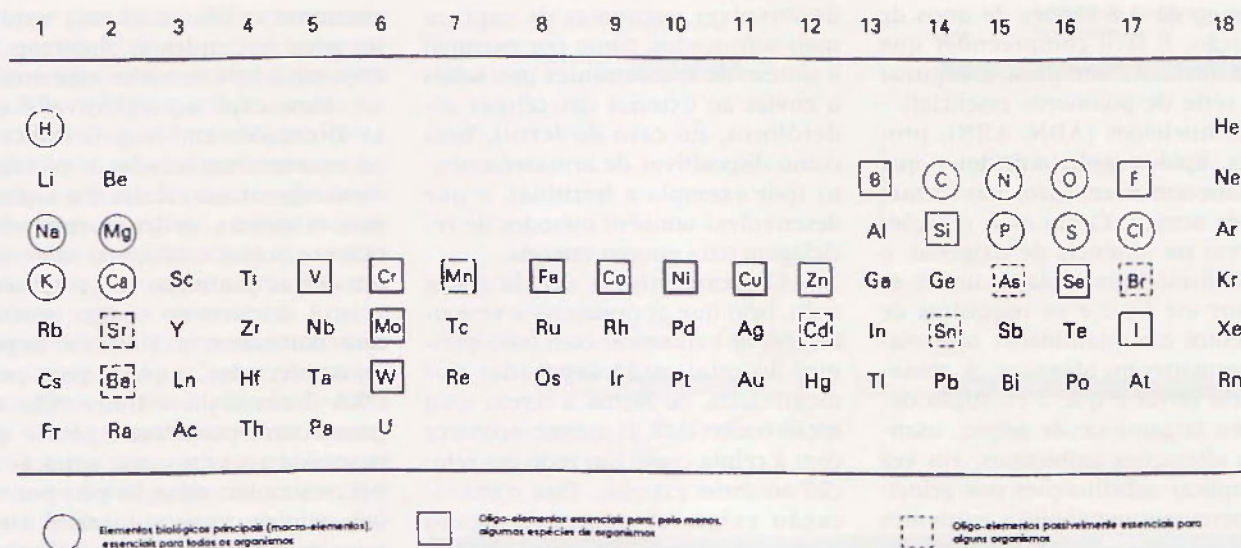


Fig. 1 - Quadro periódico evidenciando os elementos requeridos por organismos.

As respostas a estas e outras perguntas são essenciais para a compreensão do fenómeno que chamamos *vida* e para a reconsideração de algumas verdades adquiridas que, em nosso entender, não estão a ser correctamente equacionadas, por exemplo a presumida indispensabilidade e supremacia do código genético, isto é, da molécula ADN, na existência e evolução das espécies biológicas.

Apresentar algumas respostas, apontar implicações e questionar teorias são os objectivos que nos propomos nesta conferência, necessariamente superficial e escassa em pormenores dada a extensão do tema.

2. O QUE PERMANECEU E O QUE MUDOU

A selecção e incorporação no citoplasma das células primitivas de um conjunto básico de elementos requeridos pelos organismos anaeróbicos manteve-se essencialmente inalterada em todos os subseqüentes estádios de evolução, mesmo quando a disponibilidade de alguns desses elementos mudou dramaticamente. Na Tabela 1 apresentam-se diversos tipos de reacções que se mantiveram

Tabela 1

Processos e percursos metabólicos mantidos ao longo da evolução biológica

Processo ou percurso metabólico	Exemplo (elementos químicos envolvidos)
Síntese de DNA, RNA	Percorso dos ácidos nucleicos (Mg, Zn, Fe/S, Co [B12] ou Fe ₂ O)
Ciclo dos ácidos tricarbóxicos	Incorporação de CO ₂ (posteriormente utilizada para o armazenamento da energia - ciclo de Krebs (Fe, Mg))
Síntese de amino-ácidos	Produtos de glicólise e do ciclo de Krebs +NH ₃ (Fe)
Síntese de proteínas	Familiação inicial (Fe) e iniciação da síntese pela metionina (Fe, Co)
Síntese e degradação de polissacáridos	Glicólise (Mg)
Síntese de ácidos gordos	Oxidação/redução de carbonos -β (ilavina, Fe)
Incorporação de azoto	Famação de NH ₃ (Mg, Fe, V, Mo) em bactérias simbióticas
Reacções do hidrogénio	H ₂ como redutor (Fe, Ni) em arqueobactérias (anaeróbicas)

A EVOLUÇÃO DO USO DE ELEMENTOS QUÍMICOS por Sistemas Biológicos

ao longo de 3,8 bilhões de anos de evolução. É fácil compreender que assim teria de ser para assegurar uma série de polímeros essenciais – ácidos nucleicos (ADN, ARN), proteínas, lípidos, polissacáridos – que permanecem necessários nas formas de vida actuais. Como estas reacções ocorrem na ausência de oxigénio, o metabolismo intracelular manteve-se redutor até hoje e os requisitos de elementos em quantidades controladas permanecem idênticos. A consequência óbvia é que a evolução dependeu largamente de *adições*, usando as alterações ambientais, em vez de implicar substituições nos principais percursos metabólicos existentes no citoplasma celular dos organismos anaeróbicos, os quais são essencialmente conservados ainda que com algumas adaptações. A analogia aqui é com o desenvolvimento das cidades modernas, que se expandem adicionando novos bairros mas conservando o “centro” sem grandes alterações ...

Todavia, a progressiva disponibilidade de outros elementos antes não utilizados, como o cobre, ou pouco utilizados, como o zinco, não podia deixar de ter implicações, até porque estas espécies têm maior afinidade para os centros aos quais se ligam outros elementos já antes utilizados, por exemplo o ferro, (convém ter presente aqui a ordem de estabilidade termodinâmica de Irving-Williams para os complexos de iões bivalentes: $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$). Em resumo, tornou-se necessário proteger o citoplasma incorporando os novos elementos através de percursos cinéticos (em que o metal não se dissocia facilmente) e armazenando-os em organelas ou vesículas separadas daquele compartimento, nas quais as condições predominantes são diferentes e mais semelhantes ao ambiente extracelular. Assim, os novos percursos reaccionais (muito do metabolismo secundário) decorre fora do citoplasma. Quanto aos elementos que se tornaram escassos, como o ferro, e que continuaram a ser essenciais, houve naturalmente que

desenvolver esquemas de captura mais sofisticados, como por exemplo a síntese de sequestrantes potenciais a enviar ao exterior das células (sideróforos, no caso do ferro), bem como dispositivos de armazenamento (por exemplo a ferritina), e que desenvolver também métodos de reciclagem para poupar energia.

Logicamente, a célula é um todo, pelo que as organelas e vesículas têm de comunicar com o citoplasma, do qual estão separadas por membranas, de forma a terem uma acção concertada. O mesmo acontece com a célula como um todo em relação ao meio exterior. Essa comunicação exige, obviamente, novos mensageiros químicos, antes não necessários já que tudo se passava num único compartimento interno.

(Em à parte recordemos que, desde início, alguns iões, designadamente o Na^+ , e o Cl^- , tiveram que ser expelidos (bombeados) para fora das células (o que exige energia...) de forma a evitar problemas de pressão osmótica dada a elevada concentração destes iões na água do mar, em que a vida se desenvolveu. Também o Ca^{2+} teve que ser bombeado para o exterior em larga medida pois internamente iria combinar-se e bloquear centros aniônicos, por exemplo carboxilatos, para os quais tem uma afinidade moderada.

Em contrapartida, para assegurar neutralidade interna (notar que os polímeros orgânicos em causa têm carga negativa), K^+ e Mg^{2+} foram acumulados no interior das células. Formaram-se, assim, gradientes de concentração, com consequências importantes para a transmissão de mensagens e para a mineralização (e mais tarde para a produção de energia).

A questão principal que estas alterações suscitam é a da coexistência ao longo do processo evolutivo de um metabolismo primário conservado no citoplasma enquanto, simultaneamente, se desenvolveu uma química diferente nas organelas e vesículas, e posteriormente nos fluidos internos extra-celulares dos organismos mais desenvolvidos. Mas como

alteraram as células os seus requisitos para responder às alterações de disponibilidade de vários elementos?

Uma explicação possível é que as alterações ambientais induzem necessariamente tensões e eventualmente danos nas células dos organismos existentes, perfeitamente adaptados a outras condições, sobretudo em certas proteínas mais vulneráveis. A resposta do código genético será, naturalmente, substituir as proteínas afectadas, o que requer que o DNA intensifique a transcrição dos genes correspondentes, para o que passará mais vezes pela situação de hélice simples, situação essa por seu lado também mais vulnerável a ataques de agentes agressivos tais como O_2 , NO , Zn^{2+} e Cu^{2+} , levando à ocorrência de eventuais mutações localizadas. O resultado será o desenvolvimento de novos genes e novas proteínas adaptadas às novas situações, pois se assim não suceder os organismos em causa deixam de ser viáveis e extinguem-se rapidamente com o decorrer do tempo. Deste modo o código genético aumentou e alterou-se, e os novos organismos tornaram-se mais complexos. Ainda que simplista, esta explicação é coerente com o que é observado. A teoria que a evolução se dá simplesmente através de mutações aleatórias até que o seu somatório leve, por acaso, a um organismo mais viável, suscita as maiores dúvidas pela sua flagrante improbabilidade.

3. AS RESPOSTAS DO CÓDIGO GENÉTICO

Convém fazer aqui uma breve digressão sobre o código genético e a forma como este responde às necessidades das células no que se refere à rejeição, captura, distribuição e controle dos diferentes elementos disponíveis no meio em que os organismos se encontram. É um tema muito pouco conhecido, mas que se torna indispensável abordar aqui, ainda que de forma muito superficial, pois é verdadeiramente fulcral para o entendimento da estreita ligação entre

a vida e o ambiente. Não entraremos em questões básicas já perfeitamente esclarecidas, como sejam a natureza do código (ADN) e a forma como ele se expressa (por cópia-transcrição e tradução ao nível dos ribossomas) levando à síntese de proteínas (e de alguns tipos de ARNs). Assim mesmo não deixaremos de salientar a imprecisão com que alguns destes factos passam para os manuais de ensino criando ideias falsas e obscurecendo a compreensão. Como primeiro exemplo a própria molécula do ADN que só por si nada faz – sem a complexa maquinaria celular é tão inerte como qualquer polímero vulgar. Por outro lado, só aparece na ultra-publicada forma de hélice dupla nas bactérias; nos restantes organismos com células nucleadas o ADN enrola-se em torno de um conjunto de proteínas, entre as quais as chamadas *histonas*, de forma a ficar confinado a um pequeno volume compatível com as dimensões do núcleo. Além disso não é lido de forma linear e contínua. Os genes (grupos de nucleótidos que especificam uma proteína ou um determinado ARN) têm, nas células nucleadas, espaços entre eles (introns) que não codificam nada e são eliminados quando se forma a molécula do ARN mensageiro a ser traduzido).

(A analogia aqui é com o teclado de um piano em que os genes são as teclas mas que necessitam de um pianista e uma pauta para originar uma determinada harmonia).

Em resumo, para encurtar uma longa história, a leitura do ADN requer uma instrução de comando dada por um ou mais “factores de transcrição” (proteínas que se ligam a uma determinada zona do ADN com uma sequência particular de nucleótidos – a chamada “TATA box” – à qual se liga também a máquina de leitura (a enzima ARN polimerase II). É a chamada zona “promotora”. Pode também existir uma série de proteínas reguladoras (potenciadoras ou inibidoras) que se ligam também em diferentes partes do ADN, antes ou depois da zona promotora – ver Figura 2.

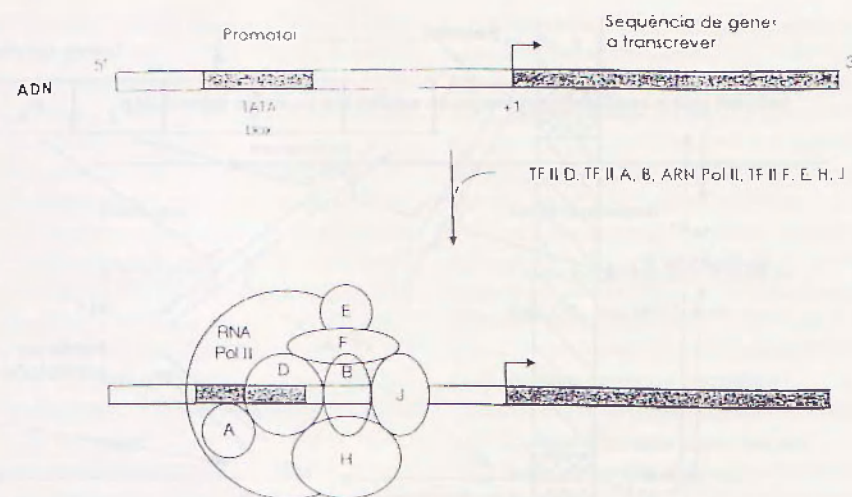


Fig. 2 - Ligação da ARN polimerase II e vários factores de transcrição a zonas promotoras de genes em eucariotas.

Um mecanismo desta natureza pode ser activado ou desactivado actuando sobre a ligação dos factores de transcrição, e aqui existem duas possibilidades: a leitura de genes que codificam a síntese de proteínas requeridas normalmente pelos organismos, ou de genes que codificam a síntese de proteínas só ocasionalmente requeridas (por exemplo na presença de uma substância estranha, a eliminar). No primeiro caso referimos os genes por “constitutivos” e no segundo por “induzidos”. Em qualquer dos casos, uma vez atingido o nível de concentração intra-celular desejado das proteínas em causa, os próprios produtos finais actuam sobre os factores de transcrição determinando a cessação da leitura e a interrupção da síntese. É o que se chama um processo de regulação por retroacção (feed-back negativo) ou repressão pelo produto final (ou por outro produto resultante de um passo mais avançado do metabolismo em que intervêm as próprias proteínas). Existe, porém, uma diferença: no caso das proteínas constitutivas a cessação requer ligações fracas aos factores de transcrição (constantes de associação baixas), pois as respostas devem ser graduais, mas tanto o estímulo para a síntese das proteínas induzidas como a sua repressão exigem ligações for-

tes (constantes de associações altas) para que as respostas sejam dadas logo que a causa (substância estranha) seja detectada ou tenha deixado de constituir problema. Tem-se, assim, no primeiro caso um controlo gradual amortecido e no segundo um controlo “tudo ou nada”.

Começa a tornar-se claro, porém, que quando um agente estranho se torna permanente e passa a ser utilizado pelos organismos os genes induzidos tornam-se constitutivos. As mudanças são consideráveis, representadas por um ADN diferente, o que corresponde a uma nova espécie biológica, adaptada às novas condições externas.

Tudo isto é conhecido em pormenor ao nível da bioquímica e da genética tradicionais, mas não existe ainda qualquer livro de texto que considere os elementos químicos, nas formas em que apresentam aos organismos, em termos semelhantes, para além de uma ou outra referência ocasional, de passagem, aos elementos tóxicos como o mercúrio ou o chumbo. A literatura sobre o assunto está dispersa nos artigos de investigação originais e os esforços de síntese são quase inexistentes, não obstante a óbvia importância do tema.

Aliás, nos textos de bioquímica tradicionais, o papel dos elementos químicos também é tratado superfi-

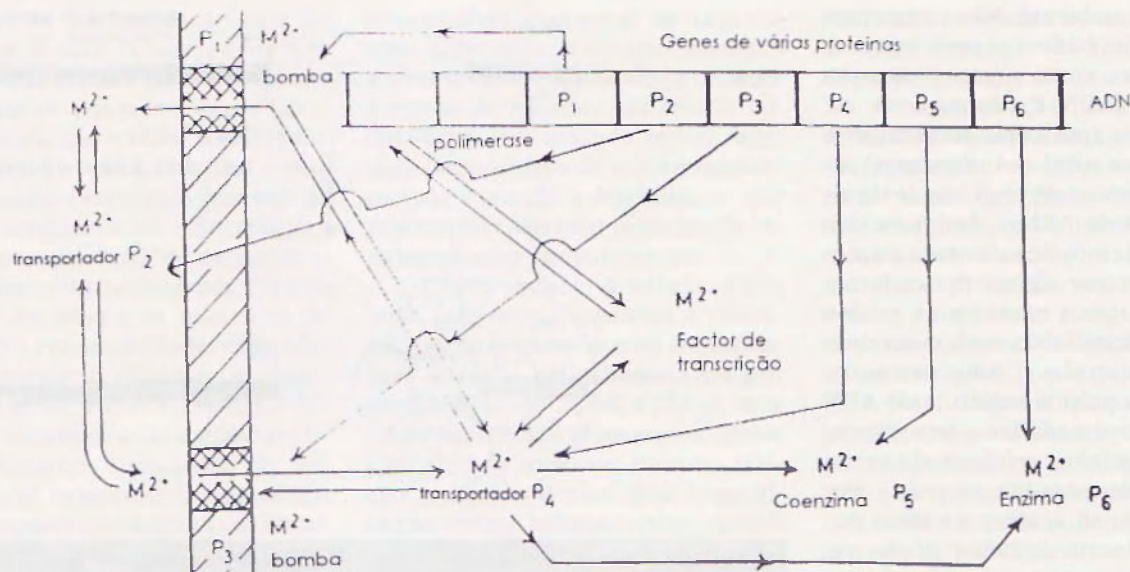


Fig. 3 - Diagrama esquemático da transcrição de genes e da produção (não representada), transporte e utilização de várias proteínas, P_n , em diferentes funções (bombas, transportadores, factores de transcrição, coenzimas e enzimas).

cialmente e sem questionar a razão de ser das funções de cada um.

O aprofundamento da compreensão da regulação genética, através da qual as relações com o ambiente externo se tornam mais claras e racionalizáveis, ainda não se traduziu num tratamento integrado da captura e utilização de alguns elementos químicos e rejeição de outros. E, todavia, são as proteínas sintetizadas por instruções genéticas que intervem nesses diferentes aspectos. São elas que constituem as metaloproteínas e metaloenzimas, as bombas e canais através dos quais passam os elementos, os filamentos que localizam os compartimentos internos para onde alguns elementos se dirigem, etc. E são sintetizadas com esses fins específicos, ver Figura 3.

Como pode o tema ser tratado deixando de lado uma parte considerável de um todo que tem de funcionar de forma conjunta e integrada?

Acresce que, como já referimos e é intuitivamente óbvio, toda a complexa maquinaria de transcrição e depois de tradução ao nível dos ribossomas para obter proteínas não funciona de forma independente para cada elemento, isto é, não trata

primeiro do ferro, por exemplo, depois do potássio, depois do cálcio, etc.

Cada elemento é requerido em simultâneo com todos os outros e em quantidades bem determinadas. Os seus papéis cruzam-se permanentemente e tudo tem de ser regulado até ao mais ínfimo pormenor. E não só os elementos; também a energia a utilizar tem de ser captada ou produzida em consonância com os requisitos de uma rede metabólica complexa, para além da despendida na captação das matérias-primas.

Na verdade, é fácil compreender que para garantir uma actividade celular totalmente coordenada e interactiva, todas as velocidades reaccionais nos diferentes passos metabólicos têm de ser compatíveis entre si já que os produtos de umas reacções são matérias primas para outros. Síntese e degradação ou captura e rejeição não podem ser processos isolados e independentes. Não pode haver excessos nem acumulação de produtos, como não pode haver falta deles, pois imediatamente o mecanismo celular ficaria descontrolado e a célula deixaria de ser viável e morreria. Tudo isto é evidente, mas a

questão é como assegurar e gerir essa coordenação em termos físicos e químicos. Não basta ter uma molécula codificadora, um determinado ADN; ele apenas codifica a síntese de proteínas e dos ARNs necessários para o eleito. Na realidade o genoma *representa* o conjunto das proteínas de um organismo, a que podemos chamar o *proteoma*, mas por si só não confere vida. É a máquina que é necessária, bem como o respectivo combustível, e ainda os transportadores/distribuidores de matérias-primas e energia pelos diversos circuitos reaccionais que são comuns a vários deles. Um organismo vivo é um sistema dinâmico que flui permanentemente.

Por exemplo, são as chamadas coenzimas que distribuem H.C.N.O em substratos convencionais para os diferentes circuitos metabólicos, e a moeda quase universal da energia é a molécula ATP, comum à quase totalidade das reacções metabólicas e também a outros processos, por exemplo o funcionamento das bombas de sódio, cálcio e potássio (e que desde logo exige magnésio para poder funcionar). Note-se que neste breve apontamento surge imediata-

mente uma correlação entre diversos elementos: C,H,N,O (elementos orgânicos essenciais, a que se junta o enxofre), o fósforo (do ATP), o magnésio (necessário para que o ATP funcione), o sódio e o cálcio que o ATP expete e o potássio que o ATP ajuda a capturar).

Naturalmente, porque o fosfato é um ácido fraco, a acidez celular fica também decidida e ligada aos restantes requisitos. Mas as correlações não ficam por aqui; pouco a pouco começam a definir-se os requisitos mínimos em elementos para um organismo funcionar e a compreender-se como eles estão necessariamente relacionados entre si, qualitativa e quantitativamente.

4. OS ELEMENTOS ESSENCIAIS NOS ORGANISMOS MAIS PRIMITIVOS

Uma célula contém cerca de vinte elementos químicos diferentes, ver Tabela 2, e o seu funcionamento depende criticamente da forma como esses elementos estão nela distribuídos. A distribuição refere-se não só às espécies químicas e combinações dos elementos mas também ao posicionamento destes nas diferentes partes do espaço da célula e ao seu movimento. Uma vez que estas distribuições são características dos organismos o mecanismo de distribuição terá de ser altamente organizado.

Como vimos antes, a organização é gerida centralmente (regulada) pelo genoma, que está em contacto directo ou indirecto com os diferentes produtos e matérias primas e com as suas distribuições. Adicionalmente, a organização é controlada através das interacções das concentrações dos elementos com as bombas, canais, transportadores, permutadores e enzimas que movem esses elementos nas células e através das membranas celulares. Todos os vinte elementos são geridos individualmente de forma específica e a sua localização física e comportamento químico não sofrem contaminação nem a

Tabela 2

Elementos químicos em células de organismos primitivos e suas funções

Elementos	Funções principais
H, C, N, O, P, S	Formação de polímeros a partir de H ₂ O, CO ₂ , NH ₃ , HPO ₄ ³⁻ e HS ⁻
Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻	Equilíbrio osmótico e electrolítico
Mg ²⁺	Catálise ácido-base suave. Funções estruturais no DNA, RNA, etc.
Mn ²⁺ (Zn ²⁺)	Catálise ácido-base mais forte. Funções estruturais no DNA, RNA
V, Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Se, Mo, (W)	Catálise redox (normalmente redução)
Ca ²⁺ , Si	Reforço de estruturas externas

competição de outros elementos. O resultado final é um sistema estacionário, homeostático, que corresponde a um dado ADN, a uma dada maquinaria, a uma dada quantidade de energia e a uma dada composição de matérias primas, que está relacionada com a disponibilidade dos elementos no ambiente em que a célula (ou o organismo) se encontram.

Se for possível compreender a forma como os elementos químicos ou as suas combinações naturais simples se distribuem nas células em condições ambientais distintas poderemos racionalizar a forma como essa distribuição variou ao longo de 4 biliões de anos de evolução e de que forma está relacionada com as diferentes espécies biológicas que se originaram ao longo desse tempo. Para esse objectivo teremos também que conhecer as variações da especiação dos elementos químicos ao longo do tempo pois esse é um factor crítico para possibilitar o seu acesso e captura pelos organismos.

Há aqui, como vimos, duas questões a considerar: (a) a captura e

incorporação dos elementos, disponíveis em diferentes formas; (b) a disposição destas formas em diferentes partes ou compartimentos das células e dos organismos.

Vejamos a primeira questão.

Os elementos principais – C,H,O e N – constituem todas as estruturas celulares e incluem polímeros como as proteínas, lípidos, polinucleótidos e polissacáridos. São moléculas termodinamicamente instáveis mas cineticamente estáveis, requeridas em quantidades determinadas e obviamente relacionadas entre si, para não haver excessos ou faltas, devendo também existir uma forma de as distribuir adequadamente onde são necessárias (em termos funcionais). Como a composição de cada uma em termos dos elementos C,H,O,N é diferente também as formas como estes elementos são utilizados têm de ser adequadamente distribuídas nos diferentes percursos metabólicos.

A distribuição faz-se inicialmente através de percursos metabólicos catalisados e devidamente controlados, por exemplo na glucogénese e

na síntese de amino ácidos ou de nucleótidos, sendo os elementos transportados por coenzimas móveis na forma de unidades transferíveis, por exemplo H^- , $-CH_3CO$, $-CH_3$, etc.

Assim, nos organismos unicelulares primitivos os elementos incorporados na forma de moléculas simples como H_2O , CO_2 e N_2 , que passam facilmente através das membranas biológicas, terão de ser convertidos nessas unidades transferíveis e ligadas às coenzimas respectivas. (Em organismos superiores, a incorporação de elementos dá-se através de moléculas maiores, por exemplo glucose). A subsequente construção de moléculas cada vez maiores é também controlada em percursos metabólicos com catalisadores (enzimas) que reconhecem as moléculas pequenas e os fragmentos intermediários. A produção destas enzimas é, obviamente, *constitutiva* (e pode ser ampliada), donde terá de haver regulação ao nível do ADN. É também evidente que as enzimas só operam se houver um fornecimento adequado das moléculas pequenas iniciais e que todo este processo requer energia. Deste modo a distribuição dos elementos não é feita em condições de equilíbrio termodinâmico e o processo é completamente irreversível. A energia é assim um requisito essencial e é distribuída na forma de NTPs, nucleótido-trifosfatos, em especial o ATP; logicamente terá também de estar sob controle (por retroacção para não haver desperdícios). Por estas razões não se poderá concluir que existe uma relação directa e proporcional entre as disponibilidades externas dos elementos e a forma (e localização) em que estes se encontram nas células. Aliás, as condições variam de organismo para organismo e de célula para célula; os requisitos funcionais variam em cada caso e estes são naturalmente determinantes;

Para além dos elementos C,H,N,O outros elementos são também utilizados nos compostos "orgânicos" principais, designadamente o enxofre e o fósforo, tão essenciais como os primeiros.

Examinemos primeiro estes dois casos e depois os elementos de transição requeridos pelos organismos primitivos.

4.1 Enxofre

O enxofre faz parte dos processos metabólicos de todos os organismos; recordemos que a atmosfera primitiva tinha um teor elevado de H_2S e a Terra uma presença assinalável de sulfuretos. O teor do sulfureto no mar era também apreciável. Assim não surpreendem as seguintes observações:

a) As sínteses de proteínas são na sua maioria iniciadas por um aminoácido tioéter – a metionina (em eucariotas, ou formil metionina em procariotas) – que depois é frequentemente removida;

b) A transferência de grupos acilo e metilo é baseada em tióis (cisteína) ou tio-éteres (metionina);

c) O controle do balanço entre material orgânico oxidado e reduzido é assegurado através da cisteína ou da glutatona;

d) Grupos tiolato, $-S^-$, estão presentes no centro activo de muitas enzimas;

e) Muito do "cross-linking" de proteínas é assegurado por pontes dissulfureto $-S-S-$;

f) Muitos percursos de transporte electrónico possuem centros Fe/S;

g) A captura de H_2 é baseada em agregados Ni/Fe/S ou Fe/S e a captura de N_2 é baseada em agregados Mo/Fe/S, V/Fe/S ou Fe/Fe/S;

h) Actualmente o enxofre é capturado via sulfato e incorporado como tal em polissacáridos e proteínas, mas a redução de sulfato a sulfureto é também corrente, tem lugar no espaço periplasmático e utiliza enzimas de Fe e Mo que incluem enxofre. A figura 4 mostra os metais envolvidos na captura do sulfato (Mo,Fe,Co), desde logo pondo em evidência a essencialidade destes metais e a sua correlação.

A regulação do enxofre é feita ao nível dos genes por retroacção baseada em factores de transcrição contendo este elemento, como a metio-

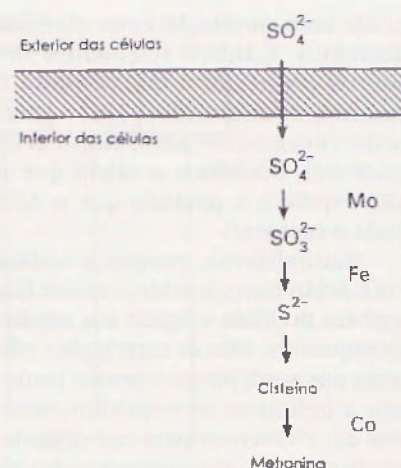


Fig. 4 – Elementos químicos envolvidos na captura de sulfato por células.

nina, a cisteína ou a S-adenilmetionina. O processo é complexo e tem algumas semelhanças com o processo de fixação do azoto por acção da nitrogenase.

É todavia curioso notar que enquanto a incorporação dos elementos C,H,N,O a partir das pequenas moléculas simples após difusão através das membranas é inteiramente baseada na ligação covalente de fragmentos transportados por coenzimas, a incorporação de sulfato – na forma de ião SO_4^{2-} – necessita transportadores deste ião nos fluidos extracelulares (nos organismos superiores), que possam passá-lo através das membranas utilizando bombas. Ora o teor de sulfato disponível não é tão garantido como o de H_2O , CO_2 e N_2 na água e na atmosfera, pelo que há que assegurá-lo, mas o processo não pode envolver ligações covalentes fora das células uma vez que o ião terá de ser facilmente libertado à entrada da célula e transportado como tal para o seu interior. Neste caso, como no da maioria dos restantes elementos, o processo tem de envolver ligações iónicas com proteínas num equilíbrio termodinâmico *que não pode ser controlado*. Assim, são as próprias proteínas das bombas que estão sob controle, relacionado com a concentração interna de sulfato, antes de qualquer trans-

formação e inserção posterior em moléculas covalentes. Obviamente, todos os processos – captura, transporte, transformação e incorporação em moléculas covalentes – têm de estar em total harmonia e são regulados ao nível dos genes, tal como antes foi referido. Uma vez mais é necessário despende energia, e como é evidente todos estes processos estão relacionados com a incorporação de H, C, N, O e, como se verá adiante, com a incorporação de uma série de elementos “inorgânicos”, desde logo os utilizados nas bombas e na redução do sulfato.

4.2 Fósforo (fosfato)

O fósforo é, curiosamente, um elemento central nos organismos vivos. Para confirmar esta ideia basta notar que está presente (como fosfato) nos ácidos nucleicos, ADN e ARNs, nos transportadores de energia, NTPs e especialmente o ATP, em várias coenzimas, NAD, FAD, FMN, em lípidos de membranas, em moléculas sinalizadoras como o AMP cíclico e o IP_3 , sendo ainda utilizado em processos de fosforilação (catalisada por quinases) e desfosforilação (catalisada por fosfatases), essenciais em regulação. A análise das razões da selecção do grupo fosfato para todas estas funções justificaria por si só uma outra conferência e não pode ser feita aqui. Note-se, porém, que este grupo está presente já nos organismos mais primitivos e o conjunto de funções que desempenha não poderia ser atribuído a mais nenhum outro elemento por razões essencialmente químicas.

O fosfato é processado de forma muito semelhante ao sulfato (e ao molibdato) no que se refere à sua entrada nas células, mas já antes do advento do oxigénio. A entrada dá-se passivamente através de canais de fosfato, mas imediatamente após a entrada é incorporado covalentemente numa grande variedade de ésteres e anidridos orgânicos sem alterar o estado da oxidação do fósforo. A distribuição do fosfato é largamente feita em compostos covalentes, que funcionam como ou comunicam

com factores de transcrição e com o transporte através das membranas (via ATP, energia). Só os passos iniciais de captura e transporte envolvem ligações iónicas em equilíbrio termodinâmico. Bastaria notar a presença de fosfato no ATP (e nos NTPs em geral) para concluir que o fósforo está ligado ao metabolismo de todos os elementos biológicos, em especial àqueles que exigem energia para o respectivo transporte através das membranas biológicas ou estão associados ao funcionamento do próprio ATP, como é o caso do Mg^{2+} e, indirectamente, do H^+ , que condiciona a ligação $Mg^{2+} \cdot ATP^{4-}$. Não surpreende, assim, que os teores de ATP e fosfato sejam fixos para cada estado metabólico e cada tipo de célula, pois só assim se assegura a coordenação de todo o metabolismo. É o que designamos por homeostase dinâmica.

Naturalmente, também o Ca^{2+} , o Na^+ e o Cl^- que são bombeados para o exterior das células estão directamente relacionados com o teor de ATP e, indirectamente, o mesmo acontece ao K^+ , estreitamente ligado ao Na^+ e à manutenção de neutralidade celular.

Incluindo os elementos constitutivos já referidos – C, H, N, O, S – e adicionando P, Na^+ , K^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , temos já um conjunto de 11 elementos essenciais à vida e todos correlacionados entre si.

4.3 Elementos de transição

Sabemos, por análise, que os organismos primitivos possuem, além destes, alguns elementos de transição, designadamente Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W (Zn), e Se. À medida que o ambiente se tornou progressivamente mais oxidado, o que requer uma enzima com Mn para a produção de oxigénio, O_2 , vieram adicionar-se a estes outros elementos que os organismos se viram forçados a utilizar, em especial o Zn (mais disponível) e o Cu.

Deixando de lado, por enquanto, os elementos que se tornaram disponíveis devido à progressiva oxidação da atmosfera e consequente oxidação dos sulfuretos, caberá per-

guntar porque razão os outros elementos de transição acima referidos são necessários à vida.

Desde logo deverá notar-se que o ATP (ou outros nucleótido-trifosfatos) são transportadores de energia na forma de ligações instáveis, mas não são a fonte de energia. Esta terá de vir ou da radiação solar ou de outros compostos químicos, eventualmente resultando na formação de gradientes de pH que originam posteriormente o ATP (ou outros compostos transportadores de energia como os tioésteres).

Ora estes processos geradores de energia envolvem, em algumas fases, reacções de redução (por exemplo do CO_2) e transporte de electrões, o que requer catalizadores adequados.

Deverá também existir uma ligação às reacções de redução que ocorrem no citoplasma, dominadas por compostos sulfurados, por exemplo glutatona e tioredoxina. Também a captura de N_2 exige a sua posterior redução a compostos aminados, o que faz intervir dois dos elementos referidos, o molibdénio (ou o vanádio e o ferro) e indirectamente o selénio (a tioredoxina reductase, necessária para reduzir ribose a deoxiribose na síntese do ADN, é uma enzima de selénio).

Resta-nos justificar a presença nos organismos mais primitivos de Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , bem como de W em algumas arqueobactérias.

O Ni^{2+} e o Co^{2+} são, de facto, elementos “primitivos” que tendem a desaparecer dos seres vivos mais evoluídos. O Ni^{2+} é essencial nas hidrogenases, enzimas que catalisam a redução de H_2 ; nos organismos aeróbicos está restrito a uma enzima – a urease – que os animais superiores não possuem.

Quanto ao Co^{2+} , transportador de grupos CH_3 quando incorporado num anel fechado, a corrina, como na vitamina B12, está directamente envolvido na remoção do primeiro aminoácido das proteínas – a metionina – conforme antes referido. (A remoção do grupo formil nos procarriotas exige uma enzima de ferro). Finalmente o Zn^{2+} é um excelente

catalizador de reacções ácido-base (notar que o H^+ está presente em concentração muito baixa, $10^{-7}M$) e embora pouco abundante inicialmente deve ter sido mais tarde capturado para esse efeito, em alternativa mais eficaz ao Mg^{2+} , presente em concentrações da ordem dos $10^{-3}M$, e utilizado sobretudo fora do citoplasma.

Sem avançar mais nesta enumeração de necessidades e funções desempenhadas, o que requereria demasiado tempo, desde já é possível ver as interrelações de todos os elementos referidos, que levam a uma homeostase (dinâmica) das suas concentrações – Tabela 3.

5. DESENVOLVIMENTOS NA UTILIZAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS: CÁLCIO, MANGANÊS, ZINCO E COBRE

Um primeiro desenvolvimento, provavelmente anterior à evolução do oxigénio ou acompanhando os seus primeiros estádios, terá sido a mudança no papel do ião Ca^{2+} . Como dissemos antes, este ião é rejeitado do interior das células por se poder combinar facilmente com centros de carga negativa bloqueando a sua acção. Entre esses centros estão,

designadamente, os ácidos nucleicos – ADN e ARN – e as proteínas. No exterior, os iões Ca^{2+} reforçaram as membranas, uma vez mais por combinações com grupos carregados, ou formaram precipitados com o ião carbonato, como se pode ver ainda nos rochedos de coral e nos estromatolitos. O desenvolvimento seguinte, já com eucariotas unicelulares, foi a formação de conchas e outras estruturas cristalinas como nos foraminíferos (precipitação de $CaCO_3$ directamente da água do mar) e nos coccolitos. O mesmo aconteceu nas plantas, que surgem entre os primeiros organismos pluricelulares.

Nos protozoários unicelulares surgiram também outras funções associadas ao cálcio, por exemplo o movimento dos cílios das paramécias e a contracção das vorticelas (que não pode deixar de recordar a contracção muscular nos animais superiores). Os fermentos, que são fungos, mostram já sistemas de controlo de cálcio bastante desenvolvidos, designadamente utilizando gradientes de concentração para diversas funções. O mesmo acontece nas plantas, que surgem entre os primeiros organismos pluricelulares.

Neste caso os gradientes de concentração envolvem o citoplasma e o

meio exterior (necessariamente controlado) mas também vesículas internas – o retículo endoplasmático e os vacuolos, que têm teores de cálcio elevados em contraste com o citoplasma.

Surgem assim novas funções para o Ca^{2+} , ligadas às concentrações deste ião – sinalização e desencadeamento rápido (“triggering”) de certas reacções, ver Figura 5.

Outro elemento que, ao tornar-se mais disponível, adquiriu novas funções foi o zinco – não só no centro activo de centenas de enzimas responsáveis por catálise ácido-base (processos digestivos) mas também, mais tarde, como sinalizador, por exemplo em factores de transcrição.

A apropriação de nutrientes por muitos organismos primitivos poderia ser facilitada recorrendo, tal como hoje, a restos orgânicos de outros organismos – proteínas, polissacáridos, polinucleótidos, etc. – mas com os problemas de digestão, isto é, de redução a fragmentos pequenos, que a utilização desses resíduos acarreta.

Nessas circunstâncias, o recurso a hidrólise ácido-base catalisada por Mg^{2+} e, melhor, por Zn^{2+} , ainda que pouco disponível, seria um factor de sobrevivência acrescida. A utilidade funcional deste metal ficaria assim relacionada com o metabolismo interno e com a disponibilidade externa de alimentos. O zinco controlaria, deste modo, reacções ácido-base e o ferro teria a seu cargo as reacções de oxidação-redução. Muitas destas reacções, de ambos os tipos, poderão ter tido lugar fora do citoplasma, requerendo a “exportação” das enzimas apropriadas dos dois metais.

Note-se que, com a emergência do dioxigénio que, como dissemos, requer uma enzima com manganês que faz parte do fotossistema II e se mantém única nesta função até hoje (em plantas), as fontes primárias de elementos, HCN, NH_3 , H_2S , etc., foram convertidas em formas menos reactivas, como N_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} e H_2O e, ao mesmo tempo, a disponibilida-

Tabela 3

Elementos químicos envolvidos em diversos processos metabólicos

Controle osmótico e de carga	Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+}
Catálise ácido-base	Mg^{2+} (Zn^{2+})
Balanço ácido-base	H^+ , HPO_4^{2-} (ATP)
Balanço redox	H, Fe, S, Se, (W)
Síntese de proteínas	C, H, N, O, Fe, Co
Fixação de azoto	Mo, Fe, S
Movimentos de cílios e contracções, etc.	Ca^{2+} , ATP, Mg^{2+}

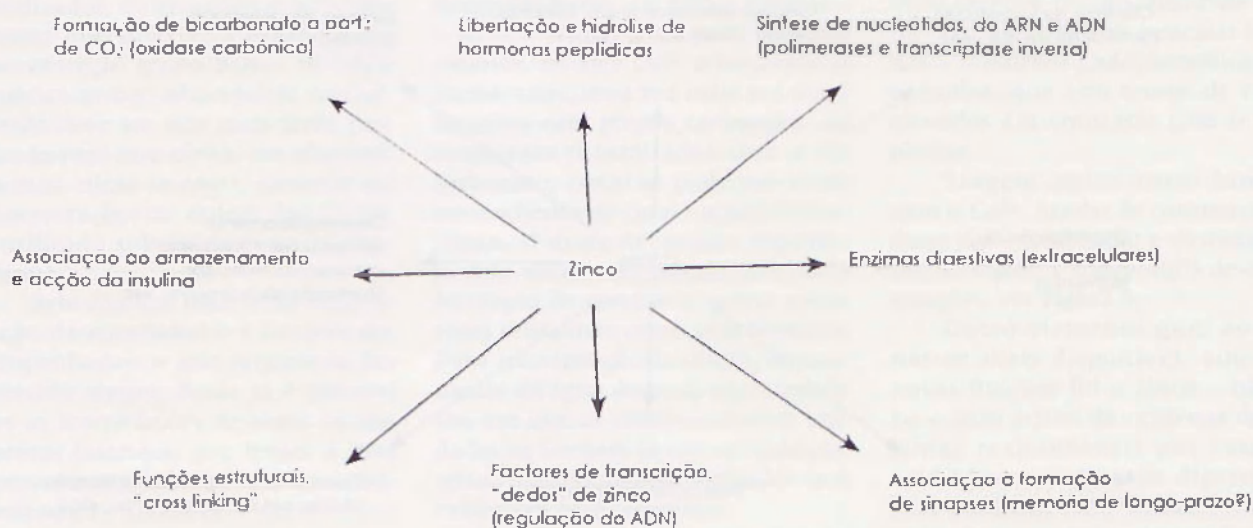


Fig. 7 - Exemplos de funções biológicas do zinco.

duzidas por oxidação catalisada por enzimas de ferro ou cobre, demonstrando uma vez mais a inter-relação das funções dos elementos químicos.

Para além destas funções, o zinco desempenha algumas outras de importância e número crescentes, ver Figura 7, sendo hoje considerado uma espécie de hormona inorgânica. Na base da sua utilização estão o facto de o metal não sofrer oxidação ou redução e o de se ligar fortemente a centros de proteínas das quais não permuta facilmente, sobretudo se forem rígidas (o que não acontece com os dedos de zinco). Em alguns casos o zinco forma apenas ligações fracas em vesículas, por exemplo associando-se a moléculas como a insulina, mantendo-se disponível para funcionar como ião Zn^{2+} . No citoplasma celular, como se disse, é de assinalar a relação com a síntese e degradação do ADN/ARN usando enzimas (nucleases) em que o metal se liga fortemente a centros coordenantes N/S. Outras enzimas relevantes no citoplasma são a superóxido-dismutase de cobre e zinco (que substituiu as superóxido-dismutases de ferro e manganês dos procaríotas) com 4 doadores azotados, e a anidrase carbónica, com 3 doadores azotados e um de oxigénio. Qualquer delas não permuta o zinco facilmente, o que obvia aos

riscos de competição deste metal com outros e a actividade degradativa naquele compartimento.

Outro elemento que se tornou disponível após a emergência do dióxigénio foi, como já referimos, o cobre.

A importância funcional do cobre deriva de duas particularidades deste elemento.

Por um lado, embora o ferro tenha conhecido uma importância acrescida na química a potencial redox elevado de moléculas como O_2 , H_2O , NO , etc., fora da célula, o O_2 e H_2O são mais facilmente manuseados com cupro-enzimas pois o ferro (mesmo hémico) é susceptível de ser oxidado. Por outro lado, o Cu^{2+} e especialmente o Cu^+ formam ligações fortes com ligandos contendo doadores N e S, o que permite a exportação das enzimas em sistemas com potenciais redox mais próximos do sistema $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Em particular, entre outras funções, ver Figura 8, as enzimas de cobre passaram a ser utilizadas fora das células para catalizar a oxidação de grupos tiólicos formando dissulfuretos e provocando o "cross-linking" de proteínas, estabilizando assim o tecido conjuntivo. Deste modo, células e órgãos puderam organizar-se em estruturas multicelulares.

Como os requisitos de crescimento exigem que as libras do tecido conjuntivo tenham de ser quebradas antes de voltar a ser refeitas, o zinco em enzimas extracelulares encarrega-se da primeira tarefa. A vida multicelular exige assim a cooperação destes dois metais, Cu e Zn, a que se vem juntar o Ca, estabilizador das estruturas formadas, ver Figura 9.

6. EVOLUÇÃO DAS FUNÇÕES DO VANÁDIO, MOLIBDÉNIO, SELÉNIO E TUNGSTÊNIO

A ocorrência de vanádio com estados de oxidação crescente em apenas algumas espécies particulares de organismos de origem cada vez menos ancestral na escala evolutiva - + 2 numa nitrogenase alternativa de bactérias, + 3 em certos tunicados (protocordados) como a *Ciona intestinalis*, + 4 em certos fungos como a *Amanita muscaria* e + 5 em haloperoxidases de algas vermelhas e castanhas, sugere que se trata de um elemento cuja utilização dependeu apenas de características ambientais locais, não parecendo ser verdadeiramente essencial. Em organismos superiores (como os seres humanos) há alguns registos de deficiências associadas à sua carência em dietas es-

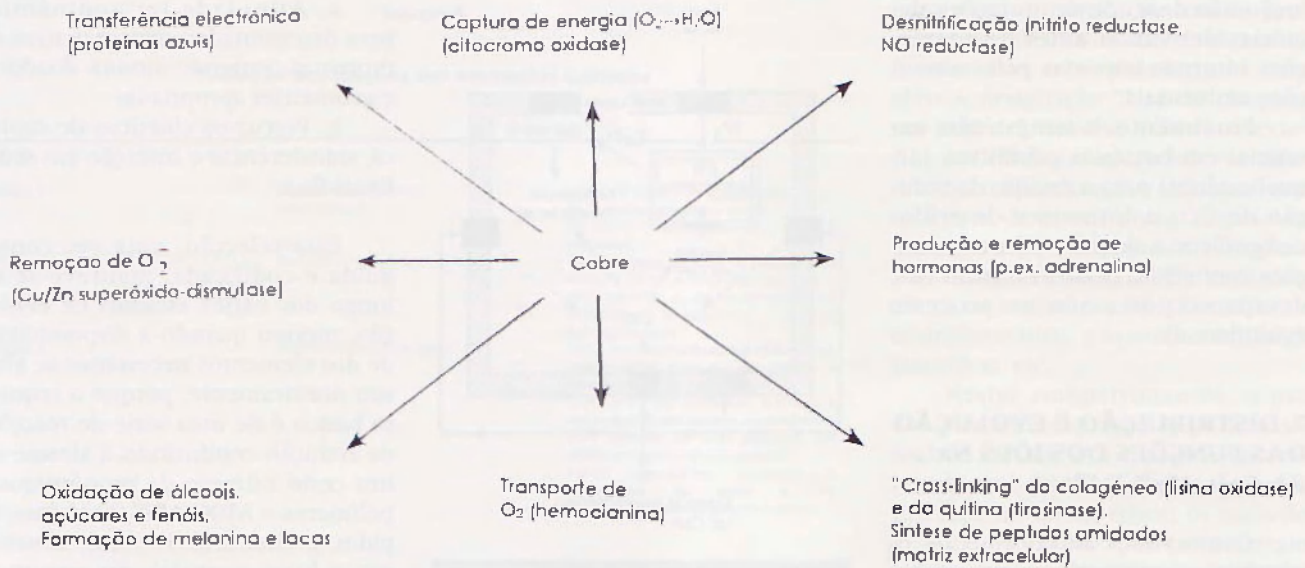


Fig. 8 - Exemplos de funções biológicas do cobre.

pecificamente preparadas e de efeitos metabólicos resultantes da sua administração terapêutica (por exemplo um efeito mimético da insulina), mas as razões da sua essencialidade não estão ainda perfeitamente esclarecidas.

Quanto ao molibdénio, antes utilizado essencialmente na nitrogénase para fixação do azoto (função que se mantém), passou também a ter um papel fundamental em reacções de oxidação-redução envolvendo dois electrões, por exemplo a redução de sulfato a sulfito ou a redução de nitrato a nitrito no espaço periplasmático, ou outras requerendo também a transferência de átomos de oxigénio de grupos MoO ligados a dois tiolatos no centro activo das molibdeno-enzimas.

No caso do selénio verificou-se uma evolução paralela à do molibdénio. Inicialmente este não-metal foi utilizado em reacções de transferência de hidreto, sendo mais eficaz para este fim que o enxofre. Com o advento do oxigénio (O₂), o papel do selénio passou a ser o de catalizador para a remoção de peróxido e de iodo ligado (covalente) na hormona da tiróide, a tiroxina. Uma vez mais se verifica aqui que a evo-

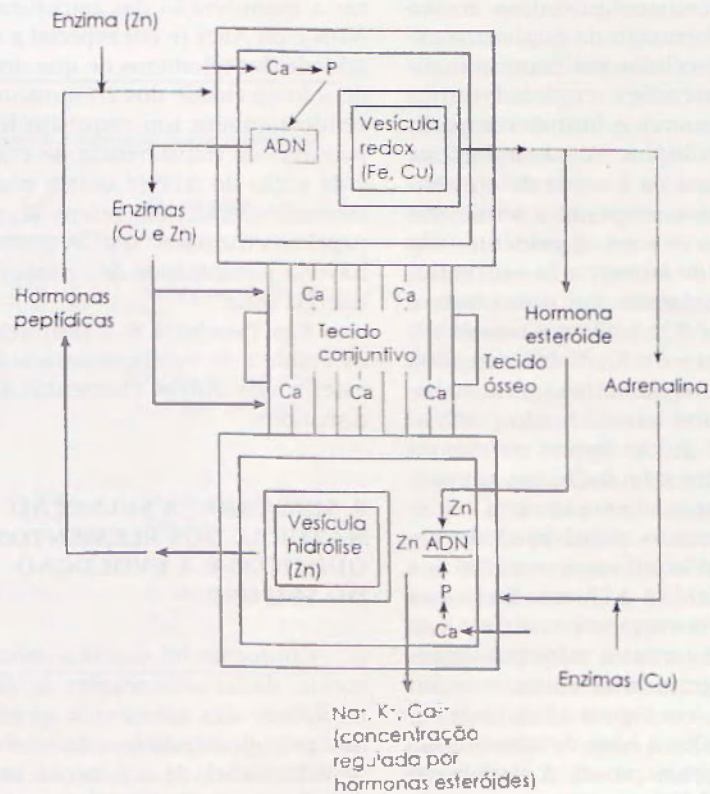


Fig. 9 - Esquema das conexões entre as células de organismos multicelulares ilustrando a cooperação de vários iões inorgânicos-Ca, Fe, Zn, Cu (e fósforo) - e o papel destes na síntese/degradação de filamentos (tecido conjuntivo) e hormonas.

lução não depende de mutações aleatórias derivando antes de adaptações internas impostas pelas alterações ambientais.

Finalmente, o tungsténio, essencial em bactérias primitivas (arqueobactérias) para a catálise da redução de CO_2 a formato e de ácidos carboxílicos a aldeídos, não tem funções conhecidas noutros organismos, desaparecendo assim no processo evolutivo.

7. DISTRIBUIÇÃO E EVOLUÇÃO DAS FUNÇÕES DOS IÕES Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} E Cl^-

Como vimos anteriormente, os organismos primitivos rejeitaram necessariamente os iões Na^+ , Ca^{2+} e Cl^- , enquanto que o K^+ e o Mg^{2+} eram concentrados internamente. Este facto levou ao reforço das membranas celulares externas por ligação dos seus centros aniónicos ao ião Ca^{2+} , e à formação de esqueletos externos. As células puderam aumentar de dimensões, englobar outras células menores e formar compartimentos múltiplos. A nossa ver este processo está na base do desenvolvimento dos eucariotas a partir dos procariontes e, como é evidente, não dependeu do aumento da concentração de dióxigénio. Por outro lado, a rejeição de Na^+ e Cl^- e a concentração interna de K^+ fornecem uma fonte de energia, uma espécie de bateria electrolítica utilizando gradientes Na^+/K^+ que se tornou um dos requisitos para a evolução dos animais. O uso deste gradiente obrigou ao desenvolvimento simultâneo de um sistema de bombagem especial – a enzima Na^+/K^+ ATP-ase. Toda esta evolução foi cooperativa: o Ca^{2+} acabou por se tornar o principal segundo mensageiro intracelular, a seguir ao fosfato, ver Figura 10, e os gradientes Na^+/K^+ a base de transmissão dos impulsos nervosos. A conjugação dos dois efeitos permitiu a evolução do sistema nervoso dos animais e, subsequentemente, do cérebro. Por seu lado, o Mg^{2+} passou a activar internamente várias enzimas, a assegu-

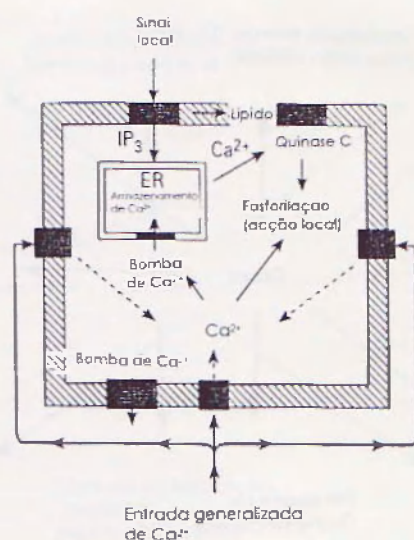


Fig. 10 - A entrada, armazenamento, libertação (por acção de mensageiros IP_3) e algumas funções do cálcio nas células vivas. IP_3 - fosfato de inositol; ER - retículo endoplasmático.

rar a manutenção das estruturas do ADN e do ARN (e em especial a integridade dos telómeros de que depende a longevidade dos cromossomas), sendo também um requisito indispensável da transferência de energia e da acção do ATP (e outros nucleótido-trifosfatos), sem referir já o seu papel nas clorofilas, sem as quais não haveria possibilidade de utilização da energia solar.

Nas Tabelas 4 e 5 resumem-se os estádios de evolução associados a estes e aos outros elementos antes discutidos.

8. SUMÁRIO - A SELECÇÃO NATURAL DOS ELEMENTOS QUÍMICOS E A EVOLUÇÃO DO SEU USO

Conforme foi descrito sumariamente, dadas as condições de disponibilidade dos elementos químicos nos primeiros estádios de evolução da vida (Tabela 2), a selecção, captura e incorporação dos elementos requeridos no citoplasma dos organismos vivos (procariontes unicelulares) foi conseguida através de dois processos:

a. Afinidade termodinâmica para determinados centros activos de proteínas contendo átomos doadores e geometrias apropriadas

b. Percursos cinéticos de captura, transferência e inserção em sedes finais fixas

Esta selecção, uma vez conseguida e codificada, manteve-se ao longo dos vários estádios de evolução, mesmo quando a disponibilidade dos elementos necessários se alterou drasticamente, porque o requisito básico é de uma série de reacções de redução conduzindo à síntese de um certo número de monómeros e polímeros – ADN, ARN, proteínas, lípidos, polissacáridos - , que constituem as bases essenciais das estruturas e metabolismo dos seres vivos. Como referimos antes, a conclusão a extrair é que a evolução dependeu largamente de adições (derivadas das alterações ambientais) e não de substituições nos percursos metabólicos do citoplasma, o que se assemelha a uma espécie de re-engenharia organizacional. Naturalmente existem excepções, mas é evidente que os principais processos metabólicos se mantiveram – ver Tabela 1. Isto significa que existe a necessidade de assegurar que o citoplasma de todas as células tenha aproximadamente a mesma concentração de iões metálicos, não obstante as variações ambientais externas.

Deste modo, os novos processos de incorporação desses elementos ou de novos elementos não podem interterir com os existentes, pelo que deverão ser, essencialmente, processos cinéticos em que os elementos não permutam (b, acima). Se assim não for, e se se mantiverem processos baseados em afinidade termodinâmica (a, acima), então não poderão ser introduzidos novos centros com afinidades por elementos metálicos muito diferentes, o que alteraria (por competição) todos os processos anteriores. Este é o princípio essencial da homeostase celular: manutenção da concentração dos diferentes elementos dentro de certos limites mesmo num sistema aberto e sujeito

Tabela 4

Evolução das funções dos elementos químicos

Estádio 1	Organismos primitivos (procariotas)	Mg ²⁺ /ATP controlam as reações Fe ²⁺ controla equilíbrios redox Na ⁺ /K ⁺ /Cl ⁻ controlam a pressão osmótica
Estádio 2	Eucariotas unicelulares	Ca ²⁺ controla estados activados e a relação com o exterior das células Mn ²⁺ controla o desenvolvimento de organismos relacionados com as (futuras) plantas
Estádio 3	Organismos multicelulares	Zn ²⁺ controla respostas hormonais relacionadas com o crescimento e desenvolvimento dos organismos. Cu ⁺ (Cu ²⁺) e Zn ²⁺ controlam a síntese e degradação dos tecidos conjuntivos. Ca ²⁺ adquire um papel alargado em sinalização como 2 ^o mensageiro. Na ⁺ /K ⁺ (gradientes) presidem à transmissão de sinais e ao desenvolvimento do sistema nervoso.

Tabela 5

Principais alterações nos iões metálicos e moléculas pequenas ao longo da evolução biológica

Tempo x 10 ⁹ anos	Principais moléculas pequenas e elementos químicos utilizados no metabolismo	
	Moléculas pequenas	Iões metálicos
4,0 – 3,0	CO ₂ , NH ₃ , CH ₄ , H ₂ S, N ₂ (?), HCN, H ₂ O, NO(?)	Fe, Mg, Mn, Ni, Co, W, Mo
3,0 – 2,5	CO ₂ , N ₂ , H ₂ S/SO ₄ ²⁻ , NO(?), H ₂ O	Fe, Mg, Mn, (Ni), (Co), Ca, (Mo), (W), (Zn)
2,5 – 2,0	CO ₂ , N ₂ , SO ₄ ²⁻ , (NO ₃ ⁻), H ₂ O, (O ₂)	Fe, Mg, Mn, Ca, (Mo), (Zn), (Cu)
2,0 – actualidade	CO ₂ , N ₂ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , H ₂ O, O ₂	Fe, Mg, Mn, Ca, Mo, Zn, Cu

a alterações externas mais ou menos profundas. Isto só é possível se houver mecanismos de regulação adequados para a captura e para a rejeição de elementos, essencialmente baseados na síntese de proteínas, codificadas por um dado DNA, ele pró-

prio sujeito a evolução, que entendemos ser adaptativa e não aleatória.

Entretanto, fora do citoplasma celular não existem as mesmas restrições, pelo que ao longo da evolução se desenvolveu um grande número de processos adicionais, obvia-

mente em comunicação com os processos citoplásmicos através de membranas mas não interferindo com eles. A designação “fora do citoplasma celular” envolve não só o exterior das células mas também os diferentes compartimentos celulares que se foram desenvolvendo: organelas, como os mitocôndrios e os cloroplastos, vesículas e sistemas de vesículas, como os retículos sarcoplasmático e endoplasmático, o aparelho de Golgi, lisossomas, etc.

Nestes compartimentos, o uso dos elementos químicos, particularmente metais, e a química correspondente, diferem do citoplasma. Em especial são de referir os casos do zinco e do cobre, que se tornaram elementos dominantes em vesículas e no exterior das células, ligados a processos degradativos (Zn²⁺) e à síntese e degradação do tecido conjuntivo (Cu(I), Cu²⁺ e Zn²⁺).

A principal questão que se coloca é, assim, explicar como foi possível, ao longo do processo evolutivo, manter a homeostase e, consequentemente, a química do citoplasma celular, e desenvolver simultaneamente a dos compartimentos externos e do exterior das células. A ideia que avançamos é que a evolução foi essencialmente determinada pelas alterações ambientais e que estas podem causar danos e perturbações mas só a polímeros biológicos mais vulneráveis, certas proteínas, por exemplo. Se isto ocorrer, a resposta da célula, através do código, ADN, será substituir as proteínas afectadas, induzindo a síntese das mesmas. Todavia, neste processo o ADN passa da sua conformação de hélice dupla, mais resistente, a hélice simples, mais vulnerável, possibilitando assim mutações localizadas e outros efeitos visando contrariar as causas determinantes da situação, que podemos referir genericamente como de “stress”. Como referimos, os agentes (genéricos) mais agressivos são o O₂ (e seus produtos de redução), o NO, o Zn²⁺ e o Cu²⁺, pelo que poderão ter sido estes, também, os agentes que tiveram uma

influência mais pronunciada na evolução das espécies biológicas à medida que o ambiente se tornou progressivamente mais oxigenado, na sequência da evolução anterior em organismos anaeróbicos que foi dominada por processos de simbiose, e sem esquecer o Ca^{2+} , o Na^{2+} e o K^+ , com um papel igualmente determinante, por exemplo no desenvolvimento do sistema nervoso e do cérebro, mas não directamente dependente da maior oxigenação ambiental.

Como é evidente, se qualquer elemento actualmente não utilizado se vier a tornar disponível no ambiente, a primeira reacção dos organismos vivos será tratá-lo como um tóxico indesejável, rejeitando-o ou neutralizando-o (por exemplo, por hombagem para vacúolos), e a segunda será utilizá-lo como indicador da sua própria presença, permitindo à célula a expressão de proteínas induzidas para lidar com ele. Este foi e é o caso dos metais pesados como o Cd^{2+} , o Pb^{2+} , o Hg^{2+} , etc. Eventualmente, no caso da sua presença se tornar permanente, poderá ser utilizado como mensageiro e mesmo assumir funções necessárias, tornando-se um novo componente essencial, devidamente codificado, para um novo sistema químico, isto é, uma nova espécie de organismo representada por um ADN ligeiramente modificado, mas em que a química anterior é largamente mantida. Como dissemos, a evolução dá-se predominantemente por adições, não por substituições. Os casos do dioxigénio, do cálcio, do zinco e do cobre, que analisámos, são exemplos deste tipo de evolução, normalmente referida como "natural" por ser determinada pela selecção "natural" de elementos presentes no ambiente.

Estes argumentos podem, porém, ser estendidos a uma evolução derivada da progressiva maior disponibilidade de elementos por acção antropogénica, por exemplo alumínio, resultante da acção corrosiva das chuvas ácidas ou elementos radioactivos... Será também

uma evolução "natural" uma vez que a espécie que originou as alterações ambientais correspondentes é, em termos evolutivos, apenas isso mesmo – uma determinada espécie biológica. Não é diferente, para este efeito, das cianobactérias que deram origem ao aumento explosivo do dioxigénio, com as consequências que descrevemos. A conclusão a tirar é óbvia e segue as lições de História. Se tal acontecer muitas espécies existentes poderão deixar de ser viáveis e extinguir-se, outras poderão subsistir mas em nichos protegidos em que sejam preservadas as condições ambientais anteriores (como acontece com muitos microorganismos anaeróbicos actuais que continuam a existir, a reproduzir-se, a evoluir e a diversificar-se em condições rigorosamente anóxicas, como nos lodos lacustres, nos pântanos ou no rumen das vacas) e finalmente outras poderão "aprender" a usar os novos elementos e dar origem a espécies adaptadas às novas condições ambientais e conseqüentemente mais viáveis. A espécie humana poderá seguir um ou mais destes caminhos, mas a sua presença futura poderá estar em risco por sua própria culpa.

Chegámos ao fim da nossa exposição, sucinta e necessariamente superficial como tivemos ocasião de salientar. De alguma forma tratou-se de uma história da evolução das espécies no nosso planeta. Todavia, não se cingiu aos clássicos dados de observação morfológica, ainda que os mesmos estejam sempre presentes, não considerou o *genoma* como o motor da evolução e sim como a sua *representação* (sem deixar de reconhecer o seu papel fundamental na regulação do metabolismo e manutenção da homeostase celular), e não se centrou na análise das proteínas e enzimas da cada espécie, uma forma de reconhecimento dos genes efectivamente expressos, embora tenha dado relevo ao papel instrumental do *proteoma* na constituição da indispensável maquinaria celular e no controle das reacções

metabólicas. A nossa história incidiu, sim, sobre o papel central dos elementos químicos utilizados pelos organismos vivos, especialmente certos metais, presentes em concentrações mantidas dentro de faixas estreitas em cada espécie, e nas suas variações condicionadas pelas mudanças ambientais, originando espécies distintas, de complexidade crescente, ao longo dos biliões de anos de evolução.

É, assim, uma história que toma o *metaloma* (que nos seja permitido o neologismo) como base geral do estudo da evolução das espécies na Terra, acompanhando a evolução do ambiente, influenciada por este mas influenciando-o também de forma decisiva, pelo que se poderá dizer que a evolução da vida e do nosso planeta é conjunta e inseparável.

† Conferência proferida na cerimónia de atribuição do prémio Ferreira da Silva – 2000, no XVII Encontro Nacional da SPQ

** Centro de Química Estrutural – I.S.T.*

BIBLIOGRAFIA

As bases essenciais da nossa exposição encontram-se descritas em profundidade nos seguintes três volumes e artigo de revisão:

1. J.J.R. Fraústo da Silva and R.J.P. Williams (1991, 2ª reimpressão 1997). *The biological chemistry of the elements – the inorganic chemistry of life*. Oxford University Press, Oxford
2. R.J.P. Williams and J.J.R. Fraústo da Silva (1996, reimpresso 1997). *The biological selection of the chemical elements – the environment and life's chemistry*. Oxford University Press, Oxford
3. R.J.P. Williams and J.J.R. Fraústo da Silva (1999). *Bringing chemistry to life - from matter to man*. Oxford University Press, Oxford.
4. R.J.P. Williams and J.J.R. Fraústo da Silva (2000). The distribution of elements in cells. *Coordination Chemistry Review*, 200-202 (0), 247-348.

Rastreabilidade das Medições de pH – Parte II pH e a Junção Líquida

MARIA JOSÉ FERREIRA REBELO*

Recentemente, nº 76 Janeiro-Março 2000, foi feita uma apresentação deste assunto, pelo que tudo o que diz respeito à noção de pH e atribuição de um valor de pH pelo método de Harned a um padrão primário pode ser revista nesse artigo. Foi então referido que a atribuição de pH a padrões secundários era feita por células comparativas de Pt,H₂, com junção líquida. Apresenta-se agora uma célula comparativa que permite obter valores de pH com a rastreabilidade exigida.

MEDIDA DO pH E POTENCIAL DE JUNÇÃO LÍQUIDA RESIDUAL

Sempre que, num laboratório, no campo ou em qualquer outra situação, se pretende medir o valor de pH de uma dada amostra ou estudar a sua variação, recorre-se a uma comparação com soluções de pH conhecido. Ou seja a medida de pH é uma medida comparativa. Há que calibrar previamente o aparelho medidor de pH com, pelo menos, uma solução de pH conhecido. Recorre-se então a uma medida do potencial da célula

Eléctrodo de referência | KCl (sat.) || Solução tampão (S) | eléctrodo de vidro I

(Onde S se refere a um padrão primário ou secundário) a que se segue outra medida com a solução amostra em lugar do tampão. O pH é atribuído à solução amostra - X - pela expressão

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E(S) - E(X)}{RT/F \ln 10} \quad I$$

Ao fazer-se este cálculo do pH inclui-se no seu valor um potencial de junção líquida residual convencional. Com efeito o potencial da célula I inclui uma contribuição para o potencial devida ao potencial de junção líquida que se estabelece entre o KCl e a solução de pH a medir, que é diferente para diferentes soluções. Assim o verdadeiro pH

devia ser obtido por:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E(S) - E(X)}{RT/F \ln 10} + \frac{E_j(S) - E_j(X)}{RT/F \ln 10} \quad 2$$

onde $E_j(S)$ é o potencial de junção líquida entre o KCl e o padrão e $E_j(X)$ entre KCl e a solução amostra. Além disso o valor atribuído ao pH pelo método primário - que utiliza a célula de Harned - vem afectado de ligeiras inconsistências, devidas à convenção de Bates Guggenheim usada na equação do coeficiente de actividade do ião cloreto [1].

ATRIBUIÇÃO DE UM VALOR DE pH A UMA SOLUÇÃO PADRÃO

Como já foi referido, a atribuição de um valor de pH a um tampão primário é feita pelo método de Harned - que envolve uma célula sem junção líquida. Foi também indicado que "várias células que permitam medir a diferença de pH entre duas soluções tampão têm sido propostas,

como base de Métodos Secundários".

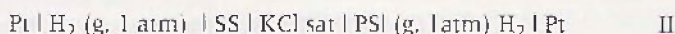
Com efeito, a célula cujo design se apresenta na fig. 1 foi desenvolvida para atribuir valores de pH a padrões secundários pela autora.

Esta célula permite fazer, numa só operação o que, na prática corrente se faz em duas operações, isto é comparar o valor do pH de uma solução desconhecida com o de um tampão padrão. O êxito alcançado por este design pode ser avaliado pelo facto de a autora ter merecido o prémio Wynne Jones em 1981, com o trabalho "Improvements in pH measurements" que envolvia o desenvolvimento do design e a atribuição de valores de pH a uma série

de padrões secundários com a mesma célula, tendo os valores obtidos sido posteriormente publicados, inicialmente na Tese de Doutoramento [2] e apenas como uma referência em [3], seguidamente surgiram em tabelas em [4], finalmente a publicação pormenorizada do trabalho apareceu em [5] e novamente referidos em [6]. Nesta célula as junções líquidas são formadas em tubos capilares de simetria cilíndrica, de grande reprodutibilidade. Por ter este tipo de junção e também porque apenas há necessidade de se recorrer a uma determinação para atribuir um valor de pH a uma solução - este é um Método Secundário por excelência. (De notar ainda que o uso desta célula para atribuir valores de pH a soluções tampão de referência tem as vantagens, relativamente ao método de Harned, de prescindir de: uso do eléctrodo de prata/cloreto de prata, adição de cloreto de sódio ao tampão em estudo (e consequentes medidas em triplicado, no mínimo), da extrapolação para $m_{Cl^-} = 0$, do uso da convenção de Bates-Guggenheim para o γ_{Cl^-} , diminuindo assim a incerteza associada ao valor final)

Nesta célula, para cujo manuseamento se remete o leitor para a ref [5], introduzem-se dois eléctrodos de Platina platinizada, ou paladizada, se se usar hidrogenoítalato de potássio, em cada um dos compartimentos laterais A, A', enquanto no central, B, se coloca KCl saturado que também enche a metade inferior dos tubos capilares dos compartimentos laterais. Faz-se depois borbulhar hidrogénio que passa previamente num pre-saturador antes de entrar na célula em C, C' e sai desta pelos tubos D, D' que se ligam a um outro exterior, em Y, para uma saída comum.

Mede-se então o potencial da célula:



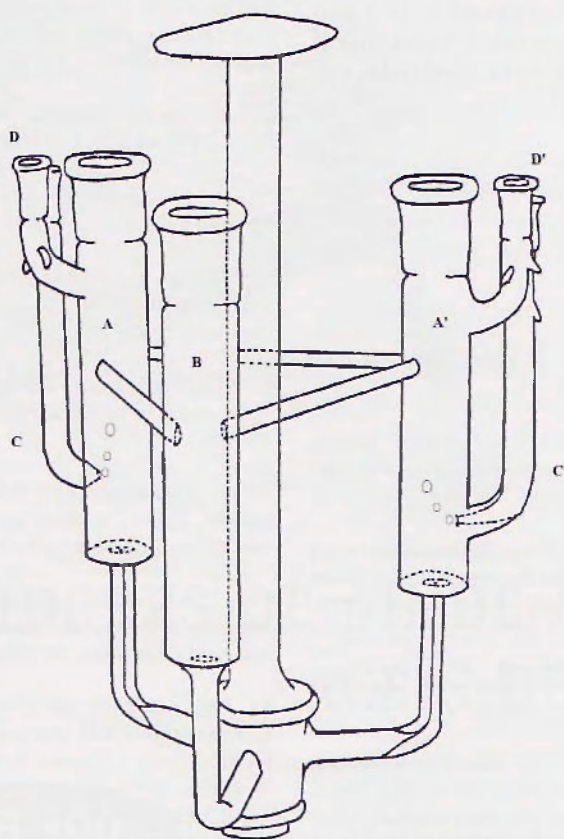


Fig. 1 - Célula comparativa com junção líquida em tubos capilares de simetria cilíndrica (célula operacional).

E o pH da solução tampão SS é dado por:

$$pH(SS) = pH(PS) + E_{\pi}/RT \ln 10 F^{-1}$$

onde PS representa, agora, o tampão primário e SS o secundário. Neste valor do pH inclui-se, como já foi referido atrás, um potencial de junção líquida convencional, residual.

CONVERSÃO DE ESCALAS DE pH

A utilização do hidrogenoftalato de potássio como padrão primário e atribuição do pH a padrões secundários pela célula II com o design da autora (cf fig. 1) levou ao estabelecimento de uma escala de valores de pH atribuídos a padrões secundários já publicada [3-6]. As diferenças entre os valores de pH atribuídos por este método a alguns tampões considerados como padrões secundários e pelo

método de Harned são devidas, como já se disse a um potencial de junção líquida residual convencional, variando os valores numa gama de milésimas a centésimas de pH. Os valores mais elevados da referida diferença observam-se para os dois extremos da escala do pH e para Tris e fosfato de piperazina (cf fig.2 em [5]).

Se se usar um tampão primário diferente do hidrogenoftalato de potássio na célula II, pode-se fazer uma interconversão das escalas relativas aos diferentes padrões primários. Isto é: seja o hidrogenoftalato de potássio o padrão primário 1 - PS1 - e o tampão fosfato o padrão primário 2 - PS2 -. Então, o pH atribuído a um padrão secundário quando se utiliza o PS2 na célula II estará relacionado com o que se obtém com o PS1 pela fórmula:

$$pH(SS)_{PS2} = pH(SS)_{PS1} + (pH(PS2) - pH(SS2)_{PS1})$$

JUNÇÃO LÍQUIDA DE SIMETRIA CILÍNDRICA E AS MEDIDAS DE pH EM: TAMPÕES PADRÃO, ÁGUAS DA CHUVA E DO MAR E SOLUÇÕES FISIOLÓGICAS

As junções formadas em tubos capilares com simetria cilíndrica dão gradientes de concentração e potenciais eléctricos paralelos ao eixo do tubo e, conseqüentemente, boa estabilidade e reprodutibilidade [7]. Assim aconteceu com esta célula (fig. 1) que foi também usada para outros sistemas [8,9]. Um bom funcionamento da mesma requer uma boa qualidade da torneira em Y usada para interligar os compartimentos [10].

Todas as medidas descritas até aqui foram feitas em soluções com forças iónicas próximas de $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. Estudos feitos com soluções a forças iónicas variando entre valores próximos do da água da chuva [11] ($10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$) até os próximos da água do mar ($0,7 \text{ mol kg}^{-1}$) revelaram que os erros associados com capilares com $0,5 \text{ mm}$ de diâmetro interno eram inferiores a $0,2 \text{ mV}$ para soluções com força iónica superior a $10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, mas aumentavam para 1 mV para soluções $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$. Estes erros correspondem a diferenças de $0,0003$ e $0,017$ unidades de pH respectivamente. Também em sistemas fisiológicos, o método de referência para as medidas de pH em sangue recomenda que se use KCl saturado a 37°C , como electrólito do eléctrodo de referência e uma ponte de plasma I [12] entre o KCl e o sangue. O plasma é colocado num tubo cilíndrico e serve para evitar interferências devidas aos eritrócitos.

ELÉCTRODO DE VIDRO COMBINADO MEDIDOR DE pH E A JUNÇÃO LÍQUIDA

A célula I acima indicada, requer o uso de dois eléctrodos para se medir o pH. Na maior parte das situações práticas, usa-se um eléctrodo de vidro sensível ao H^+ e mede-se a diferença de potencial entre este e

Kastabilidade das Medições de pH – Parte II

pH e a Junção Líquida

um eléctrodo de referência, quando mergulhados na solução padrão e, numa segunda operação, na solução em estudo. Contudo, mais frequentemente ainda, usa-se o Eléctrodo de vidro **combinado** medidor de pH – fig. 2, em que o eléctrodo de referência externo, de Ag/AgCl é incluído na mesma haste que o eléctrodo de vidro propriamente dito.

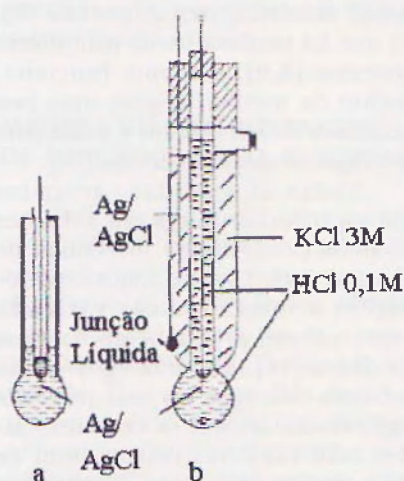


Fig. 2 - Eléctrodos de vidro medidores de pH :
- a - simples; b - combinado.

Deve-se notar que este eléctrodo de referência externo contém o seu electrólito (geralmente KCl 3M ou saturado) num compartimento estanque relativamente ao compartimento onde se encontra a solução interna do eléctrodo de vidro (que é, na maioria dos casos, HCl 0,1M). É de notar ainda que no interior da membrana de vidro, mergulhado na solução interna se encontra ainda outro eléctrodo de referência interno de Ag/AgCl.

Importa realçar que o eléctrodo de referência externo deve comunicar com a solução em estudo estabelecendo a junção líquida necessária ao funcionamento da célula. Esta junção geralmente ocorre numa pequena placa de cerâmica que está ajustada a um pequeno orifício na parede lateral do vidro colocado imediatamente acima da membrana de vidro especial que é sensível ao H⁺, embora haja ou-

tras formas de se estabelecer essa junção. **Este pormenor importante é lamentavelmente omitido em muitos livros!!**

* Departamento de Química e Bioquímica da FCUL
Faculdade de Ciências de Lisboa
Campo Grande - 1749-016 Lisboa
E-mail: mjrebelo@fc.ul.pt

BIBLIOGRAFIA

1. R.G. Bates, E.A. Guggenheim, *Pure Appl. Chem.*, **1**(1960)163.
2. Maria José F. Rebelo, Ph.D. Thesis "Study of factors influencing the precision of pH measurements" Newcastle-upon-Tyne, 1981.
3. A.K. Covington, Recent developments in pH standardisation and measurement for dilute aqueous solutions, *Anal. Chim. Acta.* **127**(1981)1-21.
4. A.K. Covington, R.G. Bates and R. Durst. *Pure and Appl. Chem.* **57**(1985)531.
5. A.K. Covington, M.J.F. Rebelo Determination of pH values over the temperature range 5-60°C for some operational reference standard solutions and values of the conventional residual liquid junction potentials. *Anal. Chim. Acta.* **200**(1987)245-260.
6. D.R. Lide, ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed 8-35. (1997-1998).
7. E.A. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930) 1315.
8. M.J.F. Rebelo. Liquid-liquid junction potentials between bromide solutions. *Electrochim. Acta* **35**(2)(1990) 371.
9. M.J.F. Rebelo Liquid junction potentials between pH buffer solutions, *Port. Electroch. Acta.* **8**(1990)61.
10. C.R.R. Oliveira, M.J.F. Rebelo, M.F.G.F.C. Camões, Stability of liquid junction potentials, *Port. Electroch. Acta.* **9**(1991)253.
11. W. Davison, T.R. Harbinson, Performance of reference electrodes with tree -diffusion junctions, *Anal. Chim. Acta.* **187**(1986)55.
12. A.H.J. Maas, H.F. Weissberg, R.W. Burnett, O. Müller-Plathe, P.D. Wimberley, W. G. Zijlstra, R.A. Durst, O. Siggaard-Andersen, Reference Method for pH measurement in blood. *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.* **25**(1987) 281-9.



Equipamento de Laboratório

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

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

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

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

Química a Microscala

– uma solução para um problema crítico

As coisas boas surgem em pequenas quantidades
(Provérbio chinês)

MARGARIDA SARAIVA NEVES^a, FRANCISCO J. ARNÁIZ^b, RONALD M. PIKE^c

INTRODUÇÃO

A importância de envolver os alunos de química em actividades experimentais é universalmente reconhecida.

Em Portugal, o reconhecimento dessa importância reflecte-se em vários documentos oficiais elaborados a partir das directrizes definidas pela Comissão de Reforma do Sistema Educativo [1], no âmbito da Reforma Educativa iniciada em 1986.

Na Lei de Bases do Sistema Educativo (Lei nº 46/86, de 14 de Outubro) encontram-se várias referências a actividades experimentais e nos programas das disciplinas das áreas de Física e Química em vigor, é enfatizada a importância da componente experimental sendo fornecidas orientações para a realização de alguns trabalhos práticos.

Contudo, é frequente encontrar alunos que, à saída do Ensino Secundário, referem que pouco envolvimento tiveram com actividades experimentais.

São várias as razões que os professores apontam para não proporcionarem aos alunos, mais frequentemente, a realização de actividades experimentais, e entre elas são referidas os custos que as mesmas acarretam e os riscos envolvidos na sua execução. Outro aspecto, de crescente importância e que pode condicionar seriamente a implementação de actividades experimentais no futuro, é o respeitante à poluição ambiental.

O recurso à microscala (utilização de pequenas quantidades de reagentes) parece ser uma resposta para algumas destas questões.

O objectivo deste artigo é divulgar alguns dos seus aspectos, referindo as suas potencialidades e apresentando uma bibliografia útil para quem pretender realizar experiências de Química a microscala.

UM POUCO DE HISTÓRIA

As primeiras referências a experiências de Química a microscala, na Europa central, datam de meados do

século XIX. Posteriormente, Emish e Pregl desenvolveram trabalhos nesta área, o que valeu a este último a atribuição do Prémio Nobel da Química, em 1923.

Já no século XX, é de realçar o trabalho desenvolvido, neste campo, por Feigl, e que se reflecte na sua obra traduzida para espanhol "*Análisis cualitativo mediante reacciones a la gota*" [2], no qual se encontram óptimas descrições de materiais e métodos de trabalho a microscala.

Nos EUA, após a II guerra, em algumas instituições académicas ensinaram-se técnicas de microscala, tanto a nível analítico como sintético. Também nas Universidades de Copenhaga e do Cairo se desenvolveram programas nesse sentido [3].

Na sequência desses trabalhos, publicaram-se diversos artigos que pouca repercussão tiveram na altura, possivelmente devido a factores como:

- fraco reconhecimento da necessidade de preservar o ambiente;
- conhecimento limitado quanto ao perigo de manusear alguns produtos químicos;
- inexistência de balanças electrónicas monoprato, o que dificultava a pesagem de pequenas amostras.

Porém, os movimentos ecologistas e a crescente tomada de consciência da urgência de defender o ambiente tornaram clara a necessidade de reduzir a produção de resíduos tóxicos.

Em 1982, após muito se questionarem acerca da pertinência da reintrodução e readaptação das técnicas de microscala nos laboratórios de ensino da Química, os professores Mayo, Pike e Butcher desenvolveram materiais didácticos necessários à sua implementação. A testagem destes materiais, em anos seguintes, revelou incontestáveis vantagens da microscala relativamente aos métodos tradicionais, tendo muito boa aceitação por parte dos alunos. Com a publicação de "*Microscale Organic Laboratory*" [4], como resultado dos trabalhos daqueles professores, e a subsequente comercialização de equipamentos propostos nessa obra, registou-se um crescimento expo-

nencial na realização de cursos de microscala, nos EUA.

Em 1992, os professores Pike, Szafran e Singh criaram o National Microscale Chemistry Center (NMC²) no Merrimack College, North Andover, Massachusetts, com o objectivo de difundir o alcance e o significado das técnicas a microscala, organizando cursos teórico-práticos, destinados a professores de todos os níveis de ensino e a pessoal de laboratórios industriais.

O NMC² contribuiu desde o seu início para criação de outros centros congéneres nos EUA, na Finlândia, no México, na Austrália, na Suécia e na Holanda e, muito recentemente, na Índia e em Porto Rico.

Em 1998, a União Europeia apoiou a criação da MICRONET (Microscale Techniques for the Reduction of Hazardous Wastes in Academic Laboratories) que inclui instituições de Espanha, Suécia, Finlândia, Brasil e México.

O QUE É MICROSCALA?

Não há concordância entre os diversos autores quanto às quantidades de reagentes envolvidas num processo de microscala.

Para alguns autores, numa perspectiva analítica, um ensaio a microscala envolve quantidades de amostra inferiores a 10 mg, sendo frequentes ensaios com gotas de soluções. Contudo, para outros autores, do ponto de vista sintético, a amostra inicial poderá ir de 25 a 250 mg para sólidos, e de 0,05 a 2 ml para soluções.

A IUPAC optou pela expressão "Pequena Escala", indicativo de ser mais importante o facto de se registar uma redução significativa da quantidade de reagentes utilizados, do que a delimitação rigorosa do campo da microscala.

VANTAGENS DA QUÍMICA A MICROSCALA

Uma análise de livros americanos de experiências de Química, pu-

EQUIPAMENTO DE VÁCUO

blicados nos últimos cem anos, revela não haver redução significativa das quantidades de reagentes utilizados, ao longo deste período [5].

Na sala de aula, de um modo geral, o objectivo é ilustrar uma dada reacção ou a importância de uma técnica pelo que poderá ser suficiente a utilização de pequenas quantidades de reagentes.

Alguma resistência à adesão à microescala parece resultar, por um lado, de se pensar que a mudança envolve muita complicação e, por outro, do desconhecimento do muito que já se publicou sobre o assunto com uma enorme variedade de actividades que, com pouco esforço, poderão ser adaptadas aos diversos níveis de ensino.

A experiência tem mostrado que a microescala é a escala óptima para a maioria das situações, apresentando muito mais vantagens do que inconvenientes, nomeadamente a nível pedagógico.

A **segurança** é maior pois a exposição a produtos tóxicos é diminuída, os riscos de incêndio são reduzidos e as consequências de um eventual acidente são mínimas. E isto tem especial importância quando se trabalha com alunos muito jovens e com pouca experiência em trabalho laboratorial e em laboratórios com infraestruturas deficientes, como infelizmente se verifica em algumas das nossas escolas.

O **tempo** utilizado em montagem de equipamento e na execução de determinadas operações, nas experiências a microescala, é cerca de metade do necessário à escala tradicional [6]. Esse ganho de tempo é importante pois permite repetir experiências que tenham envolvido algum problema, realizar outros ensaios complementares na mesma sessão, aumentar o número de experiências a realizar, preparar e discutir as actividades experimentais.

A microescala possibilita a implementação de ensaios baseados em materiais e reagentes acessíveis a baixo custo o que origina **novas possibilidades de experiências**, indo ao encontro da própria dinâmi-

ca do desenvolvimento científico que exige uma cada vez maior sofisticação nas actividades [3]. Por exemplo, de um modo geral, apesar do seu interesse actual, evita-se propor experiências que envolvam metais devido ao seu custo elevado; com os ensaios a microescala esse problema está ultrapassado. Além disso, indivíduos com alguns tipos de deficiências físicas levam a cabo muito mais facilmente as operações envolvidas em microescala do que à escala normal.

Verifica-se um **maior envolvimento dos alunos**, quando se lhes explica as implicações do recurso à microescala, possivelmente por sentirem que estão a agir de um modo mais racional fazendo "química verde", e por envolver baixo risco.

O trabalho a microescala contribui para uma **melhor preparação dos alunos**, por um lado por promover a aquisição de maior destreza no manuseio de materiais e produtos, e por outro, o ganho de tempo permite maior dedicação à análise e discussão de resultados, além de que contribui para a consciencialização da necessidade de criar novos processos químicos menos poluentes e mais adequados às necessidades da sociedade.

Quanto às **vantagens económicas** é de destacar a menor necessidade de espaço, inferiores custos de instalação e manutenção, o menor custo de seguros pessoais e de edifícios e redução drástica do custo de reagentes e da neutralização de resíduos.

ALGUNS TRABALHOS DESENVOLVIDOS NESTA ÁREA

Um dos pioneiros mais destacados neste campo é o professor Thomson, da Universidade do Colorado. Em 1977, modifcou experiências tradicionais e aproveitou as potencialidades de materiais plásticos (tubos, seringas, ...) na concepção de experiências a microescala, no campo da Química Geral (obra 13 da Bibliografia Básica).

Existem várias publicações com óptimas descrições da utilização de materiais baratos para microescala, al-

gumas das quais figuram na Bibliografia Básica que mais adiante se apresenta, sendo de destacar as obras 10., 11. e 12. Em todas elas se podem encontrar soluções engenhosas para a realização de uma grande variedade de experiências, tais como:

- construção e uso de capilares para a determinação da temperatura de ebulição de amostras da ordem do microlitro;

- uso de capilares para derivação das leis dos gases;

- construção e uso de micropipómetros, de microcolunas cromatográficas, de microburetas, de equipamentos electrolíticos.

Numerosos artigos de interesse nesta área aparecem regularmente nas revistas da especialidade (veja-se, por exemplo, o J. Chem. Educ. on-line). Exemplos típicos são as várias formas de utilização da plasticina [7], ou de vulgares balões [8], a construção de condensadores de ar [9] e a preparação de instrumentos de microtitulação [10].

CONCLUSÃO

Tendo em conta as vantagens apontadas para a microescala, é desejável a sua rápida adopção em todos os laboratórios.

Essa adesão originará a incorporação de uma grande variedade de novas experiências que enriquecerá e facilitará o ensino actualizado da Química. Libertará mais tempo para reflectir sobre as experiências e envolverá o repensar a instalação e uso dos laboratórios.

Tudo isto implicará algum esforço, mas a satisfação dos alunos na realização das actividades e a sua melhor preparação, fazem-nos sentir que a microescala é a maneira mais adequada para aprender química de forma segura e quase sempre estimulante.

^a Est.ola. Sec. Fonseca Benevides, Lisboa, (e-mail: nevesgm@mail.telepac.pt)

^b Depart. Química, Univ. Burgos, 09001 Burgos, Espanha (e-mail: farnaiz@ubu.es)

^c Merrimack College, National Microscale Chemistry Center, Massachusetts, EUA (e-mail: rmpike@opposablethumb.com)

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

Até à data foram publicados mais de 20 livros com experiências a microescala, contemplando todos os níveis de ensino da Química, e dos quais se destaca:

1. Harwood, L. M. e Moody, C. J. (1998). *Experimental Organic chemistry: Preparative and Microscale*. 2nd ed. Londres: Blackwell Science Ltd.
2. Holman, R. W. e Hesley, R. K. (1993). *Contemporary Microscale Organic Chemistry*. Kendall/Hunt: Dubuque, IA.
3. Mayo, D. W., Pike, R. M. e Trumper, P. K. (2000) *Microscale Organic Laboratory with Multistep and Multiscale Syntheses*, 4th ed.: New York, NY: Wiley.
4. Mayo, D. W., Pike, R. M. e Trumper, P. K. (2000). *Microscale Techniques for the Organic Laboratory*. 2nd ed. New York, NY: Wiley.
5. Mills, J. L., Hampton, M. D. (1991). *Microscale and Macroscale Experiments for General Chemistry*, 2ª ed., Burr Ridge, IL: WCB/Mc Graw-Hill.
6. Mohrig, J. R., Hammond, C. N. e Morrill, T. C. (1997) *Organic Chemistry Laboratory Manual / A Balanced Approach: Macroscale and Microscale*. New York, NY: Freeman & Co.
7. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. e Engell, R. G. (1999). *Introduction to Organic Laboratory Techniques, A Microscale Approach*. 3ª ed. Philadelphia, PA: Harcourt College Publishers.
8. Singh, M. M., Pike, R. M. e Szafran, Z. (1995). *Microscale and Selected Macroscale Experiments for General and Advanced General Chemistry, An Innovative Approach*. New York, NY: Wiley.
9. Szafran, Z., Pike, R. M. e Singh, M. M. (1991). *Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience*. New York, NY: Wiley.
10. Szafran, Z., Pike, R. M. e Foster, J.C. (1993). *Microscale General Chemistry Laboratory with Selected Macroscale Experiments*. New York, NY: Wiley.
11. Szafran, Z., Pike, R. M. e Singh, M. M. (1996). *Microscale Chemistry for High School*. Vol. I, Kendall/Hunt Pub.: Dubuque, IA.
12. Szafran, Z., Pike, R. M. e Singh, M. M. (1996). *Microscale Chemistry for High School*. Vol. II, Kendall/Hunt Pub.: Dubuque, IA.
13. Thompson, S (1990). *Chemtrek: Small Scale Experiments for General Chemistry*. NJ: Prentice Hall, Upper Saddle River.
14. Williamson, K. L. (1999). *Microscale and Macroscale Organic Experiments*. 3rd ed., Boston, MA: Houghton Mifflin.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Comissão de Reforma do Sistema Educativo, *Proposta Global de Reforma: Relatório final*. Lisboa, Gabinete de Estudos e Planeamento do Ministério da Educação, 1988.
2. Feigl, F. (1949). *Análisis cualitativo mediante reacciones a la gota*, 3ª ed. Madrid: Paraninfo.
3. Arnaiz, F.J. e Pike R. M. (1999). *Microescala en los Laboratorios de Química: una revolución imparale*. Anales de la Real Sociedad Española de Química, Julho/Setembro, 45 - 51.
4. Mayo, D., Pike, R. e Butcher, S. (1986). *Microscale Organic Laboratory*. New York, NY: Wiley.
5. Mayo, D., Pike, R. e Trumpet, P. (2000). *Microscale Organic Laboratory*. 4ª ed. New York, N.Y.: Wiley.
6. Pickering, M. e LaPrade, J. E. (1986). Macro versus microlab: A controlled study of efficiency. *J. Chem. Educ.* 63, 535.
7. Arnaiz, F. J. (1998). Using plastiline in the laboratory. *J. Chem. Educ.* 75 (11), 1418.
8. Arnaiz, F. J. (1993) Balloons in Lab. *J. Chem. Educ.* 70, 1020.
9. Arnaiz, F. J. (1993) Air Condensers. *J. Chem. Educ.* 70, 1020 - 1021.
10. Singh, M. M., McGowan, C. B., Szafran, Z. e Pike, R. M. (1998). A Modified Microburet for Microscale titration. *J. Chem. Educ.* 75, 371.

KONIK - TECH®

Kromatografia + EspekTroscopia

**CROMATOGRAFIA: HRGC / HPLC
ESPECTROSCOPIA/ESPECTROMETRIA
ENGENHARIA
EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO
PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS
CIÊNCIA DE MATERIAIS/VÁCUO**

Konik-Tech, S.A.
Rua Prof. Veiga Ferreira, 6B
1600 Lisboa
Telef. 21757 35 47
Fax. 21757 34 85
E-mail: lisboa@konik-group.com

Vendas: sales@konik-group.com
Marketing: marketing@konik-group.com
Serviço Técnico: SAT@konik-group.com
www.konik-group.com

Espectrometria de Massa de Electrospray – Técnica do Presente e do Futuro

M. F. DUARTE*

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de massa é uma técnica analítica poderosa que é usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar materiais conhecidos e elucidar as propriedades químicas e estruturais das moléculas. A detecção de compostos pode ser conseguida para quantidades tão pequenas como 10^{-15} g para um composto de massa de 1000 Dalton. Isto significa que os compostos podem ser identificados em concentrações muito baixas (uma parte em 10^{12}) em misturas quimicamente complexas. A espectrometria de massa fornece informação tanto para químicos, como para físicos, engenheiros de controlo de processos, bioquímicos e ainda biólogos, para só citar alguns.

Os princípios científicos em que a técnica se baseia são simples. A essência da técnica envolve a geração de iões que são depois detectados. A sofisticação surge nos métodos que são usados para a geração desses mesmos iões e no modo de os analisar.

Uma das técnicas de ionização, em maior expansão, é por electrospray que passou por duas fases distintas de investigação e desenvolvimento. A primeira decorreu antes de 1970 e centrou-se mais nos aspectos fundamentais do processo de produção de carga assim como no modo experimental de o concretizar, sendo de salientar o trabalho realizado por Dole et al. [1]. A segunda fase deu-se a partir de 1970 com destaque para o trabalho desenvolvido em 1984 por Yamashita e Fenn [2], considerado pioneiro da espectrometria de massa de ionização por electrospray. A partir deste trabalho a técnica sofreu um incremento notório com o desenvolvimento e construção de fontes iónicas comercializáveis baseadas no princípio de carregar gotas electricamente.

Há essencialmente três características que fazem com que seja considerada uma técnica distinta das outras técnicas de ionização. A primeira destas características é a capacidade

para produzir iões multiplamente carregados, com número de cargas elevado, reduzindo, assim a razão m/z , de tal modo que seja possível analisar compostos de elevada massa molecular até centenas de kDa, em praticamente todo o tipo de analisadores. Uma segunda característica é que as amostras a analisar devem ser introduzidas em solução, o que faz com que seja possível o acoplamento com muitas técnicas de separação. Por último e não menos importante o facto de ser o electrospray uma técnica de ionização suave permitindo que as interações não covalentes entre moléculas que existem em solução sejam preservadas na fase gasosa.

O desenvolvimento da espectrometria de massa de ionização por electrospray permitiu assim novas possibilidades para análise de compostos de elevada massa molecular de todos os tipos, incluindo proteínas, nucleotídeos e polímeros sintéticos, sendo por isso uma técnica muito usada em investigação biológica, bioquímica, farmacêutica e médica.

2. MECANISMO

A produção de iões em electrospray requer essencialmente dois passos: dispersão de gotas altamente carregadas quase à pressão atmosférica seguida de condições que permitam a evaporação da gota.

As soluções são primeiramente pulverizadas electrostaticamente com formação de gotas pequenas e altamente carregadas. A nebulização da solução é nalguns casos facilitada pela ajuda de um gás nebulizador. Posteriormente as moléculas de analito devem de alguma forma ser separadas do solvente na forma de iões. Este passo de formação de iões como em muitas das técnicas de ionização consideradas suaves é provavelmente o menos compreendido no processo global do electrospray. Alguns mecanismos têm sido propostos para a desadsorção de iões a partir de gotas carregadas sendo que o modelo de *resíduo de carga* de Dole [1], aplica-

do a macromoléculas, foi talvez o primeiro a servir de base para a actual técnica de electrospray. Neste modelo é considerado que à medida que o solvente se evapora a densidade de carga à superfície aumentará até que as forças repulsivas de Coulomb entre as cargas superficiais excederão a tensão superficial levando à divisão da gota inicial. Se este processo de divisão continuar e se a solução original for suficientemente diluída será alcançado um estado no qual cada gota conterá uma única molécula que reterá parte da carga inicial, ou seja formar-se-ão macro iões.

Um outro mecanismo, para a geração de iões pequenos, o da *evaporação iónica* foi proposto, por Iribarne e Thomson [3], que sugerem que a evaporação do solvente conduz a uma instabilidade das gotas com razões elevadas de densidade de carga superficial/ raio da gota. A energia electrostática associada com a gota carregada torna-se então suficientemente grande para desadsorver iões do analito para a fase gasosa. Um esquema da sequência dos acontecimentos que conduzem à formação de iões pode ser visto na Fig. 1

Este mecanismo foi aplicado a macromoléculas por Fenn [5] o qual propôs que uma parte da molécula carregada, podia penetrar a superfície da gota devido a movimento Browniano. A existência de repulsão coulombiana entre esta parte da molécula e a superfície da gota puxará a molécula para fora da gota.

3. INSTRUMENTAÇÃO

3.1. Fonte

As fontes iónicas dos espectrómetros de massa estão em geral situadas numa região de alto vácuo. No caso da fonte de ionização por electrospray ela encontra-se à pressão atmosférica e a evaporação do solvente é muitas vezes completada por intermédio de um fluxo contra corrente de um gás, em geral, azoto. Os iões gerados são depois transferidos desta zona de alta pressão para a zona de alto vácuo do analisador de massa.

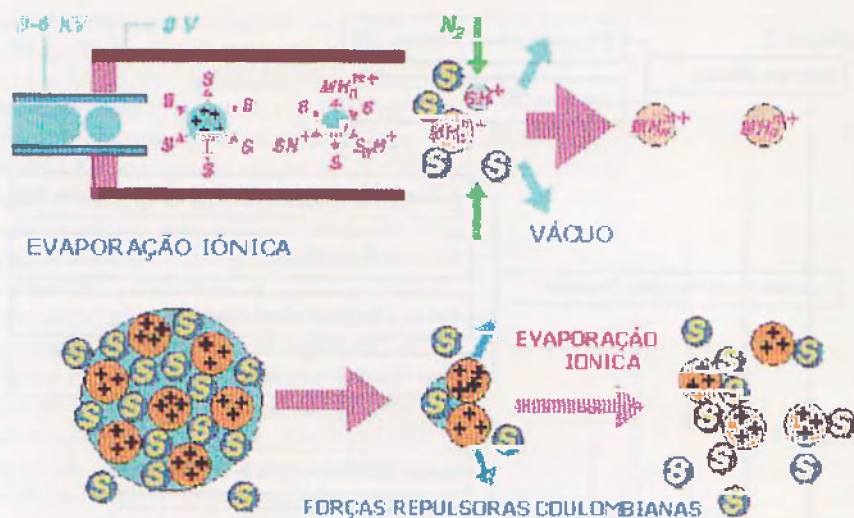


Fig. 1 - Mecanismo de evaporação iônica adaptado da Ref. 4 com permissão.

seguida os íons amostrados através de um cone ou orifício passando os íons a uma zona intermédia mantida a uma pressão mais baixa por meio de uma bomba rotatória. Os íons atravessam em seguida um *skimmer* em direcção ao analisador que se encontra a alto vácuo. O *skimmer* funciona como um separador de momento sendo que os íons amostra mais pesados passam através dele enquanto que as moléculas mais leves de gás e solvente são bombeadas.

3.2. Analisador

O analisador mais utilizado e mesmo o primeiro a ser comercializado em ESMS é o quadrupolo. Isto deve-se em princípio ao facto de os quadrupolos serem relativamente baratos, fáceis de usar e capazes de fornecer bom rigor nos valores de massa medidos. No entanto a resolução é limitada e a transmissão diminui linearmente com m/z sendo o limite superior de m/z cerca de 3000. Analisadores de sector podem fornecer melhor rigor, maior resolução e mesmo maior sensibilidade que os quadrupolos, em instrumentos que dispõem de um detector de *array* [8]. A combinação de ES a instrumentos de sector de dupla focagem foi concretizada [9,10] apesar desta combinação ser problemática devido à necessidade de utilização de potenciais eléctricos da ordem dos kV para aceleração dos íons, a existência dos quais pode provocar descargas eléctricas na zona de pressão intermédia. Em consequência, neste tipo de associação de analisador de sector a fontes funcionando à pressão atmosférica, há necessidade de sistemas de bombeamento adicionais para que haja um decréscimo de pressão mais gradual.

Outro tipo de analisadores têm sido usados em combinação com electrospray sempre com o intuito de melhorar quer a resolução, quer o rigor na medida quer a sensibilidade. Entre eles são de salientar o de ressonância ciclotrónica de íons com transformadas de Fourier, FTICR, [11,12] e o de tempo de voo, TOF, [13]. O primeiro é um instrumento

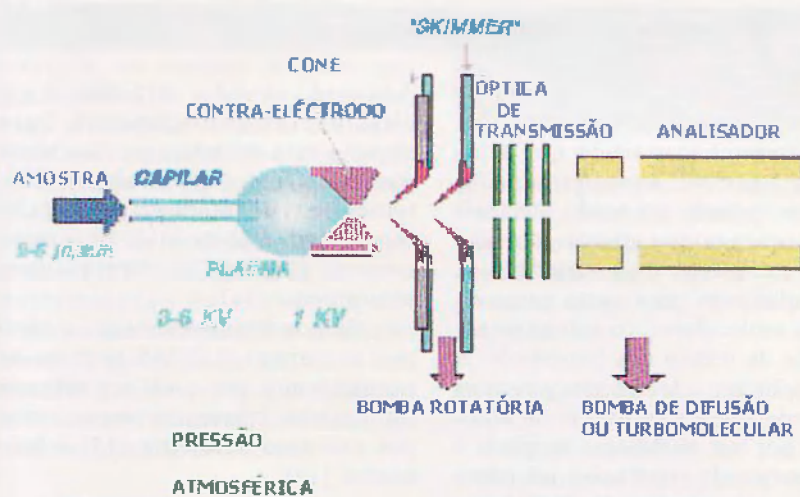


Fig. 2 - Representação esquemática de um instrumento ESI-MS adaptado da Ref. 4 com permissão.

Muitos são os sistemas de electrospray que têm sido construídos [6,7], diferindo entre si nalguns dos componentes, mas na sua essência são constituídos por:

- sistema de introdução de amostra
- região da fonte onde os íons são gerados
- um orifício para amostragem de íons
- um sistema de transferência iônica onde os íons são transportados para o analisador de massa.

Na Fig. 2 podemos ver as principais características de um sistema de electrospray.

Em primeiro lugar temos um capilar de aço inoxidável, mantido a um potencial relativamente elevado em relação a um contra-eléctrodo, onde o analito em solução é introduzido e pulverizado na sua extremidade, sendo que o sinal do potencial aplicado determina a polaridade das gotas e dos íons formados. A pressão entre o capilar e o contra-eléctrodo é a pressão atmosférica, sendo em

ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ELECTROSPRAY

- Técnica do Presente e do Futuro

de A. M. Silva

capaz de fornecer elevado poder de resolução e elevada sensibilidade bem como medida de massa rigorosa e na verdade a combinação de ESI com ETICR está a tornar-se numa das técnicas mais poderosas para análise estrutural de grandes biomoléculas. Esta combinação apresentou até recentemente muitas dificuldades experimentais, basicamente, por causa da pressão muito baixa, 10^{-6} a 10^{-7} Pa, necessária para se obter as melhores condições de funcionamento do instrumento. Presentemente os espectrómetros ESI/FTICR dispõem de 3 a 5 estágios de bombeamento diferencial para conseguir a redução de pressão desejada. Quanto ao segundo, o TOF, existia o problema do acoplamento de uma fonte contínua como a de electrospray a um instrumento pulsado como o TOF sem haver perda de sensibilidade, o que foi conseguido com a chamada injeção iónica ortogonal, assim como foi conseguida uma elevada resolução com o uso de reflectores electrostáticos [14].

4. ELECTROSPRAY COMO INTERFACE EM LC/MS

A cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC/MS) tem sido considerada uma técnica analítica adequada para a análise de misturas complexas. Tem, no entanto, a grande limitação de ser aplicável apenas a moléculas relativamente voláteis e termicamente estáveis. Um acoplamento semelhante entre a cromatografia líquida e a espectrometria de massa (LC/MS) era por isso de todo o interesse, para a análise de compostos sem aquelas características, para os quais a análise por GC/MS só podia ser utilizada recorrendo a derivatizações que tornam o processo analítico muito demorado. Uma das maiores dificuldades nesta combinação tem sido a diferença fundamental entre as condições de operação, sendo de salientar, entre elas, os fluxos de líquido do LC incompatíveis com o sistema de vácuo do MS da ordem de 10^{-3} a

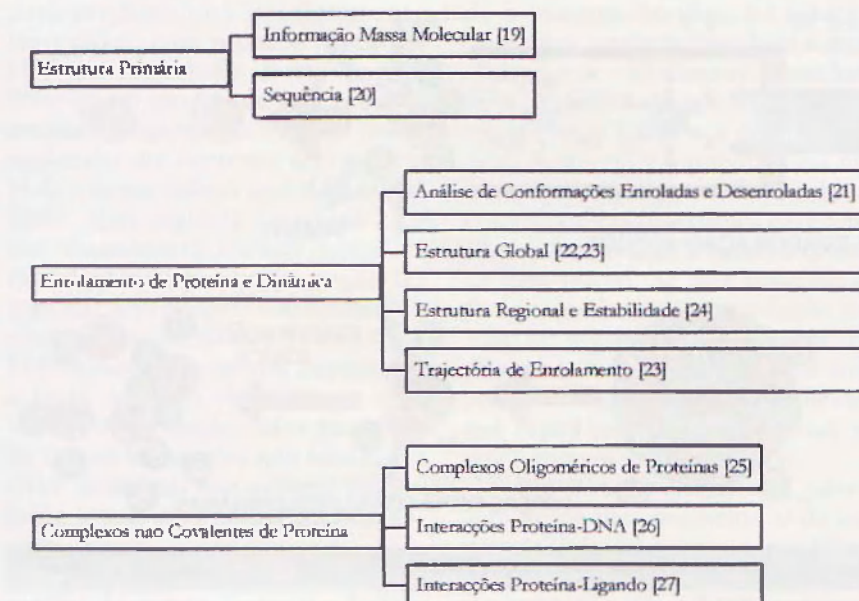


Fig. 3 - Resumo de aplicações de ESI no estudo de proteínas.

10^{-6} Pa. Várias interfaces [7] têm sido desenvolvidas sendo que a interface à pressão atmosférica (API) quando operada no modo electrospray é única no seu grande potencial para a análise de uma variedade de moléculas com uma vasta gama de massas moleculares, com uma sensibilidade da ordem dos femtomole. A ionização por electrospray requer um fornecimento constante de líquido e é por isso facilmente acoplada a um sistema de separação, tal como um cromatógrafo líquido. Uma fonte de electrospray funciona, portanto, como interface para LC/MS. São no entanto vários os parâmetros que afectam a estabilidade do spray: tais como tensão superficial, constante dielétrica, viscosidade, condutividade e velocidade de fluxo do solvente. Conseguem-se, no entanto, condições estáveis do spray com uma gama grande de solventes principalmente com misturas e com velocidades de fluxo da ordem de 1-10 $\mu\text{l}/\text{min}$. As velocidades de fluxo dos efluentes na cromatografia líquida (LC) são maiores, variando de $\sim 1\text{ml}/\text{min}$ para colunas de empacotamento até $\sim 50\mu\text{l}/\text{min}$ para colunas "microbore", velocidades de fluxo

demasiado elevadas para utilizar em electrospray convencional. Para obviar a esta diferença na velocidade dos fluxos foram desenvolvidos diferentes tipos de interfaces de ES [15], como sejam o ES assistido pneumaticamente [15] e o ES assistido ultrasonicamente [16].

Com o desenvolvimento a nível instrumental, LC-MS tornou-se numa técnica que pode ser aplicada num grande número de áreas, como por exemplo ambiente [17] e bio-análise [18].

5. APLICAÇÕES

A ESIMS sofreu um rápido crescimento tornando-se numa técnica analítica fundamental para análise de uma vasta gama de compostos polares, não voláteis e termicamente instáveis, indo de compostos de baixa massa molecular até biopolímeros de elevada massa molecular. Os melhores resultados analíticos são, em geral, obtidos para analitos que são iónicos em solução e é de acreditar que os iões observados na fase gasosa são pelo menos um reflexo qualitativo dos iões na solução amostra original, retendo aspectos da

sua estrutura e associações não covalentes. O maior sucesso da técnica tem sido na sua aplicação na análise de moléculas biológicas não voláteis. Em princípio todas as moléculas que podem ser carregadas são acessíveis a uma análise por ESIMS. Entre estas encontram-se os peptídeos e proteínas que podem ser protonados principalmente nas zonas básicas, ou seja nos grupos terminais amino. Os oligonucleotídeos podem ser carregados no modo iónico negativo; neste caso o grupo fosfato fornece a carga por abstracção do protão. Moléculas neutras, tais como oligossacarídeos, podem também ser detectadas porque se podem ligar a iões Na^+ ou outros metais alcalinos como agente de carregamento.

5.1. Macromoléculas Biológicas

A técnica de ESIMS tem sido aplicada em estudos de proteínas quer a nível de estrutura primária, quer secundária, terciária e quaternária como se pode ver no resumo apresentado na Fig.3. No que respeita a estrutura primária a técnica permite não só a determinação da massa molecular como também a determinação da sequência dos peptídeos na molécula. Far-se-á referência à aplicação de ESIMS a esta estrutura, uma vez que a aplicação às outras estruturas sai fora do âmbito deste texto de divulgação.

Determinação de massas moleculares

Biomoléculas de grandes dimensões examinadas por ESIMS apresentam uma distribuição de moléculas multiplamente carregadas e em geral nenhuma ocorrência de fragmentação, a menos que a dissociação seja induzida durante o transporte para o espectrómetro de massa por intermédio de colisões.

Para a determinação da massa molecular de uma macromolécula podem ser usados dois algoritmos [28] em que um deles é designado por algoritmo da média. Neste caso considera-se uma molécula multiplamente carregada dando no espectro de massa um dado valor de m/z que

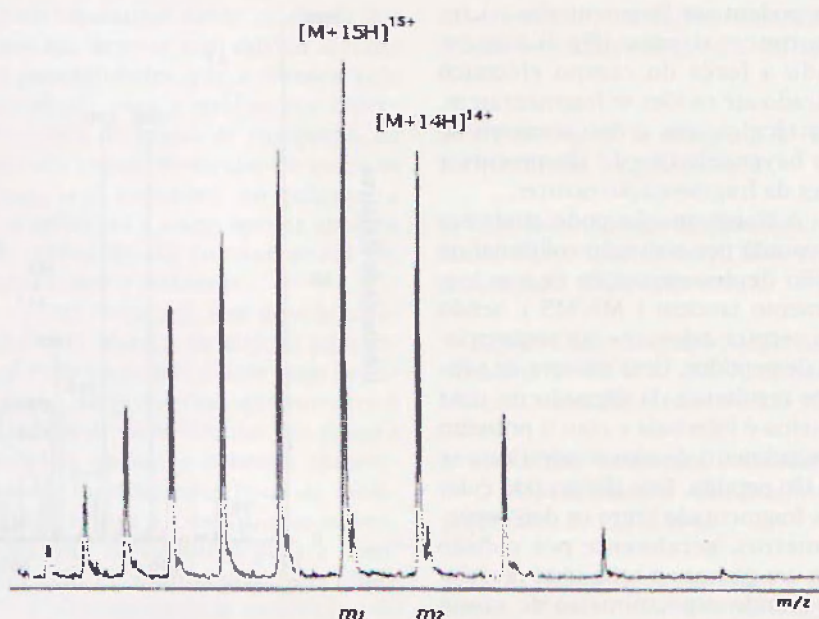


Fig. 4 - Espectro de massa ESI exemplificativo da escolha de iões multiplamente carregados para determinação de M_r .

se vai designar por m_1 com carga z_1 e massa molecular relativa M_r e no caso de se tratar de uma proteína considera-se que a espécie que transporta a carga, M_a , é um protão ($M_a=1,0079$)

$$m_1 z_1 = M_r + M_a z_1 = M_r + 1,0079 M_r \quad (1)$$

Se se considera um outro ião multiplamente carregado a m/z m_2 ($m_2 > m_1$) (Fig.4) que está afastado de m_1 de j picos ($j = 1$ para dois picos consecutivos) tem-se

$$m_2 (z_1 - j) = M_r + 1,0079 (z_1 - j) \quad (2)$$

Estas duas equações podem ser resolvidas dando origem às equações (3) e (4) que permitem calcular o estado de carga e massa molecular da macromolécula

$$z_1 = j (m_2 + 1,0079) / (m_2 - m_1) \quad (3)$$

$$M_r = z_1 (m_1 - 1,0079)$$

Se o cálculo for feito para sucessivos pares de iões adjacentes obtém-se por último um valor médio para M_r .

A desconvolução é outro modo de extrair informação do espectro, na qual uma sequência de picos é transformada num único pico carregado, localizado numa escala de m/z à massa molecular relativa M_r do composto. Na prática é utilizado um algoritmo de desconvolução [28] em que o cálculo é executado pelo sistema de dados do espectrómetro de massa.

Determinação estrutural

As principais características dos espectros de massa de biomoléculas são a predominância de iões moleculares multiplamente carregados e a ausência de fragmentação o que permite a determinação rigorosa de massas moleculares. No entanto, no que respeita a estrutura molecular pouca informação é, em geral, obtida.

Para se obter informação estrutural há que proceder à fragmentação dos iões multiplamente carregados ou na ESI, ou na região de colisão de um instrumento tandem ou ainda numa armadilha iónica.

Embora ES possa ser considerado uma fonte de ionização suave, os

iões podem ser fragmentados na região cone - *skimmer* (Fig.2) aumentando a força do campo eléctrico aplicado até os iões se fragmentarem. Esta técnica tem a desvantagem de não haver selecção do ião precursor antes da fragmentação ocorrer.

A fragmentação pode ainda ser provocada por activação colisional na região de decomposição de um instrumento tandem (MS/MS), sendo esta técnica relevante na sequenciação de peptidos. Uma mistura de peptidos resultante da digestão de uma proteína é injectada e com o primeiro espectrómetro de massa selecciona-se um ião peptido. Este ião peptido é depois fragmentado entre os dois espectrómetros, geralmente por colisão com um gás raro a uma certa pressão. O segundo espectrómetro de massa separa e mede as massas dos iões fragmento produzidos pelo ião peptido. Como a fragmentação ocorre preferencialmente nas ligações amida, o espectro consiste numa série de picos diferindo nas massas dos resíduos dos aminoácidos.

Por último a fragmentação pode ter origem na activação colisional, que ocorre em instrumentos que disponham de uma armadilha iónica ou em instrumentos de ressonância ciclotrónica de iões, o que também permite a realização de experiências de MS/MS.

5.2. Ambiente

A técnica de ionização por electrospray não é só importante para o estudo de macromoléculas, como também é de reconhecido interesse para a resolução de problemas ambientais em que os contaminantes não são, em geral, constituídos por moléculas de grandes dimensões.

Um exemplo de problema ambiental envolve a especiação de compostos organometálicos e inorgânicos de estanho e arsénio porque o potencial tóxico destes compostos está fortemente dependente da sua especiação química e do processamento biogeoquímico pelos ecossistemas.

No respeitante aos compostos alquilo e arilo estânicos, altamente

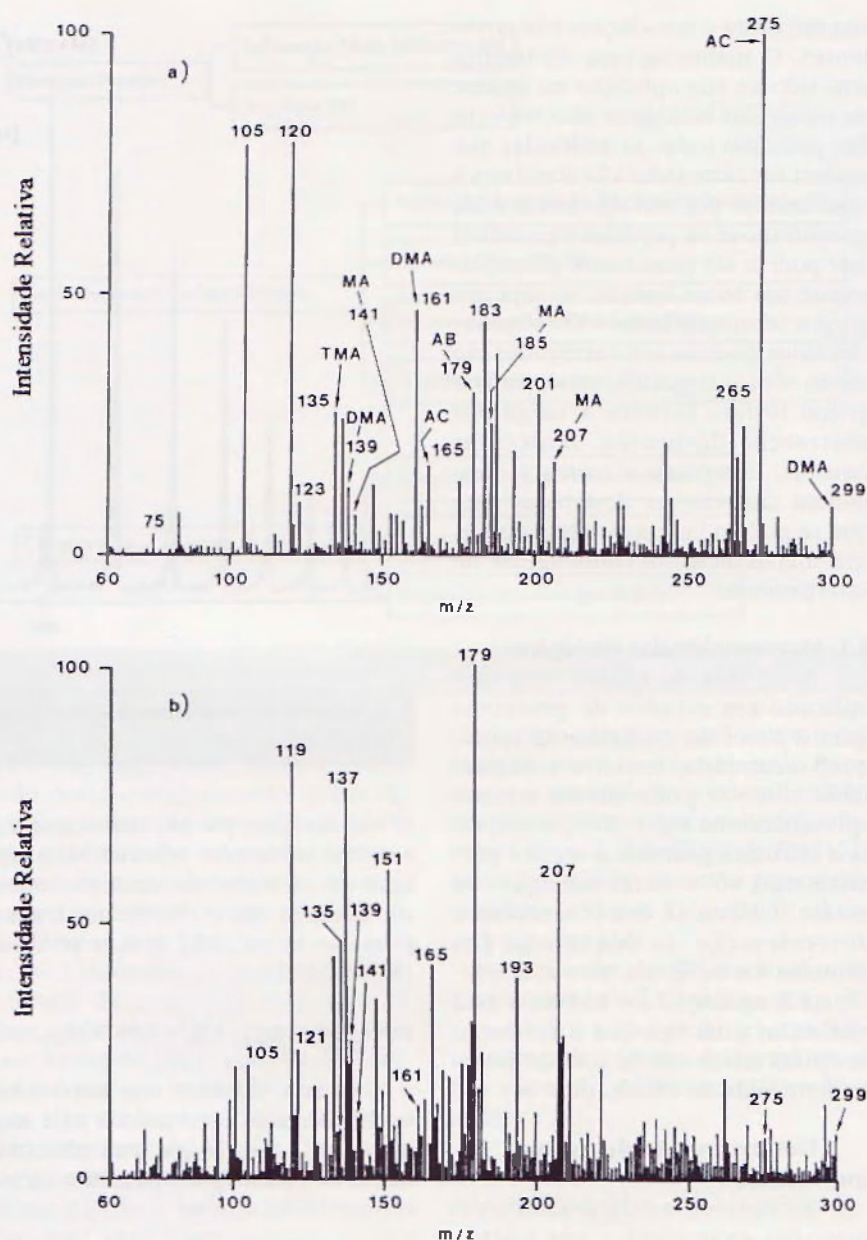


Fig. 5 - Espectros de massa ESI de: a) uma mistura de padrões de compostos organoarsénicos (MA, DMA, AB, AC, TMA); b) um extracto de água do estuário do Tejo.

tóxicos, eles foram estudados por ESIMS acoplada à LC [29], sob condições de ionização positiva e os resultados obtidos levaram a considerar que a técnica tem o potencial para se tornar uma ferramenta importante para monitorar e medir este tipo de compostos no ambiente.

Quanto aos compostos de arsénio, quantidades elevadas de arsénio

têm sido medidas nas águas do estuário do Tejo [30] resultantes em parte da fundição de pirites. Particularmente importantes parecem ser as formas de arsénio que não formam hidretos e têm sido designadas de "refractárias" ou "ocultas" [31] e que constituem cerca de 50% do As nas águas do estuário.

É de todo o interesse o desenvolvimento de técnicas analíticas con-

vententes para a identificação e quantificação destas espécies no ambiente. Um certo número de dificuldades surgem, no entanto, devido aos baixos níveis em que estas formas ocorrem associadas aos efeitos da maré complexa da água do estuário. Foi possível identificar, por ESIMS (Fig.5), uma série de compostos contendo arsénio nas águas do estuário do Tejo por comparação com um espectro de massa ESI de uma mistura de padrões, arsenobetaína, AB, arsenocolina, AC, ácido metilarsónico, MA, ácido dimetilarsónico, DMA, e ião tetrametilarsónio, TMA [32].

Recorrendo a nanoelectrospray, foram também identificados arseno-açúcares [33], no modo negativo o que permitiu serem detectados ao nível do picograma, tendo sido ainda identificado um arseno-açúcar num extracto de uma alga.

Muitos outros problemas ambientais poderão ser resolvidos recorrendo a ESI quer acoplado a LC ou não. Um exemplo do 1º caso foi a sua aplicação à quantificação de herbicidas imidazolinona em amostras de solos e águas naturais. Embora tenham sido usadas duas técnicas, LC/UV e LC/ESIMS, no caso dos solos, dada a complexidade da matriz e as concentrações vestigiais da ordem de fracções do ng/g de solo, as análises foram apenas efectuadas por LC/ESIMS por ser uma técnica mais sensível e específica do que LC/UV [34]. Recentemente foi publicado um artigo [35] em que a técnica ESI/MS, dado o baixo limite de detecção, foi considerada uma técnica a ter em conta para, associada com resultados obtidos por outras técnicas, aumentar a confiança no rigor das determinações de perclorato, contaminante ambiental de águas da rede de consumo, que faz parte da Lista de Candidatos de Contaminantes de Água de Beber da Agência de Protecção Ambiental dos EUA.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O enorme sucesso da técnica de ESIMS que se desenvolveu a um

rítmo espantoso desde os finais dos anos 80, deve-se sem dúvida alguma às possibilidades que a técnica veio introduzir para a análise por espectrometria de massa de compostos de elevada massa molecular de todos os tipos, sem esquecer, no entanto, a sua aplicação a outro tipo de analitos de importância fundamental em áreas como o ambiente.

Esta técnica é, sem dúvida alguma, uma técnica de eleição para estudos de proteínas e toda uma investigação de problemas que envolvem este tipo de biomoléculas tais como a maneira como se dobram, interatuam com diferentes tipos de moléculas e levam a cabo funções específicas que contribuem para a compreensão de muitos processos biológicos. Outras técnicas analíticas não podem fornecer o mesmo nível de informação detalhada no respeitante a massas moleculares e estruturas a partir de quantidades extremamente pequenas de amostras.


É de crer que, pelo menos nos próximos anos, esta técnica que atingiu já elevados níveis de sensibilidade e de especificidade continuará a ser de importância fundamental para a espectrometria de massa analítica com desenvolvimentos futuros principalmente na área de acoplamento a técnicas de separação.

* Departamento de Química e Bioquímica,
Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa,
Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

REFERÊNCIAS

1. M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson e M. B. Alice, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2240 (1968).
2. M. Yamasbata e J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4451 (1984).
3. J. V. Iribarne e B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.*, **64**, 2287 (1976).
4. L. Esteban, *La Espectrometría de Masas en imágenes*, ACK Editores (1993).
5. S. F. Wong, C. K. Meng e J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, **92**, 546 (1988).
6. R. B. Cole (Editor), *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons Inc., Chichester (1997).
7. *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 2ª Ed., W. M. A. Niessen. Marcel Dekker Inc., New York (1999).
8. R. B. Cody, J. Tamura, J. W. Finch e B. D. Musselman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **5**, 194 (1994).
9. C. K. Meng, C. N. McEwen e B. S. Larsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **4**, 147 (1990).
10. R. T. Gallagher, J. R. Chapman e M. Mann, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **4**, 369 (1990).
11. K. D. Henry, *Org. Mass Spectrom.*, **25**, 490 (1990).
12. E. R. Williams, *Anal. Chem. News & Features*, March 1, 179A (1998).
13. J. G. Boyle e C. M. Whitehouse, *Anal. Chem.*, **64**, 2084 (1992).
14. I. V. Chermishevich, W. Ens e K. G. Standing, *Anal. Chem. News & Features*, 452A, July (1999).
15. A. P. Bruins, T. R. Covey e J. D. H. Henion, *Anal. Chem.*, **59**, 2642 (1987).
16. A. Hirabayashi, M. Sakairi e H. Koizumi, *Anal. Chem.*, **66**, 4557 (1994).
17. J. Slobodnik, B. L. M. van Baar e U. A. Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, **703**, 81 (1985).
18. E. Gelpi, *J. Chromatogr. A*, **703**, 59 (1995).
19. R. Feng e Y. Konishi, *Anal. Chem.*, **64**, 2090 (1992).

20. A. Shevchenko, I. Chernushevich, W. Ens, K. G. Standing, B. Thomson, M. Wilm e M. Mann, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 1015 (1997).
21. V. Katta e B. T. Chait, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8534 (1991).
22. V. Katta e B. T. Chait, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6317 (1993).
23. A. Miranker, C. V. Robinson, S. E. Radiford, R. T. Aplin e C. M. Dobson, *Science*, **262**, 896 (1993).
24. D. L. Smith, Y. Deng e Z. Zhang, *J. Mass Spectrom.*, **32**, 135 (1997).
25. B. L. Schwartz, J. E. Bruce, G. A. Anderson, S. A. Hofstadler, A. L. Rockwood, R. D. Smith, A. Chilkoti e P. S. Stayton, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **6**, 459 (1995).
26. X. Cheng, P. E. Morin, A. C. Harms, J. E. Bruce, Y. Ben-David e R. D. Smith, *Anal. Biochem.*, **239**, 35 (1996).
27. M. Ishigai, J. I. Langridge, R. S. Bordoli e S. J. Gaskell, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **11**, 606 (2000).
28. M. Mann, C. K. Meng e J. B. Fenn, *Anal. Chem.*, **61**, 1702 (1989).
29. T. L. Jones e L. D. Betowski, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7**, 1003 (1993).
30. A. M. deBettencourt, M. H. Florêncio, M. F. N. Duarte, M. L. R. Gomes e L. F. C. Vilas Boas, *Appl. Organometal. Chem.*, **8**, 45 (1994).
31. A. G. Howard e S. W. D. Comber, *Appl. Organometal. Chem.*, **3**, 509 (1989).
32. M. H. Florêncio, M. F. Duarte, S. Facchetti, M. L. Gomes, W. Goessler, K. J. Irgolic, H. A. van't Klooster, L. Montanarella, R. Ritsema, L. F. Vilas-Boas e A. M. M. de Bettencourt, *Analisis*, **25**, 226 (1997).
33. S. A. Pergantis, S. Wangkarn, K. A. Francesconi e J. E. Thomas-Oates, *Anal. Chem.*, **72**, 357 (2000).
34. A. Laganà, G. Fago e A. Marino, *Anal. Chem.*, **70**, 121 (1998).
35. M. L. Magnuson, E. T. Urbansky e C. A. Ketty, *Anal. Chem.*, **72**, 25 (2000).



APCER Certificado
de Conformidade

Certification of Registration

Associação Portuguesa de Certificação (APCER)
R. 5 de Outubro 269 - 4100-175 Porto
Tel 22 609 3069 - Fax 22 600 0834

NÚMERO de cert. **96/CEP-110**

A Associação Portuguesa de Certificação (APCER)
The Portuguese Association for Certification (APCER)
certifica que o sistema da qualidade da
empresa tem de qualidade sistema of

SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 - 207 LISBOA
PORTUGAL

Implementado na comercialização, manutenção e calibração de
equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipment, meets the requirements of

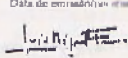
NP EN ISO 9002:1995

Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na
produção, instalação e assistência pós-venda.
Quality Systems Model for quality assurance in production, installation and servicing


O presente certificado é emitido no âmbito do Sistema Português da Qualidade.
This certificate is issued within the Portuguese System for Quality

Data de emissão/issue: 1999-06-18

Válido até/valid until: 2002-06-17



Lura FONSECA
Director Geral/General Director



SOQUÍMICA
Sociedade de Representações de Química, Lda

R. Coronel Santos Pedroso 15 - 1500-207 Lisboa Tel 21 716 5160 - Fax 21 716 5169
R. 5 de Outubro 269 - 4100-175 Porto Tel 22 609 3069 - Fax 22 600 0834
E-mail: soquimica@mail.telepac.pt www.soquimica.pt

Análise do Programa "Le Chat 2"

M. A. F. A. CAPELA RAMOS*
P. AMADOR LOUÇÃ** J. P. LEAL***

O tema, "Equilíbrio Químico", faz parte dos conteúdos programáticos das disciplinas de Físico-Química do 10º ano e de Química do 12º ano, além de em outras disciplinas o tema ser suporte de muitos outros assuntos. Por outro lado ao longo de todos estes anos de experiência temos verificado, que os alunos revelam dificuldades na compreensão de muitos conceitos relativos ao tema, assim como nós professores, também por vezes sentimos dificuldade em ensinar certos tópicos.

O programa LeChat (versão 2.0) segue os objectivos da versão anterior (versão 1.0) [1], em que se pretende em particular visualizar as alterações produzidas em sistemas químicos gasosos por alterações de concentrações de reagentes ou produtos, temperatura do sistema ou pressão (volume) a que o sistema está sujeito em conformidade com o "Princípio de Le Chatelier".

Tal como a versão anterior o programa destina-se a alunos do 10º e 12º anos de escolaridade, algumas áreas específicas do curso Tecnológico de Química e da disciplina de Técnicas Laboratoriais de Química que se relacionem com o tema. Poderão ainda fazer uso do programa os alunos de Química Geral dos primeiros anos universitários.

O programa inicia-se com o aparecimento da figura de um gato no visor (trocadilho entre a palavra gato em francês e o nome do grande químico Le Chatelier) e após alguns segundos, entramos directamente no ecrã principal, onde visualizamos várias janelas pelas quais é possível optar (Fig.1).

Podemos começar por seleccionar uma das várias equações químicas disponíveis, ou optar por uma à nossa escolha. A partir deste momento estamos em condições de dar início à simulação clicando na opção no lado esquerdo do ecrã. inicia-se então a representação em termos de moléculas e ao mesmo tempo são

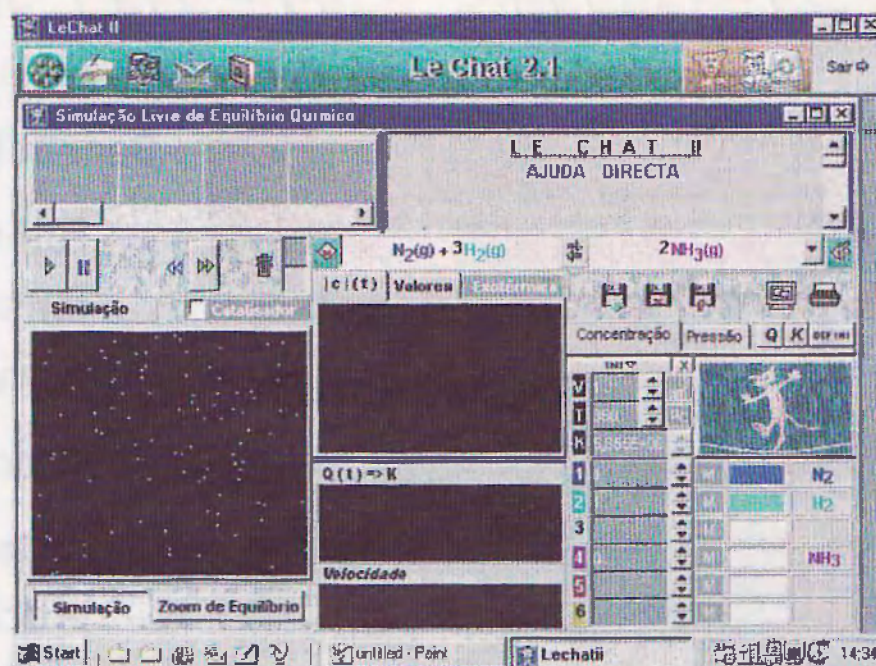


Fig. 1 - Ecrã principal do programa.

traçados gráficos de concentração, de pressão, do quociente da reacção e da velocidade vs. o tempo, que são visualizados simultaneamente no ecrã. Os valores das concentrações de reagentes e produtos vão sendo sucessivamente actualizadas em termos numéricos, e em termos de barras coloridas (tanto inferior direito). Parece-nos este aspecto uma boa evolução em relação à versão anterior em que não havia todas estas possibilidades, nem eram apresentadas simultaneamente. Pedagogicamente é um aspecto a realçar, uma vez que os alunos ao olharem para o ecrã, poderão ter um panorama geral de tudo o que se está a passar no vaso de reacção e assim compreender melhor conceitos, que na maior parte das vezes não ficam bem apreendidos, como o estado de equilíbrio, o carácter dinâmico do equilíbrio, etc.

Com o programa, tal como na versão anterior, é possível adicionar um catalisador e ver o seu efeito, mas nesta versão este objectivo é atingido mais eficazmente uma vez que é possível a representação gráfica da velocidade, permitindo o utili-

zador concluir que o catalisador não afecta o estado de equilíbrio, mas apenas a velocidade com que este é atingido. O utilizador poderá comparar as representações gráficas da situação com e sem catalisador e facilmente tirar as suas conclusões.

Tanto na versão anterior como na presente é possível alterar as concentrações das espécies intervenientes, a temperatura de reacção, o volume e verificar os seus efeitos sobre o sistema em estudo. No entanto, a versão 2.0 permite seguir passo a passo não só a representação gráfica de Q vs. t como também o seu valor vai sofrendo uma actualização sucessiva em termos numéricos, o que nos parece vantajoso. O estado de equilíbrio quando atingido é assinalado não apenas pelas setas em constante movimento quer no sentido directo como indirecto, mas também por um sinal sonoro o que constitui um complemento em relação à versão anterior. É apresentada ainda a expressão da constante de equilíbrio para cada reacção, assim como a expressão do respectivo quociente da reacção.

O programa dá-nos também na opção "Valores" (Figura 1, centro do ecrã) valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° para cada reacção, o que não acontecia na versão anterior.

Apresenta também na opção "Zoom de Equilíbrio" (Figura 1, canto inferior esquerdo) a visualização microscópica do processo de colisão molecular, da reacção do monóxido de carbono com o dióxido de azoto, o que permite relacionar com mais facilidade o que acontece a nível microscópico com os efeitos que se verificam á escala macroscópica. Pena é que esta representação microscópica não esteja disponível para cada uma das reacções estudadas.

Outra vantagem que o programa apresenta em relação à versão anterior é permitir a listagem dos dados e a respectiva impressão.

Por fim falta-nos apenas analisar a barra de ferramentas que se encontra na parte superior do ecrã (Fig. 2).

Ao clique no primeiro ícone temos acesso à "Simulação do Equilíbrio Químico" e abrem-se os ficheiros simulação livre e roteiros (1 e 2, Fig.3).

Ao clicar no item "Editores" (Figura 2) temos acesso a uma biblioteca de dados numéricos (4, Figura 3) em que são listados valores de $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ e S° para diferentes substâncias gasosas; ao editor de roteiros (3, Figura 3) em que estão inseridos dois roteiros destinado a alunos do 10ºano, outro para os do 12ºano e por fim um último destinado a alunos universitários; ao programa de texto (6, Figura 3) onde é possível o aluno escrever e à calculadora (13, Figura 3). A possibilidade de colocar alunos em interacção usando um Roteiro de Exploração é uma das grandes novidades deste programa em relação à versão anterior, assim como a do programa possuir um Editor de Roteiros que permite aos professores editarem os seus próprios roteiros.

Clicando no terceiro ícone da barra de ferramentas (Figura 2 e 5, Figura 3) temos acesso ao "Módulo de Intervalo Lúdico", em que o utilizador dispõe de várias opções (acerto de equações, substâncias, elementos, adivinhas, charadas e tabela periódica), em que poderá clicar e tentar responder às questões que lhe vão sendo propostas. Funciona como um jogo em que são atribuídos pontos pelas respostas certas e penalizações pelas erradas. As questões podem ser seleccionadas em três níveis de dificuldade, o que motiva e desafia os jogadores.

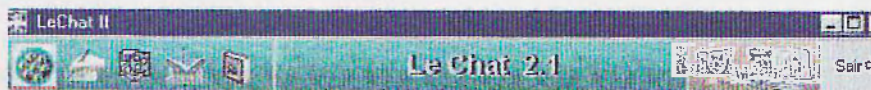


Fig. 2 - Barra de Ferramentas.



1 - Simulação Livre	6 - Editor de Texto	11 - Bibliografia
2 - Roteiros de Exploração	7 - Testes de Múltipla Escolha	12 - Ligação à Rede
3 - Editor de Roteiros	8 - Equilíbrio Químico e Sociedade	13 - Calculadora
4 - Dados Numéricos	9 - Equilíbrio Químico e Laboratório	14 - Hipertextos
5 - Intervalo Lúdico	10 - Pressupostos	15 - Informação sobre o Programa

Fig. 3 - Totalidade das opções disponíveis.

Clicando no ícone "Aplicações Externas" surgem-nos várias aplicações que não estão disponíveis na versão analisada (versão em diskette), mas apenas na versão 3.0 em CD-Rom.

Por fim no ícone "Informação" poderemos ter acesso aos Pressupostos assumidos no programa (10, Figura 3), à Bibliografia (11, Figura 3) disponível sobre equilíbrio químico, à Ligação à Rede (12, Figura 3) e aos Hipertextos em Equilíbrio Químico (14, Figura 3) em que o aluno ou o professor poderá ainda recolher mais informações sobre o tema.

Da análise do programa podemos concluir que o programa "Le Chat" é um auxiliar riquíssimo na interpretação e compreensão do tema "Equilíbrio Químico", que tem sido referido por muitos professores como um tema difícil de ensinar e pelos alunos difícil de aprender. Temos verificado que muitos dos nossos alunos após terem feito a aprendizagem do tema, quando o

mesmo volta a ser abordado possuem concepções erradas, o que revela dificuldades na aprendizagem. Com o uso deste programa poder-se-á potenciar a compreensão do tema e facilitar uma correcta aprendizagem dos conceitos envolvidos.

NOTA FINAL

Serve a presente nota para chamar a atenção sobre o artigo saído no nº 78 da Revista Química sobre a acção Softciência, sobre a disponibilidade deste programa em rede para quem esteja interessado em utilizá-lo, e para desejar que a frutuosa experiência do projecto Softciência possa ser retomada num outro projecto para que possamos continuar a ter software educativo de qualidade em português.

* Escola Secundária Jorge Peixinho

** Escola E.B. 2,3/ S. Professor João Fernandes Pratas

*** Dep. de Química, ITN, Sacavém.

Síntese de um trabalho apresentado na cadeira de "Recursos para o Ensino da Química" do Mestrado "Química para o Ensino", FCUL.

REFERÊNCIA

1. J. P. Leal. *Química* 1994, 54, 92.

A Química no Museu de Ciência

Augusto Jorge Pereira Magalhães*

O ano lectivo 1999/2000, iniciou-se, no Museu de Ciência da Universidade de Lisboa, com algumas alterações que rapidamente se tornaram perceptíveis ao público.

Após a conclusão das suas novas instalações, no *campus* da Cidade Universitária, o Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências desocupou os laboratórios de química do edifício da Politécnica, onde até então decorriam aulas, aumentando assim, drasticamente, a área disponível no Museu de Ciência.

Estes novos espaços, quer pela sua estrutura (maioritariamente laboratórios), quer pela sua anterior utilização, constituem áreas privilegiadas para a montagem de exposições relacionadas com a Química, ramo da ciência que apenas se encontrava representado no Museu de Ciência pela exposição provisória de equipamento histórico "Um Breve Olhar Sobre a Química...", exclusivamente contemplativa.

Um dos espaços recém integrados, o antigo Laboratório de Química Inorgânica, apresenta, pelas suas dimensões, estrutura e localização com acesso directo para o exterior do edifício, as características ideais para a montagem de um espaço experimental na área da química, dirigido preferencialmente a pequenos grupos de alunos dos Ensinos Básico e Secundário.

Pretende-se que este espaço constitua um agradável ponto de contacto com a experimentação em química, procurando-se que os visitantes, em constante interacção com o monitor da exposição e com os materiais expostos, reconheçam que a química é tuna ciência:

- agradável de estudar;
- com inúmeras pontes com o quotidiano;
- com uma história,
- com futuro.

Para que estes objectivos sejam atingidos, foi criado um conjunto de experiências muito simples, bem como os respectivos materiais de apoio, sendo os visitantes convidados a manusear os materiais, realizar as experiências e registar os resultados. Após um período de obras de recuperação do laboratório, foi montada a exposição, recebendo este espaço os seus primeiros visitantes em Janeiro de 2000.

A componente histórica não foi esquecida, sendo referida no início da visita, de forma muito breve, a história do laboratório e sendo os visitantes convidados a tomar contacto com nomes e realizações de cientistas (químicos) famosos.

Este novo serviço prestado ao público pelo Museu de Ciência recebeu o nome de "Oficinas Experimentais de Química — Vamos ao Laboratório" e destina-se, por enquanto e a título experimental, apenas a grupos de alunos do 3º Ciclo do Ensino Básico. Pretende-se a curto prazo alargar o público alvo destas actividades a grupos de alunos do 8º ao 12º ano e ao público não escolar.

Para este ano lectivo, foram montados novos trabalhos sendo as Oficinas divididas em três pacotes, de uma hora cada, a escolher pelo professor no acto da marcação:

CADA COR SEU... pH !

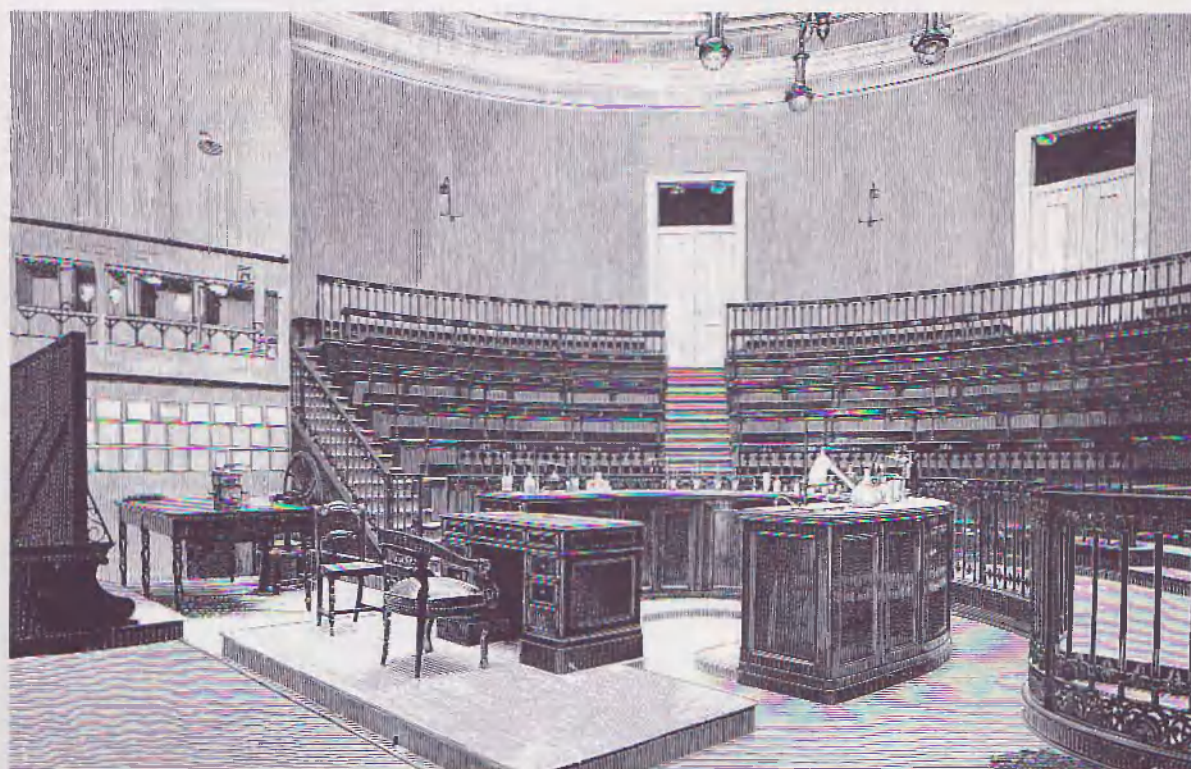
Conjunto de experiências sobre o tema ácido-base:
Vamos medir pH — Medição do valor de pH, com papel indicador, de vinagre, limpa-vidros e leite.

Mensagens secretas — Constatação das cores da fenolftaleína com vinagre e limpa-vidros.

Cores na cozinha — Extração e teste do indicador de couve-roxa (antocianinas).



Vista geral do Laboratório Químico.



Amphitheatro Chimico (vista geral).

Enchendo balões – Realização de uma reacção ácido-base com um produto gasoso.

AS APARÊNCIAS ILUDEM...

Conjunto de experiências sobre o tema misturas e separação dos seus componentes:

Será mesmo preto? – Cromatografia em papel de um conjunto de tintas.

Agarrar sem tocar – Separação magnética de uma mistura de limalha de ferro com arcia.

Tirar água da lama? – Filtração de uma mistura.

O chá das cinco (demonstração) – Extração sólido-líquido utilizando um aparelho de extracção contínua de Soxhlet.

Só H₂O (demonstração) – Destilação de água.

UM TOQUE DE QUÍMICA

Conjunto de experiências sobre temas diversificados:

O detective sou eu – Revelação de impressões digitais por sublimação de iodo.

O banho de Sol – Visualização da protecção de um creme solar utilizando luz ultravioleta.

Cores na cozinha – Extração e teste do indicador de couve-roxa (antocianinas).

Será mesmo preto? – Cromatografia em papel de um conjunto de tintas.

O chá das cinco (demonstração) – Extração sólido-líquido

utilizando um aparelho de extracção contínua de Soxhlet.

Estas Oficinas de Química encontram-se enquadradas num projecto mais amplo, no âmbito de um protocolo assinado entre o Museu de Ciência e o Ministério da Educação, de que constam ainda "Oficinas Pedagógicas de Física — Um Toque de Física", "Oficinas Pedagógicas de Ambiente — Eu e a Terra" e "Oficinas Pedagógicas de Astronomia — Astronomia de Dia".

Pensando na organização da visita e de forma a que os alunos tirem o máximo proveito da mesma, estas Oficinas funcionam sempre em pares de modo a que uma turma possa estar ocupada na sua totalidade. Assim, às quartas-feiras funcionam as Oficinas de Ambiente e de Astronomia e às quintas e sextas-feiras as de Química e de Física.

As Oficinas podem ainda ser complementadas com visitas à Exposição Interactiva de Física, sessões de Planetário e Visitas Guiadas ao *Laboratório Chimico* da Escola Politécnica.

Encontrará todas as informações sobre estas e outras actividades do Museu de Ciência em <http://www.museu-de-ciencia.ul.pt>

Para marcações de visitas ou quaisquer informações contacte-nos: telefone 21 392 18 08 – fax 21 390 93 26 e-mail jmaga@museu-de-ciencia.ul.pt

** Professor do 4º Grupo A da Escola Secundária de Sacavém destacado com funções técnico-pedagógicas no Museu de Ciência da Universidade de Lisboa*

O Despertar do Laboratorio Chimico da Escola Politécnica

Graça Santa-Bárbara Ramalho

O Museu de Ciência da Universidade de Lisboa está instalado num edifício histórico da cidade.

No século XVII, nesse mesmo lugar fora construído o noviciado da Cotovia em terrenos doados à Companhia de Jesus por Fernão Telles de Menezes, ex governador da Índia e do Algarve, sendo Baltasar Álvares o autor da obra, em 1603.

Um século depois, expulsos os jesuítas do país, o Marquês de Pombal utiliza o edifício para a instalação do Real Colégio dos Nobres, após adaptação da estrutura existente, por Carlos Mardel, em meados de 1700. Dessa época resta ainda hoje o Picadeiro, classificado pelo Instituto Português do Património Arquitectónico, em 1978, como Imóvel de Interesse Público.

A revolução liberal trouxe a democratização do ensino e o "único instituto de instrução superior nascido à sombra da liberdade" — nas palavras de Alexandre Herculano — a Escola Politécnica de Lisboa, insituída em 1837.

A liberalização na Escola Politécnica, não prescindia do rigor, da actualização a par do ensino europeu e procurava a excelência. Assim, substituindo a retórica pela observação e pela experimentação, foram criados *estabelecimentos* de apoio ao ensino experimental: um Jardim Botânico, um Observatório Astronómico, um Gabinete de Física, um Gabinete de História Natural e um Laboratório Químico.

O laboratorio chimico da escola [Politécnica] é o mais vasto e ao mesmo tempo mais grandioso que todos os laboratorios da Europa, em que estudei, ou os que visitei.

Com esta avaliação iniciava, em 1877, o professor Agostinho Vicente Lourenço o seu Relatório referente a esse ano lectivo. Lourenço trabalhara no laboratório de Wurtz, no de Liebig e no de Bunsen, na Alemanha, e com Hoffmann em Londres, antes da sua entrada na Escola Politécnica como professor de Química Orgânica.

Onze anos mais tarde, José Júlio Bettencourt Rodrigues, professor de Química Mineral, consegue do governo a autorização e as verbas necessárias para instalar no Laboratorio o equipamento e as estruturas que possibilitam o ensino experimental da Química. Em 1890, o Laboratorio possui iluminação eléctrica, canalizações de água, instalações de gás e vapor nas suas 11 bancadas e nas 4 hortas, câmara escura para revelações de espectrografia e fotografia, armários repletos de material laboratorial, biblioteca própria e está pronto a receber os alunos inscritos no primeiro curso prático de Química da Escola Politécnica.

August von Hoffmann, discípulo de Liebig e

criador dos laboratórios universitários de Bona e Berlim foi então convidado a visitar e dar o seu parecer sobre a obra de J. J. B. Rodrigues. Em Janeiro de 1891, a revista "O Occidente" publica a carta que Hoffmann dirigiu a José Júlio Rodrigues, após a visita e na qual se refere ao Laboratorio como "um estabelecimento científico de primeira ordem, do qual qualquer país teria o direito de se orgulhar", cujas salas de trabalhos e auditório dispõem de uma profusão de ar e de luz raramente encontrados, associando a elegância e a utilidade como nenhum outro que conhecera.

Hoje, passados 110 anos, o Laboratorio Chimico é ainda raro, provavelmente único, a sua elegância mantém-se inalterável e o país deve poder orgulhar-se de possuir o testemunho da excelência que atingiu o ensino e a investigação químicos em finais do século passado.

Porém, para que continue a ser útil, agora na preservação e divulgação da cultura científica, é necessário recuperá-lo do desgaste do tempo e do uso e adaptá-lo às exigências museológicas de um espaço aberto ao público, onde este património científico português é exibido, explicado e preservado para o futuro.

O projecto de arquitectura não irá alterar, nem a nível da estrutura, nem do equipamento, o que de original restou até aos nossos dias. Apenas será reposado aquilo que foi alterado ou deteriorado nos últimos cem anos. As paredes retomarão o marmoreado ainda visível sob as várias camadas de tinta, as bancadas serão consolidadas, os candeeiros da época colocados nos seus lugares de origem.

Também o projecto museológico assegura a conservação do ambiente original na sua essência: grande parte da colecção de Química que pertenceu ao Laboratorio da 6ª cadeira, Química Mineral, conservada até agora nas reservas do Museu de Ciência, voltará aos seus lugares de outrora, nas suas caixas e estojos guardados nos grandes armários envidraçados, os planos de reagentes sobre as bancadas, de modo a que os futuros visitantes possam sentir o ambiente vivido no Laboratorio Chimico no século XIX. Mas não só através do olhar: pelas suas próprias mãos e de um modo participativo, utilizando réplicas e devidamente acompanhados por demonstradores qualificados, poderão também tomar contacto com as grandes questões que enfrentava a Química oitocentista.

É esse o projecto que o Museu de Ciência da Universidade de Lisboa pretende realizar, assim que lhe forem disponibilizados os recursos financeiros para o pôr em execução.

A "Estrutura Matemática" da Natureza e da Ciência

A. M. AMORIM DA COSTA*

I. MATEMÁTICA E EXPERIÊNCIA

Quando se pretende fazer o elenco dos factos ou das figuras que mais marcaram uma determinada época, muito dificilmente o mesmo facto ou a mesma figura merecerá consenso unânime de quem seja chamado a fazê-lo. Com naturalidade, diferentes pontos de vista e diferentes critérios de valoração levam a diferentes catalogações. Ao terminar o segundo milénio da era cristã em que vivemos, um pouco por toda a parte, apareceram opiniões variadas sobre o acontecimento e sobre a figura que mais o terão marcado. No emaranhado da natural falta de consenso, a Revolução Científica ocorrida ao longo dos séculos XVI e XVII e, no contexto dela, os nomes de L. Da Vinci (1452-1519), N. Copérnico (1473-1543), J. Kepler (1571-1630), Galileu-Galilei (1564-1642) e I. Newton (1642-1727) recolhem o favoritismo da maioria dos analistas.

Reportando-nos à figura de Galileu, gostaríamos de notar aqui a importância que ele atribuía à matemática no estudo das ciências e, sobretudo, a filosofia em que suportava essa importância.

É justamente famosa a questão 6 do seu tratado *O Ensaíador*, escrito em 1623: «a filosofia do Universo, esse grandíssimo livro que continuamente está aberto em frente de nossos olhos, não se pode entender sem primeiro se conhecer a linguagem e os caracteres em que está escrita. A sua linguagem é uma linguagem matemática em que os caracteres são os triângulos, os círculos e demais figuras geométricas, sem o conhecimento dos quais é impossível entender uma só das suas palavras» [1]. De acordo com Galileu, é preciso conhecer bem a ciência matemática para poder conhecer a Natureza; e só é possível interrogá-la devidamente usando a linguagem matemática. É experimentando, com experiências reais e experiências imaginadas que o cientista interroga a Natureza. Consequentemente, a teoria

matemática precede a experiência.

Nesta concepção de Galileu encontramos, pela primeira vez na história do pensamento humano, a ideia da física matemática, ou, em afirmação mais enfática, a ideia do matematismo físico [2].

O papel das matemáticas no desenvolvimento da ciência física não era, ao tempo de Galileu, um problema novo. A sua consideração e discussão, no Ocidente, constavam de mais que uma das correntes das Escolas da Antiga Grécia. O próprio Galileu estava consciente disso e tinha por certo tratar-se duma questão que fora assunto fundamental de disputa entre Aristóteles e Platão. Disso mesmo nos dá conta no seu *Diálogo sobre os Dois Principais Sistemas do Mundo*, escrito em 1632, onde, Salviati, o seu porta voz, afirma que "as conclusões matemáticas são exactamente as mesmas no abstracto e no concreto", refusando a posição de Simplicio que defendendo Aristóteles contra Platão, considerava que "as subtilezas matemáticas apenas funcionam muito bem no abstracto, mas não quando se tenta aplicá-las à matéria física sensível" [3]. É mais adiante: «não há outra disputa que tenha dado lugar a tantas especulações muito nobres e muito belas (...) como a questão sobre se o uso das matemáticas na ciência física, enquanto instrumento de prova e termo médio da demonstração é oportuno ou inoportuno; isto é, se ele nos traz alguma verdade, ou, se, pelo contrário, é prejudicial e perigoso. Com efeito, Platão acreditava que as matemáticas eram muito particularmente acomodadas às especulações físicas; e é por isso que ele recorreu muitas vezes a elas para explicar os mistérios físicos. Mas Aristóteles parece ter tido um sentimento inteiramente oposto, e atribuía os erros de Platão a um demasiado amor pelas matemáticas" [4].

Como nota A. Koyré, a diferença entre os sequazes de Aristóteles e os sequazes de Platão neste assunto não é de modo algum, o problema

da certeza, mas sim o da realidade: não é de modo algum o emprego das matemáticas na ciência física, mas sim o do seu papel na e para a própria estrutura da ciência, isto é, da própria realidade [5].

Reportando à estrutura da ciência e, conseqüentemente, da própria realidade, o matematismo físico de Galileu não é, todavia, de modo algum, a defesa da matematização da natureza, que outra coisa se não pode concluir da sua afirmação explícita: "nas demonstrações naturais, não se deve procurar a exactidão matemática" [6], pois que a realidade física – quantitativa e imprecisa – não se molda por si própria à rigidez de noções matemáticas. A matéria natural nunca encarna formas precisas, e as formas nunca a informam perfeitamente; sobra sempre «jogo» e, portanto, a querer matematizar a natureza não se chega a lado nenhum. No mundo real – o mundo físico – não há rectas, nem planos, nem triângulos, nem esferas; os corpos do mundo material não possuem as formas regulares da geometria. As leis geométricas não lhes podem, portanto, ser aplicadas. As leis matemáticas são, para a realidade física, leis aproximadas; os seres físicos «imitam» e se «aproximam» dos seres geométricos [7]. Na sua essência última, o real é matemático, o mesmo é dizer, pode traduzir-se em termos matemáticos; mas a matemática não é o real. A forma geométrica é homogénea à matéria e, portanto, as leis geométricas têm um valor real e dominam a ciência que as tem por objecto, mas não constituem elas própria a realidade. A teoria matemática, como acima ficou escrito, precede a experiência porque é no seu formalismo que esta se objectiva; mas a objectividade da experiência não se consubstancia no formalismo que a suporta.

2. A "REALIDADE" DAS ORBITAIS MOLECULARES

As considerações que acabamos de exprimir por referência sumária

ao matematismo físico de Galileu, que temos como um dos mais marcantes acontecimentos do milénio ora lindo, servem-nos de base para nos referirmos aqui à polémica recentemente gerada, no domínio da química-física, em torno do carácter experimental das orbitais moleculares, na sequência da "observação" das orbitais d por J.M. Zuo e colaboradores, da Universidade do Estado de Arizona, nos Estados Unidos, em 1999.

Na capa do seu número de 2 de Setembro de 1999, a revista *Nature* destacava "observadas orbitais", dando realce à comunicação de J. M. Zuo et al. que trazia publicada nas páginas 49-52 [8]. E ainda antes de se chegar às páginas em que a comunicação era apresentada, na secção "news and views", Colin J. Humphreys, do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, da Universidade de Cambridge (Inglaterra), reforçava a ênfase contida no título da capa, referindo que "o formato clássico das orbitais electrónicas apresentado nos livros de texto foi agora observado directamente" [9]. Apresentando expressamente a comunicação de J. M. Zuo e colaboradores inserta umas páginas à frente, C. Humphreys refere que estes "usaram uma combinação de difracção de electrões e raios-X para estudar o formato e ligação dos átomos de cobre no óxido de cobre. Este estudo revelou experimentalmente, pela primeira vez, o impressionante formato de algumas das orbitais electrónicas". E sublinha: "a comunicação de Zuo e colaboradores é notável porque a qualidade dos mapas de densidade de carga que apresenta permite, pela primeira vez na história, uma fotografia directa e experimental do formato complexo da orbital d_{z^2} ."

Na análise pormenorizada dos dados que obtiveram pelo já referido método aplicado ao estudo da ligação Cu-Cu no Cu_2O , Zuo e colaboradores mostram-se de facto maravilhados pela notável correspondência entre os mapas de densidade electrónica que obtiveram experimental-

mente e os diagramas clássicos da orbitais d_{z^2} que qualquer Manual de Química apresenta: uma forte distorção não-esférica à volta dos átomos de cobre, com o formato característico das orbitais d, e um excesso de carga na região intersticial. O título da comunicação é o indicador mais claro do sentido físico que os autores atribuem à interpretação dos dados obtidos experimentalmente na sua relação com a natureza das orbitais moleculares envolvidas na ligação química em apreço: "direct observation of d-orbital holes...".

O impacto deste trabalho foi grande, tendo sido um dos considerados na elaboração de uma lista dos cinco acontecimentos mais significativos no domínio da Química, em 1999 [10]. A validade da interpretação que os autores deram aos resultados obtidos foi sublinhada com grande ênfase em várias referências. Nomeadamente, em página da Internet, o assunto foi apresentado nos seguintes termos: "de há muito que a ideia das orbitais se revelou de grande utilidade para descrever matematicamente que não fisicamente os átomos e as suas interações. Agora tudo mudou. Investigadores da Universidade do Estado do Arizona publicaram recentemente na *Nature* as primeiras imagens verdadeiras de orbitais atómicas no Cu_2O " [11]. De igual modo, M. Jacoby, no *Chem. Eng. News*, declarava: "lembram-se daquela orbital d referida nos Manuais de Química parecida com um oito tridimensional com um 'donut' em torno da sua parte central? Bem, ela acaba de ser observada experimentalmente por Cientistas da Universidade do Estado do Arizona" [12].

Esta interpretação e apresentação dos resultados experimentais do grupo de J.M. Zuo, sublinhando uma *observação directa* de uma entidade definida e tida como solução teórica de um formalismo matemático, de imediato suscitou a oposição em alguns meios académicos, mantendo viva a questão do realismo científico de muita da terminologia usada por químicos e físicos.

Uma das posições mais claras no

quadro desta polémica foi a de Eric Scerri do Departamento de Química e Bioquímica da Universidade da Califórnia (Los Angeles). Editor Principal das revistas *Foundations of Chemistry* e *Hyle*, duas revistas dedicadas a aspectos filosóficos, históricos, educacionais, culturais e conceptuais no domínio da Química, E. Scerri é autor de variados e extensos trabalhos em que por mais de uma vez, tem afluído o problema do reducionismo e do realismo em Química [13].

Abordando expressamente a problemática suscitada pelo trabalho de J.M. Zuo e colaboradores e pelos comentários que sobre ele foram sendo publicados, em artigo publicado no *Journal of Chem. Education* de Novembro de 2000 [14], Scerri é categórico: "o que Zuo e colaboradores fizeram foi ajustar dados experimentais obtidos por difracção de raios-X e de electrões a um modelo conhecido por refinamento de multipolo. Este método não assume qualquer soma factual de contribuições atómicas, mas ajusta os dados usando uma expansão em termos de funções radiais multiplicadas por harmónicos esféricos em vários centros. O resultado é uma densidade de carga que é então comparada com a densidade de carga que se obtém por sobreposição de contribuições atómicas supondo que o composto seja perfeitamente iónico. O mapa que traduz a variação da densidade de carga em estudo corresponde pois à diferença entre o ajuste experimental e o ajuste esférico ou puramente iónico. Na generalidade, o resultado das experiências deste tipo e a sua subsequente análise é a densidade electrónica total, que pode ser observada directamente, e é-o frequentemente. No caso de cristais moleculares ou de metais, não se assume sequer que o composto seja iónico.

"Não nego que as técnicas usadas por Zuo e col. forneçam uma imagem da densidade electrónica total nos compostos de cobre em questão. O que questiono é que essa imagem constitua uma observação directa das orbitais electrónicas. (...)

A Estrutura Matemática da Natureza e da Ciência

Não se devem confundir os termos "densidade electrónica" e "orbital". Cada um deles tem o seu significado preciso e o de ambos é e deve ser conservado distinto" [15].

Deixando claro que em sua opinião, o que Zuo e colaboradores haviam observado directamente está longe de ser as orbitais d de que falam os Manuais de Química, neste seu artigo Scerri é peremptório: "não está em causa apenas o facto que as orbitais não podem ser observadas directamente; é que pura e simplesmente, não podem ser observadas. Enquanto nada há no formalismo da Mecânica Quântica que proíba a observação de átomos (ou densidade electrónica), a própria teoria estabelece que as orbitais não são observáveis. A teoria pode estar errada; mas, se esse é o caso, impõe-se encontrar evidência independente que mostre que ela se não aplica à situação em causa" [15].

Esta posição peremptória de Scerri negando toda a possibilidade de observação das orbitais, por não serem estas realidades físicas que possam ser objecto de detecção experimental directa (é neste sentido que neste assunto se deve entender o processo de observação), é posição por ele defendida há longos anos como já referimos. E não está só. No mesmo sentido, reagiram, por exemplo, Spackman et al., da União Internacional de Cristalografia [16] e o grupo de W. H. Schwarz, na Alemanha [17].

É de referir aqui a polémica que nos princípios da década de 1990 se gerou em torno da natureza da ligação química, envolvendo o próprio Linus Pauling, a partir de um artigo de J. F. Ogilvie do Instituto de Ciências Atómica e Moleculares da Academia Sinica (Taiwan), nas páginas do *Journal of Chemical Education*, em que o subtítulo era "there are no such things as orbitals" [18]. Neste seu artigo, Ogilvie deixava claro que as orbitais moleculares eram tão somente objectos de pensamento ("objects of thought") do tratamento quantitativo e matemático da teoria mecâ-

nico-quântica aplicado ao estudo da estrutura molecular e das reais propriedades da matéria; tomá-las como reais e fazer delas ponto chave da ciência química é altamente prejudicial para esta mesma ciência. Defensor de um tratamento do desenvolvimento da ciência Química baseado no estudo experimental das substâncias e suas propriedades, no referido artigo, para Ogilvie a caracterização geral da ligação química não precisaria de ir muito além do saber-se que ela reflecte forças eléctricas com origem em partículas eléctricas cujas coordenadas e momentos podem ser tratados pela lei de comutação. A consideração da sua natureza em termos de orbitais seria de todo irrelevante e irrealista por não serem elas mais que *artefactos matemáticos*. E não é de artefactos matemáticos que podem decorrer propriedades observáveis de um qualquer objecto físico [19]. E, referindo-se concretamente à estrutura tetraédrica de moléculas como o metano, afirma tratar-se de pressupostos falaciosos, pois "nem existe hoje, nem nunca existiu qualquer justificação quantitativa experimental ou teórica" que possa comprovar a hibridização sp^3 .

Quase dois anos depois, na sua réplica a Ogilvie, Linus Pauling [20] não concorda de modo algum que se possa atribuir pouca importância e interesse à caracterização possível da ligação química e, mais genericamente, à estrutura molecular. Afirma uma vez mais o valor que continua a atribuir aos muitos trabalhos realizados por si e toda uma numerosa plêiade de investigadores, na segunda metade do século XIX e ao longo de todo o século XX, e, em particular, a partir da teoria por si próprio desenvolvida, com início na sua publicação "*A Natureza da Ligação Química*", em 1931 [21]. Mais de sessenta anos volvidos sobre os seus primeiros contributos para a caracterização do conceito da ligação química, reitera toda a sua convicção na validade do mesmo e afirma, novamente, ser

esse conceito o mais valioso da ciência química moderna.

Mas, relativamente à afirmação substanciada no subtítulo do artigo de Ogilvie, "there are no such things as orbitals", L. Pauling não conseguiu avançar com outros argumentos que não fossem os decorrentes da simples refutação lógica traduzida na afirmação de que Ogilvie ao admitir que as orbitais mais não eram que "objectos de pensamento" estava a admitir imediatamente que elas eram "alguma coisa", precisamente "objectos de pensamento", pelo que não poderia afirmar, sem se contradizer, tratar-se pura e simplesmente de "coisas" que não existem.

Deixamos ao leitor ajuizar por si próprio a força dos argumentos exibidos de parte a parte, na certeza de que não faltou quem de imediato tercesse armas de argumentação em favor de qualquer das partes em contenda, como o deixa claro uma Nota do Editor do *Journal of Chemical Education* anexa à réplica de L. Pauling ao escrito de Ogilvie. Por nós voltamos aos escritos de Galileu em torno da estrutura matemática da ciência. A natureza está escrita numa linguagem matemática. As rectas, os círculos, os triângulos e outras figuras geométricas são os caracteres dessa linguagem que não poderemos compreender nem expressar em termos científicos se os não conhecermos, nem considerarmos. Mas daí a defender com Platão que também o elemento geométrico é constitutivo de tudo quanto existe, parece-nos ser ousadia que só o domínio estritamente filosófico comporta. Não há ciência sem interpretação dos factos observados. Caracteres da linguagem em que a natureza se exprime, as entidades matemáticas são a base da sua interpretação. Todavia, a sua natureza não permite que as possamos observar directamente; a sua validade traduz-se em juízos cujo verdadeiro valor é permitirem que delas se extraíam princípios gerais das experiências directas e imediatas que relacionem os resultados destas com

A participação da equipa portuguesa na 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química

outros acontecimentos já observados ou que poderão vir a ser observados.

Os químicos computacionais usam as orbitais e as configurações electrónicas como "ficções" matemáticas. A sua utilização para interpretar e melhor compreender quimicamente os fenómenos observados não pode ser feita atribuindo-lhe características duma existência definida, como frequentemente parece subjazer ao tratamento dos fenómenos químicos em que à química quântica é conferido autêntico estatuto de um axioma com base no qual se procura construir a ciência química por processo quase-dedutivo em que toda a ênfase é dada ao modelo teórico decorrente, a estrutura molecular, assente nas orbitais e configurações electrónicas dos elementos. Ao modelo teórico é conferido uma realidade física muito mais concreta do que aquela que de facto possui.

E uma vez mais vêm à liça algumas das múltiplas querelas que o uso do modelo da estrutura molecular na construção da ciência química tem suscitado, ao longo dos anos. Delas ressaltam, muito frequentemente, questões muito sérias sobre a sua conciliação com a própria química quântica. Pelo seu carácter directo e explícito, recordaremos aqui o interessante trabalho de R.G. Woolley, já lá vão mais de duas décadas, questionando logo no título o possível "realismo" da geometria molecular [22]. Nele, o autor mostra que a moderna concepção duma molécula como um todo ligado por uma colecção de electrões e núcleos não é invariavelmente equivalente ao modelo molecular clássico de átomos mantidos juntos por ligações. E daí conclui que a estrutura molecular não é uma propriedade intrínseca das moléculas. Anos depois, este trabalho de R.G. Woolley foi objecto de um outro não menos interessante da autoria de S. J. Weininger que logo no título, rotula a estrutura molecular como um "quebra cabeças" [23]. Nele

analisa a delicada problemática duma química quase-dedutiva em que o formalismo quântico funciona como axioma.

A estrutura matemática da construção da ciência da concepção galilaica, com raízes no platonismo, tornada paradigma da ciência moderna, levou a que uma abordagem dedutivo-presciente se tornasse paradigmática da mais elicaz explicação científica para a maioria dos físicos. Embora a fronteira que delimita os domínios das ciências química e física nem sempre seja marcada por contornos bem definidos e claros, é inegável que a ciência química tem um carácter explicativo e pragmático muito mais acentuado que o da ciência física onde a dedução e predição resultam melhor [24]. Ora, se na prática da própria ciência física há quem muito fundadamente, se oponha a uma abordagem marcadamente dedutiva, não surpreende que a oposição ao mesmo tipo de orientação seja muito maior entre os cultores da ciência química [25]. A indefinição, ou pior ainda, a confusão, entre a realidade lógica e ontológica dos caracteres em que está escrita a linguagem da natureza, só prejudica a posição assumida por uns e outros.

Porque a realidade física se não molda à rigidez de noções matemáticas, a aplicação destas à sua descrição não está isenta de situações paradoxais que claramente indiciam a falacidade da adequação do lógico ao ontológico e justificam os limites de preditabilidade de qualquer modelo teórico.

As orbitais moleculares são elementos dum modelo lógico cuja validade não impede que se ponha em causa o carácter ontológico dos elementos que o constituem, seja no seu todo, seja em algumas das suas partes. Heisenberg, um dos grandes obreiros desse modelo, deixou-o bem expresso, ao referir-se à dificuldade subjacente ao alegado paradoxo da mecânica quântica relativo à existência de nodos nas funções de onda que descrevem as

orbitais electrónicas. Aqui reproduzimos as suas palavras como conclusão adequada às considerações que tecemos a propósito da anunciada observação das orbitais d por M. J. Zuo e colaboradores:

"Essa dificuldade tem a ver com a questão de as mais pequenas unidades da matéria serem ou não objectos físicos, existirem ou não do mesmo modo que existem as pedras e as flores. Neste ponto, o desenvolvimento da teoria quântica mudou por completo a situação. As leis da teoria quântica, formuladas matematicamente, mostram claramente que os nossos habituais conceitos intuitivos não podem ser aplicados. Todas as palavras e conceitos que habitualmente usamos para descrever os objectos físicos, tais como a posição, a velocidade, a cor, etc., tornam-se indefinidos e problemáticos" [26].

* Dept. de Química - Universidade de Coimbra
3004-535 Coimbra

REFERÊNCIAS

- Galileo-Galilei, *Il Saggiatore*, (Roma, 1623) in *Opere*, VI, p.232; e *Lettere a Liceti* de 11.Jan.1641 in *Opere*, XVIII, p. 293. Nota: no presente trabalho, as referências às Obras de Galileu remetem para os 21 volumes da edição de A. Favaro (Florença, 1890-1909) *Opere Complete di Galileo Galilei*.
- A. Koyré, *Estudos Galilaicos*, Publ. D. Quixote, Lisboa, 1986, pp. 345 ss.
- Galileo-Galilei, *Diálogo sopra i due massimi sistemi del mondo* (Florença, 1632), II, in *Opere*, III, p.423.
- Ibidem. *Opere*, III, p.424.
- A. Koyré, *o.cit.*, p.348.
- Galileo-Galilei, *Diálogo sopra i due massimi sistemi del mondo* (Florença, 1632), I in *Opere*, III, p.138.

7. A Koyré. *o.cit.*, pp.349-351.
8. J.M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe e J.C. H. Spence; *Direct observation of d-orbitals holes and Cu-Cu bonding in Cu₂O* in *Nature*, 401 (1999), pp.49-52.
9. Colin J. Humphreys, *Electrons seen in orbit* in *Nature*, 401 (1999), 21-22.
10. P. Zurer, *Chem. Eng. News*, 77 (48) (1999), p.39.
11. K. Leutwyler, *Observing Orbitals* in <http://www.sciam.com/explorations/1999/092099cuprite>.
12. M. Jacoby, *Chem. Eng. News*, 77 (36) (1999), 8.
13. Ver, por exemplo: E. R. Scerri, *Br. J. Philos.* 42 (1991), 309-325; M.P. Melrose e E.R. Scerri, *J. Chem. Educ.*, 73 (1996), 498-503; E. R. Scerri e L. McIntyre, *Synthese* 111 (1997), 213-232; E. R. Scerri, *Am. Sci.*, 85 (1997), 546-553; E.R. Scerri, *Sci. Am.*, 279 (1998), 78-83; E.R. Scerri, *Int. Stud. Philos.Sci.* 12 (1998), 33-44; E.R. Scerri, *Foundations Chem.*, 2 (2000), 1-4; E.R. Scerri, *J. Chem Educ.*, 77 (2000), 522-525.
14. Eric R. Scerri, *Have Orbitals Really Been Observed?* in *J. Chem. Educ.*, 77 (2000), 1492-1494.
15. *Loc. cit.* pp. 1493-1494.
16. M. A. Spackman, J.A.K. Howard and R. Destro, *Int. Union Crystal. Newlett*, 8 (2000), 2.
17. S. G. Wang and W. H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000), 1757-1762.
18. J. F. Ogilvie, *J. Chem. Educ.*, 67 (1990), 280-289.
19. *Loc. cit.* p.287.
20. L. Pauling, *J. Chem. Educ.*, 69 (1992), 519-521.
21. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), 1367-1400.
22. R.G. Woolley, *Must a Molecule have a shape?* in *J. Am. Chem. Soc.*, 100(1978), 1073-1078.
23. S. J. Weininger, *The Molecular Structure Conundrum: can Classical Chemistry be reduced to Quantum Chemistry?* in *J. Chem. Educ.*, 61(1984), 939-944.
24. D.W. Theobald, *Chem Soc. Rev.* 5 (1976), 203.
25. D. Bohm, *Brit. J. Phil. Sci.*, 12 (1961/62), 103.
26. W. Heisenberg, *Across Frontiers*, Harper & Row, Nova Iorque, 1974, p. 114.



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

**COLABORE
COM A
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE O
PAGAMENTO DAS
SUAS QUOTAS**

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	6 000\$00
Sócio Estudante	3 500\$00
Sócio Casal	9 000\$00

A participação da equipa portuguesa na 6^a Olimpíada Iberoamericana de Química

CLARA MAGALHÃES e DIANA PINTO*

Realizou-se em Caracas de 15 a 21 de Outubro de 2000 a 6^a Olimpíada Iberoamericana de Química com a participação de estudantes da Argentina, Bolívia, Brasil, Chile, Colômbia, Cuba, Espanha, México, Peru, Portugal e Venezuela, tendo sido convidada a Costa Rica como observadora. A participação portuguesa foi possível por termos sido convidados pela Espanha, a participar como observadores, nas olimpíadas que se realizaram em 1999 em Santiago de Compostela. Esta é uma das exigências do próprio regulamento, no qual a participação de estudantes de um dado país Iberoamericano só se poderá concretizar após este ter participado, pelo menos um ano, como observador.

No total participaram 47 alunos acompanhados com uma média de 2 professores por país. Portugal participou pela primeira vez nesta competição com os quatro alunos que foram seleccionados nas Olimpíadas da Química 2000 cuja final se realizou na Universidade de Aveiro. A equipa portuguesa era constituída por Joana Tomás, João Gouveia, Helena Isabel Pereira e Diogo Oliveira e Silva que foram acompanhados por duas docentes da Universidade de Aveiro, Clara Magalhães e Diana Pinto.

Apesar da fadiga, resultante de uma viagem tormentosa, com perda em Amsterdam da ligação do voo para Caracas, que fez com que os elementos da equipa portuguesa não dormissem durante duas noites seguidas, os nossos representantes nacionais comportaram-se de uma forma que classificamos de brilhante.

Tinha sido decisão de todos os docentes envolvidos na organização das olimpíadas portuguesas de química que não se iria sujeitar os alunos a uma preparação especial para esta competição. O programa de química das Olimpíadas Iberoamericanas é muito extenso em relação ao programa nacional de química do secundário o que obrigaria a criar, à semelhança de outros países, cursos especiais de formação de olímpicos. Aliás, o programa das Olimpíadas de Química, tanto Internacionais como



Equipa portuguesa participante na 6^a Olimpíada Iberoamericana de Química na casa de Simon Bolivar em Caracas, Venezuela.

Iberoamericanas, pretende-se supra nacional não tendo por isso ligação com qualquer programa de algum país em especial.

Após a discussão das provas prática e teórica, as docentes portuguesas sabiam que os conhecimentos dos alunos sobre os temas apresentados não os deveriam possibilitar a responder a mais de metade do total das provas. Neste contexto, o facto de as respostas dos alunos se terem situado no intervalo dos 40 a 45% do total deu-nos um grande contentamento e um novo alento para tentarmos continuar com a iniciativa nos próximos anos. É indiscutível o mérito dos alunos que integraram a equipa portuguesa e só lamentamos que não prossigam os estudos em química ou áreas do conhecimento com ela relacionadas.

Uma análise (ainda que sumária) dos resultados das provas conduziram à conclusão que os alunos que frequentaram as disciplinas de Técnicas Laboratoriais de Química dominavam os modelos de raciocínio da Química o que fez com que conseguissem ultrapassar as deficiências resultantes das faltas de conhecimento esperadas. Uma análise futura, com um maior número de alunos, poderá originar conclusões mais consistentes sobre a contribuição da disciplina de Técnicas Laboratoriais de Química para a construção de modelos químicos de raciocínio.

Como os alunos portugueses se queixaram profundamente de não terem tido conhecimento prévio do programa de química das Olimpíadas Iberoamericanas pensamos ser este o espaço para a sua divulgação, e por conseguinte apresentamos de seguida o referido programa. Este encontra-se novamente em discussão no sentido de se reformular a apresentação e agrupamento dos conteúdos nas unidades temáticas e não de qualquer eliminação de matéria.

PROGRAMA DE QUÍMICA DAS OLIMPÍADAS IBEROAMERICANAS

Unidades Temáticas

Química Analítica

Soluções. Definição. Formas diferentes de exprimir a composição. Cálculos de concentrações e de outras unidades de medida da composição.

Equilíbrio ácido-base. Definição de ácidos e bases segundo o conceito de Bronsted-Lowry. Definição de pH. Relação entre o produto iónico da água e os valores de pK_a e pK_b . Previsão qualitativa e quantitativa de reacções ácido-base. Cálculo de pH de soluções de ácidos e bases fortes e de soluções de ácidos e bases fracos. Cálculo de pH de soluções de anfóteros e de soluções tampão.

Equilíbrio redox. Agentes oxidantes e agentes redutores. Lei de Nernst. Força relativa de oxidantes e redutores. Previsão qualitativa e quantitativa de reacções redox. Cálculos de potencial de soluções que contenham oxidantes e/ou redutores.

Equilíbrio de formação de complexos simples (relação estequiométrica 1:1). Definição de constantes de dissociação e formação de complexos. Previsão qualitativa e quantitativa de reacções de formação de complexos. Cálculos de concentração de espécies envolvidas no equilíbrio de complexação.

Equilíbrio de solubilidade. Definição de K_s e de pK_s . Relação entre solubilidade e a constante K_s . Efeito do ião comum. Previsão qualitativa e quantitativa de reacções de formação e solubilização de precipitados. Cálculos de concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio de precipitação.

Identificação de cátions dos blocos "s" e "p" e da primeira série de elementos de transição. Identificação de aniões de uso mais frequente: halogenetos, nitrato, sulfato, sulfureto, carbonato e oxalato.

Titulações ácido-base, redox e de formação de complexos. Uso de indicadores visuais de fim de reacção.

Lei de Lambert - Beer. Aplicações.

Princípios básicos de cromatografia.

Química Inorgânica

Configuração electrónica. Grupos principais, princípio de exclusão de Pauli. Regra de Hund. Tendências gerais em cada um dos grupos principais da Tabela Periódica: electronegatividade, raio atómico, números de oxidação, carácter metálico. Pontos de fusão e de ebulição de substâncias elementares. Metais de transição (do bloco "d"). Afinidade electrónica, energia de primeira ionização, raio iónico.

Nomenclatura: compostos dos elementos dos grupos principais, compostos dos metais de transição do bloco "d", número de coordena-

ção. Complexos metálicos dos cátions dos grupos "s", "p" e "3d".

Estequiometria: acerto de equações, relações de massa e volume, fórmulas empíricas.

Isótopos: conteúdo de nucleões, decaimento radioactivo, reacções nucleares, radiações (alfa, beta, gama e neutrino).

Elementos do bloco "s": produtos da reacção de metais dos grupos I e II com a água, basicidade relativa. Produtos da reacção dos metais com os halogéneos. Produtos da reacção dos metais dos grupos I e II com o oxigénio. Hidretos.

Elementos do bloco "p": produtos da reacção destes elementos com O_2 , H_2 e X_2 ; produtos da reacção do NO_2 com a água, propriedades redutoras do HNO_2 e dos seus sais, propriedades oxidantes do HNO_3 e dos seus sais; estados de oxidação mais comuns dos elementos dos segundo e terceiro períodos da Tabela Periódica em compostos com halogenetos e oxoaniões: B(III), Al(III), Si(IV), P(V), S(IV ou VI), O(II), E(I), Cl(I, III, V ou VII); produtos da reacção de óxidos não metálicos com a água e estequiometria dos ácidos resultantes; diminuição da reactividade e do poder oxidante dos halogéneos do F_2 para o I_2 . Reacção do $Na_2S_2O_3$ com o iodo. Os estados de oxidação mais comuns do chumbo e bismuto: Pb(II) e Bi(III). Reacção dos halogenetos com a água.

Elementos do bloco "d": os estados de oxidação mais comuns para os metais deste bloco (Cr(III ou VI), Mn(II, IV ou VI), Fe(II ou III), Co(II), Ni(II), Cu(I ou II), Ag(I), Zn(II), Hg(I ou II)). Cores das soluções aquosas dos iões dos metais mais comuns do bloco "d" e a valência dos cátions que se formam. Passivação do crómio, ferro e alumínio. Produtos da redução do permanganato em função do pH.

Previsão das reacções redox no estado padrão (com base nos valores dos potenciais padrão de redução). Solubilização de metais em meio ácido diluído.

Hidróxidos com propriedades anfotéricas. Aniões comumente usados como oxidantes.

Obtenção industrial de compostos importantes (H_2SO_4 , NH_3 , Na_2CO_3 , Cl_2 , $NaOH$, HNO_3).

Ciclos naturais do azoto, oxigénio e carbono.

Química Orgânica

Alcanos. Nomenclatura IUPAC. Hibridação sp^3 . Isomeria óptica e geométrica. Conformações de alcanos. Centros quirais e designações R e S. Projecções de Fischer e de Newman. Propriedades físicas. Reacções principais dos alcanos: halogenação e combustão.

Cicloalcanos. Nomenclatura IUPAC. Conformações. Estabilidade dos constituintes dos cicloalcanos: ligações equatoriais e axiais.

Alcenos. Nomenclatura IUPAC. Hibridação sp^2 . Isomeria geométrica. Métodos de síntese em laboratório. Reacções principais dos alcenos: adição electrófila e ozonólise.

Alcinos. Nomenclatura IUPAC. Hibridação sp . Métodos de síntese em laboratório. Reacções principais dos alcinos: adição electrófila e redução. Acidez dos alcinos terminais.

Haleto de alquila. Nomenclatura. Obtenção. Reacções de substituição e eliminação.

Compostos aromáticos. Benzeno: estrutura e aromaticidade. Derivados do benzeno. Nomenclatura. Reacções de substituição electrófila e efeito do substituinte. Alquilbenzenos.

Álcoois e fenóis. Nomenclatura e classificação. Identificação. Sínteses dos álcoois. Obtenção dos fenóis. Reacções dos álcoois: ruptura da ligação C-OH, ruptura da ligação O-H. Reacções dos fenóis: acidez. Formação de éteres e ésteres.

Aldeídos e cetonas: estrutura e nomenclatura. Métodos de obtenção de aldeídos: oxidação de álcoois primários e metilbenzenos, redução de clorretos de ácidos. Métodos de obtenção de cetonas: oxidação de álcoois secundários e acilação de Friedel - Crafts. Reacções dos aldeídos e das cetonas: oxidação dos aldeídos e das cetonas (reacção do halofórmio), redução. Adição nucleofílica (reagentes de Grignard,

ácido cianídrico, derivados do amoníaco). Reacções com álcoois, síntese de hemiacetais e cetais e a sua importância nos açúcares.

Acidez dos hidrogénios α de aldeídos e cetonas: tautomerismo ceto-enólico. Condensação aldólica. Reacções de identificação.

Ácidos carboxílicos. Nomenclatura IUPAC. Métodos de obtenção: oxidação. Hidrólise de nitrilos, de ésteres e carbonatação do reagente de Grignard. Reacções de ácidos carboxílicos: substituição acílica (formação de cloretos de acilo, ésteres e amidas) e redução. Ácidos di e tricarboxílicos. Ácidos aromáticos e sua obtenção.

Derivados de ácidos carboxílicos. Cloretos de acilo: nomenclatura, obtenção e reacções (obtenção de ácidos, amidas, ésteres e acilação de Friedel – Crafts). Anidridos: nomenclatura, obtenção e reacções (hidrólise, obtenção de amidas, ésteres e acilação de Friedel – Crafts). Amidas: nomenclatura, obtenção e hidrólise.

Aminas. Nomenclatura e classificação. Métodos de obtenção: redução de compostos nitrados ou nitrilo e reacções de haletos de alquila com amoníaco. Basicidade de aminas aromáticas e alifáticas. Reacções: conversão a amidas, reacções com ácido nítrico. Obtenção e reacções de sais de diazónio.

Estereoquímica. Estereoisómeros. Enantiómeros. Diastereómeros. Notação.

Aminoácidos e peptídeos: estrutura iónica dos aminoácidos, ligação peptídica. Ponto isoeléctrico. Classificação em grupos dos vinte aminoácidos.

Proteínas: estrutura básica das proteínas. Desnaturação por variação de pH, temperatura, importância dos modificadores.

Ácidos gordos e gorduras: nomenclatura IUPAC do C14 ao C18. Sabões e detergentes.

Hidratos de carbono: glucose e frutose. Ligação glucosídica dos dissacarídeos.

Macromoléculas. Polimerização por radicais livres.

Química-Física

Termodinâmica: Sistema e sua vizinhança. Primeira lei da termodinâmica. Energia, calor e trabalho. Relação entre entalpia e energia. Funções de estado. Ciclo de Carnot e outros processos. Definição de capacidade calorífica. Lei de Hess. Utilização das entalpias padrão de formação. Entalpias de combustão, de solução e de solvatação. Energias de ligação (definição e usos). Segunda lei da termodinâmica: definição de entropia (Q/T). Entropia e desordem. Relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. ΔG e direccionalidade dos processos.

Gases: lei dos gases ideais, conceito de pressão parcial. Propriedades críticas.

Sistemas de fases: pressão de vapor de um líquido e a sua dependência da temperatura. Lei de Henry. Lei de Raoult. Propriedades coligativas (elevação do ponto de ebulição e abaixamento do ponto de congelação). Determinação da massa molar. Pressão osmótica.

Equilíbrio químico: modelo dinâmico do equilíbrio químico: expressão para o equilíbrio químico em termos de concentrações relativas e de pressões parciais relativas. Relação entre as constantes de equilíbrio para gases ideais expressas de maneiras diferentes (concentração, pressão e fracção molar). Definição de coeficiente de actividade.

Equilíbrio iónico: teorias de Arrhenius e de Bronsted-Lowry de ácidos e bases. Equilíbrio de eléctrodos: definição de força electromotriz, eléctrodos de primeira classe, potencial padrão de eléctrodo. Equação de Nernst. Eléctrodos de segunda classe. Leis de Faraday.

Cinética de reacções homogéneas: factores que afectam a rapidez da reacção, equação e constante de velocidade. Ordem da reacção. Reacções de primeira ordem: dependência do tempo e da concentração, tempo de vida média e a sua relação com a rapidez da reacção. Passo determinante da reacção. Molecularidade. Definição de energia de activação e equação de Arrhenius. Cálculo da rapidez da reacção para reacções de primeira ordem.

Números quânticos n , l e m . Níveis de energia do átomo de hidrogénio (fórmula). Forma das orbitais p . Ácidos e bases de Lewis. Electrões não emparelhados e paramagnetismo.

Técnicas experimentais

Utilização do material de vidro comum. Uso do material volumétrico (pipetas, buretas, erlenmeyers (matrasses), etc.). Utilização de pompete ou pêra de borracha, bicos de gás, balança eléctrica.

Montagem e utilização de material de uso comum para titulação, destilação, filtração, cromatografia em placa, decantação, secagem e calcinação.

Determinação de pontos de fusão.

A utilização de outro material será feita com o auxílio dos docentes presentes na prova.

Apresenta-se de seguida uma cópia da prova teórica apresentada aos alunos na 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química. Salienta-se que a tradução foi feita pelas equipas portuguesa e brasileira numa base de entendimento mútuo da redacção final do texto, no sentido de não se prejudicarem os alunos de ambos os países e de se facilitar o trabalho de tradução dos docentes, pelo que este apresenta uma mistura de portugueses de Portugal e português do Brasil. Gostariamos de salientar que os alunos portugueses declararam não se ter sentido prejudicados pelas opções feitas e que compreenderam bastante bem os textos. Os alunos consideraram interessante terem conhecido alguns dos termos brasileiros.

Textos das provas teóricas

PERGUNTA Nº 1

Um professor de Química deseja comprovar que os seus estudantes compreenderam os temas de estrutura atómica, tabela periódica, propriedades periódicas e ligação química. Para isto, considerou três ele-

mentos A, D e E, cujos números atômicos, (Z) são:

$$Z_{(A)}=9 \quad Z_{(D)}=19 \quad Z_{(E)}=35$$

1.- Escreva a configuração eletrônica para A, D e E nos seus respectivos estados fundamentais.

2.- O professor divide o curso em três grupos e pede para estabelecerem em função da configuração eletrônica de cada elemento, o grupo **G**, e o período **P** ao qual pertencem. Indique nome e símbolo de A, D e E.

Para justificar as suas respostas, cada grupo de estudantes as complementou com as seguintes afirmações:

Grupo 1. O elemento D pertence aos alcalinos e os elementos A e E pertencem aos halogênios.

Grupo 2. Porque a configuração eletrônica do elemento D tem número quântico principal $n=4$ e apenas um elétron (elétron) na sua camada de valência; enquanto que os elementos A e E têm 7 elétrons (elétrons) na sua camada externa e possuem número quântico principal $n=2$ e 4, respectivamente.

Grupo 3. Porque o elemento D tem um elétron (elétron) em um orbital s, enquanto que os elementos A e E, têm 5 elétrons (elétrons) nos orbitais p.

Selecione a afirmação que, sendo correta, justifica plenamente a resposta.

3.- Escreva até um máximo de 8 combinações possíveis, com estes três elementos, (formada por átomos iguais ou diferentes). Classifique-os de acordo com a natureza da ligação química.

4.- Dados os raios iônicos de A, D e E, calcule a relação, raio do cátion (catião)/raio do ânion (anião) (r^+/r^-) dos compostos iônicos.

Elemento	Raio iônico
A	136 nm
D	133 nm
E	195 nm

De acordo com os resultados obtidos e com a tabela a seguir:

Relações entre os raios e os números de coordenação:

Relações entre os raios	Números de coordenação	Geometria
$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,414$	4	Tetraédrica
$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,736$	6	Octaédrica (NaCl)
$0,736 < \frac{r^+}{r^-} < 1,000$	8	Cúbica (CsCl)

Os três grupos de estudantes fizeram as seguintes afirmações:

Grupo 1: Considero que todos os compostos possíveis têm a mesma solubilidade em água, já que têm o mesmo número de coordenação 6 e a mesma estrutura cristalina, como consequência de possuírem a mesma relação cátion (catião)/ânion (anião) e que se encontra na faixa:

$$0,414 < \frac{r^+}{r^-} < 0,736$$

Grupo 2: Considero que todos os compostos possíveis têm a mesma solubilidade em água, já que o número de coordenação 8 é igual para todos os compostos, uma vez que a relação cátion (catião)/ânion (anião), se encontra na faixa:

$$0,736 < \frac{r^+}{r^-} < 1,000$$

Grupo 3: Considero que como consequência de não ter a mesma relação r^+/r^- se encontram diferentes tipos de coordenação. Isto faz com que não apresentem nem geometria, nem solubilidade em água iguais.

Selecione a afirmação correta.

5.- Para as moléculas covalentes, cujo número total de átomos é 2, 4 e 6, complete na Tabela 4, da folha de respostas:

a.- A estrutura de Lewis, indicando o número de ligações simples, número de ligações múltiplas e pares de elétrons (elétrons) livres no átomo central.

b.- Preveja a geometria molecular para cada caso.

c.- Como é a polaridade das ligações de cada uma das espécies químicas?

d.- Ordene por forma crescente de polaridade as moléculas que apresentam ligações covalentes

e.- Desenhe espacialmente as suas estruturas, indicando os ângulos de ligações e a hibridação do átomo central.

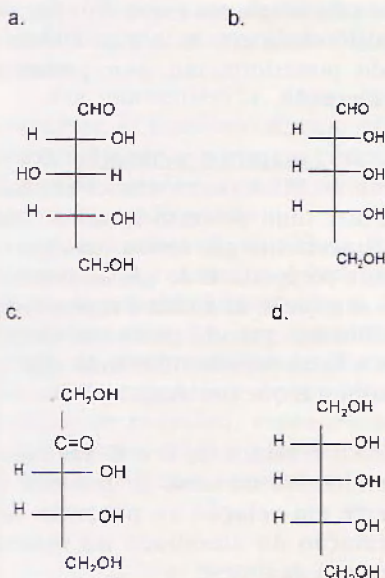
PERGUNTA Nº 2

Os carboidratos devem o seu nome à ideia errada de que eram constituídos por hidratos de carbono, isto é, se pensava que suas fórmulas eram múltiplos da fórmula empírica CH_2O . No entanto, no final do século XIX se reconheceu que, na realidade, são aldeídos ou cetonas com várias funções de álcool. Os carboidratos abrangem uma grande quantidade de compostos muito diferentes e, é o grupo de moléculas orgânicas mais abundantes na natureza

(estima-se que somente de celulose são biossintetizadas 10^{11} toneladas cada ano). Os polissacarídeos têm inigualável importância como moléculas estruturais de plantas (celulose) e insectos (quitina), de armazenamento de energia em plantas (amido) e mamíferos (glicogénio), só para mencionar algumas. O monossacarídeo glicose é o que se encontra mais amplamente distribuído, tanto na forma de monômero como na forma de oligo ou polissacarídeos. Outro monossacarídeo, a ribose, é encontrada no ácido ribonucleico (RNA: controla a síntese das proteínas) e a 2-desoxirribose é encontrada no ácido desoxirribonucleico (DNA: transferência de informação genética). E, têm sabor adocicado.

Em cada uma das perguntas apresentadas a seguir, selecione a resposta correta:

1.- A ribose (2,3,4,5-tetrahidroxipemanal) é um açúcar com 5 átomos de carbono, que se pode deduzir a partir da D-glicose eliminando-se o átomo de carbono 3. Qual é a estrutura da ribose em projeção Fischer?



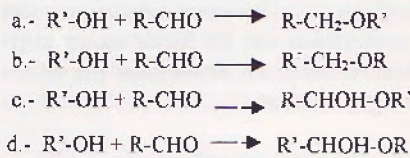
2.- Para a ribose:

a) Determine o número de estereoisômeros.

b) Desenhe as estruturas de todos eles.

c) Tendo em conta a configuração R ou S, dê os nomes da D-ribose e do seu enantiômero.

3.- Na reacção entre um aldeído e um álcool, se forma um hemiacetal e se gera um novo átomo de carbono quiral. Qual é, de uma forma geral, a equação da reacção que conduz aos hemiacetais?



4.- A reacção de formação de hemiacetal pode ocorrer dentro de uma mesma molécula de açúcar, uma vez que possui tanto grupos de álcool como de aldeído. Assim, são formados os ciclos nos açúcares. Tomando a ribose como exemplo e considerando todos os ciclos possíveis para ela, qual considera mais estável?

- a) O de três membros
b) O de quatro membros
c) O de cinco membros
d) O de seis membros

A razão para escolher a resposta anterior é:

e) Porque o ângulo entre as ligações é de 90° , o qual é o mais estável, já que não apresenta tensão e, além disso, este ângulo tem um valor que está entre os ângulos de sp^2 (60°) e sp^3 (109°)

f) Porque os ângulos coincidem com os da hibridação sp^3 dos átomos do ciclo quando a molécula se flexiona e adquire a conformação "cadeira" deixando uma molécula sem tensão.

g) Porque forma uma molécula plana, o que confere uma estabilidade especialmente alta ao ciclo pela coincidência entre o ângulo de um triângulo equilátero (60°) e o ângulo da hibridação sp^2 .

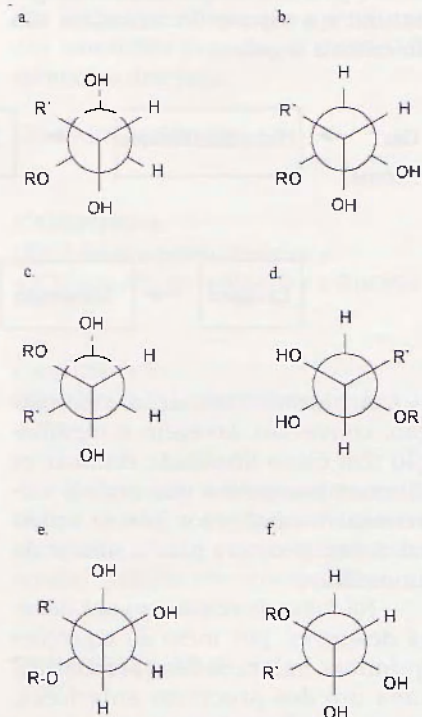
h) Porque, com uma flexão, a molécula pode obter a conformação "envelope", o que permite um ciclo livre de tensão com ângulos que

coincidem com a hibridação sp^2 de todos os átomos que formam o ciclo.

5.- Quando se forma o hemiacetal em um açúcar se tem duas possibilidades para a configuração absoluta no átomo de carbono 1: a α que tem o OH para baixo e a β que tem o OH para cima (em projeção de Haworth). No caso da estrutura cíclica da D-ribose e considerando unicamente posições axiais e equatoriais, qual é a mais estável?

a. α b. β c. As duas configurações têm igual estabilidade

6.- Se olhamos a molécula da β -D-glucopiranososa ao longo da ligação entre os átomos de carbono 1 e 2 (com o 2 adiante), qual é a projecção de Newman correta para a conformação mais estável?



PERGUNTA Nº 3

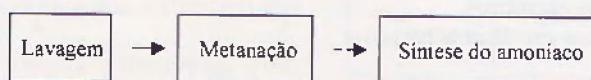
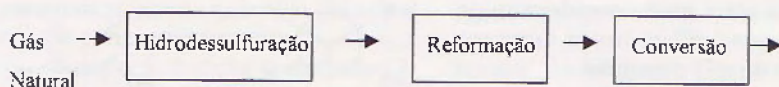
O amoníaco é um dos compostos químicos de maior procura a nível mundial, pois é matéria prima de cerca de 2.500 indústrias. Entre as suas aplicações mais importantes

está o seu uso em fertilizantes, na produção de plásticos, fibras sintéticas e detergentes.

As fábricas de amoníaco instaladas no Complexo Petroquímico El Tablazo, Venezuela, têm, cada uma, a capacidade de produção de amoníaco de 900 toneladas por dia (TMD). Neste complexo industrial existem duas unidades de produção semelhantes que têm como finalidade a obtenção de amoníaco a partir das substâncias **A** e **M**, provenientes do gás de síntese, produto da conversão do gás natural.

A substância **A** é um gás inflamável que se encontra em percentagem elevada no Sol, e é obtida a partir do gás natural e do vapor do composto **Z**. A substância **M**, é um dos constituintes do ar na percentagem de 78,9% V/V, e é aproveitada a partir da corrente de gases que resulta da combustão do gás natural com ar e considera-se uma substância inerte.

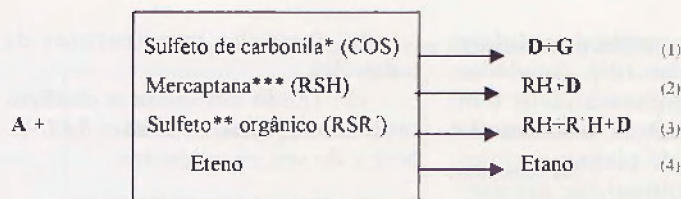
O processo de purificação do gás natural e a síntese do amoníaco são descritos a seguir:



A hidrodessulfuração, reformação, conversão, lavagem e metanação têm como finalidade eliminar os diversos compostos que podem envenenar o catalizador que se utiliza no reator (reactor) para a síntese do amoníaco.

Na folha de respostas você deverá descrever, por meio de equações químicas balanceadas (acertadas), cada um dos processos anteriores, que se detalham a seguir. Escreva a fórmula dos reagentes bem como a dos produtos. Escreva os seus nomes, segundo a nomenclatura IUPAC.

i) Hidrodessulfuração: Junta-se ao gás natural uma pequena quanti-



*sulfureto de carbonilo

** sulfureto

***mercaptano

dade de **A**, de forma que todos os sulfetos (sulfuretos) orgânicos são convertidos em **D**. Nesta etapa também se saturam as olefinas presentes no gás natural.

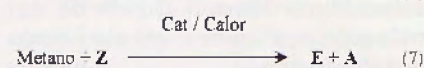
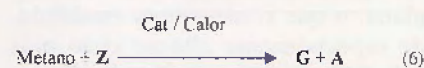


O composto **D** contido na corrente gasosa segue por leitos absorventes de óxido de zinco onde é transformado. **D** tem odor desagradável, é solúvel em água e, também, é produzido nas erupções vulcânicas.

O composto **F** fica retido no leito absorvente.

ii) Reformação: Este processo ocorre em dois reformadores.

Reformador primário. O gás dessulfurado cujo principal componente é o metano, reage com **Z** em presença de um catalizador e calor.

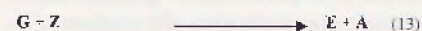


Reformador secundário - topo. Na parte superior do reator (reactor) (topo), o gás proveniente do reformador primário reage segundo as seguintes reações exotérmicas



X: gás incolor, inodoro, associado com a vida.

Reformador secundário - catalizador. Na parte inferior do reator (reactor) há um leito de catalizador onde ocorrem as seguintes reações endotérmicas:



iii) Conversão: O composto **G** que não reagiu na etapa anterior, é transformado em **E**, o qual é eliminado, posteriormente, num processo de absorção.

iv) Lavagem e metanação: O sistema de MEA (monoetanol amina) consiste num processo contínuo em contracorrente gás/amina para purificar e recuperar **E** do gás do processo. A solução de amina é regenerada facilmente quando entra em ebulição a baixa pressão, liberando (libertando) o **E** que contém.

Os resíduos de **E** e **G** são convertidos em metano, já que este é inerte em relação ao processo de formação do amoníaco no reator (reactor) de síntese.

v) Compressão e síntese: O gás de síntese (basicamente **A** e **M**) para

Guia do Laboratório de Química e Bioquímica

obtenção do amoníaco, é comprimido a uma pressão adequada. O amoníaco é produzido ao fazer reagir **A** e **M** de acordo com a seguinte reação exotérmica:



Escreva a equação balanceada (acertada) para a síntese do amoníaco nas folhas de respostas.

O operador da produção de amoníaco questiona:

qual será a pressão de operação mais adequada para obter uma maior conversão - uma pressão total de 300 atm ou de 700 atm?

O engenheiro lhe explica que o esquema e a operação do reator (reactor) necessitam de uma análise dos processos, tanto físicos como químicos, sendo os aspectos mais importantes a cinética de reação e o equilíbrio químico. A determinação das mudanças de energia em um processo químico permite calcular a composição da mistura de equilíbrio, assim como a conversão dos reagentes iniciais. Utilizam-se diagramas de conversão (em situação de equilíbrio) para determinar as condições mais favoráveis para a reação.

Por conveniência, define-se a constante de equilíbrio K , cujo valor é determinado a partir das propriedades de cada um dos componentes puros, à pressão padrão.

A constante de equilíbrio K , a temperatura constante, é independente da pressão. Através dela se define a constante K_v , que considera o efeito da compressibilidade de cada um dos reagentes e dos produtos (efeito de pressão), representada pelos seguintes dados para os equilíbrios de reagentes e produtos:

$$\left[\frac{(n_C)^c}{(n_A)^a \cdot (n_B)^b} \right] \cdot K_v \cdot \left[\frac{P}{n_T} \right]^{c-(a+b)} = K$$

onde,

n_C = quantidade de substância (matéria) (moles) de produto no equilíbrio = x ;

x = factor de conversão

n_A, n_B = quantidade de substância (matéria) (moles) de reagentes no equilíbrio

K_v = constante que considera o efeito da pressão

K = constante de equilíbrio

P = pressão em atm

n_T = quantidade de substância (matéria) (moles) totais em equilíbrio = $a + b - x$

Se o gás de síntese entra nos reatores (reactores) onde reagem **A** e **M** com uma composição de 75% mole de A/mole e 25% mole de M/mole, e supondo que a reação atinge o equilíbrio, calcule: a) a conversão e composição percentual da mistura que se forma nos reatores (reactores) para as condições:

i) Pressão: 300 atm
Constante de equilíbrio K : 0.0091
 K_v (300 atm): 0,72

ii) Pressão: 700 atm
Constante de equilíbrio K : 0.0091
 K_v (700 atm): 0,5

b) Qual das duas condições recomendaria para operar o reator (reactor) de síntese de amoníaco?

PERGUNTA Nº 4

A síntese de compostos opticamente activos é uma área muito importante na química médica e na química dos produtos naturais. Esta importância resulta no facto de que, a nível biológico, a maioria dos processos enzimáticos, protectores, reguladores, metabólicos, entre outros, dependem de estruturas com centros quirais e que apresentam actividade óptica. Os processos sintéticos que envolvem a formação de centros quirais são frequentemente estudados pelos

químicos para controlarem as condições estereoquímicas dos reagentes para garantir um produto com actividade óptica.

Os compostos contendo o grupo carbonilo são substâncias muito úteis em síntese devido permitirem a realização de reacções de adição, as quais possibilitam o aumento do esqueleto carbonado e a criação de centros quirais. Também permitem substituir o hidrogénio α (em relação ao grupo carbonilo), permitindo ter um novo centro reactivo.

Um aluno deve preparar um derivado bromado do composto (R)-sec-butillenilcetona que apresente actividade óptica e a mesma configuração no centro quiral. Consultou a literatura e encontrou dois caminhos possíveis para preparar o composto desejado. Em uma análise cuidadosa dos artigos, verificou que apenas um dos caminhos permitia a síntese do composto desejado.

Caminho de Síntese:

CAMINHO A:

(R)-2-bromopropiofenona +
+ CH_3CH_2Cl em t-BuOH / t-BuONa

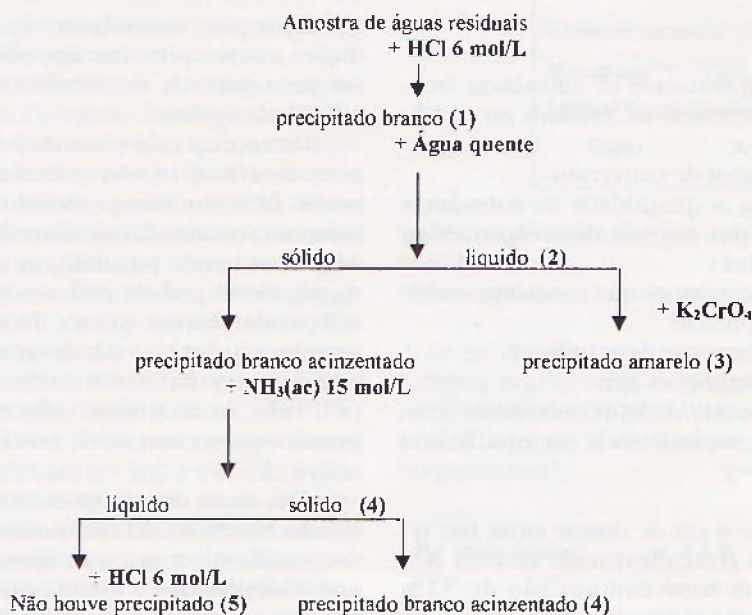
CAMINHO B:

(S)-2-hidroxi-2-metilbuprofenona +
+ PBr_3

Determine dos caminhos anteriores: Qual é o que permite obter o composto com a estereoquímica desejada? (síntese estereoespecífica).

PERGUNTA Nº 5

Temos uma amostra de águas residuais contaminadas, provenientes de uma indústria de cloro e soda. Deseja-se conhecer quais dos seguintes cátions (catiões) podem estar presentes: Ag^+ , Na^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , K^+ . Para isso, foi realizada a seguinte marcha analítica de acordo com o esquema:

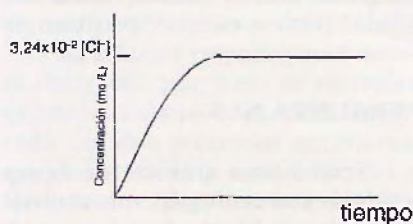


1) a) Escreva as equações químicas balanceadas (acertadas) para as etapas (1-5), tenham ou não originado precipitado. Indique os estados de agregação de reagentes e produtos.

b) Identifique os cátions (cátions) que precipitaram.

2) Realizou-se uma experiência adicional na qual, a um dado volume de água desmineralizada a 25° C, foi adicionado um excesso de cloreto do íon (ião) identificado no precipitado amarelo. A concentração do íon (ião) cloreto na solução foi medida em intervalos de tempo regulares.

Os resultados são apresentados no seguinte gráfico:



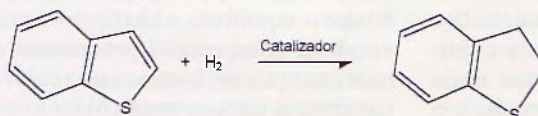
Escreva a equação balanceada (acertada) do sal em equilíbrio e calcule o produto de solubilidade, a 25° C.

valor da inclinação (declive) da reta, as velocidades iniciais.

Com estes dados, faça os gráficos logarítmicos necessários para determinar a ordem da reação em relação às concentrações de catalizador, benzotiofeno e hidrogénio; e estabeleça a Lei de Velocidade experimental para a reação estudada. (NOTA: As ordens de reação devem ser números inteiros).

Parte II

O efeito da temperatura sobre a velocidade da reação foi estudada no intervalo de 383 a 403K para as concentrações de BT, catalizador e hidrogénio iguais a 5,0 x 10⁻² mol dm⁻³, 6,0 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ e 2,3 x 10⁻³ mol dm⁻³, respectivamente. Estes dados se encontram na tabela 1.



Eq. 1

Na tabela 1 observam-se os dados obtidos experimentalmente.

Tabela 1.

Dados cinéticos para a hidrogenação de Benzotiofeno na presença de um catalizador de ródio.

[cat] (mol/dm ³)	[BT] (mol/dm ³)	[H ₂] (mol/dm ³)	T (°C)	v _i (mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹)
5,5 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	9,0 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,3 x 10 ⁻⁷
6,5 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,7 x 10 ⁻⁷
8,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	13,7 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,3 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	6,2 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,3 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,3 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,0 x 10 ⁻³	125	8,9 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,7 x 10 ⁻³	125	12,0 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	3,0 x 10 ⁻³	125	13,8 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	110	3,7 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	115	5,2 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	130	15,6 x 10 ⁻⁷

v_i = velocidade inicial

PERGUNTA Nº 6

Parte I

A cinética da hidrogenação de benzotiofeno (BT) a 2,3-dihidrobenzotiofeno (DHBT) (Eq. 1), utilizando como catalizador o complexo catiónico de ródio [Rh(COD)(PPh₃)₂]PF₆, foi realizada, variando as concentrações de benzotiofeno, catalizador e hidrogénio, a diferentes temperaturas. Ao fazer o gráfico da concentração de DHBT em função do tempo foi possível determinar, com base no

Com esta informação:

1) Calcule as constantes de velocidade às diferentes temperaturas

2) Faça o gráfico correspondente, e

3) Calcule a energia de ativação, E_a em kJ/mol.

$$R = 8,31 \text{ J/(K mol)}$$

Exprimir os resultados em notação científica com dois decimais.

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810- 193 Aveiro

Guia do Laboratório de Química e Bioquímica

J. A. M. SIMÕES, M. A. R. B. CASTANHO, I. M. S. LAMPREIA,
F. J. V. SANTOS, C. A. N. CASTRO, M. F. NORBERTO,
M. T. PAMPLONA, L. MIRA, M. M. MEIRELES

Editora: Lidel, Lisboa, 2000

A publicação recente do *Guia do Laboratório de Química e Bioquímica* vem preencher uma lacuna importante no universo da edição na área do ensino da Química. Só por isso, a iniciativa é altamente louvável. Apesar do enorme desenvolvimento dos meios computacionais, e do que isso representa no que diz respeito ao aumento das capacidades de cálculo, a Química continua a ser (deixará de o ser alguma vez?) uma ciência eminentemente experimental. O carácter experimental da Química não é a consequência de um atraso do conhecimento nesta área, não é algo que tenda a esbater-se à medida que o conhecimento em Química se aprofunda. Pelo contrário, a dimensão experimental faz parte da natureza intrínseca desta ciência fundamental. E é neste contexto que surge o Laboratório como local privilegiado e incontornável para o ensino da Química. Aprender a estar no laboratório é algo de essencial para um aluno de licenciatura em Química (e também, obviamente, para um aluno de Engenharia Química, de Bioquímica ou de Biotecnologia). Interiorizar comportamentos e procedimentos que confirmam à actividade laboratorial rigor, destreza e segurança, é fundamental na formação em Química. Daqui resulta uma outra faceta do interesse da publicação em análise, quer para estudantes do ensino superior, quer para professores dos últimos anos do ensino secundário, quer mesmo para técnicos de laboratório.

Dito isto, que nos parece constituir o aspecto mais importante a explicitar na recensão da referida publicação, não queremos deixar de formular alguns comentários que ajudarão o leitor a situar a obra numa perspectiva mais crítica, e os autores a melhorar eventuais reedições.

1 – O livro peca por falta de uniformidade (ou unidade) de objectivos, que resulta da existência de um acentuado desequilíbrio entre os últimos três capítulos (capítulos 8 a 10, que se referem à medida das propriedades físicas massa e densidade, temperatura e pressão), e os restantes. Dir-se-ia estarmos perante textos que foram elaborados para fins diferentes, com níveis de tratamento diferentes e linguagens diversas. Enquanto os capítulos 2-7 se desenvolvem em tom introdutório, com objectivo implícito de iniciação nas respectivas temáticas, os capítulos 8-10 apresentam um grau de desenvolvimento que excede o nível introdutório, avançando muito para além daquilo que é habitualmente exigido a um estudante de licenciatura.

2 – Existem no livro algumas faltas ou lacunas. Poder-se-á dizer que o papel do crítico é fácil neste contexto, que nenhuma obra didáctica é completa e que, enunciar lacunas, pode ser simples exercício de maledicência e não de crítica. Não é essa a perspectiva em que gostaríamos de nos situar. Entendemos que o livro em consideração seria muito enriquecido se, para além dos capítulos que apresenta, incluisse também, numa perspectiva introdutória semelhante à utilizada nos capítulos 2-7, uma abordagem dos temas seguintes: a) Pequeno exemplo prático de uma pesquisa bibliográfica no Chemical Abstracts; b) Qualidades de vidro, respectivas técnicas de lavagem, e operações básicas de sopragem de vidro; c) Trabalhos sob pressão reduzida; d) Manuseamento de líquidos criogénicos; e) Operações em atmosfera controlada: inerte e/ou asséptica; f) Armazenamento e eliminação de resíduos perigosos. Equipamento de protecção individual. Esta listagem de temas é intencionalmente curta, precisamente para chamar a

atenção para os aspectos fundamentais, para aquilo que mais falta faz numa introdução ao trabalho no laboratório.

Como foi dito, a publicação deste livro é uma contribuição valiosa para o ensino experimental da Química no nosso país. Ele será amplamente usado, no decurso dos próximos anos, por centenas de alunos do ensino superior e finalistas do ensino secundário, de norte a sul do país. A presente edição será esgotada a breve trecho, e é já altura de os autores começarem a pensar na preparação de uma reedição revista e completada.

Hermínio P. Diogo e Joaquim

J. Moura Ramos

*Departamento de Engenharia Química,
Instituto Superior Técnico*

(Ver anúncio no verso da capa)

