

# QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA 86

Publicação trimestral

Julho - Setembro 2002



**ENTREVISTA:**  
**PROF. SEBASTIÃO FORMOSINHO**

**SUPRAMOLÉCULAS FOTOIÓNICAS:**  
**MOBILIZANDO AS BRIGADAS CARGA E LUZ**

**ESTEREOSCOPIA NO ENSINO DA QUÍMICA**



# Um livro teórico para as aulas práticas

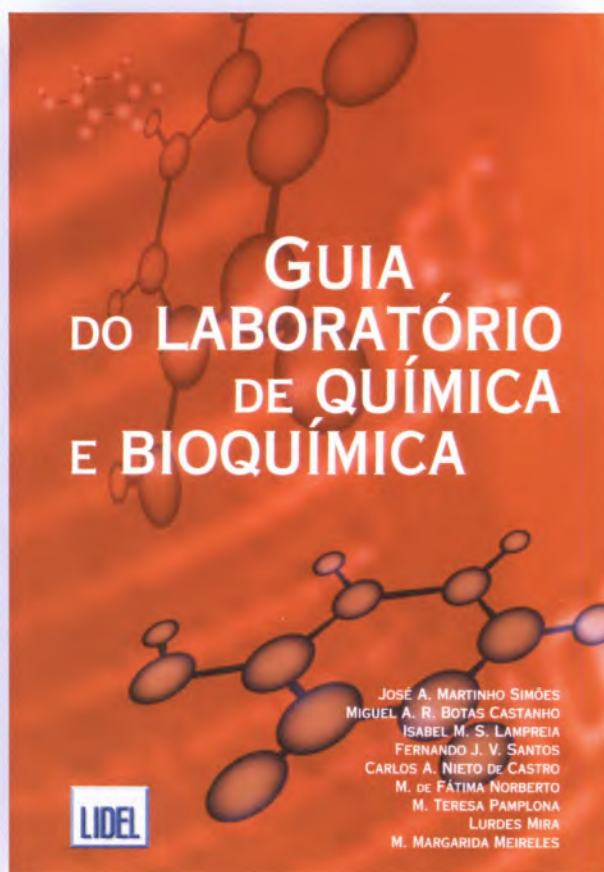
## Porque é que este livro é único?

**Porque** não existe, em português, mais nenhuma obra que trate das regras gerais de "comportamento" num laboratório

**Porque** chama a atenção para o problema da segurança nos laboratórios

**Porque** aborda um conjunto de tópicos essenciais que, por falta de tempo, raramente são tratados nas aulas com um nível adequado:

- Elaboração de relatórios
- Pesquisa bibliográfica
- Aquisição automática de dados
- Análise e tratamento de dados experimentais
- Apresentação de dados em gráficos e medida de algumas propriedades



P.V.P.: 2 200\$

**Os Direitos de Autor desta obra revertem a favor da Sociedade Portuguesa de Química**

### Autores

- José A. Martinho Simões
- Miguel A. R. Botas Castanho
- Isabel M. S. Lampreia
- Fernando J. V. Santos
- Carlos A. Nieto de Castro
- M. de Fátima Norberto
- M. Teresa Pamplona
- Lurdes Mira
- M. Margarida Meireles



LIDEL - Edições Técnicas, Lda.

[www.lidel.pt](http://www.lidel.pt)

e-mail: [promocao@lidel.pt](mailto:promocao@lidel.pt)

Lisboa: 21 3541418 \* Porto: 22 5097993/5 \* Coimbra: 239 822486

Boletim da  
SOCIIDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



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 86, Julho – Setembro 2002

Redacção e Administração  
Avenida da República, 37 – 4.º  
1050-187 LISBOA  
Tel.: 217 934 637  
Fax: 217 952 349  
E-mail: boletim@dq.fct.unl.pt  
www.spq.pt

Editor  
Fernando Pina

Editores-Adjuntos  
Jorge Gonçalves  
Maria João Melo  
A. Jorge Parola

Comissão Editorial  
Hugh Burrows (FCT-UC)  
Maria José Calhorda (FC-UL)  
J. Ferreira Gomes (FC-UP)  
Ana Lobo (FCT-UNL)  
Irene Montenegro (UM)  
João Rocha (UA)  
M. N. Berberan e Santos (IST-UTL)  
A. Nunes dos Santos (FCT-UNL)

Colaboradores  
João Paulo Leal  
João Carlos Lima  
Olivier Pellegrino

Publicidade  
António Lopes  
Marco Richter

Grafismo  
sentido: designers / Nuno Gonçalves

Execução Gráfica  
FACSIMILE, Offset e Publicidade  
Rua Vitor Bastos, 10-A  
1070 – 285 LISBOA  
Tel. 213 829 792  
Fax 213 829 794  
mail@facsimile.pt

Tiragem  
2750 exemplares

Preço avulso  
€ 12,50 – 2.506\$00  
Assinatura anual – quatro números  
€ 45 – 9.022\$00  
(Continente, Açores e Madeira)  
Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direcção de "Química".  
São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.  
A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração são publicadas anualmente no número de Janeiro-Março

Publicação subsidiada pela

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

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

Editorial	2
Noticiário SPQ	2
Noticiário Geral	
Actualidades Científicas	5
Olimpíadas Internacionais de Química – 34.ª Edição	7
Jorge Calado: 40 anos de Termodinâmica Molecular	9
Links Recomendados	10
Entrevista	
Prof. Sebastião Formosinho	13
Olhares Quirais	
Os "bioquímicos" portugueses Isabel Amaral	23
Artigos	
Supramoléculas Fotoiónicas: Mobilizando as Brigadas Carga e Luz A. Prasanna de Silva, Thorfinnur Gunnlaugsson, C. P. McCoy	29
A Química dos Insecticidas (parte II) Susana Pina dos Santos	37
Analítica 2001	
A Introdução à Qualidade no Currículo de Química Analítica: Necessidades e Motivação António J. G. de Mendonça	43
A Química Analítica no Ensino Secundário António Alberto S. L. Frazão	45
Avaliação do desempenho de um método analítico em função da origem do analito Ricardo J. N. Bettencourt da Silva, Júlia R. Santos e M. Filomena G. F. C. Camões	47
Validação de Estabilidade de Soluções J.M.F. Nogueira, P. Seródio, R. Agudo	51
Actividades no laboratório	
Estudo da Reacção : $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ Um Projecto Laboratorial de Química-Física J. Pedro Malhado, Miguel Tavares, Mário N. Berberan e Santos	55
Actividades na sala de aula	62a
Química e Ensino	
Estereoscopia no Ensino da Química João Paiva, Jorge Trindade e Victor M. S. Gil	63
As limitações da linguagem no ensino da Mecânica Quântica Alexandre L. Magalhães	70



O corpo editorial do boletim da SPQ tem vindo a fazer um enorme esforço para produzir uma revista que possa reflectir a actividade da química em Portugal e alargar a participação dos químicos portugueses. Mas este é um objectivo difícil e não isento de contradições. Porque por um lado apelamos à participação e por outro seleccionamos os artigos de acordo com critérios de qualidade e de oportunidade. Por outras palavras, nem todos os bons artigos científicos podem ser publicados neste boletim. Trabalhos muito especializados não se enquadram numa publicação que pretende chegar a um público diversificado. Neste enquadramento, por vezes rejeitamos artigos. O que é um aparente contra-senso para quem quer alargar a participação. Mas

trata-se da regra do jogo e quem quer ver os seus trabalhos publicados a ela tem de se submeter.

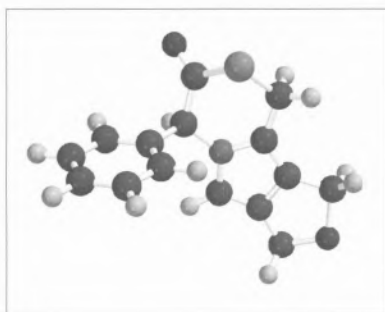
Não sabemos, por falta de estatísticas, qual o verdadeiro índice de leitura do nosso boletim. O que podemos dizer é que a nossa tentativa de promover uma rubrica de cartas ao editor não tem tido sucesso. Pode ser por falta de hábito de polémica, ou por outra razão qualquer. Mas sentimos isso como uma ausência de dinamismo nossa e também dos nossos leitores. Como dizem os treinadores de futebol, esse grande paradigma da nossa sociedade actual, e a mãe de todos os interesses, vamos continuar a trabalhar.

Motivos de leitura neste número não fal-

tam; desde as rubricas habituais, artigos científicos, à entrevista com o Prof. Sebastião Formosinho para a qual nos permitimos chamar a atenção dos nossos leitores.

O Outono chegou, caminhamos para o Inverno, que dará lugar à Primavera e de novo ao Verão. 4 estações – 4 números do boletim. É uma banalidade, mas a vida na ciência é feita destas rotinas, do trabalho continuado, tantas vezes um pouco repetitivo. As mudanças são lentas e dão trabalho. Por isso caro leitor, aceite o desafio e envie artigos de qualidade e de interesse geral. Mande cartas ao editor. Ajude a criar neste boletim um espaço de reflexão, de discussão e porque não, de confronto de ideias e de projectos.

## NOTICIÁRIO SPQ



### Simpósio de Química de Compostos Heterocíclicos

Divisão de Química Orgânica da Sociedade Portuguesa de Química  
Departamento de Química da Universidade do Minho

25 de Novembro de 2002

A Divisão de Química Orgânica da Sociedade Portuguesa de Química tomou a iniciativa de organizar Simpósios Temáticos de dois em dois anos alternan-

do com os Encontros Nacionais de Química Orgânica. A série iniciou-se com o Simpósio de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear que teve lugar na Universidade de Aveiro em Outubro de 2000. No corrente ano irá realizar-se o Simpósio de Química de Compostos Heterocíclicos, no dia 25 de Novembro, na Universidade do Minho. A selecção deste tema tem justificação se pensarmos que quase metade dos compostos orgânicos conhecidos incluem na sua estrutura pelo menos um anel heterocíclico. São uma classe de compostos com um conjunto vastíssimo de aplicações nomeadamente na Medicina e na Indústria. Existem igualmente muitos compostos heterocíclicos que são compostos naturais com importan-

tes funções em processos biológicos. A síntese e reactividade de compostos heterocíclicos é actualmente objecto de estudo de vários grupos de investigação no país pelo que o Simpósio de Química de Compostos Heterocíclicos será um local privilegiado para que estudantes de pós-graduação e investigadores debatam temas de interesse comum. O Simpósio contará com a contribuição de oradores nacionais e estrangeiros pretendendo abranger um leque alargado de tópicos da área da Química de Compostos Heterocíclicos.

Contacto  
amcampos@quimica.uminho.pt



## Olimpíadas de Química 2002

Com a realização da Final a 4 de Maio (na Universidade de Aveiro), terminou a edição de 2002 das Olimpíadas Portuguesas de Química.

Tal como nos anos anteriores, a prova foi realizada em três fases. A 1.º fase decorreu nas escolas, com a selecção de uma equipa de 3 alunos do 11.º e 12.º anos. Participaram 465 alunos de 66 escolas secundárias. Seguiram-se as semifinais (2ª fase), realizadas com a já habitual colaboração das Universidades de Lisboa (IST), Porto (DQ) e Aveiro (DQ). Os 27 alunos apurados (correspondentes a nove equipas), defrontaram-se individualmente na Final, para apuramento dos vencedores absolutos de 2002 e selecção da equipa de representantes portugueses nas competições internacionais (neste caso, Olimpíadas Iberoamericanas, Mar del Plata, Argentina).

A edição deste ano consolidou as características que estão a tornar as Olimpíadas de Química uma realização bem conseguida da SPQ, mas também marca o início de uma nova etapa de amadurecimento. A selecção da 1ª fase, realizada nas escolas, continua a ser uma excelente oportunidade para dinamizar o estudo da química. Os testes das semifinais dos anos anteriores estão disponíveis na página da SPQ e podem constituir uma base de preparação prévia para a competição. As semifinais continuam a ser um bom pretexto para ficar a conhecer melhor as universidades (onde alguns participantes estudaram no ano seguinte...). Na final, foi possível introduzir pela primeira vez a realização de uma prova prática indivi-

dual (Ciclo do Cobre – ver caixa), uma opção que se pretende manter tanto quanto possível. E agora começa a surgir o desafio das competições internacionais: a SPQ já assegurou a participação de equipas portuguesas nas Olimpíadas Ibero-americanas, nas Olimpíadas Internacionais, e foi convidada a participar nas Olimpíadas Europeias de Ciência... 2003 pode ser um ano bastante "frenético" para os estudantes e mentores!

### Classificação Final

#### Medalha de ouro

Ana Raquel Sequeira Pinto, ES Alves Martins (Viseu)

#### Medalha de Prata

Angela Filipa Pereira Cardoso, Externato Delfim Ferreira (Riba d'Ave)

#### Medalha de Bronze

Humberto Bento Ayres Pereira, Colégio Cedros (Vila Nova de Gaia)

#### 4.º Classificado (apurado para as Ibero-americanas)

Carlos Jorge da Silva Andrade, ES/B3 de Estarreja

### Semifinal de Aveiro

#### Medalhas de Ouro

Carlos Jorge da Silva Andrade, José Carlos Silva Russo, Miguel Vidal Drummond (ES/B3 de Estarreja)

#### Medalhas de Prata

Ana Filipa Bernardino Simões, João Rui Nunes e Silva, Inês Isabel Vasconcelos (ES de José Falcão)

#### Medalhas de Bronze

Daniela Patrícia Leitão Silva, Ana Raquel Sequeira Pinto, Inês Isabel Ribeiro Coelho (ES Alves Martins)

### Semifinal de Lisboa

#### Medalhas de Ouro

Manuel Nascimento, Sílvia Marques, Filipe Ataíde (ES/B3 Padre António Macedo)

#### Medalhas de Prata

Catarina Catroga, Ana Luísa Afonso, Daniela Santos (Instituto de Odivelas)

#### Medalhas de Bronze

Luísa Maria Martins Pires, Ana Filipa Martins Pires, Mariana Monteiro Inácio (ES/B3 de Peniche)

### Semifinal do Porto

#### Medalhas de Ouro

Humberto Bento Ayres Pereira, Rafael Guedes Souza, Tiago Luís Sousa Veloso (Colégio Cedros)

#### Medalhas de Prata

Angela Filipa Pereira Cardoso, Pedro Miguel Rodrigues, Renato Gondar (Externato Delfim Ferreira)

#### Medalhas de Bronze

Afonso Ferreira Neves, Daniel da Costa Pinto, Ana Filomena Oliveira (Colégio Internato dos Carvalhos) Olimpíadas de Química 2002.



figura 1 Semifinal de Lisboa: a boa disposição participantes.



figura 2 Prova laboratorial: um momento do "Ciclo do Cobre"



figura 3 O coordenador das Olimpíadas e os vencedores de 2002 (da esquerda para a direita, Carlos Jorge, Ana Raquel, Angela Filipa e Humberto Bento).



### Prelúdio da prova laboratorial

O prova prática da Final das Olimpíadas, com o título "Ciclo do Cobre" e baseada num trabalho prático da disciplina de Química II (Prof. J. J. C. Teixeira Dias), envolveu um conjunto de reacções de transformação do cobre, que começa e acaba com cobre metálico. O trabalho é bastante apelativo para os alunos (vapores rutilantes, variações de cor, precipitação), mas a sua realização exige muita atenção às questões de segurança em laboratório. Por esse motivo, além dos habituais avisos – que os alunos nem sempre lêem/ouvem – algumas horas antes foi-lhes distribuído o texto abaixo, que por levantar um pouco o véu sobre o conteúdo da prova prática foi avidamente lido:

*Durante a leitura de um livro de texto de química, encontrei a afirmação "o ácido nítrico actua sobre o cobre". Eu estava a ficar farto de ler este tipo de frase absurda e determinado a descobrir o que é que queria dizer. O cobre era-me mais ou menos familiar, pois usavam-se ainda cêntimos de cobre. E eu tinha visto uma garrafa com o rótulo "Ácido nítrico" [...]. Eu não conhecia as suas particularidades, mas estava entusiasmado e*

*desejoso de aprender. O espírito da aventura tinha-me dominado. Tendo ácido nítrico e cobre, eu tinha apenas que descobrir o significado da expressão "actua sobre". Assim, a afirmação "o ácido nítrico actua sobre o cobre" passaria a fazer algum sentido.*

*Tinha tudo preparado. No interesse da ciência, estava até disposto a sacrificar um dos poucos cêntimos de cobre que possuía. Pus um deles sobre a mesa; abri a garrafa rotulada "Ácido nítrico"; verti algum do líquido sobre o cobre e preparei-me para fazer a observação.*

*Mas que maravilha era aquela ante os meus olhos? O cêntimo já tinha mudado, e não pouco. Um líquido verde-azulado espumava e fumegava sobre a moeda e a mesa. O ar à volta tornou-se vermelho escuro. Uma grande nuvem colorida apareceu. E era desagradável e sufocante – como é que eu podia parar aquilo? Tentei ver-me livre daquela trapalhada pegando na moeda e atirando-a pela janela, que entretanto abrira. E aprendi outro facto: o ácido nítrico actua sobre o cobre e também actua sobre os dedos. A dor levou-me a outra experiência não planeada. Esfreguei os dedos nas calças e descobri mais*

*um facto. O ácido nítrico também actua sobre as calças.*

*Tomando tudo em consideração, foi uma experiência impressionante e, em termos relativos, provavelmente a mais dispendiosa que alguma vez efectuei. Ainda hoje falo dela com interesse. Foi uma revelação para mim. Resultou do meu desejo de aprender mais acerca daquele tipo de acção. Obviamente, a única forma de aprender sobre ela é ver os seus resultados, experimentar, trabalhar no laboratório.*

Tradução livre de um texto de Ira Remsen (1846-1927), autor de um livro de texto de química publicado em 1901, e co-descobridor da sacarina.

Este texto é divertido e expressa um entusiasmo pela química que queremos cultivar. Ira Remsen também reconheceu a importância vital das experiências laboratoriais em química. Contudo, ele teve muita sorte por não ter sofrido consequências mais graves nesta experiência. A actividade experimental nunca deve ser conduzida com os métodos aqui descritos. Para pensar: quais as Regras de Segurança de Laboratório claramente desrespeitadas na "experiência" descrita por Remsen?

Hoje existe uma certa tendência a privilegiar a investigação aplicada em relação à fundamental. Mas a história da ciência ensina-nos que é a investigação científica fundamental aquela que mais contribui para o progresso da humanidade. Poder-se-ia dar tantos exemplos. Limito-me a mencionar uma anedota em que se conta que, no século passado, quando o Primeiro Ministro inglês Gladstone foi visitar o laboratório do famoso cientista Faraday, perguntou se aquela substância esotérica, chamada electricidade, sobre a qual Faraday estava fazendo experiências, teria alguma vez uma qualquer aplicação prática. A resposta de Faraday foi lapidar: "Esta substância que Vossa Excelência chama esotérica, senhor Ministro, um dia pagará imposto."

in *A Química rumo ao futuro: dispositivos e máquinas moleculares*, Vincenzo Balzani



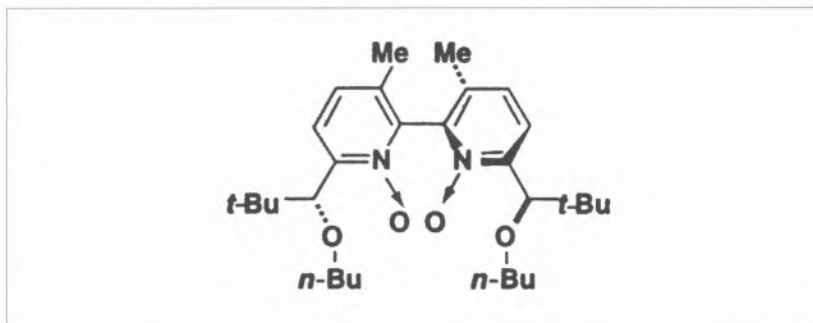
## Actualidades Científicas

### 1.

Os **Sulfuretos de ferro** são desde há muito reconhecidos como os **componentes principais dos meteoritos**, mas nunca foram detectados nas observações de objectos semelhantes a nebulosa solar primitiva. Isto coloca um dilema porque o enxofre é um elemento abundante no cosmos. Foi agora evidenciado que uma banda larga, identificada em espectros de infravermelho de grãos de sulfureto de ferro de meteoritos e poeiras inter-estelares, [1] coincide com a observada em espectros do Observatório Espacial em Infra-Vermelho de objectos estelares recentes. A banda, previamente atribuída ao óxido de ferro, implica que os grãos de sulfureto de ferro constituem um importante, mas mas até agora desconhecido, componente do pó circum estelar.

### 2.

As **reações de oxidação envolvendo** o radical hidroxilo (OH) e o dióxido de hidrogénio (HO<sub>2</sub>) – conhecidos genericamente por HO<sub>x</sub> – têm um papel importante na química atmosférica por destruírem muitos poluentes. No entanto, dadas as suas pequeníssimas concentrações, da ordem de uma parte por trilião, foi difícil obter dados fiáveis sobre HO<sub>x</sub> em sítios remotos. Medições de peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) permitiriam uma estimativa da concentração de HO<sub>x</sub>, porque a reacção de duas moléculas de HO<sub>2</sub> para dar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> é a fonte principal de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na troposfera superior e na estratosfera. Infelizmente, medições feitas em balões deram concentrações mais pequenas na estratosfera do que era previsto por modelos, indicando que a compreensão actual das cinéticas governando a produção e a perda de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estava incompleta. Christensen et al. [2] refinaram a constante de cinética da reacção de formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de HO<sub>2</sub>. A consideração do efeito do metanol (que muitas vezes é utilizado como precursor do HO<sub>2</sub>) sobre a reacção de formação produziu uma constante de velocidade mais pequena do



que a habitualmente recomendada, sobretudo a baixas temperaturas. Quando a constante de velocidade ajustada foi utilizada em simulação fotoquímica, foi obtido um bom acordo com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> medido.

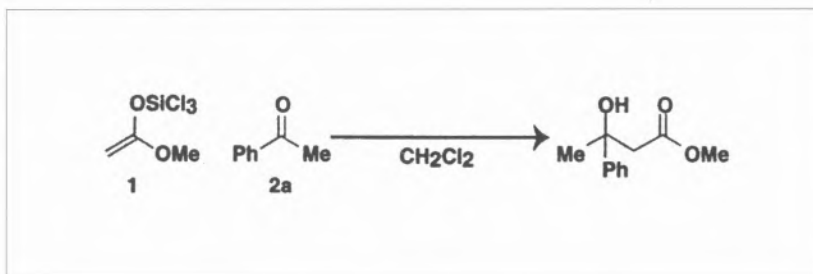
### 3.

Existem vários métodos para controlar a estereoquímica da adição de cetonas e de ésteres a aldeídos para formar um aldol (o b-hidroxi-carbonilo). Métodos para conseguir a **adição com cetonas**

um rendimento de cerca de 90 % com excessos enantioméricos de 80 a 85 %.

### 4.

Os iões polioxometalatos (POM) existem sob a forma de grandes aglomerados que contêm iões metal e ligandos oxo. De entre estes, os iões Keggin, [XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, onde X é um não-metal como PV ou um ião metal como Fe<sup>III</sup>, mas M um metal das primeiras séries dos elementos de transição como Mo, V ou W, num estado de spin baixo d<sup>0</sup>. Bino



**menos reactivas**, em vez de aldeídos, são poucos e limitados a a-dicetonas e ésteres piruvados.

Estudos anteriores mostraram que o acetato de triclorosilil enolato de metilo (1) é muitíssimo reactivo com aldeídos, tão reactivo que é difícil controlar a estereoquímica dos produtos.

Denmark e Fan mostram agora [3] que (1) se adicionará a uma larga variedade de cetonas, como a acetofenona (2a), mas dum modo muitíssimo enantioselectivo em presença de promotores N-óxido, por exemplo:

Estudos mecanísticos indicam que duas moléculas de catalisador estão envolvidas no estado de transição, e os autores descobriram que os bis-N-óxidos dão

et al. [4] mostram agora que pode ser formado um **ião Keggin** onde X e M são átomos Fe<sup>III</sup> no estado **de spin alto**, d<sup>5</sup>, por incorporação de iões metoxi (OMe) e fluoreto. A espécie [Fe<sub>13</sub>O<sub>4</sub>F<sub>24</sub>(OMe)<sub>12</sub>]<sup>5-</sup> foi sintetizada com um rendimento de 20 % por reacção de FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O e piridina em metanol quente. Fortes interações de permuta foram inferidas a partir de medições preliminares de susceptibilidade magnética. Estes resultados abrem novas oportunidades de síntese para os POM, que encontraram muitas aplicações em ciência de materiais e catálise.

### 5.

Os ligandos multidendatos são moléculas orgânicas que contêm vários grupos funcionais, como os grupos C=O, que



podem ser utilizados para ligar, ou que-  
lar, um íon de metal de transição. Mui-  
tos ligandos habitualmente utilizados  
em química inorgânica não são verda-  
deiramente otimizados para a quela-  
ção e devem torcer-se consideravel-  
mente durante a ligação, o que  
enfraquece a interação total. Lumetta  
*et al.* [5] examinaram teoricamente a in-  
teracção de alguns ligandos habitual-  
mente utilizados para ligar íons actini-  
deos e lantanídeos, os malonamidos  
alquilados. Desenham, então uma va-  
riante bi-cíclica onde os grupos C=O  
estão orientados em ambos os confór-  
meros, cis e trans, de tal modo que fa-  
vorecem uma estrutura de mais baixa  
energia que sofre apenas uma pequena  
reorganização durante a ligação. Em  
meio ácido, este ligando mostrou um  
aumento de sete ordens de grandeza na  
constante de ligação do  $\text{Eu}^{3+}$  quando  
comparada com a de vários malonami-  
dos não cíclicos.

## 6.

As micelas e os vesículos formam-se em  
solução através de um jogo de efeitos hi-  
drofóbicos e hidrofílicos. Os tamanhos e  
formas são muitíssimo sensíveis a alte-  
rações de arquitectura das moléculas e  
a pequenas variações das condições de  
solvente. A maioria das micelas são de  
tipo estrela, consistindo num pequeno  
núcleo rodeado de um coroa espessa.  
No entanto, com **copolímeros tribloco  
muitíssimo assimétricos** acontece o  
contrário: **um grande núcleo está rodea-  
do numa coroa fina** (tipo "corte à esco-  
vinha"). Para produzir esses materiais, o  
polímero é dissolvido num solvente or-  
gânico que acomoda ambos os blocos,  
e a água é adicionada a seguir. Com co-  
polímeros tribloco constituídos por uma  
cadeia central, comprida, de de polisti-  
reno e por blocos terminais de isopreno  
funcionalizado, Riegel *et al.* [6] observa-  
ram uma nova morfologia de tipo bola  
que atribuem à coalescência de bolhas  
com a micela, que acontece quando a  
água é adicionada para retirar o solven-  
te. Descobriram que as bolhas se for-  
mam preferencialmente para concen-  
trações elevadas de polímero e somente

em solventes que possam dissolver os  
dois homopolímeros. Foi observada  
uma larga dispersão de tamanhos o que  
indica que esta estrutura é só cinetica-  
mente estável mas não representa um  
estado de equilíbrio.

## 7.

Um **novo método para produzir cerâmi-  
cas duras de nitreto de silício** parece  
ser mais promissor e muito mais rápido  
do que as técnicas estabelecidas [7]. O  
processo de sinterização por descarga  
de plasma produz duras micro-estrutu-  
ras, entrosadas, em alguns minutos a  
1600 °C. Mantendo o material a várias  
temperaturas, a cinética da reacção e,  
portanto, a morfologia e o tamanho dos  
grãos, pode ser influenciada num pro-  
cesso de "maturação dinâmica".

## 8.

Os químicos consideram habitualmente  
que as reacções químicas elementares  
ocorrem de modo estatístico – a energia  
é rapidamente redistribuída por modos  
vibracionais e rotacionais, e os mínimos  
de energia profundos, que se encon-  
tram ao longo dos vários caminhos de  
reacção possíveis, tendem a actuar  
como "armadilha" e dominam a forma-  
ção dos produtos. Sun *et al.* [8] apre-  
sentam resultados de simulações dinâ-  
micas duma reacção de substituição  
nucleofílica,  $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{F}^-$ ,  
que mostra que, apesar da presença de  
um mínimo profundo na superfície de  
energia potencial, mais de 90 % das tra-  
jectórias das simulações vão dar aos  
produtos. A formação dos produtos pa-  
rece acontecer numa escala de tempo  
muito mais rápida do que a concorrente  
redistribuição estatística de energia.

## 9.

Cortes e incisões, mesmo em tecidos  
frágeis como o olho, são muitas vezes  
tratados com suturas. Adesivos biode-  
gradáveis poderiam oferecer a dupla  
vantagem de manter os bordos dos teci-  
dos juntos com a pressão distribuída  
mais uniformemente e não requerendo  
a remoção manual após alívio. Carna-  
han *et al.* [9] sintetizaram poliéster-éte-

res muitíssimo ramificados compostos  
de poli(etileno glicol), glicerol e ácido  
succínico e utilizaram estes polímeros  
para fechar cortes em olhos a que ti-  
nham sido extirpados tumores. Estas  
moléculas que têm um centro linear pe-  
queno e duas terminações dendriméri-  
cas, têm uma fraca viscosidade e, por-  
tanto, podem espalhar-se sobre uma  
laceração do olho. Foi utilizada a luz de  
um laser de árgon para formar ligações  
cruzadas no polímero, criando um filme  
elástico e transparente que selou uma  
laceração da córnea de 4,1 mm de es-  
pessura (espessura total) contra uma  
pressão de cerca 170 mm Hg (a pres-  
são intraocular normal é de cerca 20  
mm Hg ou 2,7 kPa).

## Referências

- [1] L. P. Keller, S. Hony, J. P. Bradley, F. J. Molster, L. B. F. M. Waters, J. Bouwman, A. de Koter, D. E. Brownlee, G. J. Flynn, T. Henning, H. Mutschke, *Nature* **417** (2002) 148.
- [2] L. E. Christensen, M. Okumura, S. P. Sander, R. J. Salawitch, G. C. Toon, B. Sen, J.-F. Blavier, K. W. Jucks, *Geophys. Res. Lett.* **29** (2002) 10.1029/2001GL014525.
- [3] S. E. Denmark, Y. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4233.
- [4] A. Bino, M. Ardon, D. Lee, B. Spingler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4578.
- [5] G. J. Lumetta, B. M. Rapko, P. A. Garza, B. P. Hay, R. D. Gilbertson, T. J. R. Weakley, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 5644.
- [6] I. C. Riegel, A. Eisenberg, C. L. Petzhold, D. Samios, *Langmuir* **18** (2002) 3358.
- [7] Z. Shen, Z. Zhao, H. Peng, M. Nygren, *Nature* **417** (2002) 266.
- [8] L. Sun, K. Song, W. L. Hase, *Science* **296** (2002) 875.
- [9] M. A. Carnahan, C. Middleton, J. Kim, T. Kim, M. W. Grinstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 5291.

Olivier Pellegrino, revisão de A. M. Botelho  
do Rego



**IChO34  
2002**

**Olimpíadas  
Internacionais de  
Química – 34.<sup>a</sup>  
Edição**

Pelo 2.<sup>o</sup> ano consecutivo, a SPQ representou Portugal com um observador científico nas Olimpíadas Internacionais de Química, cuja 34.<sup>a</sup> edição decorreu em Groningen (Holanda), de 5 a 14 de Julho. Após 2 anos como observador, Portugal foi formalmente aceite na organização e poderá participar na competição com uma equipa de 4 estudantes no próximo ano.

As Olimpíadas Internacionais de Química (com o acrónimo IChO – *International Chemistry Olympiad*) são um evento de grande dimensão, que envolve actualmente 57 países em competição e 8 países observadores (com as suas delegações de estudantes, mentores, observadores científicos e convidados).

Daqui resulta uma estrutura complexa, que põe à prova a capacidade organizadora do país de acolhimento: alojamento dos estudantes em local distinto dos restantes membros das delegações (o contacto é proibido!), atribuição de um guia local a cada equipa, laboratórios e equipamentos para a prova prática de duas centenas de estudantes, computadores para tradução das provas (mais impressoras e fotocopiadoras), salas para reunião do Júri, programa social para os momentos de descontração, ... e tudo isto amplificado pela grande diversidade cultural dos presentes (a "acompanhante pessoal" da estudante do Irão, o teclado de computador em Coreano, as refeições para vegetarianos, hindus, muçulmanos... e os diferentes significados da palavra "café"...). O calendário de trabalhos também exige aos mentores um bom planeamento do tempo disponível. Por este ponto de vista, a participação dos docentes como observadores – antes de assumirem as tarefas de mentor – é realmente muito útil.

Não é fácil transmitir uma visão geral deste evento, do seu programa, das

suas actividades e particularidades, de uma forma não exaustiva, mas informativa. A solução que encontrei foi a de transcrever as minhas notas pessoais, registadas sob a forma de *Diário de um observador científico*:

**5 de Julho**

Recepção dos participantes (acompanhamento por guias desde o aeroporto ao local). Registo e entrega de documentação. Recolha dos telemóveis!!

Primeiro contacto entre delegações....

[*Algumas delegações têm ideias confusas acerca da aparência física dos portugueses: já tive de repetir por várias vezes que sou um português típico!*]



**figura 1** Observadores científicos presentes no 1.<sup>o</sup> dia: da esquerda para a direita, Peru, Japão, Jugoslávia e Portugal.

**6 de Julho**

Abertura Oficial.

Separação definitiva entre alunos (ficam em Groningen) e outros (alojados em Eernewoude, a 30 km).

Inspecção aos laboratórios das práticas: cada delegação verifica a lista de material nas bancadas destinadas aos seus estudantes.

17h00: Chegada a Eernewoude. Distribuição do texto da prova prática. Sessão de esclarecimento com os autores. Início (opcional) da tradução do texto ainda provisório.

20h00-24h00: 1.<sup>a</sup> reunião do Júri (mentores), com apresentação, discussão e votação de propostas de alteração do exame prático.

[*Apesar das 4 horas previstas, terminou depressa: algumas correcções de inglês e pouco mais...*]

**7 de Julho**

Dia dedicado à tradução da versão oficial do exame prático, já com as correcções da véspera. Sala com 60 computadores (com correctores ortográficos para todas as linguagens!). Colaborei com a delegação brasileira.

[*Informação oficiosa: a IUPAC aceitou a IChO como organização filiada. Formalização na próxima assembleia geral da IUPAC, Outono 2003*]

**8 de Julho**

Dias das provas práticas dos alunos: duração 5 horas. Excursão com passeio de barco.

16h00: distribuição do texto da prova teórica. Esclarecimentos com os autores.

20h00 – 24h00: 2.<sup>a</sup> reunião de Júri para aprovação do texto definitivo.

[*Episódio curioso: Peter Wothers (UK) e Mathieu Bernard (Fr) propõem votar a eliminação da pergunta II-3, para grande desagrado do presidente do Júri. Resultado: pausa para bebidas, alteração do texto pelos autores e não se fala mais nisso...*]



**figura 2** - Os mentores brasileiros e o observador português: Sérgio Maia Melo (Ceará), José Arimatéia Lopes (Piauí) e Paulo Ribeiro Claro (Aveiro).

**9 de Julho**

Dia dedicado à tradução do exame teórico (versão oficial).

Ajudei a delegação brasileira e traduzi cerca de 1/3. A tradução partilhada é uma boa solução, mas vai ser necessário fazer uma revisão em separado: a utilização de termos não habituais é um factor prejudicial aos alunos.

[Wout Davids, presidente do IChO34, em conversa após jantar: "os exames são excessivamente difíceis porque os alunos chegam excessivamente preparados. Alguns países valorizam politicamente o resultado, e as medalhas significam melhores empregos para os mentores, bolsas e melhores universidades para os estudantes... e o limite regulamentar de duas semanas de preparação específica é largamente ultrapassado."]

### 10 de Julho

Dia do exame teórico dos alunos: duração 5 horas.

Excursão a Amsterdão, com passeio de barco.

[Nota de regresso: gostei da visita a Amsterdão, mas estou a ficar cansado da paisagem: sempre plana, sempre verde, e sempre com água por todo o lado, em canais, regos, lagos, charcos,... "ijssel meer" e outros "meer"...]

### 11 de Julho

Devolução dos telemóveis. [Evite outra excursão com passeio de barco...].

Entrega de cópias dos exames, para correcção e posterior comparação com a correcção oficial (e regateio de notas, dizem-me). Correcção pode ser morosa devido ao princípio da "não penalização-dupla": se um aluno falha um cálculo numa questão, é necessário refazer todos os cálculos subsequentes com os valores dele.

20h00: 3ª reunião do Júri (funcionamento do IChO): novas comissões, novo programa de Química, Grécia 2003, Taiwan 2005, Coreia 2006, problemas 2004...

[Ouvido nos corredores: Suíça 2004 desistiu – já com o financiamento garantido – devido a "luta de galos" entre a Sociedade Suíça de Química e a Associação Nacional de Professores de Ciências...]

Preenchi ficha de pré-inscrição Grécia 2003 e recebi o n.º 1 do correspondente "Catalyser".

### 12 de Julho

[Pequeno almoço às 6h00, regresso a Groningen às 6h45. Pelo meu relógio (hora portuguesa) levantei-me às 4h30!]

8h00 – 18h00: período destinado ao processo de "Arbitragem", por grupos de países: comparação da classificação dada a cada resposta e trabalho prático pelos correctores oficiais e pelos mentores (algum regateio de notas).



figura 3 Os 12 exemplares do boletim "Catalyser": durante as olimpíadas, a edição diária permitia aos mentores ter algumas notícias acerca dos estudantes (e vice-versa).

[Convite para participação nas EUSO – European Union Science Olympiads (química, física e biologia), cuja 1ª edição decorrerá na Irlanda, em Março de 2003, e destinada a alunos um pouco mais jovens. Interessante! Mas será necessário definir política global da SPQ para as olimpíadas: internacionais, ibero-americanas, europeias...]

20h00: 4ª Reunião de Júri: atribuição de medalhas (são apresentados histogramas parciais, sem legenda, é impossível aos mentores adivinhar posição dos seus alunos...): medalhas de ouro do 1.º ao 27.º, prata até ao 76.º, bronze até ao 143.º (o regulamento prevê 10% ouro, 20% prata e 30% bronze, com margem de 2%). São atribuídas Menções Honrosas aos classificados abaixo de 143.º que se distingam pela qualidade de algumas respostas.

[Ouvido nos corredores: custo desta Olimpíada? Cerca de 1 M de Euros; na Índia foram 0.7 M de Euros]

### 13 de Julho

16h00: Cerimónia de encerramento e atribuição de medalhas.

Alunos chamados ao palco por ordem inversa. No início, mais América do sul, mudando para Europa... no fim quase só Ásia: Irão, Índia, Tailândia, Taiwan e, claro, a China, tal como previsto (este ano com 1.º, 2.º, 5.º e 6.º lugares). EUA obtiveram 1 bronze, 1 prata, 2 ouro. Holanda, 4 bronze.

[Ouvido nos corredores: por vezes, os alunos deixam escapar a duração da sua preparação específica: EUA (1 mês de estágio numa universidade), Irão (3 meses intensos), China (ao longo de dois anos (!?)...)]

Jantar e festa de despedida.

### 14 de Julho

Regresso a casa.

**Observações finais:** a participação dos alunos nas IChO parece-me altamente positiva para a sua formação e constitui, por si só, um prémio a ambicionar: passam nove dias divertidos, convivem com colegas de todo o mundo (incluindo os(as) seus(suas) guias locais), em excursões, jogos, festas e concursos, têm animadores de campos de férias, campos de desportos radicais, discotecas reservadas..., e só "trabalham" cerca de 10 horas (dois exames de 5 horas). A obtenção de medalhas é outra questão! Uma questão à parte, que não tem uma relação directa com nível do ensino secundário no seu país. A preparação específica, seja no espírito do regulamento ou não, essa sim, é determinante. O exemplo do Brasil é ilustrativo: nas três participações anteriores obteve uma medalha de bronze apenas. Este ano, fez preparação específica pela primeira vez e obteve duas medalhas de bronze e duas menções honrosas.

Groningen, 13 de Julho de 2002

Página oficial da IChO34: <http://www.chem.rug.nl/icho34/>. Contém informação detalhada, incluindo todos os números do "Catalyser" (versão .pdf), os testes, a classificação final e diversas fotografias do evento.





### Jorge Calado: 40 Anos de Termodinâmica Molecular

É difícil encontrar palavras certas para descrever a personalidade, a vida, a obra do Professor **Jorge** Carreira Gonçalves **Calado** – o Jorge para os (muitos) amigos.

O que pode dizer-se de uma pessoa que, para além da sua dimensão de cientista, de fundador de uma grande "escola" de termodinâmica molecular, de professor universitário, de comunicador de ciência, alcançou notoriedade em áreas como a crítica de arte (em particular, ópera e fotografia)? Em todas as suas actividades o Jorge ultrapassou o que seria exigível a quem cultivasse, de forma excelente, um só desses campos.

Uma pessoa como o Jorge não se descreve – celebra-se.

E foi isso que todos nós, os produtos directos da sua "escola" de termodinâmica molecular, decidimos fazer.

No dia **6 de Janeiro de 2003** celebraremos o seu aniversário, a sua vida e a sua obra, em especial a científica.

Na celebração envolveremos as dezenas de filhos, netos, bisnetos, filhos-netos e outros parentescos científicos mais ou menos incestuosos.

O local será o IST, escola onde o Jorge e muitos de nós se orgulham de ter nascido.

José Artur Martinho Simões  
Departamento de Química e Bioquímica  
FCUL

Para mais informações veja <http://alfa.ist.utl.pt/~cqe3/> ou envie mensagem para [jc2003@ist.utl.pt](mailto:jc2003@ist.utl.pt)

Dear Colleague

I am contacting you because I thought you may be interested in the Free Radical Research Facility (FRRF) at Daresbury Laboratory (UK). This is a new facility funded by the European Union, providing pulse radiolysis using an 11 MeV electron linac and laser flash photolysis, which is opening on the 2nd of September 2002. Access to the facility is available to researchers in Member and Associated states of the European

Union, and applications are currently being accepted for access in the period September 2002 to March 2003.

Details of eligibility, access mechanisms and further information about the facility can be found at the FRRF website, <http://www.frrf.dl.ac.uk/index.html>, and application forms for facility access can be downloaded from <http://www.frrf.dl.ac.uk/call.html>. If you have any questions, please don't hesitate to contact me.

I look forward to hearing from you.

Best regards

Marisa

Project Manager FRRF@DL

Dr Marisa Martin-Fernandez Email: [m.l.martin@dl.ac.uk](mailto:m.l.martin@dl.ac.uk) Synchrotron Radiation Department CLRC Daresbury Laboratory, Warrington, UK

Tel: 44 (0) 1925 603568 Fax: 603124

A experiência é a única fonte de verdade: Só ela nos pode ensinar alguma coisa, só ela nos pode dar a certeza.

Sem dúvida, se os nossos meios de investigação se tornassem cada vez mais penetrantes, descobriríamos o simples sob o complexo, depois o complexo sob o simples, depois de novo o simples sob o complexo, e assim sucessivamente sem que seja possível prever qual a última situação.

Henri Poincaré (1854-1912)

..the method I have adopted in my own work has always been first to learn what is already known about a subject; then to see if it conforms to those standards of rigor, logical ordering, and completion which one has a right to ask; and, if does not, to set about doing it. The motivation has always been systematization based on scholarship. And I venture to suppose that this is true quite generally. In any case, it would seem to me that only in that way can a healthy scientific life be led, and the real scientific values be achieved.

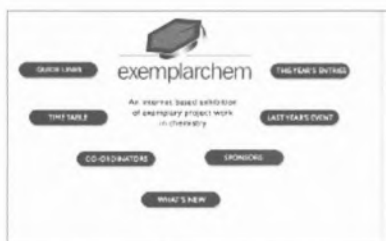
Subrahmanyan Chandrasekhar (1910-1995)



### e-escola

[www.e-escola.pt](http://www.e-escola.pt)

Recentemente, a Universidade Técnica de Lisboa (UTL) decidiu criar um portal de ciências básicas dirigido tanto a estudantes como a professores. Muito bem organizado, encontra-se ainda num estado inicial de desenvolvimento. É possível encontrar variada informação, como por exemplo legislação, notícias, directórios e fóruns. Na mensagem de apresentação o Reitor da UTL convida todos os que se interessam por Biologia, Física, Matemática e Química a participarem no desenvolvimento do portal, contribuindo com sugestões, dúvidas, propostas de temas e participação nos fóruns de discussão.



### Exemplarchem

[www.chemsoc.org/exemplarchem](http://www.chemsoc.org/exemplarchem)

Exemplarchem é o resultado de um concurso organizado pela ChemSoc (ver Boletim nº 81) ao qual podem concorrer estudantes universitários de qualquer nível. Sendo uma exposição permanente dos trabalhos concorrentes, serve também para demonstrar como a Internet pode ser usada para motivar os alunos. Uma consulta aos projectos participantes no concurso de 2001 permite verificar o elevado nível dos trabalhos apresentados, sugerindo-se, por exemplo, o trabalho vencedor, Art Restoration – a chemical perspective, que por si só merecia uma

referência nesta secção. A lista de trabalhos é enorme, por razões de espaço não é possível reproduzi-la aqui pelo que se sugere uma visita demorada...



### Chemie.de

[www.chemie.de](http://www.chemie.de)

Chemie.de é mais um portal de informação sobre vários aspectos da química. Muito bem estruturado, permite uma navegação sem dificuldades. É possível encontrar links para notícias, conferências, software, oportunidades de emprego, departamentos de química de diversas universidades, com especial incidência em universidades alemãs: Aliás, é neste aspecto que este site perde um pouco da sua universalidade: é dirigido sobretudo para uma audiência germânica. No entanto, como é frequentemente actualizado, recomenda-se sobretudo para quem pretende estar a par das últimas novidades em química.



### ChemFinder

[chemfinder.cambridgesoft.com](http://chemfinder.cambridgesoft.com)

Com uma interface muito simples, ChemFinder é um motor de pesquisa. Permite procurar informação disponível

na Internet sobre substâncias químicas. A pesquisa pode ser executada pelo nome, fórmula molecular, massa molecular ou número do Chemical Abstracts (CAS). Os resultados são organizados por secções, tais como propriedades físicas, estrutura, utilização, bioquímica, saúde, MSDS (Material Safety Data Sheet) e ainda informação sobre empresas que vendem o composto em questão. A vasta informação assim disponibilizada faz com que este site possa ser usado com múltiplos objectivos mas é acima de tudo um excelente ponto de partida para a obtenção de informação específica sobre um determinado composto.



### TOXNET

[toxnet.nlm.nih.gov](http://toxnet.nlm.nih.gov)

Da responsabilidade da Biblioteca Nacional de Medicina dos Estados Unidos da América, TOXNET é um agrupamento de diversas bases de dados (nove, neste momento) construído com o objectivo principal de reunir num local único informação sobre toxicologia. As diferentes bases de dados são acompanhadas por um pequeno texto de apresentação sobre o tipo de informação disponível. A pesquisa pode ser feita apenas numa base de dados ou em todas. Neste caso os resultados são apresentados por base de dados. São ainda indicados outros sites patrocinados pela Biblioteca Nacional de medicina, como por exemplo, DIR-LINE, um directório de organizações internacionais da área da saúde, Tox Web Links, onde é possível encontrar outros endereços sobre toxicologia e PubMed, onde é possível aceder à base de dados sobre literatura biomédica, MEDLINE.



**European Network for Chemistry**

**FECS**

**FECS Millennium Project**

**Celebration of 100 Distinguished European Chemists from the Chemical Revolution to the 21st Century**

The Federation of European Chemical Societies initiated, as a Millennium Project, the celebration of Distinguished European Chemists spanning a period of over two hundred years.

Member societies and individuals were invited to submit their nominations of distinguished European chemists from the end of the 18th century until the present day. In addition to Nobel Prize winners, there were nominations of many others from Europe who have, over more than two centuries, transformed the science and influenced science, industry or society worldwide. The final list includes a diversity of nationalities. As well as being published in the magazines of the national chemical societies the list is available for viewing here along with a brief biography and details of their achievements.

18th Century  
19th Century  
20th Century

For further information on the FECS Millennium Project, please

**FECS Millenium Project**

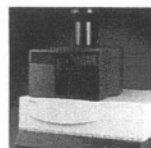
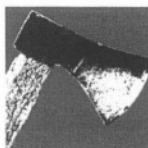
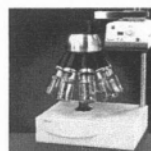
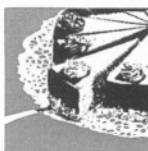
[www.chemsoc.org/networks/enc/feecs/100chemists.htm](http://www.chemsoc.org/networks/enc/feecs/100chemists.htm)

Com o Millenium Project, a Federação das Sociedades Europeias de Química pretende homenagear os 100 químicos que, em sua opinião, mais se distinguiram desde o final do século dezoito até aos dias de hoje. Cada Sociedade nacional pôde nomear químicos europeus e a lista que aqui se apresenta é o resultado da escolha entre essas nomeações. Inclui, para além dos laureados com o

prémio Nobel, químicos de diversas nacionalidades e especialidades. Os homenageados são ordenados por século e para cada um é apresentada uma breve nota biográfica com fotografia, juntamente com endereços de sites onde é possível encontrar informação complementar.

Jorge Marques Gonçalves  
jgoncalv@fc.up.pt

# Retsch

**Moinhos****Agitadores de peneiros/peneiros****Divisores de amostras****Análise granulométrica automática  
CAMSIZER / CRYSTALSIZER**

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

21-352 72 93

22-618 42 32

*O Importador Exclusivo*

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto

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

# Olimpíadas de Química 2003

As "Olimpíadas de Química" estão de novo em marcha!

Este ano não há razão para não participar!!

E há muitas razões para não perder!!! \*

\* Lista de razões demasiado extensa para este espaço. Por favor ver

[www.spq.pt](http://www.spq.pt)

Paulo Ribeiro Claro  
Departamento de Química  
Universidade de Aveiro  
P-3810-193 AVEIRO

e-mail: [pclaro@dq.ua.pt](mailto:pclaro@dq.ua.pt)

**Olimpíadas de  
Química 2003**

**Ficha de inscrição**  
(até 31 de Janeiro de 2003)



ESCOLA

Morada

**CONTACTOS**

Tel.:

FAX:

E-mail:

**EQUIPA**

Professor acompanhante:

Aluno:

Data Nasc.:

Aluno:

Data Nasc.:

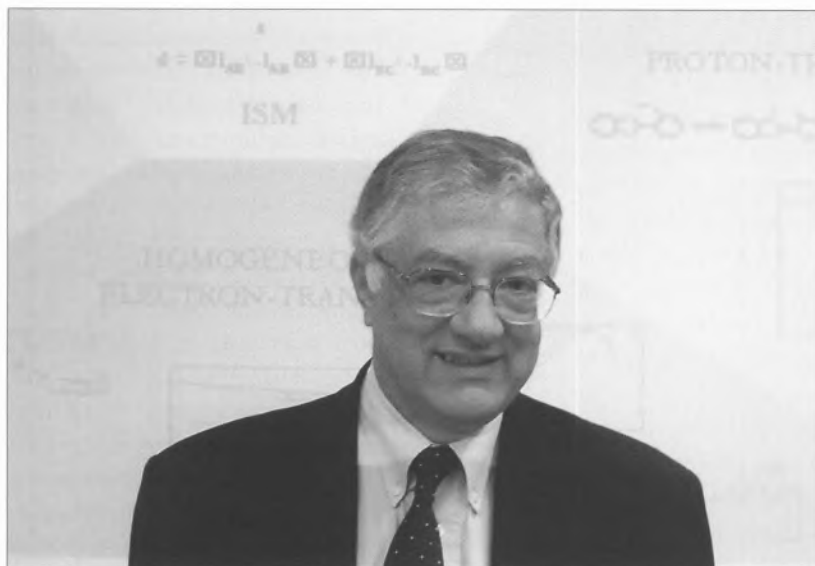
Aluno:

Data Nasc.:



# Prof. Sebastião Formosinho

ENTREVISTA CONDUZIDA POR M. J. MELO E F. PINA



**Quais foram as razões da sua escolha para o curso e para a carreira universitária. Foi a química a sua primeira opção?**

Sim, já no sexto ano do liceu eu queria ir para química. Podia ser ou engenharia química ou físico-química; mas havia restrições económicas na família, os meus pais tinham-se deslocado para Coimbra exactamente para poderem dar educação aos filhos, e engenharia química nessa altura obrigava a três anos fora de Coimbra. Nessa conjuntura fui para físico-químicas. Mas a escolha resultou não só da natureza da matéria, mas também de um professor que tive, o Dr. Fernando Morais Zamith professor do liceu D. João III, que foi o meu professor de físico-química durante todo o tempo de liceu, e que sem ser um grande mestre da palavra, preparava as suas lições, dava-as muito correctas e estimulava o estudo e o aprofundamento das matérias; foi daí. Quanto à parte

universitária, era uso em Coimbra haver uma escolha de alunos bons para tirocinantes em ensino e investigação. Assim o Doutor Pinto Coelho, no fim do 1º ano, perguntou-me se eu não queria mudar para físico-química; ao que respondi que já estava em físico-químicas...(risos...), e portanto não houve mais problemas. O objectivo era escolher essas pessoas. Muitos dos antigos colegas mudaram, o Doutor Vitor Crespo por exemplo, o Jorge Veiga, esse estava na matemática e passou para a química, o Carlos Geraldês também, etc...

**Porque a físico-química servia para fazer investigação?...**

Servia para fazer investigação e o curso era todo em Coimbra. Uma ou outra pessoa, como o Varandas foi para engenharia química e depois, regressou a Coimbra, como assistente; mas era mais raro e roubava tempo. No fundo físico-químicas eram quatro anos e engenharia química, químico-industrial assim se

chamava, eram seis, com os preparatórios em Coimbra de 3 anos, e com outros 3 ou em Lisboa ou no Porto.

**Nasceu em Oeiras em 1943 mas estudou em Coimbra. Qual é de facto a cidade que sente como sua?**

Bem eu diria que sou daquelas pessoas sem terra. É uma coisa que faz pena; o meu tempo de Oeiras era essencialmente o tempo de férias, onde depois da manhã de praia andávamos a pé, às vezes até Sintra, Queluz, caminhadas longas; esses lugares, onde eu os meus irmãos e os meus primos andávamos, desapareceram. Hoje não me reconheço de facto em Oeiras. Sou um homem educado nas Beiras, primeiro na Lousã, depois fui para Coimbra...portanto sou um sem terra. Os meus pais, no tempo da guerra, vieram para a Lousã; aliás o meu pai veio primeiro para o Fundão; o meu pai foi trabalhar na Companhia Eléctrica das Beiras. Uma família que eles conheciam de Oeiras, a família d' Orey, na altura era sócia da Companhia Eléctrica das Beiras, cuja sede era na Lousã; moveram-se para lá e ofereceram um emprego ao meu pai. Era o tempo da guerra e as dificuldades de emprego também determinavam a vida das pessoas.

**Em 1966 está em Moçambique, como assistente. Uma viagem de Coimbra até Lourenço Marques (actual Maputo). Como foi esse percurso?**

O Doutor Veiga Simão, professor de física em Coimbra, mas muito ligado à química, aliás chegou a reger química-física na química, era o Reitor e tinha a seu cargo montar a Universidade, na altura Estudos Gerais Universitários. Portanto

havia um serviço que os diferentes departamentos prestaram, de deslocação de pessoas para Moçambique; eu fui um dos destacados e lá fui.

#### Não era voluntário?...

Isto é ...essas coisas eram sempre entre uma medida de voluntariado e uma necessidade de serviço. Tinha ido o Doutor Redinha, depois foi o Vitor Crespo, esteve lá o Jorge Veiga também, havia uma rotação de pessoas, o Victor Lobo também esteve, o Rocha Gonçalves e o Cavaleiro; Coimbra esteve mais ligada a Lourenço Marques, e penso que Lisboa a Luanda.

#### E o seu serviço militar (1966-68) cumpriu-o em Moçambique...

Não, foi o primeiro ano em que, em Boane, houve curso de Oficiais Milicianos; mas como nós, eu e o Rocha Gonçalves, tínhamos sido mobilizados por Portugal, pela Metrópole, viemos. Aproveitei e vim de barco, foi agradável; fui para Mafra, como todos, e depois para o Entroncamento. Mas digamos *a la longue* o serviço militar é uma escola interessante, de condução de homens, pelo menos; eu cheguei a dar recrutas quando estive no Entroncamento, também fiz de Oficial de Justiça, coisas desse género.

#### Acabado o seu serviço militar, em 1968 vamos encontrá-lo em Londres a fazer doutoramento no laboratório do Prof. George Porter, Prémio Nobel da Química. De que modo marcou a sua vida o facto de ter estudado em Londres?

Bastante, na carreira de investigação. Para já porque o Prof. Porter tinha um grupo muito animado, era uma pessoa encantadora, disponível para os seus estudantes, uma vez que vivia na Royal Institution. Os temas eram interessantes, e no fundo só se fazia investigação. Tínhamos um compromisso de um dia por semana ir fazer de *demonstrator* no University College e fiz isso durante dois anos, mas depois no último ano já não fiz. Para além da investigação, tinha alguns aspectos culturais, a ciência de um certo clube Britânico. Era um ambiente agradável, onde aprendi bastante quer com o meu primeiro colega que hoje já

está aposentado, o Colin Ashpole, quer com o Mike West, na fotofísica de compostos aromáticos em fase gasosa.

#### Mas tinha um orientador ...

O sistema funcionava da seguinte forma, havia uma pessoa mais avançada com quem eu fui metido a trabalhar, o Colin. Ele acabou o doutoramento e depois o Prof. Porter, dado que eu já dominava diversas questões da *flash photolysis* em fase gasosa, associou-me ao Mike West para fazer fotólise de relâmpago de LASER de nanosegundos em fase gasosa. Deu algum trabalho a montar aquilo, para deslocar o LASER, porque a fase gasosa estava ao lado no mesmo laboratório onde foi montada a fase líquida. Com o Michael Topp, tinha já nascido a fotólise de relâmpago de nanosegundos em fase líquida, e o Prof. Porter só deixava mover o LASER se mostrássemos que a experiência em fase gasosa teria sucesso. Portanto nós tivemos de mostrar os primeiros resultados sem mexer o LASER e assim fizemos a luz andar vários metros até conseguir entrar numa longa célula de 1 metro, colocada num forno. Depois, essa célula mais ninguém a conseguiu usar; o Graham Fleming que se seguiu nos estudos, partia sempre as linhas de vazio com aquela célula ... (risos...); acho que a colocaram no museu. Aquilo tinha alguma aprendizagem manual que veio do meu colega Colin Ashpole, para lidar com o momento de torção que criava na linha de vazio; fiz desde as clássicas chapas fotográficas para estudos de espectroscopia em fotólise de relâmpago, com sucessivos atrasos temporais da pequena lâmpada de flash, ainda feitas com as medidas de densitometria óptica para registrar os espectros e medir concentrações, até ao *travelling microscope* para medir os sinais do osciloscópio, à antiga. Depois, evoluiu tudo, ... nessa altura não havia dinheiro para comprar uma lâmpada de Xenon, teve de ser uma de iodo-quartzo metida num bolbo prateado, para aumentar a intensidade da luz; mas com esses aspectos interessantes, digamos laboratoriais, aprendeu-se muito e saíram resultados muito interessantes. Deu-me um bom *back-*

*ground* de experiência laboratorial e de teoria cinética.

#### Pode dizer-se que, de certa maneira, o trabalho que veio a desenvolver no futuro dependeu muito deste seu doutoramento?

Durante um tempo segui na mesma linha de estudo de rendimentos de tripleto de compostos aromáticos, em função da pressão. Depois o problema ficou muito controverso, tivemos muita dificuldade em publicar; acabei por o resolver de uma forma ou de outra, publicando numa revista portuguesa, que é sempre uma solução de recurso perante várias resistências. Depois ao longo do percurso, e após dois ou três anos cá em Portugal, surgiu uma teoria, a teoria do efeito de túnel, que foi aplicada às transições não radiativas e depois às reacções fotoquímicas; tema este também controverso, mas que se veio a desenvolver de forma aceitável. Nessa altura uma revista, *Molecular Photochemistry*, foi muito aberta a receber esse tipo de artigos, ao ponto de um colega meu inglês, um dia me dizer, a propósito de um artigo sobre transições não radiativas em excíplexos e excímeros, que era o melhor que tinha sido publicado no ano. Ao que respondi – de certeza que não porque foi rejeitado na *Faraday*<sup>1</sup>. Também não estou convencido que tivesse sido o melhor publicado em fotoquímica nesse ano, mas revela as dificuldades que havia. O *Molecular Photochemistry* aceitou tais trabalhos e durante muito tempo assim fui lá publicando, mesmo até um outro artigo mais controverso ligado ao efeito da pressão no rendimento de formação do tripleto do antraceno. Porque o grande problema do efeito da pressão era entenderem que a densidade de estados do estado  $T_1$ , deveria ser tão forte que o cruzamento intersistemas não podia ser reversível, não podia voltar para trás. Essa não era a nossa ideia porque víamos, em conjunto, o singuleto e o tripleto excitados, mas isso foi um problema controverso que julgo não ficou inteiramente esclarecido, nem por nós nem por outros investigadores. Penso que quem o poderia ter feito não estava metido no campo.



**Desde 1979 que é Professor Catedrático em Coimbra. Em muitos sectores da sociedade portuguesa há um preconceito que a Universidade de Coimbra é muito conservadora. Concorda?**

Bem ... a Universidade é de facto um pouco conservadora. De qualquer maneira o Departamento de Química sempre seguiu por tradição uma política de qualidade, isto é de escolher em função da qualidade e não tanto da antiguidade. Isso reflectiu-se no facto de eu ir a catedrático muito cedo. Esta era uma política que já vinha do passado. Sem entrar em grandes histórias, certos professores, porque na altura os júris eram muito grandes, por exemplo os da especialidade apostariam num candidato, mas a química tinha muita influência na faculdade e no fundo o candidato que a química apoiava era o escolhido. Isto aconteceu por diversas vezes, não foi caso único na Faculdade de Ciências.

**Em que época a química tinha essa capacidade de influenciar?**

Bem, estamos nos anos sessenta, setenta. A química moldou a faculdade, porque começou muito cedo a sua ligação ao estrangeiro, com a preparação de doutoramentos. Aliás fê-lo simultaneamente com a física, o Prof. Jorge Andrade Gouveia, que faleceu recentemente, pela química, e o Prof. Mário Silva pela física. Mas o Prof. Mário Silva depois teve os problemas políticos que levaram à sua demissão e portanto a física ficou amputada dessa linha de pensamento e foi a própria química como departamento que foi ajudando a física a percorrer esse mesmo percurso. Claro que muitas pessoas da química foram para o estrangeiro, na altura praticamente não havia doutoramentos no País. A química marcava o ritmo da faculdade, e dava alguma colaboração a outros departamentos que quisessem seguir esse mesmo ritmo como foi o caso da física. Tinha influência na Faculdade.

**Mudando um pouco de tema, regressando ao presente, segundo um estudo da Comunidade Europeia, os Portugueses são, de toda a comunidade, os menos informados sobre Ciência e Tec-**

**nologia e consequentemente são os que se interessam menos pela leitura desses temas. Tem alguma hipótese explicativa para este facto e sobre como é que nós poderíamos inverter esta situação?**

Queria abordar este assunto sobre dois pontos de vista; um é um artigo interessante do João Caraça, publicado na revista Artes, Letras e Ideias<sup>2</sup> onde ele diz que no governo anterior, a expressão do Ministério da Ciência e Tecnologia era uma tentativa para que a ciência começasse a influenciar muitos sectores da actividade da sociedade e do estado, que não apenas as universidades. Verificou-se que assim não foi, *inclusivé* na própria indústria. Há uma incapacidade ou dificuldade da sociedade portuguesa em aderir à ciência, reconhecer a importância da ciência como factor motriz da sociedade, para além, enfim, de dificuldades políticas. A ciência cria algumas restrições aos políticos, não é?...aliás Karl Popper dizia que o grande problema não era ter maus políticos, era tentar ver como é que a democracia podia, com políticos correntes, evitar que eles cometessem erros muito graves para a sociedade. A ciência é um desses meios. Mas claro que limita também o poder dos políticos. Por exemplo, na questão da co-incineração...

**já voltamos lá...**

...Mostra como é que o poder político entende a ciência. Recorre à ciência, a respeito da taxa de alcoolémia, porque lhe convém; nessa altura pergunta o que é que se passa na Europa, o que é que os cientistas dizem; mas quando não lhe convém ignora. A atitude da sociedade, do País, perante a Ciência não pode ser esta. Eu julgo que Portugal perdeu a revolução industrial, isso teria sido um factor para a ciência aumentar a sua influência. O doutor Salazar era, mais do que ser autoritário, essencialmente um homem de equilíbrios. A Igreja, as Forças Armadas, as Universidades, as Corporações, valores que ele equilibrava e que transformou em valores da sociedade; para ele, a indústria era apenas o mínimo necessário para poder resolver alguns problemas de alimentação, muito graves, na sociedade

portuguesa, mas nunca entendeu a indústria como o motor da sociedade. Claro que depois, a alguns ministros ele lá foi permitindo alguma estratégia, e a indústria acabou por dar a volta à sociedade, mas muito tardiamente, muito lentamente. Há factores históricos que, julgo eu, condicionam a sociedade portuguesa.

**e neste momento o desinteresse do cidadão comum tem a ver também com uma vontade política...**

...em parte, em parte...

**quando nós podíamos tentar inverter ...**

essas oportunidades foram pouco aproveitadas; até em temas do interesse imediato do cidadão, em que a ciência é importante, por exemplo na alimentação; se a mensagem fosse correcta haveria outras oportunidades, mas as mensagens, feitas por pessoas com responsabilidade, normalmente são muito ruidosas, muito controversas; e assim, o cidadão comum, coitado, fica perfeitamente perdido.

**O Prof. Formosinho sendo uma pessoa muito cordata e tranquila, tem no entanto sido protagonista de algumas polémicas. Nesta entrevista gostaríamos de abordar duas delas. A do modelo de intersecção de estados<sup>3</sup> e a da co-incineração. No que respeita à primeira, e tendo em conta o título de duas das suas obras<sup>4</sup>, considera-se um heterodoxo científico?**

Infelizmente julgo que sim, não por minha vontade; um dia a secretária do Prof. Porter, a Judith, disse-me "Sebastian you like to be controversial" e eu respondi-lhe que não, e de facto não gosto.

**ah!, mas já remonta a esse tempo...**

...risos...já remonta a esses tempos. O trabalho de doutoramento tinha uma linha que foi controversa, aliás criada pelo próprio Prof. Porter, só que o Prof. Porter moveu-se rapidamente da controvérsia...risos...e eu mantive-me na controvérsia. Depois a teoria do efeito de túnel teve alguma controvérsia e o modelo de intersecção de estados atinge o

auge. No entanto, no que diz respeito a relações pessoais, nós e os colegas com que lidamos somos impecáveis. Por exemplo, mesmo com o Prof. Marcus<sup>5</sup>, onde potencialmente os conflitos mais se poderiam acentuar. Houve um congresso no Algarve, o Prof. Marcus no dia seguinte ao da minha conferência disse-me, "Sebastian, I should have said you were very good". Jantámos juntos com as respectivas esposas, pediu-me boleia para Lisboa, viemos a conversar sobre tudo, menos ciência. Mandou-me um excelente cartão de Natal, onde felicita a minha mulher pelo trabalho, que era em química, e a mim por outra coisa qualquer, que não podia ser o trabalho. Quando vejo que começa a ser uma situação incómoda, mudo de tema. Não pressiono as pessoas para isso. Houve uma vez uma conferência em Amsterdão, que fui a convite do Jan Verhooven, onde um colega dele ficou muito perturbado com o que eu disse; perguntou-me "qual era a experiência crucial que faria para provar o seu modelo contra o de Marcus", respondi "uma experiência em fase gasosa, se o solvente tem importância e se o Marcus tem razão, a barreira há-de ser maior em líquidos do que em fase gasosa", e ainda acrescentei que "já foi feita uma experiência assim, pelo Nelsen". Ao descrever o resultado em que as barreiras eram comparáveis e não eram superiores em solução, ele ainda argumentou "que a reorganização interna era importante", mas eu repliquei "que teria sempre o solvente, e dei o valor da barreira do solvente". Aí os estudantes começaram-se a rir, ele ficou furioso e desapareceu. Mas tinha de ir jantar comigo. No jantar eu não tratei nada disso, ainda me acompanhou a conversar até próximo da hotel; tenho alguma diplomacia, porque já basta esta inevitabilidade. Agora é um problema sociológico complicado que tenho tentado perceber; mas ter a capacidade de o mudar não é fácil. Temos sido muito insistentes, o modelo de intersecção de estados já vem de há dezassete anos.

**Uma das observações que se fazem ao seu modelo de intersecção de estados, é a de que não é de fácil utilização e**

**também de visualização. Quer comentar?**

Sim, desse ponto de vista é um aspecto importante e estamos a trabalhar no sentido de ter "software" de "friendly environment", algo que seja fácil de utilizar. Quanto aos conceitos eu julgo que eles são claros, mas sendo claros para nós, talvez não o sejam para outras pessoas. Evidentemente que é muito mais complicado que a teoria de Marcus, indiscutivelmente. E portanto há um trabalho aí a fazer-se, mas como ainda não conseguimos resolver alguns problemas a montante, como as publicações de artigos, não temos tempo e motivação para o resto; por exemplo, no que diz respeito à transferência de electrões, já se aproxima do equilíbrio suficiente, após ter saído um extenso artigo de revisão no *Prog. Reaction Kinetics*; no entanto, quanto à utilização do modelo para a reacção de transferência de átomos, cálculo absoluto de constantes cinéticas em função da temperatura, efeitos isotópicos cinéticos, aí já estamos há quatro anos para conseguir publicar. Temos estado envolvidos em problemas muito de base para conseguirmos tratar então dos aspectos de divulgação. E depois para que as coisas avancem é sempre preciso uma pequena comunidade que o entenda e utilize; nesse sentido, pelo menos já temos um bom artigo do Patrice Jacques, que utiliza o modelo<sup>6</sup>. Ele teve imensas dificuldades em publicar. Teve de publicar numa revista Suíça, num artigo em homenagem ao Prof. André Braun. Não conseguiu publicar nos Estados Unidos como é óbvio. Também isso afasta as pessoas. Neste caso, eles entenderam muito bem os conceitos; o colaborador dele que é luso-francês, Manuel Dossot, tirou algumas dúvidas com o Luís Arnaut, mas por eles mesmos chegaram aos conceitos. Tiveram alguma motivação porque tinham dificuldades em resolver um problema. Agora digamos, meteram-se num caminho terrível...risos...

**Foi presidente da recentemente extinta, comissão científica independente (CCI) nomeada pelo Parlamento com o objectivo de estudar a co-incineração. Concorda com a conclusão de que a**

**Ciência saiu derrotada pelos políticos, pelo menos por alguns políticos?**

Eu julgo que não, sobre esse ponto de vista não, porque o resultado permanece. Aliás o resultado não tem nada de novo, o resultado é apenas uma explanação a nível mais detalhado do consenso que se tem estabelecido ao longo destes anos, nos grupos que trabalham em problemas ambientais e tratamento de resíduos, que já passou às formas legais; portanto, o consenso é vasto. Não houve grande inovação. Mas o resultado perante a comunidade portuguesa mantém-se. A nossa página da internet tem tido sempre muitas consultas. Portanto há algum tipo de leitores que estão interessados em ser esclarecidos. Agora como dizia o doutor Salazar "em política tudo o que parece é", logo é evidente que a comissão foi derrotada neste presente momento por uma opção política de "não à co-incineração". Evidentemente que não teria problema nenhum, se houvesse alternativas credíveis e fáceis. O Governo e o Parlamento têm competência para legislar nessa matéria e não deviam nunca ter abdicado dos poderes que lhe competem. Claro que teria sido preferível ter sido pedido um parecer antes; mas foi o parlamento que criou essa comissão e lhe garantiu os poderes, com votos maioritários do PS, com certeza do próprio PSD, do PP e até acho que do PCP. Porque ninguém quer ser dado como obscurantista. A Ciência, sim senhor, é um árbitro excelente, até que haja uns resultados, porque depois cada um teve as suas ideias, como se viu. Portanto, acho que é um problema também de ética. Se o parlamento, mal ou bem, usou aquelas regras e ele próprio decidiu criar uma comissão, porque se alterou a maioria não deve esquecer as regras a que se tinha comprometido. Já na altura houve um "grande engasganço" quando a comissão produziu o primeiro relatório; tanto que pediram um segundo relatório, com um grupo médico. Mas a partir daí já não tiveram cara para mais e portanto deixaram prosseguir as recomendações da comissão. O problema estaria resolvido para bem do País; porque se mostrou nos testes que se fizeram, que a co-incineração destrói os resíduos, aproveita a



energia dos resíduos, tudo sem criar impactos adicionais à cimenteira a funcionar normalmente. É tudo um efeito psicológico. Claro, dir-se-á que as pessoas funcionam com o senso comum, os habitantes não querem os resíduos lá; começam a ver os resíduos cada vez mais perigosos à medida que se aproximam de Souselas ou de Coimbra. No fundo eles são é perigosos quando são abandonados nos cursos de água e noutros lados. Houve muita perturbação, porque diversas pessoas fomentarem e alimentarem essa ideia; dizia-se que os bebés iam morrer ou nascer com defeitos, apresentaram-se nos jornais factores cinquenta vezes maiores que as emissões de dioxinas que a lei permite, e quinhentas vezes superiores às realmente medidas. Houve um esquema complicado de perturbar a opinião pública, e evidentemente havia muitos interesses em jogo. Agora qual é a solução? O PSD poderia ter retomado a incineração dedicada; no passado, chegou a estar indigitado um director que era um professor do ambiente de Aveiro, mas o consórcio comercial como houve uma alteração de classificação do tipo de resíduos classificados como perigosos, fez as contas e achou que aquilo já não era viável. E por isso é que o governo, já do partido socialista, pensou que a co-incineração podia ser uma solução. Mas este governo tem uma dificuldade, porque ainda que tenha aumentado o número de resíduos porque a classificação foi alterada outra vez, os problemas que se colocam a pôr os resíduos numa cimenteira, são os mesmos que se colocam numa incineração dedicada. Ainda por cima agora agravados com um parecer que diz ser preferível a co-incineração. Não há incineradoras dedicadas para resíduos industriais perigosos construídas na Europa desde 1995. Provou-se que a outra alternativa, a co-incineração, é melhor e mais barata. O resto são soluções esotéricas. O governo meteu-se num beco sem saída.

**A sua resposta leva-nos a perguntar se vale a pena polemizar ciência nos jornais, perante um público geralmente pouco informado, em que argumentos por vezes pueris, ou mesmo demagógi-**

**cos, acabam por fazer opinião com tanta eficiência ou mais, que os verdadeiros argumentos científicos baseados no estudo e na experimentação?**

Julgo que o grande critério é o estudo e a experimentação. E essa mensagem tem de se transmitir ao público. A comissão tratou de dois aspectos que pareceram correctos do ponto de vista do público, para os habitantes das regiões que não querem o lixo no seu quintal. Tentou-se usar argumentos de analogias de senso comum. Por exemplo, os metais pesados. Nós colocamos restrições de modo a que o cimento passa a ter em metais pesados o mesmo teor que uma rocha natural. Como as pessoas não têm medo das rochas naturais não houve grande polémica, não teve grande ressonância. Nas dioxinas tentámos fazer a analogia com a queima de madeira nas lareiras. Na altura não havia medidas directas, típicas e representativas, porque depende do tipo de madeira, se são madeiras contaminadas ou não, etc. Infelizmente, só muito recentemente, apareceram dados sobre a queima dos resíduos do fundo do quintal em bidão, que é muito pior que as lareiras, mas já toda a controvérsia estava lançada. Foram medidas directas de lixo americano. Na altura, alguém da Quercus disse "ah!, mas não é representativo porque o lixo americano é diferente do português". No entanto, o ex-presidente da Quercus, o Francisco Ferreira, utilizou esses dados para estimar quanto é que viria do encerramento das lixeiras, admitindo que aquilo estava a arder completamente. Isto não quer dizer que a Quercus represente uma autoridade no assunto, antes pelo contrário, mas por coerência ele também usou esses dados. A ideia era passar algo do senso comum, que as pessoas entendessem. Mas claro, se isso que é do senso comum ainda é mais controverso que a própria solução...tudo só se complicou. Dissemos, "Isto é equivalente a 170 lareiras", até podiam ser 300, tudo bem. Mas logo uns a dizer isto são 170 mil...risos... aquilo não durou muito tempo, mas ficou essa imagem.

**Qual o papel em todo este processo dos chamados sociólogos "pós-modernos" ?**

Nós hoje estamos mergulhados num ambiente conduzido por sociólogos que advogam que a ciência é uma construção cultural, sem nada a ver com a realidade. O valor da ciência é igual ao do "Vodu", colocam tudo no mesmo plano. Baseiam-se em estudo de casos; para eles, a sua experimentação tem um valor absoluto, só na ciência é que não tem. Ora nós sabemos que a ciência tem os seus sucessos, não é só, por exemplo, o desvio dos raios luminosos previsto pela teoria da relatividade durante um eclipse, ou a ida do homem à Lua, ou os medicamentos. Agora a visão que se passa para a sociedade, que a ciência é uma actividade social sem qualquer ligação à experimentação e à realidade, dissolve alguma confiança que o público tem na ciência. Isso foi muito jogado a propósito da co-incineração, porque o debate se pautava nestes termos; a opinião que vinha num jornal é tão válida como a opinião da comissão, que tinha um consenso internacional por trás.

**No jornal Público, nas pequenas notas que todos os dias saem na última página, passou-se a mensagem que a CCI nunca poderia contrariar a co-incineração porque perderia o emprego. Sendo o Prof. Formosinho, uma figura respeitada pela comunidade científica, por tantos motivos entre os quais a sua honestidade e dedicação à Ciência, como se sente perante estas provocações. Está arrependido de ter aceite esta tarefa?**

Julgo que não, aliás todos os que fomos indicados aceitámos. Portanto é um problema, digamos, talvez de alguma inocência, mas entendemos que é um serviço que se deve prestar; por vezes os cientistas acusam o Governo de não solicitar o apoio à ciência, agora, se a primeira vez que são chamados, recusam, é-se incoerente. Preparámo-nos para o debate. Chegámos a fazer uma queixa contra o jornal "O Público" na Alta Autoridade para a Comunicação e pelo menos algo ficou provado; "o Público" teve uma advertência pela falta de

objectividade e rigor em diversas questões técnicas. É evidente que coisas como a que fez referência são mínimas no contexto do problema e não nos incomodam em demasia. Mas foi um dos argumentos que nós mesmos colocamos logo de início, quando nos reunimos. Temos este dilema: se nós decidirmos pela co-incineração por ser a melhor solução, começam-nos a acusar de que queremos "o tacho"; mas se para evitar isso apontarmos outra solução pior, não é bom nem é lógico. Nós temos de ser independentes dessa conjuntura. Claro que foi mau que o Parlamento tivesse criado essa conjuntura, mas também não há grande solução. Julgo que em Inglaterra há algumas comissões que as pessoas depois recebem, não um vencimento fixo, mas por esquemas um pouco diferentes. Assim com a CCI, pelo menos a situação é transparente. Eu julgo, e posso não estar correcto, que para conferir à comissão, como o Parlamento colocou, uma autoridade de uma administração ou uma entidade administrativa independente, quiseram dar-lhe a categoria de uma Direcção-Geral. E portanto tudo decorre dessa situação. Mas isso é algo que não nos preocupa muito, faz parte deste bruuah!, de entrada numa situação de grande confronto, quer na televisão, quer nos jornais, quer nos debates; e também de uma certa *mise-en-scène* que estas coisas têm de ter.

**Tem desempenhado vários cargos de relevância para a Sociedade, quer presidindo a comissões e organizações científicas, quer como Secretário de Estado. Pensa que conseguiu contribuir para uma maior sensibilização do poder político no que diz respeito à importância da Ciência na Sociedade Democrática?**

Isto é, na altura em que fui Secretário de Estado, 1980-81, julgo que o governo que o Dr. Sá-Carneiro tinha constituído era um bom Governo. E havia alguma sensibilidade aos problemas da Ciência. Era uma caminhada que também veio com a JNICT, o INIC; a JNICT mais aberta à sociedade, o INIC mais vocacionado para apoiar a Universidade. A sensibilidade foi mais em termos econó-

micos, financeiros, mas talvez ainda, por esta época, em 1980 em Portugal, a ciência ainda não tivesse o papel que hoje tem na nova economia. Apesar de tudo, nessa altura foi criada uma espécie de conselho de ministros restrito; como há para as finanças, para a ciência havia um mini-conselho, com o ministro da Educação, com o Ministro da Agricultura e com outro conjunto de Ministros, onde a Ciência podia ter algum reflexo. Se isso tivesse prosseguido, esse tipo de acção política, eu julgo que esses aspectos poderiam ter tido mais sustentabilidade. Mesmo assim, na altura a carreira de investigação foi também muito difícil de ser publicada. Era uma tentativa de que instituições que não fosse só o Ministério da Educação tivessem investigadores para prosseguir as tarefas de investigação importantes fora do ME, na agricultura nomeadamente, na Indústria; diploma que aliás um outro ministro, o Mariano Gago, depois reformulou ligeiramente e tentou manter essa política. Era uma política que teria alguns reflexos, mas que esteve muito dependente de outros factores; julgo que hoje se vê que a ciência e a investigação é sempre tomada como acessória. Aliás uma das dificuldades que se levantavam à época, era dita pelo Ministério das Finanças em termos claros: no fundo a investigação está feita por professores universitários, não é preciso mais. Mais ou menos essa era a ideia. Não! A investigação, e hoje cada vez mais, interessa a diversos sectores da sociedade; é muito importante para criar novo saber e novas tecnologias, e portanto era um caminho que provinha de uma dinamização do Ministério da Educação e das Universidades. Tal como aconteceu agora outra vez, com o sentido do Ministério da Ciência, esta perspectiva colapsou um pouco.

**Considera-se um cientista ou um político, ou um político cientista?**

Eu considero-me um cientista se bem que, o meu chefe de gabinete me disse que um Reitor que depois enveredou inteiramente pela carreira política dizia "o Formosinho Sanches não gosta de fazer política, mas sabe fazer política". Talvez isso corresponda à verdade. Eu não

gosto de fazer política, mas às vezes é necessário fazer política. Não só governativa, como quando estive no poder, mesmo na questão da co-incineração foi necessário fazer política, na universidade é necessário fazer política. Alguns problemas dão-nos prazer resolver, mas nem todos; a maior parte é uma estopada que tem de se fazer. O que também noto é que sou mais eficiente quando estou mais afastado das relações pessoais. O poder para ser bem exercido carece de um certo distanciamento. Isso é outra das dificuldades que a Universidade Portuguesa tem, um excesso de "inbreeding" que dificulta muito a evolução das relações de poder na própria Universidade. Foi-se de um extremo para o outro, antigamente o poder estava só nos catedráticos. Hoje está mais diluído. E também há muitos catedráticos, no passado havia poucos; quando fui a catedrático havia quatro...no meu departamento.

**Há quem diga que o que deveria haver era muitos mais?...**

...mas isso é um problema de promoção. Se calhar no sistema americano pode haver muitos catedráticos, mas a partilha de poder entre eles é diferente da daqui. Os Ingleses talvez tenham o sistema antigo. Uma vez estava em York e perguntaram-me "o vosso Departamento é daqueles que tem muitos Catedráticos ou poucos?" Era a grande distinção que eles colocavam. Porque aí o Catedrático, o Professor inglês tem o poder. O Professor americano é promovido pela qualidade, por trazer dinheiro, etc., mas se calhar depois têm sistemas muito complicados para nomear o Director, que não são só os Universitários, há intervenções do Board of Trustees, da sociedade, etc.; esse têm depois quase todo o poder, até para extinguir departamentos e coisas assim. É um problema de relações de poder. No modo como nós exercemos o poder, se os Catedráticos detêm poder, então haverá poucos; se a promoção é por qualidade, poderá haver muitos, mas então o modo de organização do poder tem de ser talvez com um director; por exemplo, uma nomeação não só por intervenção dos pares, mas também de gru-



pos da sociedade, da indústria, não sei se da autarquia.

**Mas isso seria um modelo viável aqui em Portugal?**

Desconfio...risos...nós temos uma tradição longa que não se muda rapidamente.

**O Prof. Formosinho tem tido um papel muito activo na Universidade Católica. Como vê a utilidade actual e futura das Universidades privadas?**

Do que eu fiquei consciente, quando assumi funções mais elevadas a nível das Beiras na Universidade Católica, foi que o número de alunos iria diminuir acentuadamente, o que haveria de criar um problema financeiro complicado e a Universidade teria de mudar. Nesses sete, oito, nove anos, começámos a desenhar áreas mais apelativas para os estudantes, a enveredar por prestações de serviços mais relevantes para a sociedade, e a entrar numa era de patentes. E usar as patentes não como um mero valor de conhecimento que se troca de imediato por dinheiro, mas como uma área de negócios. Por exemplo há agora uma patente que a Universidade tem, denominada HEINET (human education interactive network), ligada à intervenção em tempo real de diversos parceiros, um tipo de conferência de imprensa, que pode ser feita com a internet e intranet, pode ser feita com os estudantes entre si, com o professor, etc; é uma patente que vai ser comercializada, pelo menos para a parte de medicina dentária, com uma firma Finlandesa. Há ainda outras patentes mas esta é a que está mais avançada. Neste tipo de actualização, uma Universidade do Estado tem dois problemas. Um são as dificuldades próprias dos orçamentos do Estado; a outra é que nelas o poder está muito diluído para definir estratégias consistentes e sustentáveis.

**Com a excepção da Universidade de Aveiro...**

..sim que tem uma estratégia mais bem conseguida, até porque mesmo no que diz respeito às verbas de investigação, elas são canalizadas para estratégias da Universidade, talvez definidas pelo Rei-

tor, ou pela Reitoria, ou pelo núcleo duro da Universidade...

Essa é a minha visão. É interessante e muito aliciante ver uma Universidade evoluir nesse sentido. Mas dir-se-á que a Universidade terá sempre necessidade de ter estudantes. Com certeza que sim, alguns; mas passa a ser um conhecimento transmitido com um valor económico.

**Vê uma Universidade privada como algo complementar de uma Universidade pública ?**

..sim... e pode criar modelos, protótipos, particularmente em Viseu, onde o tamanho é muito mais pequeno, podem surgir modelos de incentivo para as outras Universidades. A Católica aliás, já o tinha feito no passado, por exemplo com o curso de gestão; na altura, praticamente não havia gestão em Portugal, mas foi aí que tudo se iniciou, depois outras copiaram, talvez em excesso. A Biotecnologia também começou na Católica, há muitos anos, depois teve outras duplicações; Engenharia Industrial, foi um curso iniciado na Figueira, os alunos têm tido boa colocação no mercado. Também essa função de modelos a testar, pode ser útil para as Universidades do Estado.

**Na Universidade discute-se bastante o problema do decréscimo de vocações para as áreas científicas e tecnológicas. De que forma poderemos evitar este problema? Será que pode prejudicar a Universidade e a própria sociedade?**

Julgo que sim, mas resulta também muito da estrutura da sociedade. No tempo em que eu era estudante, ir para medicina não era estimulante. Aliás a minha mãe queria que eu fosse para medicina, e eu que via o meu tio, que tinha que se levantar a "deshoras", disse logo que não. Eu gosto de dormir as minhas horas e não fui cativado por uma vocação de cuidar das pessoas, de ser útil assim. Hoje não é por essa razão por que escolhem o curso de Medicina; essa vocação existe em alguns, mas é por um problema económico na sociedade que Medicina é tão procurada. A sociedade está organizada de tal maneir-

ra que a Ciência não tem uma expressão económica condizente. Os engenheiros, excepto quando evoluem na carreira e passam a ganhar bem, no início têm níveis salariais moderados, comparados se calhar com algum gestor. Depois as ciências são muito mais duras de aprender, requerem a Matemática, a Física, a Química, eh! c'os diabos, a gestão faz-se mais facilmente, ou a sociologia ...

**Mas isso poderia funcionar como uma barreira positiva, porque a selecção faz-se pela vocação...**

Mas no fundo como se faz só pelas notas, e as notas têm muitos ruídos complicados porque não há nada standardizado, não funciona. Agora como fomentar socialmente a Ciência? Aos professores resta-nos a beleza intrínseca das matérias e da sua importância social. Mas como o problema é universal, revela-se que a mensagem não está a passar, e em sociedades como a alemã, onde a indústria Química foi um portento, alguém me dizia, pela primeira vez um dos administradores da Bayer não é químico. Um reflexo da degradação a que se tinha chegado nesse domínio. Portanto há problemas de componentes sociais muito fortes que estão a perturbar a vocação, e julgo também que a dificuldade das matérias.

**E acha que podemos inverter...**

Eu julgo que sim, isto é, existem até algumas soluções radicais; não sei se se deveria ser tão radical. Mas vejamos, um estudante de medicina entra no curso, e antes de começar o contacto com o doente e a ir para aquilo que o motivou, passa três anos a estudar ciências básicas, etc.; actualmente há organizações onde o estudante começa desde muito cedo a entrar no hospital, a ver casos, a circular com os médicos, por exemplo ir uma vez por semana a uma clínica dentária, para o motivar. Depois todos os conteúdos têm de ser reprogramados de modo a não se estudar só em abstracto. Pode-se estudar um osso por exemplo ligado a uma veia, que passa aqui...ou tratar de um dente e um nervo, tudo já num contexto mais global do doente. Na Química os estu-

dantes começam a render quando entram na parte do estágio, que permite uma visão global, e nós espantamo-nos...foram tão maus estudantes até ali, como é que começam a funcionar bem? Talvez que o ensino tenha de se mudar radicalmente.

**Mas isso era o modelo antigo, quando havia poucos alunos, que ao ingressar na Universidade começavam logo fazer investigação com um professor. Como é que com turmas de 60 alunos...**

Vamos ter menos alunos, claramente.

**Podemos aproveitar para fazer a tal revisão da qualidade?**

Sim. Sim.

**E acha que a comunidade científica vai ter força para impor, uma opção desse género? O aluno vai sair mais caro.**

Claro, esse é o problema económico, dos custos actuais. Portugal até das estatísticas se revela que tem investido financeiramente muito em educação. Os resultados têm sido bastante maus, por exemplo a nível do ensino básico e secundário. No universitário ainda não há esses estudos de comparação. Não sei... é um problema económico. Desde que os níveis de financiamento das Universidades se mantenham e não forem feitos por aluno.

**Mas estão a ser feitos por aluno...**

Estão, o problema é saber quando houver um decréscimo de alunos se o Estado estará predisposto a manter o nível de financiamento, apesar de haver menos alunos, e se a Universidade está disposta a reformular profundamente o seu método de ensino.

**Esta pode ser uma boa altura...**

É uma oportunidade que a Universidade poderá agarrar, mas é evidente nós temos globalmente um excesso de Universidades para o número de alunos que existem. Ou então as Universidades têm de financiar-se, em grande percentagem, pelo exterior. O que também em Portugal é muito difícil porque não há mercado.

**Tem uma obra publicada muito vasta, não só no domínio da investigação fundamental, mas no ensino na divul-**

**gação e na reflexão sobre a ciência. Qual é a importância que atribui ao reflectir sobre a ciência e sobre a forma como se desenvolve a actividade científica. O cientista será a pessoa melhor colocada para fazer essa reflexão?**

Pelo menos é uma das pessoas que deve reflectir. Claro que embarquei nesse aspecto, exactamente para lidar com a resistência da comunidade às teorias que tinha proposto, particularmente com o modelo de intersecção de estados; até lá esse interesse existia, mas não era tão profundo que me levasse a ter uma reflexão atenta sobre esse problema. Não direi que todos os cientistas têm de reflectir, mas pelo menos deveríamos dar aos jovens, aos estudantes, a imagem que a Ciência não é aquela instituição neutra, asséptica, objectiva *per se*; a objectividade tem de se conquistar, há dificuldades, há resistências. É evidente que a história depois só regista os triunfos; mas talvez alguns casos que não são triunfos, e os seus contextos, também fossem úteis de serem examinados. Mas há necessidade de ser feita por um cientista, porque ele é que conhece profundamente a ciência. Os historiadores da ciência que não são cientistas têm mais dificuldades em lidar com os conceitos. Claro que dão-nos uma outra história, interessante. Talvez os cientistas criem histórias muito mais coloridas, de triunfos e derrotas. Mas talvez as duas leituras sejam úteis e devam permanecer no contexto do que é a imagem da ciência. Claro, aquela que tem vitórias e derrotas profundas é a que interessa mais o público. Isso é um aspecto que pode interessar, ser um modo de cativar jovens para a ciência.

**Como católico, cientista e autor de textos sobre o tema ciência e religião, qual a sua opinião sobre os limites da actividade científica? Pode um cientista investigar em tudo aquilo que tiver vontade? Ou devemos impor limites, morais, éticos ou de qualquer outra índole?**

Eu julgo que sim, que tem de haver limites. Agora na manipulação genética esses problemas contam, mas não se confrontam tanto para um Químico. Do

ponto de vista genético esses problemas são muito marcantes. Por exemplo a clonagem de seres humanos é algo que nos choca, não só por levar ao aparecimento de um ser humano, mas basicamente se a sociedade fosse toda feita de clones, não nos poderíamos reconhecer, era tudo igual. Mesmo para um Químico há responsabilidades sociais para as quais nós hoje estamos atentos, após a bomba atómica, e por isso mesmo na questão da co-incineração nós, como cientistas, temos responsabilidades; temos de alertar para o facto de termos resíduos tóxicos por aí "armazenados", a intoxicar as pessoas; nós (comissão independente) vamos acabar, mas a responsabilidade individual não, nós temos que alertar a população nesse sentido. O que eu noto, é que todas aquelas pessoas, as faculdades, os médicos particularmente, que alarmaram as populações sobre os perigos das dioxinas, quase diziam que nasciam os fetos sem cabeça, etc., agora que o problema surge sem solução, estão calados que nem ratos. É uma profunda contradição. Se aquilo era perigoso, evidentemente os perigos estavam empolados, deveriam continuar a pugnar sob um ponto de vista de saúde pública, pela resolução do problema. Mais uma vez o aspecto da contradição, que eu também já notava na altura; isto revela sempre que há outra razão qualquer, que não foi explicitada.

**Que não é a ciência...**

Que não é a ciência.

**Sendo membro da Academia das Ciências, autor de centena e meia de artigos científicos, de livros, tendo obtido diversos prémios, entre os quais o prémio Gulbenkian de Ciência, e a medalha Ferreira da Silva da Sociedade Portuguesa de Química, sente-se satisfeito com o seu percurso?**

O percurso, julgo que sim, quer dizer...não sei se poderia ter feito mais, mas se me deu prazer? Com certeza que sim. É óbvio que desloquei-me um pouco mais das tarefas científicas, que não larguei, para outros assuntos, de escrita, de divulgação, etc., porque também tinha de passar o tempo. Essas coisas são muito morosas na resistência,

muito complicadas, e a pessoa não se pode dedicar inteiramente a elas porque, como a história já mostrou, é todo um modo de vida que fica truncado pela comunidade e que cria efeitos psicológicos importantes; e portanto esperamos até do mal extrair algum bem.

"Tiro algum prazer da escrita, digamos...escreve para quê"? Essencialmente é para mim próprio, porque me dá prazer, e depois julgo que pode ser útil para outros. Mas isso é também um modo de limpeza da mente.

#### **Gostaríamos de terminar esta entrevista perguntando-lhe, quais os seus projectos para o futuro?**

No que diz respeito à ciência é óbvio que continuamos a lutar pelo modelo de intersecção de estados. Passá-lo à forma de livro, de programas, torná-lo socialmente aceitável pelas comunida-

des. No que diz respeito à Universidade, ver o que é que dá esta evolução do modelo universitário em Portugal, com um meio social limitado, com a ausência de grandes grupos, como é que a universidade pode realmente valorizar o seu produto intelectual.

#### **Referências**

- 1 Journal of the Royal Chemical Society, Faraday Transactions
- 2 O artigo em questão foi também publicado no nosso boletim, *Química*, nº 85, p 12
- 3 Modelo teórico, alternativo/complementar ao de Marcus, usado para estudar as reacções de transferência de electrão e de próton, "A Critical Assessment of Classical and Semi-classical Models for Electron Transfer Reactions in Solution.", S. J. Formosinho, L.G. Arnaut, R. Fausto, Prog. React. Kine-

tics, 23 (1998) 1-90; "The Intersecting-State Model: a Link between Molecular Spectroscopy and Chemical Reactivity.", L. G. Arnaut, A. A. C. C. Pais, S. J. Formosinho, *J. Mol. Struct.*, 563/564 (2001) 1-17.

4 "O valor da Heterodoxia e a necessidade da sua comunicação", *Revista de Ciência, Tecnologia e Sociedade* 19/20, 24-30 (1993); "A visibilidade da Heterodoxia científica", *Bol. Soc. Port. Quím.* 52 (1994) 13-14

5 Prof. Rodolph Marcus, prémio Nobel da Química em 1992.

6 Manuel Dossot e Patrice Jacques, "Intrinsic rate constants ket of photoinduced electron transfer between anthracene derivatives and aromatic donors: does the intersecting-state model challenge Marcus Theory when confronted with an archetypal set of data", *Helv. Chim. Acta*, 84 (2001) 3446.

7 Michael Athans, "Portuguese research universities: why not the best", texto que circulou por *email*, em formato pdf, e que foi tema de uma conferência proferida em Junho 2001.

#### **Perfil biográfico do Professor Sebastião José Formosinho**

Sebastião José Formosinho Sanches Simões nasceu em Oeiras a 19 de Setembro de 1943, completando a Licenciatura em Ciências Físico-Químicas na Universidade de Coimbra em 1964, e doutorando-se em Química na Universidade de Londres em 1971.

Iniciou a sua actividade de investigação no antigo Laboratório Químico da Universidade de Coimbra sob a orientação do Professor Fernando Pinto Coelho em estudos de condutividade de soluções. Nessa altura, esteve também envolvido em estudos espectroscópicos utilizando ressonância paramagnética electrónica com o Professor Jorge dos Santos Veiga e ressonância magnética nuclear com o Professor Victor M.S. Gil. Em 1966 foi bolseiro no Laboratório de Química da Universidade de Moçambique onde trabalhou com o Professor José Simões Redinha em condutividade de sais inorgânicos em solventes mistos.

Entre 1968 e 1971 trabalhou no Davy Faraday Laboratory da Royal Institution, Londres, sob a orientação de Lord George Porter no estudo de processos fotofísicos de moléculas aromáticas em fase gasosa. Voltando a Coimbra, continuou a investigação em fotoquímica, montando um laboratório dedicado. Ao mesmo tempo começou estudos teóricos de reacções fotoquímicas e de desactivação fotofísica, desenvolvendo um modelo de efeito túnel para esses processos. Posteriormente o modelo foi utilizado para tratar processos no estado fundamental. Desde aquela época as investigações do Professor Formosinho alargaram-se a um grande espectro da química-física, que correntemente inclui, entre outros, o modelo de intersecção de estados e suas aplicações em processos químicos e biológicos, estudos de transferência de energia e de electrões e terapia fotodinâmica. Além desses estudos em química-física, os seus interesses englobam aspectos da filosofia, teologia e história de ciências. Publicou 20 livros, cerca de uma centena e meia

de artigos científicos em química-física, além de 30 artigos em outras áreas. Com um currículo tão vasto é natural que tenha recebido vários prémios científicos, onde se incluem o Prémio Artur Malheiros da Academia de Ciências de Lisboa, a Medalha Ferreira da Silva da SPQ e o Prémio Gulbenkian de Ciência.

A sua carreira docente começou em 1964 com a sua contractação como 2º Assistente. Rapidamente ascendeu as escadas da carreira académica e foi aprovado para um lugar de Professor Catedrático na Universidade de Coimbra em 1979, onde presentemente é o Professor Decano. Leccionou nas várias áreas de química, desde Química Geral até Química e Sociedade.

Foi Presidente do Conselho Científico da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra entre 1978 e 1979. Foi Secretário do Estado do Ensino Superior no 6º e 7º Governo. Entre 1992 e 1998 foi Presidente da Sociedade Portuguesa de Química, onde presentemente é Pre-



sidente da Assembleia Geral. Foi nomeado Presidente da Comissão Científica Independente no estudo do processo de Co-incipinação. Desde 1994 é Vice-Reitor do Centro Regional das Beiras da Universidade Católica Portuguesa.

Também é membro da Comissão Editorial do *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Foi membro das comissões organizadoras de muitos congressos internacionais e nacionais. Uma nota especial deve ser feita sobre o "Seminário sobre Estados Excitados", organizado em Coimbra em 28 de Maio de 1974, o primeiro da série de encontros Portugueses de Fotoquímica, que ainda perduram.


Destaco duas histórias a nível pessoal. Entre 18 e 24 de Abril de 1974 realizou-se em Lisboa o congresso internacional sobre "Excited States in Biological Molecules", organizado por Bob Cundall, Mike Lumb, John

Birks, Sebastião Formosinho e outros. Eu e o Professor Formosinho saímos de Lisboa num dos últimos comboios no dia 24. Tínhamos marcado para o dia seguinte a montagem do primeiro aparelho de fotólise por relâmpago com resolução temporal de nanosegundos no país, no Instituto Geofísico da Universidade de Coimbra. Assim no dia seguinte fui ao Instituto Geofísico, sem ligar o rádio, encontrando o técnico inglês da Applied Photophysics, Doutores Formosinho, Abílio Marques da Silva e outros em grande discussão, e nessa altura descobri os grandes acontecimentos do 25 de Abril! Devo dizer que o aparelho não foi montado nesse dia!

Outra história é uma lição para a comunidade médica portuguesa. Devido a um acontecimento num avião em Moçambique e durante muitos anos, o Professor Formosinho não viajou em aviões. Este facto limitou a sua participação em Congressos, etc

para os países em que não se pode chegar por carro, comboio ou barco. Aconteceu que foi convidado para um Congresso importante de Fotoquímica em Itália e, considerando que a viagem levava 3 dias, o Professor Formosinho decidiu que deveria ultrapassar o medo dos aviões. Foi ao médico, tendo este referido ser este um medo muito comum, podendo aconselhar uma receita envolvendo alguns calmantes, mas que seria muito melhor utilizar uma forma de tratamento tradicional, consistindo em: meia hora antes do voo tomar um whisky; cinco minutos antes do voo tomar outro whisky. O Professor Formosinho aceitou este tratamento e desde esta data já voou até quase todos os continentes!

Hugh D. Burrows



**APCER**  
*Certificado  
de Conformidade*

Certificate of Registration

Sede:  
Edifício Projeção  
R. do Boticário, 11-113 Ex. 210  
4100-119 NUNTE (Portugal)  
Tel. 011 201 507 98 89  
Fax: 011 201 507 98 89

NÚMERO/number **96/CEP.410**

A Associação Portuguesa de Certificação (APCER)  
The Portuguese Association for Certification (APCER)  
certifica que o sistema da qualidade da  
certifies that the quality system of

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

Implementado na comercialização, manutenção e calibração de  
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipment, meets the requirements of

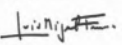
**NP EN ISO 9002:1995**

Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na  
produção, instalação e assistência após-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/Date of issue: 1999-06-18

Válido até/Valid until: 2002-06-17



Luis 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](mailto:soquimica@mail.telepac.pt) [www.soquimica.pt](http://www.soquimica.pt)

# Os "bioquímicos" portugueses

revisitados na Sociedade Portuguesa de Bioquímica (1957-1998):  
formação e trajectos

ISABEL AMARAL\*

## Introdução

A Sociedade Portuguesa de Bioquímica (SPB) foi fundada em 1957, como secção da Sociedade de Ciências Médicas de Lisboa, pelo então director do Instituto de Química Fisiológica da Faculdade de Medicina de Lisboa, e professor catedrático daquela disciplina, Silvério Gomes da Costa. A partir de 1967, a Sociedade Portuguesa de Bioquímica tornou-se uma sociedade autónoma, como consequência da introdução da bioquímica nos *curricula* de várias Universidades portuguesas, mas apenas em 1972 deixou de estar sob influência da medicina, tendo José Conreiras assumido a presidência<sup>1</sup>. Este trabalho constitui um levantamento prévio desta comunidade organizada desde a sua fundação até 1998, procurando estabelecer relações entre a formação científica dos seus membros, e a construção de uma identidade profissional.

O presente estudo não pretende ser uma contribuição no âmbito da Sociologia<sup>2</sup>, mas utiliza como metodologia, algumas das suas ferramentas – o inquérito por questionário<sup>3</sup> e a entrevista<sup>4</sup> – no sentido de procurar com maior eficácia atingir o maior número de cientistas envolvidos nesta área. Para o tratamento estatístico das variáveis foi utilizado como base de dados, o SPSS (Sociological Program for Social Sciences)<sup>5</sup>, embora não tivesse sido explorado cabalmente como resultado da fraca adesão dos inquiridos, ao questionário.

Escolheu-se como população alvo os sócios efectivos da Sociedade Portuguesa

de Bioquímica. Foi utilizado um inquérito de estudo exploratório da população visada<sup>6</sup>, um inquérito por questionário. Um inquérito deste tipo, em que a maioria das questões são abertas ou semi-fechadas, possibilita uma análise com dupla finalidade<sup>7</sup>. Por um lado, a quantificação surge após o fecho de algumas perguntas, possibilitando assim uma análise estatística das respostas; por outro lado, a interpretação qualitativa surge da interpretação directa das questões abertas.

Foi elaborado um inquérito com um conjunto de 42 questões.<sup>8</sup> Neste estudo apenas contemplaremos três delas, que correspondem às etapas nas quais a formação científica dos membros da SPB assumiram posição de relevo na escolha de um percurso profissional: a licenciatura, o mestrado ou as Provas de Aptidão Científica e Capacidade Pedagógica e o doutoramento. Para além destas questões, o inquérito tinha ainda outros dois conjuntos de perguntas que serão futuramente objecto de análise. Estas perguntas visavam tipificar um perfil de orientador científico e elaborar uma genealogia científica, para as diferentes áreas de investigação dos membros da SPB, e, eventualmente, avaliar o papel que a sociedade teve na valorização da identidade profissional dos seus associados.

## Caracterização da Amostra

Com base nos 948 sócios inscritos na Sociedade Portuguesa de Bioquímica, até Maio de 1998, apenas foram envia-

dos questionários a 920 sócios dado que alguns endereços se encontravam incompletos. Destes 920 inquéritos enviados foram devolvidos 22, dois dos quais em branco, e não foram considerados 8 deles devido a terem respostas incongruentes ou incompletas, pelo que o número total de questionários considerados como válidos, é apenas de 898. Foram analisados 271 inquéritos, que representam 30,2% da população alvo escolhida para este estudo. Com esta percentagem de respostas, a amostra não é representativa mas probabilista, pelo que as conclusões finais poderão assumir apenas um carácter ilustrativo.

## A Formação Científica e o Percurso Profissional dos Sócios da SPB

### Licenciatura

A amostra é constituída maioritariamente pelos "bioquímicos"<sup>9</sup> da geração mais nova, que concluíram a licenciatura entre 1983 e 1998 e que prefazem 70,1% do total<sup>10</sup>. A maioria dos sócios possui licenciaturas em Bioquímica, (34,7%), em Biologia, (22,1%) e em Engenharia Química, (11,1%). Além disso, a maioria dos inquiridos possui apenas uma licenciatura (97,0%) e os restantes possuem ou dois ramos da mesma licenciatura, ou obtiveram equivalência nas universidades portuguesas de licenciaturas que concluíram no estrangeiro. O título de licenciado foi obtido quase exclusivamente em universidades nacionais (97,8%), com particular incidência na Universidade de

\*Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829 - 516 Caparica

Lisboa (38,7%), na Universidade do Porto (21,8%) e na Universidade de Coimbra (20,3%).

### Mestrado e Doutoramento

A maioria dos inquiridos não possui o grau de Mestre, (55,0 %), e, 49,8% possui doutoramento. Apenas a partir de 1985, se registou um aumento significativo de mestrados. Estes dados reflectem o facto de Portugal só começar a conceder graus de mestre a partir da década de 80<sup>11</sup>. A adesão aos mestrados em áreas especializadas da bioquímica ou afins, só se verifica após o aparecimento de especializações nos restantes países europeus. Portugal não tinha tradição científica nesta área nem nenhum grupo de investigação particularmente coeso capaz de dar formação especializada a esse nível,<sup>12</sup> pelo que a especialização foi efectuada essencialmente em instituições estrangeiras. No entanto os supervisores dos mestrados pertenciam quase exclusivamente a universidades nacionais (82,8 % supervisores nacionais contra 17,2% supervisores estrangeiros). As áreas privilegiadas dos mestrados foram a Biologia, (22,1%), a Bioquímica, (18,0 %), e a Biotecnologia (14,7%). As universidades que concederam maior número de graus foram a Universidade de Coimbra, (22,3%), a Universidade Técnica de Lisboa, (22,3%), em particular o Instituto Superior Técnico, a Universidade do Porto, (17,5%) e, a Universidade de Lisboa (10,7%).

As áreas de doutoramento privilegiadas foram a Bioquímica (28,1%), a Biotecnologia (13,3%), e a Microbiologia (7,4%), a Genética Molecular e a Medicina (6,6%). Os graus de doutor foram atribuídos principalmente pela Universidade de Lisboa (25,5%), do Porto (21,6%) e de Coimbra (18,6%), seguidas pela Universidade Técnica de Lisboa (15,7%) e pela Universidade Nova de Lisboa (11,8%). Pelas mesmas razões apresentadas anteriormente relativas ao mestrado, aliado ao facto de estarmos em presença de uma amostra constituída maioritariamente pelos "bioquímicos" formados na década de 80, também o número de doutorados passa para um valor claramente superior aos

anos anteriores, a partir de 1989, acentuando-se, no período seguinte. Entre 1995 e 1998 merece particular destaque o número de doutoramentos concluídos em bioquímica face a outras áreas como a biologia molecular ou a biotecnologia, que poderá ser ilustrativo da problemática da especialização. Sendo as duas últimas áreas mais especializadas, seria expectável que congregassem menor número de profissionais das respectivas áreas."

### Formação no estrangeiro

As influências estrangeiras na formação dos bioquímicos nacionais não é notoriamente sentida. Se analisarmos as tabelas de frequência podemos verificar que para a realização do mestrado, 17,2% dos mestres teve um supervisor estrangeiro, dos quais 47,4% pertenciam a universidades britânicas, 15,8%, a universidades americanas e, 18,0%, a universidades francesas. Além disso 45,1 % dos mestrados estabeleceu contacto com institutos de investigação estrangeiros, ou por períodos demasiado curtos,<sup>13</sup> de cerca de três meses, ou por períodos superiores a um ano<sup>14</sup>. Esses contactos foram sobretudo estabelecidos com instituições no Reino Unido (32,7%) e em França (25,6%). Neste caso não se poderá admitir que os "bioquímicos" tivessem sofrido influência externa na sua formação especializada, porque estamos a considerar 55 mestrados num universo de 122 e portanto as respostas obtidas não nos permitem tirar ilações conclusivas.

No que diz respeito ao doutoramento, a situação já parece ser diferente, na medida em que a grande maioria dos doutorandos estabeleceu contactos com outros países, num total de 70,6%. Tal como no caso dos mestrados, os doutorandos escolheram preferencialmente as instituições britânicas (38,0%), em particular a Universidade de Birmingham e a Universidade de Oxford (23,5%) e ainda, as universidades alemãs (13,3%) e as universidades francesas (15,2%). As universidades nacionais protagonistas no número de orientadores que disponibilizou para orientarem teses de doutoramento, foram a Universidade do Porto, com

25,0%, seguida das universidades de Lisboa e Coimbra, com 19,1% e das universidades Técnica e Nova de Lisboa, com 16,1%. De salientar que no caso do doutoramento, a supervisão das teses era realizada por investigadores nacionais e estrangeiros, em simultâneo, embora na maioria fossem conduzidas exclusivamente por investigadores nacionais (73,5%). Se compararmos esta situação com o número de dissertações apresentadas em Portugal com as apresentadas no estrangeiro – 76,7% contra 23,3% – verifica-se que embora pudesse existir uma colaboração externa, a obtenção do título era efectuada em universidades portuguesas. No entanto, a publicação de trabalhos originais efectuados por estes doutorandos foi sobretudo efectuada em periódicos especializados estrangeiros<sup>15</sup>. Esta situação poderá conduzir-nos à reflexão sobre os padrões de reconhecimento seguidos por esta pequena comunidade de "bioquímicos" inquiridos e que de alguma forma reflecte uma das características da bioquímica portuguesa verificada desde sempre. O grupo de investigação<sup>16</sup> de Kurt Jacobsohn, que surgiu em 1929, apostou desde sempre na publicação dos seus trabalhos em revistas estrangeiras especializadas e de grande prestígio científico. Sendo este o primeiro grupo de investigação de bioquímica que poderia ter criado condições para o escoamento da produção científica nacional porque razão o não teria feito? E por que motivo continua a comunidade científica a apostar apenas no reconhecimento externo como forma de validar o conhecimento interno na competição com os seus pares?

### Percurso Profissional

A maioria dos investigadores (93,8%) iniciou a sua carreira em Portugal e na área da Bioquímica num valor percentual de 24,6%. Os inquiridos iniciaram-se na investigação bioquímica desde 1958, embora o número de adeptos desta área científica só comece a ser significativo a partir da década de 70. A carreira académica é a que reúne maior número de adeptos, com 80,0%, maioritariamente bioquímicos, e as universidades referidas como mais influentes,



tanto no ensino como na investigação bioquímica, são a Universidade do Porto, (22,2%), e a Universidade de Lisboa, (16,7%). Os restantes investigadores distribuem-se por institutos de investigação, (25,3%) e, por outros sectores, (6,7%,) que englobam a Indústria, os organismos estatais não associados às universidades e o ensino secundário. Dos 13 investigadores inquiridos e que iniciaram a sua actividade profissional nas Universidades de Coimbra, Lisboa, Porto, Aveiro, Madeira e Açores, 46,2% são professores auxiliares, 23,1% são professores associados sem agregação e 23,1% são professores catedráticos.

Os investigadores dos institutos de investigação que responderam ao inquérito pertencem exclusivamente do Instituto Gulbenkian de Ciência, onde existe uma uniformidade de posições, desde os investigadores auxiliares aos coordenadores. Estes resultados reforçam a ideia de que a amostra analisada se insere numa das franjas da comunidade total, a mais jovem.

#### Breves Reflexões

Não obstante estarmos em presença de uma amostra ilustrativa poderemos ainda assim reflectir sobre alguns aspectos que nos parecem relevantes no que diz respeito à influência que a formação externa teve na construção da identidade profissional dos "bioquímicos" portugueses representada na Sociedade Portuguesa de Bioquímica.

Com base nos resultados obtidos poderemos inferir que volvidos cerca de 50 anos sobre a data em que Kurt Jacobsohn criou o primeiro grupo de investigação de bioquímica em Portugal, o panorama científico para os "bioquímicos" profissionais poucas alterações sofreu, nomeadamente no que diz respeito à criação de uma identidade profissional e à premiação científica.

O processo de emergência da bioquímica em Portugal difere do alemão e do britânico. Nestes países, a bioquímica teve origem em duas tradições científicas distintas, uma proveniente da fisiologia, outra, da química orgânica, que concorreram, independentemente, para o seu reconhecimento como disciplina

autónoma. Em Portugal, a bioquímica surgiu de forma sequencial, primeiro como química fisiológica, na linha da fisiologia, na escola de investigação de Marck Athias, especializando-se depois como área de investigação, na linha da química orgânica, no grupo de investigação de Kurt Jacobsohn.

Constatámos que o envolvimento dos discípulos de Kurt Jacobsohn na criação ou controlo de publicações nacionais foi praticamente inexistente. Os dois periódicos onde se poderia ter sentido a influência do grupo de Jacobsohn seriam a *Revista Portuguesa de Química*, da responsabilidade da Sociedade Portuguesa de Química e Física, e os *Arquivos Portugueses de Bioquímica*, dirigidos pela Sociedade Portuguesa de Bioquímica, que deixaram de ser publicados a partir de 1972, precisamente na altura em que a sociedade deixou de estar sob a influência da Medicina e passou a ser dirigida por bioquímicos. Em ambas as sociedades, o grupo de Kurt Jacobsohn parece não ter obtido reconhecimento, provavelmente porque apostou na publicação em revistas estrangeiras da especialidade de grande prestígio.<sup>17</sup> Ora esta situação mantinha-se para os "bioquímicos" inquiridos e mantém-se ainda hoje. O prestígio deste grupo com identidade profissional apenas se faz por recurso ao reconhecimento internacional.

As universidades portuguesas passaram a apostar na formação especializada dos seus quadros com recurso a reformas curriculares e académicas que foram privilegiando o recurso à formação externa, sobretudo a partir de 1964. Neste quadro poder-se-á entender a formação que alguns bioquímicos receberam em instituições de reconhecido prestígio internacional, desenvolvendo a partir delas uma carreira profissional, como forma de valorizar a formação de quadros superiores. No entanto, também neste contexto se poderá pensar que a bioquímica nesta altura ainda não era considerada uma especialidade científica com créditos afirmados na comunidade científica portuguesa. Apesar da existência de uma licenciatura em bioquímica desde 1980,<sup>18</sup> em 1997, a

profissão de bioquímico ainda não era reconhecida em Portugal, a avaliar pelas palavras de Ruy E. Pinto.<sup>19</sup>

*Em Inglaterra eu dizia que era bioquímico; aqui, quando digo que sou bioquímico, toda a gente olha para mim e pergunta-me "mas, é médico? Então é farmacêutico?"... Nós não temos profissão.*

A propósito deste desabafo, convém recordar que para além de uma linguagem e uma metodologia próprias, o pulsar de uma nova disciplina se sente pelo seu reconhecimento que passa, em larga medida, pela existência de organizações profissionais<sup>20</sup>, de periódicos especializados, de monografias e de livros de texto. Para a afirmação de qualquer área disciplinar a existência de uma sociedade científica activa que socialmente a represente e, ligada a ela, uma publicação especializada que canalize a produção científica, desempenham uma posição de destaque. Geralmente, estas etapas são não só essenciais à consolidação de uma área disciplinar como à afirmação da identidade profissional dos seus praticantes. Será que esta situação encontra eco na dinâmica que a SPB tem desenvolvido desde 1972 para apoiar a afirmação dos seus membros e premiar os diferentes trajectos profissionais associados à investigação científica?

#### Notas

<sup>1</sup> Para uma análise mais detalhada sobre os primórdios da Sociedade Portuguesa de Bioquímica, consulte-se o documento redigido em 1995 por José Contreiras, em jeito de memória, mas não publicado, que tem por título, História da Criação da Sociedade Portuguesa de Bioquímica (SPB).

<sup>2</sup> Para uma análise pormenorizada da metodologia seguida pelas Ciências Sociais, foram consultadas as seguintes obras: Quivy, R.; Campenhoudt, L. V., *Manual de Investigação em Ciências Sociais*, (Gradiva, Lisboa, 1992); Silva, A. F. ; Pinto, J. M., *Metodologia das Ciências Sociais*, (Edições Afrontamento, Porto, 1989); Bourdieu, P., Chamboredon, J-C; Passeron, J-C., *Le Métier de Sociologue*, (Mouron Ed., Paris, 1983); Almeida, J. F. ; Pinto, J. M., *Metodologia das Ciências Sociais*, (Edições Afrontamento, Porto, 1986), Durkeim, E., *As Regras do Método Sociológico*, (Presença Editora, Lisboa, 1980) e Gra-

witz, M., *Méthodes des Sciences Sociales*, (Précis Daloz, Paris, 1975).

<sup>3</sup> Para muitos autores esta é a técnica que mais se compatibiliza com a racionalidade instrumental e técnica que tem predominado nas ciências e na sociedade em geral, Silva, A. S., Pinto, J. M., op. cit. (2), p.167.

<sup>4</sup> A aplicação do questionário foi precedida de momentos importantes que importa referir. Para além da listagem dos sócios da Sociedade enviados pelo secretariado da própria sociedade, foram realizadas algumas entrevistas aos primeiros docentes e investigadores nas Universidades de Coimbra, Porto e Lisboa. A análise das entrevistas permitiu definir a população-alvo a estudar e a realização do pré-teste. O pré-teste foi efectuado nas mesmas condições experimentais do questionário, ou seja, as respostas foram dadas por via postal, sem influência pessoal do inquiridor. Após várias redacções do questionário original foi elaborado o questionário definitivo. Para um conhecimento mais pormenorizado desta técnica consulte-se Ghiglione, R.; Matalon, B., *O Inquérito - Teoria e Prática*, (Celta Editora, Oeiras, 1993), pp.8-9.

<sup>5</sup> Para um conhecimento mais pormenorizado das potencialidades deste programa informático consulte-se, Bryman, A.; Cramer, D., *Análise de Dados em Ciências Sociais - Introdução às técnicas utilizando o SPSS*, (Celta Editora, Oeiras, 1992). Além destas, outras poderão ser as obras consultadas e que discutem a problemática da análise estatística nas Ciências Sociais, no âmbito da discussão dos resultados: Henry, G. T., *Practical Sampling*, (SAGE Publications, Applied Social Research Methods Series, Vol. 21, California, 1990), Battachanyya, G. K.; Johnson, R. A., *Statistical Concepts and Methods*, (John Wiley ; Sons Inc., Canada, 1977), Javier, J.; Carrión, S., *Análisis de Tablas de Contingencia*, (Siglo XXI de España Editores, SA, Madrid, 1989) ou Lewis-Beck, Michael, S. (ed), *Basic Statistics, International Applications in the Social Sciences*, Vol. 1, 2 e 3, (SAGE Publications Inc., Singapore, 1993).

<sup>6</sup> Não sendo o inquérito por questionário o objectivo deste estudo, talvez seja importante referir um conjunto de obras que por um lado estiveram na base da construção lógica do percurso seguido neste estudo e, por outro, revelam alguns dos aspectos mais importantes a ter em conta aquando da aplicação desta técnica em geral: Ghiglione, R.; Matalon, B., op.cit.(4), pp.27-68, 115-175 e 197-370; Grawitz, M., op. cit.(2), pp.736-768; Mucchielli, R., *O Questionário na Pesquisa Psicossocial*, (Livreria Martins Fontes

Editora Lda., Brasil, 1979), pp.25-80; Lima, M. P., *O Inquérito Sociológico: Problemas de Metodologia*, (Gabinete de Investigações Sociais, Lisboa, 1973), pp. 5-67; Foddy, W., *Como Perguntar - Teoria e prática da construção de perguntas em entrevistas e questionários*, (Celta Editora, Oeiras, 1996), pp.13-84 e 114-125.

<sup>7</sup> Para uma análise mais detalhada das vantagens e desvantagens destes tipos de perguntas efectuadas em inquéritos por questionário, consulte-se Foddy, W., op.cit.(6), pp.141-169; Lima, M. P., op. cit. (6), pp. 19-24 ou Grawitz, M., op. cit.(2), pp.742-745.

<sup>8</sup> Quando este inquérito foi elaborado e distribuído tinha outros propósitos, bem mais alargados. Ainda que muito circunscrito em termos de análise, com este estudo a autora pretende fazer publicamente o seu agradecimento a todos quantos gentil e generosamente se dignaram responder.

<sup>9</sup> A utilização de "bioquímicos" prende-se com o facto de estarmos em presença de vários profissionais que não são apenas bioquímicos, são também biólogos, engenheiros químicos, químicos, farmacêuticos, etc. Para uma melhor contextualização optou-se por utilizar esta designação ao longo de todo o texto.

<sup>10</sup> Quando falamos da geração mais nova de "bioquímicos" queremos realçar que para além destes existiam sócios inscritos na SPB desde 1957, os quais nem sequer tinham a bioquímica como disciplina curricular dos cursos de Química, de Biologia, ou Medicina. Portanto a geração mais nova será a que surgiu após a criação da licenciatura em Bioquímica na década de 80 nas universidades de Coimbra, Porto e Lisboa.

<sup>11</sup> Com esta reforma do Ministério da Educação foram instituídos os cursos pós-graduação, nas universidades de Coimbra, Lisboa, Porto, Aveiro, Minho, Évora, Universidade Técnica de Lisboa e Universidade Nova de Lisboa pelos seguintes decretos: Dec. Lei 304/78, Diário da República, 1ª Série, 12/10/78; Dec. Lei n.º 263/80, Diário da República, 1ª Série, n.º 181, 7/8/80.

<sup>12</sup> Convém recordar aqui que o grupo de investigação de Kurt Jacobsohn no Instituto Rocha Cabral terá sido provavelmente o único em Portugal até à década de 50 a formar bioquímicos especializados em enzimologia. A existência deste grupo de investigação foi decisivo para a institucionalização da bioquímica na Universidade de Lisboa em 1982. Para mais pormenores sobre a importância deste grupo de investigação para a emergência da bioquímica em Portugal e

para a sua institucionalização na Universidade de Lisboa, consulte-se, Amaral, I., *As Escolas de Investigação de Marck Athias e de Kurt Jacobsohn e a Emergência da Bioquímica em Portugal*, (Dissertação de Doutoramento, Lisboa, 2001)

<sup>13</sup> Do conjunto total de respostas analisadas verificou-se que 36,3 % dos mestres que estiveram fora de Portugal o fizeram por um período inferior a 3 meses.

<sup>14</sup> Para períodos longos, encontrámos exactamente o mesmo valor percentual de mestrandos que permaneceram no estrangeiro por períodos superiores a um ano, onde apresentaram o mestrado, ou seja, 36,3%.

<sup>15</sup> Cerca de 61,0% dos doutorados estabeleceu contactos de curta duração com universidades estrangeiras, e dos 95 inquiridos que o fizeram, (66,3%), desenvolveram trabalho publicado em revistas científicas estrangeiras.

<sup>16</sup> Esta noção de grupo de investigação é tomada no sentido de J. Fruton ou de G. Geison, que prefere utilizar a designação de escola de investigação. Uma e outra designam, de forma simplificada, um grupo liderado por um líder carismático e cientificamente reconhecido, que congrega em torno de um programa de investigação inovador, um conjunto de discípulos e colaboradores, que, tendo recursos logísticos e financeiros adquirem com o mestre conhecimento suficiente para expandirem o referido programa. Consulte-se Geison, G. L., *Scientific Change, Emerging Specialties, and Research Schools*, *Hist. Sci.*, 19, (1981), 20-40; Fruton, J. S., *Contrasts in Scientific Style - Research Groups in the Chemical and Biochemical Sciences* (Philadelphia, American Philosophical Society 1990).

<sup>17</sup> No entanto, embora os discípulos de Kurt Jacobsohn não tivessem tido qualquer envolvimento na actividade editorial nos principais periódicos especializados em bioquímica na época, e em particular nos nacionais, Kurt Jacobsohn fê-lo não só em periódicos nacionais como estrangeiros, nomeadamente no *Arzneimittel-Forschung*, no *Biochemische Zeitschrift*, no *Zeitschrift für Immunitätsforschung*, no *Fermentforschung*, no *Die Naturwissenschaften*, no *Zeitschrift für Analytische Chemie*, no *Beiträge Deutsch Chemischen Gesellschaft*, no *Enzymologia*, nos *Archives of Biochemistry*, nos *Archives of Biochemistry and Biophysics*, na *Enzymologia Acta Biocatalytica*, no *Experimental Medicine and Surgery* e ainda no *International Abstracts of Biological Sciences*.

<sup>18</sup> A licenciatura de bioquímica foi criada na Universidade de Coimbra pelo Decreto Lei nº

87/80, *Diário da República*, Ministério da Educação e Ciência, 20/9/1980; a da Universidade de Lisboa e da Universidade do Porto, pelo Decreto Lei nº 129/81, *Diário da República*, Ministério da Educação e das Universidades, 21/10/1981.

<sup>19</sup> Castanho, M., "Professor Ruy Pinto, O Rasto de uma Vida dedicada à Ciência – Dureza de Trabalho e Paixão," *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 65, (1997), 28-37, p.31.

<sup>20</sup> Para um conhecimento mais detalhado sobre as primeiras sociedades de bioquímica, consulte-se: Morton, R. A., "The Rise of

*Biochemistry*," *Biochemical Society- its History and Activities 1911-1969*, (London, Biochemical Society, 1969); Plimmer, R.H.A.; Hopkins, F.G. (eds), *Monographs on Biochemistry*, (Cambridge, Longmans, Green & Co., 1908), ou ainda, Goodwin, T.W., *History of the Biochemical Society 1911-1986*, (London, Biochemical Society, 1987).

<sup>21</sup> Num período de quatro anos foram editados seis periódicos na Alemanha, em Inglaterra e nos Estados Unidos. Na Alemanha foram editados quatro periódicos, o *Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie*, em 1901, o *Zeitschrift für die gesamtse Biochemie* e o *Biochemisches Centralblatt*, em

1902, e o *Biochemische Zeitschrift* em 1906. Nos Estados Unidos, foi editado em 1905, o *Journal of Biological Chemistry*; em Inglaterra foi editado o primeiro periódico britânico, o *Biochemical Journal*, em 1906. Morton, R. A., *The Biochemical Society- its History and Activities 1911-1969*, (London, Biochemical Society, 1969); Plimmer, R. H., *The History of the Biochemical Society 1911-1949*, (Cambridge, Cambridge University Press, 1949).

<sup>22</sup> Teich, M.; Needham, D.M., *A Documentary History of Biochemistry 1770-1940*, (Leicester, Leicester University Press, 1992), pp. 506 e 557.

## Técnicas Laboratoriais de Química Video Cassette



Com 7 blocos curtos e independentes, este trabalho foi concebido para apoiar as aulas de **Técnicas Laboratoriais de Química** destinadas a alunos do **Ensino Secundário** e das cadeiras introdutórias de Química do **Ensino Superior**. Os procedimentos apresentados são clássicos, simples e adequados para estes níveis de ensino, onde a transparência dos princípios químicos a ilustrar e a necessidade de adopção de **boas práticas laboratoriais** são da maior importância formativa.

### Índice

- Pesagem e Preparação de Soluções (11 minutos)**
  - Operação de balanças técnicas e de precisão
  - Preparação de soluções rigorosas e não rigorosas
- Análise Volumétrica Quantitativa (11 minutos)**
  - Operação com pipetas e buretas
  - Titulações manuais
- Recristalização e Filtração (24 minutos)**
  - Recristalização por dissolução e arrefecimento
  - Filtração em papel e à trompa
  - Filtração a quente
- Extracção Líquido-Líquido (7 minutos)**
  - Operação com ampolas de decantação
- Destilação (23 minutos)**
  - Destilações simples, fraccionada, a pressão reduzida e por arrastamento de vapor
- TLC e Pontos de Fusão (9 minutos)**
  - Cromatografia de Camada Fina
  - Enchimento de capilares para p.f.
- Sopragem de Vidro (11 minutos)**
  - Estirar tubos capilares
  - Cortar e dobrar tubos de vidro
  - Demonstração do fabrico e reparação de material de vidro executada por sopradores de vidro profissionais do IST.

### Ficha Técnica

- Coordenação**
  - Carlos Romão
  - Hermínio Diogo
- Texto e Locução**
  - Carlos Romão
- Execução Laboratorial**
  - Hermínio Diogo
  - João Paulo Telo
  - Conceição Mesquita
  - João Ferreira
  - Carlos Nuno
  - José Luis Rodrigues
- Filmagem e Montagem Video**
  - Luis Raposo
  - Anabela Martins
  - Hermínio Costa
  - Joaquim Pinto
- Produção**
  - Núcleo de Audio Visuais do IST
- Apresentação e Duração**
  - 1h 36min; Cassette VHS
- Distribuição Exclusiva**
  - Sociedade Portuguesa de Química

Encomendas à SPQ, Av. da República 37, 4º, 1050 Lisboa

Tel: 217934637 / Fax: 217952349

Preço: Instituições e não sócios 7500\$00 + IVA + portes

Sócios 6000\$00 + IVA + portes



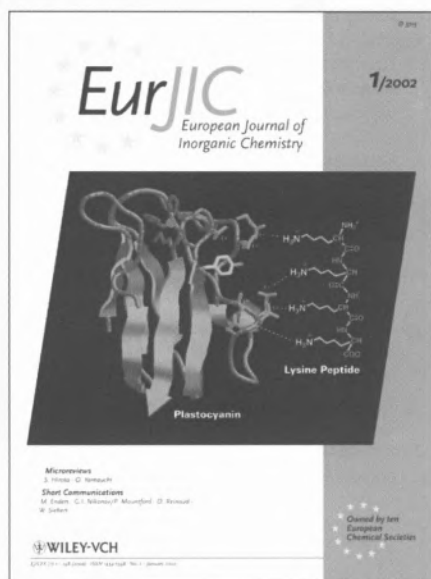
# EurJIC

European Journal of  
Inorganic Chemistry

## Your Journal

- First Impact Factor: 2.222
- Rapid publication times especially for short communications
- Now supported by ten national chemical societies (Belgium, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences, Italy, The Netherlands, Portugal, Spain)
- Authors' work exhibited on the cover
- Attractive personal member subscription rates available; see: [www.EurJIC.com](http://www.EurJIC.com)
- More color

## European Journal of Inorganic Chemistry



Wiley-VCH  
2002 12 issues  
ISSN Print 1434-1948  
ISSN Electronic 1099-0682

The *European Journal of Inorganic Chemistry* publishes full papers and short communications on the entire spectrum of inorganic and organometallic chemistry. These contributions are supplemented by microreviews – introducing readers to one specific area of an author's research by means of a detailed overview of one selected topic.

Senior Editor: Ivano Bertini (Italy)

### FREE SAMPLE COPY

The *European Journal of Inorganic Chemistry* is available online through Wiley InterScience. Visit Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)) for complete details and see the FREE full text virtual sample copy.

### Order Your Copy now:

Just copy, fill in and fax to:  
+49(0)6201/606-172

- Please send me a free sample print copy
- Please enter our/my 2002 subscription to:  
*European Journal of Inorganic Chemistry*  
2002, ISSN Print 1434-1948  
2002, ISSN Electronic 1099-0682  
at the institutional rate\*:
- |  | print                              | electronic                         |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Europe              | <input type="checkbox"/> € 1868    | <input type="checkbox"/> € 1868    |
| <input type="checkbox"/> Switzerland         | <input type="checkbox"/> sFr 3258  | <input type="checkbox"/> sFr 3258  |
| <input type="checkbox"/> All other countries | <input type="checkbox"/> US\$ 2308 | <input type="checkbox"/> US\$ 2308 |
- \* For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

For members of the owner societies from Belgium, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain, at the personal rate:

- |  | print                             |
|--|-----------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Europe              | <input type="checkbox"/> € 218    |
| <input type="checkbox"/> Switzerland         | <input type="checkbox"/> sFr 458  |
| <input type="checkbox"/> All other countries | <input type="checkbox"/> US\$ 248 |

Prices include postage and handling charges.

Please tick:  private  business

Name \_\_\_\_\_

Address \_\_\_\_\_

City/Postcode \_\_\_\_\_

Country \_\_\_\_\_

Membership-No. \_\_\_\_\_

Date/Signature \_\_\_\_\_

Please return this order to your local bookseller or to:

**Customers in Germany, Austria and Switzerland:**

Wiley-VCH Customer Service  
P.O. Box 10 11 61,  
D-69451 Weinheim, Germany  
Phone: +49 (0) 6201-606 147  
Fax: +49 (0) 6201-606 172  
e-mail: [subservice@wiley-vch.de](mailto:subservice@wiley-vch.de)

**Customers in all other areas:**

John Wiley & Sons, Ltd.  
Journals Administration Department  
1 Oldlands Way  
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,  
England  
Phone: +44 (0) 1243-779 777  
Fax: +44 (0) 1243-843 232  
e-mail: [cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)

 **WILEY-VCH**

# Supramoléculas Fotoiónicas: Mobilizando as Brigadas Carga e Luz\*

A. PRASANNA DE SILVA, THORFINNUR GUNNLAUGSSON, COLIN P. MCCOY<sup>1</sup>

Muita da informação acerca do que nos rodeia chega até nós, sob a forma de fótons, através dos nossos olhos. Os nossos olhos contêm sistemas moleculares capazes de receber estes sinais ambientais e de, por fim, os converter em correntes de iões sódio e potássio nos nervos ópticos. Estes estão ligados ao nosso cérebro, onde as mensagens são de novo processadas, armazenadas e usadas. Os sistemas de rodopsina existentes nas células retiniais dos nossos olhos [1] são talvez os exemplos mais importantes de supramoléculas ou supermoléculas fotoiónicas. Contudo, químicos de todo o Mundo têm vindo a idealizar e a construir sistemas mais simples para uma variedade de utilizações, que são o tema deste artigo. Muitas dessas utilizações derivam do facto de vários iões, metálicos e não-metálicos, serem responsáveis pela nossa saúde, ou pela sua destruição.

Em geral, uma supramolécula fotoiónica possui pelo menos dois componentes moleculares com zonas que interactivam com fótons e iões, respectivamente [2-4]. Uma supramolécula deste tipo torna-se particularmente interessante quando estes dois componentes podem também interactivar, de algum modo, entre si. Torna-se fácil encontrar moléculas com zonas que interactivem com fótons ou iões, quando recordamos que os iões contêm cargas electrónicas e que fótons e ondas electromagnéticas são as duas faces da luz. Os electrões nas moléculas constituem um meio na-

tural para enredar qualquer uma destas espécies eléctricas. Moléculas que interagem com fótons estão obviamente disponíveis entre os cromóforos dos corantes — os produtos mais visíveis da química. Os corantes absorvem luz de cores específicas, incluindo comprimentos de onda que para nós são invisíveis. Alguns deles são também fluoróforos ou fosforóforos(?), quando emitem parte da energia luminosa inicialmente absorvida. Os componentes moleculares que interactivam com iões podem ser encontrados entre os ligandos e receptores da química de coordenação e da sua prima mais nova, a química supramolecular. Partindo destas fontes de componentes moleculares, os "designers" de supramoléculas fotoiónicas podem trabalhar com luz numa miríade de cores e com os iões numa variedade de cargas, formas e tamanhos.

## Iões que disparam cor

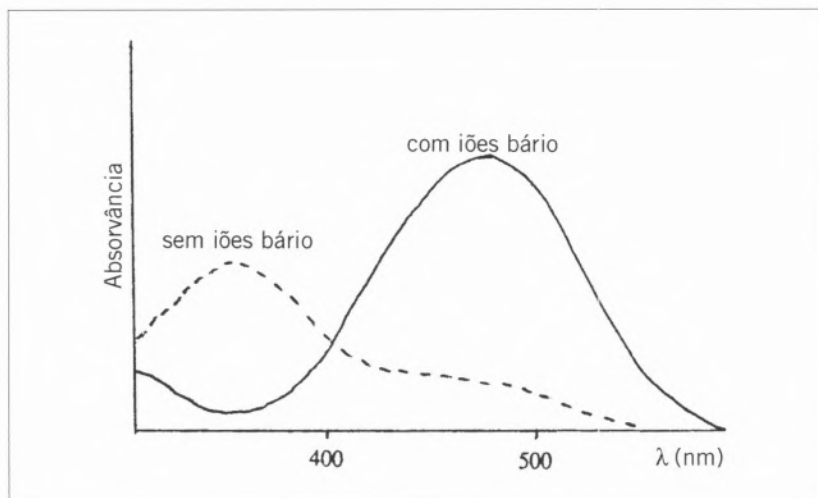
### Ion-Triggered Color

Desde os tempos dos primeiros alquimistas, as mudanças de cor têm constituído um dos modos mais directos para detectar interacções moleculares. Este não é feito de pouca monta, se tivermos em conta que as moléculas em causa são biliões de vezes mais pequenas do que aqueles que as observam. Alguns dos exemplos mais bem conhecidos de supramoléculas fotoiónicas baseiam-se na absorção de luz seguida de transmissão ou reflexão da mesma como

sinal de saída ("output") [5]. Por exemplo, o indicador, ou sensor de pH, fenolfaleína (**1**), é provavelmente a primeira molécula a causar uma impressão visível em diversas gerações de estudantes nas escolas do mundo inteiro, sendo o personagem principal da transformação colorida da "água em vinho". Quando em contacto com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, a forma incolor **1** transforma-se na forma vermelha **2**. Uma observação rápida da estrutura **2** mostra a existência de um sistema de electrões  $\pi$  deslocalizados ao longo da molécula, responsável pela forte cor vermelha. O sítio de interacção com o fóton abrange assim toda a molécula. Um olhar mais cuidadoso revela as unidades fenolato, cujos átomos de oxigénio funcionam como locais receptores de prótons, e que permanecem desprotonadas em solução alcalina. Após adição de prótons, **2** converte-se em **1**, que contém vários sistemas mais pequenos de electrões  $\pi$ . Neste caso, a supramolécula **2** tem o sítio receptor de prótons sobreposto ao sítio que interage com os fótons. Este "design" simples tem sido uma característica utilizada em muitos sensores ópticos para iões, inspirados no sucesso do exemplo clássico **1**  $\geq$  **2**. A molécula **3** foi usada por Fritz Vögtle, da Universidade de Bona, como sensor óptico para iões  $Ba^{2+}$  [6]. Esta estrutura contém uma unidade do tipo corante azo que se estende do azoto do grupo amina até ao grupo nitro. É certo que os corantes azo são cromóforos muito conhecidos na indústria.

<sup>1</sup> School of Chemistry, Queen's University, Belfast BT9 5AG, Northern Ireland

\* artigo "Photoionic Supermolecules: Mobilizing the charge and light Brigades" publicado na revista *J. Chem. Ed.*, 53 (1997) 74. Tradução e publicação autorizada pelos autores e editores para a Química. Tradução de A. J. Parola, revisão dedicada de M. J. Melo, consultor científico F. Pina.



**figura 1.** Espectro de absorção do sensor **3** na ausência e na presença de íões  $Ba^{2+}$ . Retirado de *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 65, com permissão de uso do Copyright da American Chemical Society (1985).

Para o seu receptor de íões, Vögtle escolheu uma unidade de éter de coroa substituída no azoto. Os éteres de coroa apareceram em cena em 1967, nos laboratórios de Charles Pedersen, na DuPont, em Wilmington, Delaware [7]. Uma molécula com uma cavidade circular, como é o caso dos éteres de coroa, permanece ainda hoje como um ícone da química supramolecular [8]. No caso do sensor **3**, o seu espectro de absorção sofre um desvio de 477 nm para 357 nm após contacto com íões  $Ba^{2+}$  (Fig. 1). Os sensores ópticos para íões têm uma importância crescente devido à necessidade cada vez maior de monitorizar as concentrações de vários íões presentes nos fluídos biológicos, com testes simples.

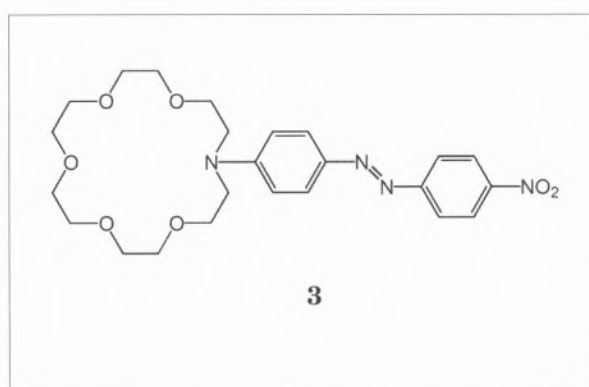
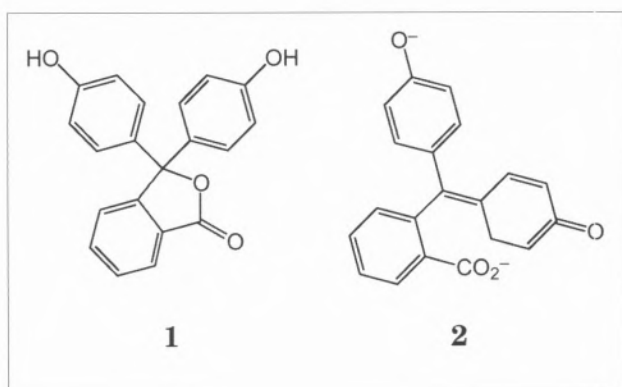
### Desfrutando a luz mais brilhante

#### Harnessing the Brighter Light

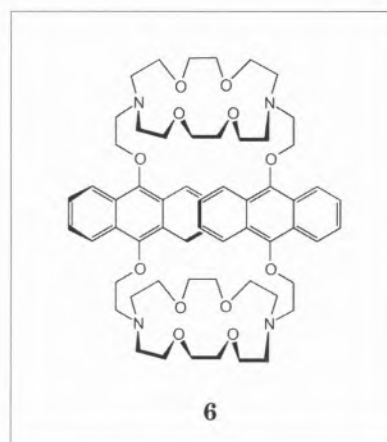
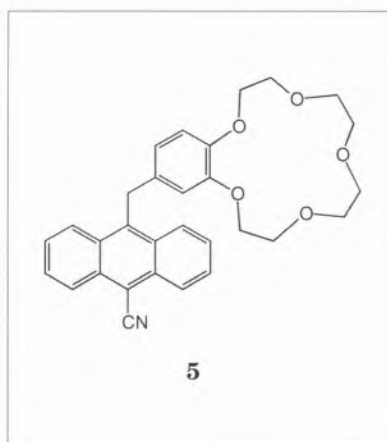
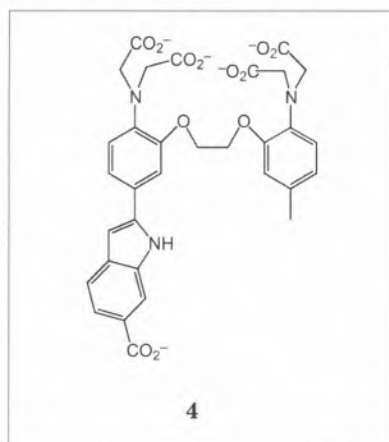
Os sensores fluorescentes para íões podem ser ainda mais sensíveis do que aqueles baseados na absorção de luz, como o sensor **3**, devido à maior facilidade de detecção da fluorescência contra um fundo escuro. Esta sensibilidade significa que a quantidade de sensor necessária para um determinado uso se torna muito pequena. Uma das aplicações mais úteis e interessantes de supramoléculas como sensores de fluorescência é como espias de íões em células vivas. O perigo de envenenar as células é reduzido dado que a quantidade de sensor utilizado está bastante abaixo da dose letal. De um ponto de vista mais geral, as espias são menos susceptíveis de serem detectadas e neutralizadas, ou ainda de serem alimentadas com falsa informação pelo sistema hospedeiro, se

existirem em número reduzido. Para além disso, a emissão de fluorescência constitui o modo mais visual de canalizar a informação reunida por espias. Um microscópio de fluorescência pode criar uma imagem da concentração de íões através da luz emitida pelas sondas distribuídas no interior da célula. Claro que a imagem de fluorescência segue os movimentos dos íões em tempo real. Deste modo, esta categoria de supramoléculas fotoiónicas fornece aos biólogos um método que permite observar literalmente, como no cinema, os movimentos iónicos no interior de células vivas, nas mais diversas condições.

Roger Tsien, actualmente na Universidade da Califórnia – San Diego, é um dos pioneiros por detrás deste serviço químico vital para a comunidade das ciências da vida, sendo **4** um dos seus sensores que goza de popularidade considerável na monitorização intracelu-







lar de  $\text{Ca}^{2+}$  [9]. A parte de cima de **4** contém um receptor para  $\text{Ca}^{2+}$ , uma espécie de fenda contendo grupos carboxilato, azotos de aminas e oxigénios de grupos éter. O fluoróforo inclui o carboxilato ligado ao indol e o grupo aminofenilo também a ele ligado. De tal modo que os componentes para a interacção com fotões e com  $\text{Ca}^{2+}$  estão consideravelmente sobrepostos. A ligação de iões ao receptor **4** e derivados origina desvios nos espectros de emissão e de excitação de fluorescência que correspondem, de um modo geral, aos desvios nos espectros de absorção observados em **3**. Uma monitorização dual da fluorescência torna-se assim possível, em que a variação da intensidade de fluorescência a um dos comprimentos de onda é a observação chave, sendo a correspondente variação no segundo comprimento de onda utilizada como referência interna, para compensar problemas que possam surgir na monitorização de situações intracelulares. Esses problemas podem incluir variações na quantidade de sensor incorporado, espessuras ópticas e diversos graus de supressão de fluorescência ao longo da célula.

Um conjunto importante de supramoléculas fotoiónicas, úteis como sensores fluorescentes, utiliza sítios espacialmente afastados para receber fotões e iões, respectivamente [10]. Os seus mecanismos de acção inspiram-se no processo fotossintético, que mantém a vida. A absorção de luz solar nos cloroplastos das plantas origina a transferência de um electrão entre as unidades de clorofila e de quinona, inseridas em sítios diferen-

tes na matriz proteica. Construímos uma transferência electrónica fotoinduzida (PET) semelhante a essa, entre um fluoróforo e um receptor de iões, separados por um espaçador convenientemente colocado. É certo que a presença de um canal PET serve como escoadouro da energia depositada no fluoróforo por absorção de luz. Por isso, a supramolécula é, quando muito, fracamente fluorescente. Porém, isto é verdade apenas na ausência de iões que interactuem com o receptor. Quando os iões certos atingem uma concentração suficientemente elevada, o receptor fica ligado ao ião e indisponível para participar num processo PET. A energia da luz absorvida é então devolvida como fluorescência - um sinal nítido de entrada de um ião no receptor. Um exemplo é o sistema **5**, que sinaliza a presença de iões  $\text{Na}^+$  com uma fluorescência azul. Repare-se no receptor de éter de coroa para o  $\text{Na}^+$  e no fluoróforo de cianoantraceno, claramente separados por um espaçador de metileno. Estes sensores apresentam uma interrupção "on-off" da fluorescência e não um desvio de comprimentos de onda, como observado em **4**, por exemplo.

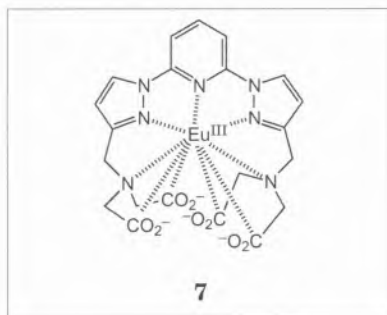
Um outro tipo de sensor supramolecular utiliza dois fluoróforos de modo a originar uma marca especial de fluorescência, quando um normal estado excitado singleto de um fluoróforo se cola a um outro fluoróforo, não excitado, do mesmo tipo. Estes dímeros ou excímeros excitados são normalmente umas sandúches moleculares. Os seus comprimentos de onda de emissão são maiores do que aqueles dos monóme-

ros devido à maior deslocalização do sistema de electrões  $\pi$ . Os tempos de vida tendem também a ser mais longos. O equilíbrio entre excímero e monómero pode ser deslocado por ligação a iões se, na supramolécula forem construídos receptores em locais adequados. Mais uma vez, a presença de iões pode ser detectada por mudanças nos espectros de fluorescência. Consideremos o sistema **6**, resultante de uma colaboração entre Jean-Marie Lehn, em Estrasburgo, e Jean-Pierre Desvergne e Henri Bouas-Laurent, em Bordéus [11]. O sensor **6** prende  $\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{H}_3$  entre as duas unidades de antraceno como resultado da complexação de cada um dos grupos amónio a um dos éteres de coroa substituídos nos azotos. A estrutura em "hot-dog" obtida pela inserção do catião alquildiamónio, em forma de tubo, entre os antracenos planos, impede a formação da sandúche de excímero. A estrutura relativamente rígida de **6** permite uma sinalização selectiva por fluorescência do catião alquildiamónio  $\text{C}_6$  relativamente a colegas mais compridos ou mais curtos.

## Usando a Emissão Retardada

### Using Delayed Emission

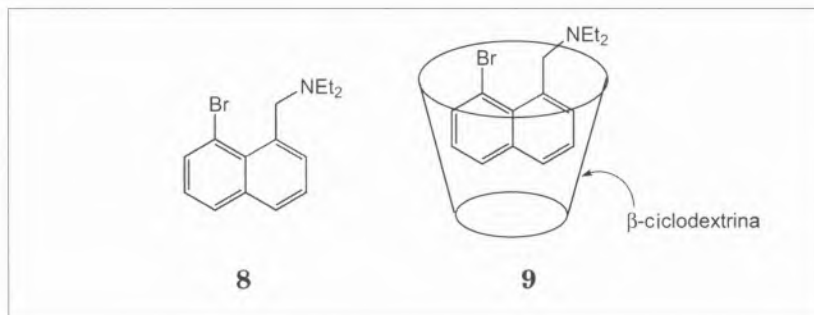
A área de diagnóstico médico começou recentemente a beneficiar com as supramoléculas fotoiónicas que apresentam emissão de luz retardada. Os compostos orgânicos que contêm carbono, hidrogénio e alguns outros átomos leves, geralmente, emitem luz durante um curto período, de alguns nanosegundos, após terem sido excitados. Por



outro lado, quando um composto orgânico se liga a um átomo metálico pesado são introduzidas cargas eléctricas nucleares elevadas e, subsequentemente, perturbações magnéticas fortes. Entre outros efeitos, estas perturbações dão origem ao aparecimento de estados excitados com tempos de vida longos, da ordem dos micro e milissegundos. Os iões metálicos dos lantanídeos constituem um exemplo excepcional, possuindo uma capacidade ímpar de absorver e emitir luz de *per se*. As suas capacidades podem, contudo, ser grandemente amplificadas por complexação com ligandos. Os ligandos funcionam como antenas, canalizando para o ião lantanídeo a energia luminosa captada pelos sistemas  $\pi$ .

Um outro papel dos ligandos consiste na protecção do ião lantanídeo em relação às moléculas de água, que conseguem escoar a energia do estado excitado do metal por via das vibrações O-H. O complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ , **7**, é um exemplo recente deste tipo, vindo do laboratório de Juan Rodriguez-Ubis, na Universidade Autónoma de Madrid [12]. Se usarmos um pulso de luz muito curto na excitação, qualquer luz absorvida pelas moléculas da matriz proteica, sempre presente, seria rapidamente emitida como fluorescência. Se usarmos a estratégia da observação tardia, a fluorescência da matriz será ignorada e a emissão de luz retardada do complexo metálico permanecerá então como um farol (*senal luminoso*).

A observação na prática de ambientes reais de sistemas vivos pode tornar-se muito mais simples usando este tipo de complexos metálicos, e assim uma revolução tranquila encontra-se em curso em laboratórios hospitalares. A elegante

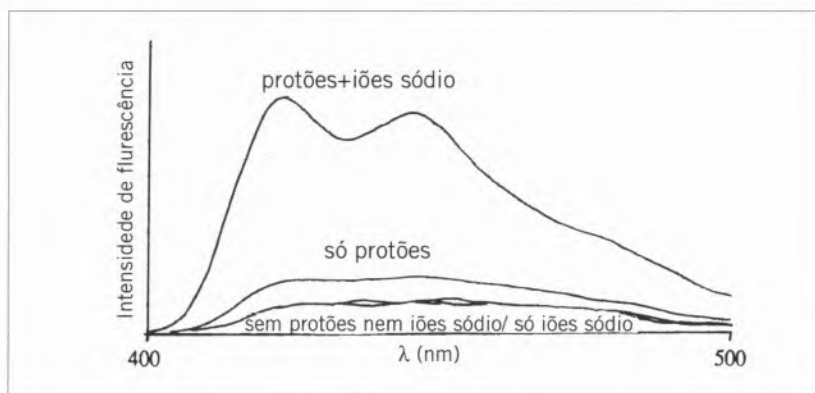


técnica analítica dos testes radioimunitológicos tem permitido a detecção de drogas e de outras espécies de interesse clínico. Esta técnica é conceptualmente brilhante, ao combinar a elevada sensibilidade de detecção de um marcador radioactivo com a capacidade de aprendizagem do sistema imunitário, que lhe permite então ligar selectivamente um alvo biológico. Contudo, na prática, o controle do manuseamento de material radioactivo é cada vez mais apertado. A detecção de emissão de luz retardada proveniente de anticorpos marcados com complexos de lantanídeos evita os perigos da radioactividade, mantendo um bom nível de sensibilidade de nos ensaios [13].

A emissão de luz retardada de estados excitados de compostos orgânicos pode também ser incorporada em sistemas fotoiónicos. Tal como no caso da complexação com iões metálicos, a substituição com átomos pesados não-metálicos, como o bromo no composto **8**, pode levar ao aparecimento de estados excitados tripleto que podem emitir luz por períodos na ordem dos milissegundos. Porém, contrariamente aos respectivos estados singleto, o magnetismo inerente aos estados excitados tripleto torna-os vulneráveis a processos de perda de energia por interacção com outras espécies magnéticas. O oxigénio molecular é o principal culpado, mesmo em concentrações muito baixas. A auto-aniquilação de dois estados excitados tripleto por colisão consitui outro acontecimento provável em tripletos, sem dúvida facilitado pelos seus inerentemente longos tempos de vida. É então, sem surpresa, que verificamos que a emissão de luz por estados tripleto moleculares, ou fosforescência, em soluções à temperatura ambiente, é um pro-

cesso bem menos comum do que a emissão a partir de estados excitados singleto. Contudo, se se tornar possível o processo de fosforescência, a vantagem de uma emissão retardada pode ter um uso feliz, como no caso dos complexos de lantanídeos. O nosso sensor de pH, **9**, constitui um desses exemplos [14]. Precisamos de impedir interacções colisionais com os estados excitados tripleto de **8**, potencialmente fosforescentes, mas permitir a entrada e saída de fotões.

As ciclodextrinas, constituídas por várias unidades de glucose, e outras moléculas do mesmo género têm sido usadas como contentores moleculares transparentes para compostos orgânicos fosforescentes, como o 1-bromonaftaleno. No entanto, se o composto **8** deve funcionar como sensor de pH, é importante que o grupo amina permaneça acessível, para actuar como receptor de prótons do meio. Por outras palavras, a unidade de bromonaftaleno deve ficar enfiada no interior da ciclodextrina enquanto que o grupo amina deve ficar orientado para a fase aquosa externa. Parte da solução deste problema resulta do facto da supramolécula **8** apresentar os sítios para interacção, respectivamente com fotões e prótons, separados espacialmente, de modo que os requisitos mutuamente exclusivos dos dois sítios podem ser tidos em conta através de uma correcta orientação de **8** no interior da ciclodextrina. Curiosamente, o composto **8** é capaz de se auto-orientar regioselectivamente, porque a zona hidrofóbica de bromonaftaleno se enterra na ciclodextrina para evitar o contacto com a água, enquanto o grupo amina, menos hidrofóbico, aponta para o exterior. A acção de detecção de próton por parte do complexo "host-guest" **9** ba-



**figura 2** Espectros de emissão de fluorescência da porta lógica fotoiônica AND **11** para diferentes "inputs" iônicos. Retirado de *Nature* **1993**, 364, 42, com permissão de uso do Copyright da Macmillan Magazines, Limited (1993).

seia-se no aparecimento de fosforescência quando os protões se avizinham do grupo amina. Um processo PET suprime a fosforescência quando o grupo amina se encontra desprotonado, de forma semelhante ao observado com o sensor de fluorescência de  $\text{Na}^+$ , **5**. Deste modo, o sistema **9** funciona como sensor fosforescente de pH que pode ser usado numa vizinhança intrinsecamente fluorescente.

## Libertando com iões uma luz reprimida

### Ionically Releasing Pent-up Light

Até ao momento, temo-nos concentrado na exploração de supramoléculas fotoiônicas como sensores ópticos. Uma vez que a detecção é um processo contínuo, torna-se necessária uma fonte de energia para manter o sensor activo. Os sensores moleculares ópticos, baseados quer em absorção quer em emissão, obtêm a sua energia através da luz de excitação. Quando se pretendem determinações muito sensíveis, as próprias fontes de luz usadas na excitação introduzem alguma complicação. Especialmente em soluções não homogêneas, comuns no trabalho dos biólogos, uma parte da radiação de excitação dispersa-se, chegando ao sistema de detecção de luz. Isto pode interferir com a observação de fluorescência, se os comprimentos de onda de excitação e de emissão se encontrarem próximos.

Há, contudo, muitas aplicações em diagnóstico biológico e médico que necessitam apenas de uma medida isolada e não de uma monitorização contínua. Nessas situações, é possível evitar

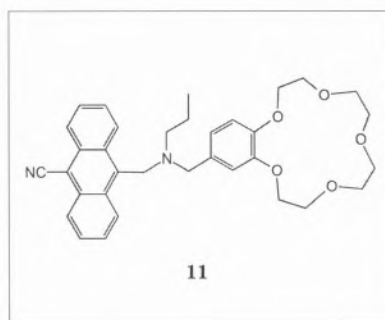
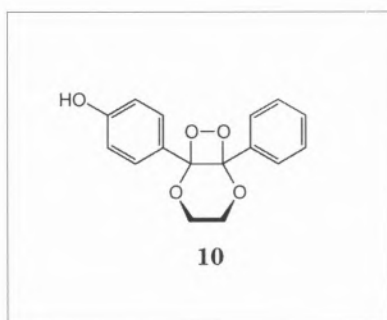
o uso de qualquer fonte de excitação luminosa e ainda assim observar emissão de luz. Daqui sai um dos mais sensíveis métodos de detecção molecular conhecidos. A energia electrónica aprisionada nalgumas moléculas especiais pode ser termicamente libertada como luz. Alguns organismos especiais conseguem efectuar este processo enzimaticamente. A luz de baixa intensidade resultante de processos quimio/bioluminescentes tem fascinado muitos desde a antiguidade e deu origem a algumas histórias de fantasmas. Se este tipo de emissão de luz puder ser desencadeada por iões, poderão surgir sistemas fotoiônicos com características ímpares. Por exemplo, a proteína marinha *aquorea* "acenderá" a sua luminescência quando apresentada com iões  $\text{Ca}^{2+}$  [15]. De facto, a aquarina desempenhou um papel importante nas primeiras medições dos níveis de  $\text{Ca}^{2+}$  intracelulares em sistemas vivos. Existem moléculas mais pequenas com características semelhantes. O dioxetano **10** é praticamente não quimi-luminescente até se encontrar desprotonado, a valores de pH elevados, onde o anel de dioxetano colapsa libertando luz [16]. Este efeito desestabilizante dos grupos fenolato, ricos em electrões, tem sido explorado no "design" de oxetanos para ensaios de alta sensibilidade para enzimas, como a fosfatase alcalina [17]. Toda uma gama de análises biologicamente importantes poderá então ser testada, unindo a enzima a sondas de ácidos nucleicos ou anticorpos [13,18].

## Lógica Molecular com Iões e Luz

### Molecular Logic with Ions and Light

Para além de aplicações em detecção e em diagnóstico, as supramoléculas fotoiônicas começam também a ser usadas no "design" de processadores de informação moleculares. A possível existência de computadores moleculares sintéticos já tem feito incursões no imaginário popular. O facto de todos termos excelentes exemplos a recheiar as nossas cabeças reforça essa atracção. Ainda assim, podemos começar a dar alguns passos na direcção deste "Santo Graal". A revolução electrónica deixou uma marca indelével na vida dos finais do século XX. Entre os principais revolucionários, encontram-se as portas lógicas, cujas tabelas de verdade nos são apresentadas quando adolescentes. Por exemplo, uma porta "AND" de duas entradas ("input") fornecerá um "output" de 1 apenas quando ambos os "bits" de entrada forem 1. Se ambos ou um dos "input" for 0, o "output" será 0. Mimetizar molecularmente o comportamento destes elementos lógicos constituiria um marco importante. O que se pretendia não seria uma reprodução fiel desses dispositivos a nível molecular mas antes emular as suas características "input / output". Contrariamente aos seus análogos de estado sólido, de muito maiores dimensões, os dispositivos moleculares electrónicos apresentam sérias dificuldades, até a nível do seu "design". Uma vez que todos os sinais de entrada e de saída são qualitativamente semelhantes (i. e., electrónicos), pode-se prever que as "conversas cruzadas" entre os diferentes canais terão um impacto forte





para estas distâncias moleculares. Esta situação pode ser combatida, utilizando um conjunto de sinais e uma fonte de energia qualitativamente diferentes entre si e, por isso, distinguíveis. Para os diferentes "inputs", podemos usar vários iões, dado que o reconhecimento de iões é um percurso já bem conhecido na química. O sinal de "output" poderá ser fluorescência por fotões, tendo como fonte de energia a luz absorvida a um menor comprimento de onda. O poder distinguir diferentes iões e luz de diferentes cores faz da aproximação fotoiónica um caso único para o objectivo presente. Para além disso, uma supramolécula pode auto-seleccionar os iões certos para as correspondentes unidades receptoras e os fotões incidentes para o compartimento do fluoróforo.

O mecanismo de interrupção de fluorescência baseado no PET, acima exposto na concepção de sensores, pode agora ser usado no "design" do sistema lógico **11** [19]. O sistema **11** contém um fluoróforo de cianoantraceno que recebe energia e produz o sinal fluorescente de "output". Os "inputs" iónicos Na<sup>+</sup> e H<sup>+</sup> são captados, respectivamente, pelos

receptores benzó-éter de coroa e amina, sendo utilizadas concentrações de H<sup>+</sup> 10<sup>-3</sup> M e de Na<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M para fornecer níveis elevados dos dois "inputs". Qualquer um dos receptores pode participar num processo PET com o fluoróforo e, desse modo, suprimir a energia depositada pela absorção do fotão incidente, i. e., o "output" de fluorescência é desligado. A ligação do catião apropriado (Na<sup>+</sup> ou H<sup>+</sup>) ao seu receptor fecha o respectivo processo PET, mas a fluorescência só estará "ligada" quando ambos os receptores estiverem ocupados com o catião-hóspede (fig. 2). A Tabela de Verdade correspondente é mostrada na Tabela 1. Uma resposta deste tipo representa a acção de uma porta lógica fotoiónica "AND".

### Bombas de Iões accionadas por Luz

#### Light-Driven Ion Pumps

A importância da rodopsina como supramolécula fotoiónica já foi referida na introdução. A bacteriorodopsina, que se pode encontrar nos habitantes bacterianos de charcos salgados, é um exemplo

de um transportador de iões controlado pela luz, que é usado para a produção de energia e não no processamento de sinais [20]. Os químicos têm usado o seu engenho para construir modelos sintéticos destes belos sistemas naturais. Uma das aproximações explora as modificações geométricas da molécula de azobenzene induzidas pela luz. Os isómeros cis e trans do azobenzene podem ser interconvertidos reversivelmente com diferentes comprimentos de onda. Para além disso, a forma cis pode ser convertida termicamente na forma trans. Uma implicação importante é o controle da ligação iónica através da geometria do ligando ou receptor: uma das primeiras generalizações da química supramolecular.

Estas duas ideias foram amalgamadas por Seiji Shinkai, actualmente na Universidade de Kyushu, através da inclusão de uma unidade de azobenzene num éter de coroa [21]. A estrutura híbrida **12** liga-se a Na<sup>+</sup> na forma cis, mas não na forma trans. A iluminação da forma **12-trans** leva à formação da forma **12-cis** e à subsequente captação de Na<sup>+</sup>, enquanto que a reconversão

Tabela 1. Tabela -de verdade para a porta lógica fotoiónica "AND" **11**.

Primeiro "input" nível de (H <sup>+</sup> )	Segundo "input" nível de (Na <sup>+</sup> )	Fluorescência nível de "output"
– (baixo)	– (baixo)	baixo
– (baixo)	10 <sup>-2</sup> M (alto)	baixo
10 <sup>-3</sup> M (alto)	– (baixo)	baixo
10 <sup>-3</sup> M (alto)	10 <sup>-2</sup> M (alto)	alto

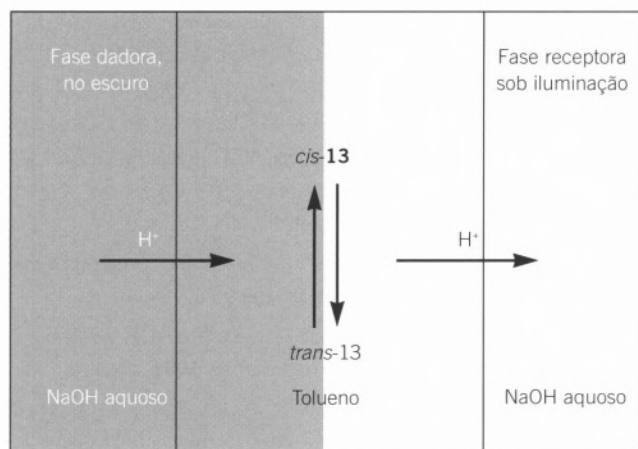


figura 3. Funcionamento da bomba de prótons 13.

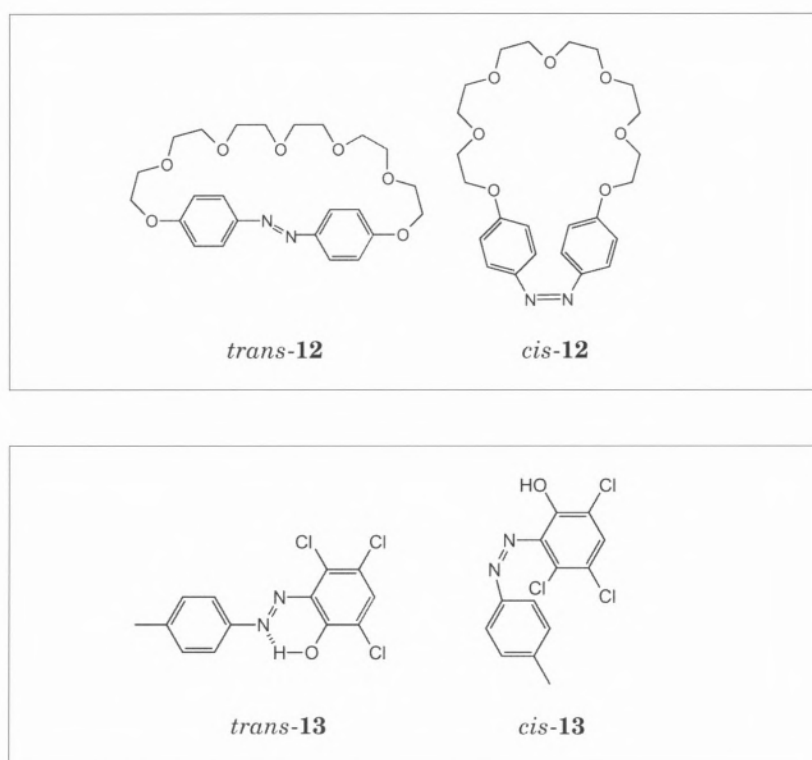
térmica de **12-cis** em **12-trans** espremerá para fora  $\text{Na}^+$ . A existência de **12** e derivados permite proceder, pelo menos em princípio, à dessalinização da água do mar usando energia solar. Assim tanques costeiros revestidos com um polímero ligado a **12** absorveriam sais durante o dia, deixando a água limpa e pronta para ser recolhida antes do anoitecer. Durante a noite, os polímeros libertariam os sais, ficando prontos para recomeçar o ciclo ao amanhecer. O tempo nos dirá se este cenário se poderá concretizar.

O receptor de prótons, fenolato, foi ligado a um cromóforo azobenzeno por

Paul Haberfield, da City University de Nova Iorque, para demonstrar, num conjunto notavelmente simples de experiências, o transporte de prótons sob a influência da luz [22]. A figura 3 dá uma representação esquemática do processo. Neste caso, a estrutura híbrida é um 2-hidroxi-azobenzeno, **13**, em que a forma *trans* (predominante no escuro) tem uma acidez baixa devido a uma ligação de hidrogénio intramolecular. Por outro lado, por iluminação produz-se **13-cis**, cuja acidez mais elevada permite a passagem de um próton, juntamente com um contra-íon, para a fase aquosa receptora de NaOH. O fenolato

**13-cis** migra para a fase escura da membrana líquida de tolueno; é acompanhado e estabilizado por um ião tetrabutylamónio, um componente comum em sistemas de transferência de fase. A isomerização térmica do fenolato **13-cis** para o fenolato **13-trans** produz a base mais forte, que extrai um próton, juntamente com um contra-íon, da fase aquosa dadora no escuro. O resultado global é o transporte de  $\text{H}^+$  da fase aquosa dadora, iluminada, para a fase receptora, no escuro.

A unidade de azobenzeno adapta-se muito bem, ainda que de modo não exclusivo, ao "design" de "iões engaiola-



dos", onde a luz funciona como uma chave que destranca a porta da gaiola, permitindo a libertação do ião [23]. Não é necessário que esta foto-libertação de iões seja reversível para muitas aplicações em fisiologia, e alguns sistemas desenvolvidos tiram vantagem de reacções fotoquímicas uni-direccionais para destruir o receptor iónico. Alguns sistemas iluminados podem mesmo ejectar iões durante o tempo de vida do estado excitado. O leitor é encaminhado para um artigo de revisão recente sobre estas moléculas *iluminadas* [24].

Em conclusão, as supramoléculas permitem transacções (trocas) entre luz e iões criando sensores ópticos, etiquetas, interruptores e bombas. De uma forma mais geral, as supramoléculas fotoiónicas fornecem meios que podem auxiliar cientistas, numa vasta gama de disciplinas, a dedicar-se a problemas de intenso interesse humano.

#### Agradecimentos

O que aqui foi apresentado é apenas um aperitivo para a enorme quantidade de material muito interessante servido por diversos laboratórios. Por isso, apenas são dadas referências indicativas. Agradecemos o apoio da Queen's University, da University of Colombo, EPSRC/SERC, DENI, Nuffield Founda-

tion, IAESTE, e NATO (grant 921408 em conjunto com J.-Ph. Soumillion da Université Catholique de Lovaina). Agradecemos especialmente a ajuda de Nimal Gunaratne e Ian Gibson.

#### Referências

1. *Principles of Neural Science*, 3rd ed.; Kandel, E. R.; Schwartz, J. H.; Jessell, T. M., Eds.; Elsevier: New York, 1991.
2. Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; VCH: Weinheim, 1995.
3. Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Ellis-Horwood: Chichester, 1991.
4. Bissell, R. A.; de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Lynch, P. L. M.; Maguire, G. E. M.; Sandanayake, K. R. A. S. *Chem. Soc. Rev.* 1992, 21, 187.
5. *Indicators*; Bishop, E., Ed.; Pergamon: Oxford, 1972.
6. Löhr, H.-G.; Vögtle, F. *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 65.
7. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 7017.
8. Chenevert, R.; Rodrigue, A. *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 465.
9. Tsien, R. Y. *Am. J. Physiol.* 1992, 263, C723.
10. Bissell, R. A.; de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Lynch, P. L. M.; Maguire, G. E. M.; McCoy, C. P.; Sandanayake, K. R. A. S. *Top. Curr. Chem.* 1993, 168, 223.
11. Fages, F.; Desvergne, J.-P.; Kampke, K.; Bouas-Laurent, H.; Lehn, J.-M.; Meyer, M.; Albrecht-Gary, A.-M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3658.
12. Remuinan, M. J.; Roman, H.; Alonso, M. T.; Rodriguez-Ubiz, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1993, 1099.
13. Mayer, A.; Neuenhofer, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1044.
14. Bissell, R. A.; de Silva, A. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1148.
15. Cobbold, P. A.; Lee, J. A. C. In *Cellular Calcium: A Practical Approach*; McCormack, J. G.; Cobbold, P. A., Eds.; IRL: Oxford, 1991; p 55.
16. Schaap, A. P.; Gagnon, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3504.
17. Schaap, A. P.; Sandison, M. D.; Handley, R. S. *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 1159.
18. Clyne, J. M.; Running, J. A.; Stempien, M.; Stephens, R. S.; Akhavan-Tafti, H.; Schaap, A. P.; Urdea, M. S. *J. Biolumin. Chemilumin.* 1989, 4, 357.
19. de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; McCoy, C. P. *Nature* 1993, 364, 42.
20. El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* 1992, 25, 279.
21. Shinkai, S.; Manabe, O. *Top. Curr. Chem.* 1984, 121, 67.
22. Haberfield, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6177, 6178.
23. *Biological Applications of Photochemical Switches*; Morrison, H., Ed.; Wiley: New York, 1993.
24. Valeur, B.; Bardez, E. *Chem. Br.* 1995, 31, 216.

#### Perfil do Prof. Prasanna de Silva

O Prof. A. Prasanna de Silva nasceu no Sri Lanka, onde efectuou os seus estudos universitários (BSc pela Universidade de Colombo em 1976). Concluiu o seu doutoramento na Queen's University em Belfast, em 1980. Actualmente é Professor no Departamento de Química da mesma Universidade (<http://www.ch.qub.ac.uk/staff/desilva/apds.html>), tendo também leccionado na Universidade de Colombo, Srilanka, num período em que a sua avó, que

o criou após a morte da mãe, precisava de cuidados.

A. Prasanna da Silva é um químico internacionalmente conceituado, as ideias que tem desenvolvido nos últimos anos são originais e tiveram profundo impacto na comunidade científica (ver p.e., <http://www.nature.com/nsu/000511/000511-2.html> e entrevista no Alchemist <http://www.cqfg.fct.unl.pt/fotoquimica>).

Para além disso o Prof. Prasanna da Silva é um comunicador ímpar, tendo participado em programas científicos da BBC.

A.P. como é conhecido entre os numerosos amigos que possui na comunidade científica, tem uma boa disposição a toda a prova. Uma nota pessoal: quando lhe recordámos que o seu nome deveria de ser de origem portuguesa, logo confirmou. Segundo ele quando da ocupação da sua ilha pelos Portugueses, muitos dos nativos foram batizados com nomes cristãos e se não era a bem era a mal, e com a mão fez o gesto de uma faca apontada ao pescoço. O que é um facto é a existência de uma grande empatia entre A.P. e a numerosa comunidade fotoquímica portuguesa.



# A Química dos Insecticidas (parte II)

SUSANA PINA DOS SANTOS\*

Na continuação do tema publicado anteriormente vamos agora abordar outras classes de insecticidas utilizados actualmente em agro-química.

## 1. Insecticidas botânicos

Muitas plantas contêm químicos tóxicos para os insectos. Alguns destes compostos são conhecidos há muito tempo, e uma pequena percentagem foi desenvolvida comercialmente em produtos insecticidas usados no controle das pestes. Devido ao facto de terem origem natural são globalmente conhecidos como **insecticidas botânicos** [1].

Os insecticidas derivados de plantas podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com outros químicos. A opinião pública tende a sobrevalorizar a sua utilização porque é senso comum pensar que por serem naturais não podem ser nocivos. No entanto, existem insecticidas naturais altamente tóxicos, como por exemplo a nicotina. Porém, é verdade que quando expostos à luz, a sua rápida degradação diminui os riscos de resíduos nas colheitas. As desvanta-

gens da sua utilização prendem-se sobretudo com a necessidade de utilização mais frequente, em alturas do desenvolvimento da planta, que nem sempre são fáceis de determinar. Por outro lado do ponto de vista económico, os insecticidas botânicos são mais caros do que os sintéticos. De entre os insecticidas botânicos devem destacar-se os piretróides, a nicotina e a rotenona.

### 1.1. Piretróides

O mais conhecido de entre este tipo de compostos é sem dúvida o "pyrithrium", uma mistura de diferentes compostos insecticidas encontrados nas flores da espécie *Chrysanthemum cinerariaefolium*, existente no Japão, África e América do Sul. O "pyrithrium", é uma mistura de quatro compostos principais, as piretrinas I e II, e as cinerinas I e II [1,2] (figura 1). As proporções relativas de cada componente variam consoante a estirpe de flores, as condições da cultura e os métodos de extracção.

A sua estrutura inspirou a síntese de análogos mais estáveis e mais activos, colectivamente designados por piretróides

(figura 2), os quais são actualmente muito importantes no controle de insectos. A Bayer AG incorporou em alguns dos seus produtos Baygon, piretróides de origem sintética, sendo o último o "transfluthrin" (figura 2), comercializado desde 1996 contra insectos voadores [3]. Um aspecto extremamente interessante na química destes insecticidas é a estereoquímica, já que diferentes estereoisómeros possuem actividade insecticida diferente [2].

Os piretróides de origem natural ou sintética possuem o mesmo modo de acção, muito semelhante ao do DDT afectando o sistema nervoso central e periférico [1,2]. Contudo esse efeito é apenas temporário, se não for administrado um composto sinérgico, como por exemplo butóxido de piperonilo, que potencia a actividade do piretróides. Os piretróides são muito tóxicos para os peixes e pessoas com problemas asmáticos, de modo que a sua utilização deve ser criteriosa tendo em conta estes inconvenientes.

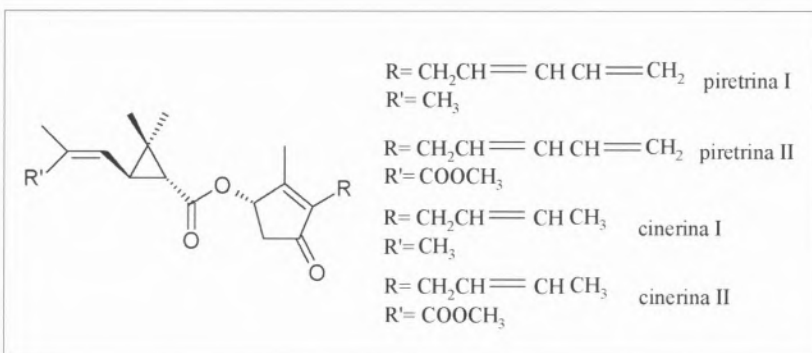


figura 1 Estrutura dos constituintes do "pyrithrium"

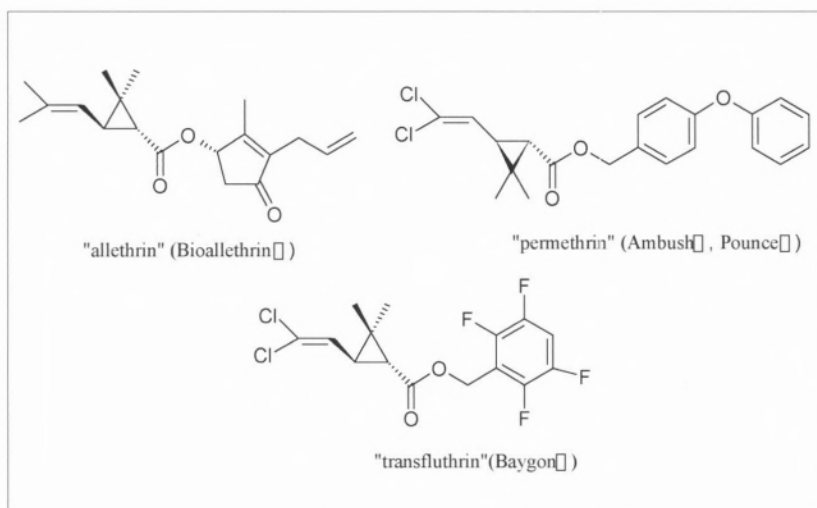


figura 2 Estruturas de insecticidas piretróides.

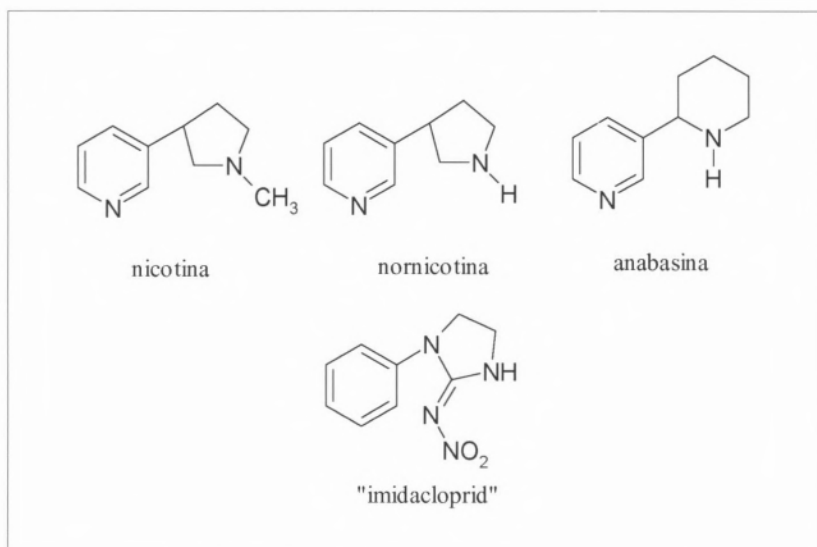


figura 3 Estrutura de nicotinóides naturais e sintéticos.

## 1.2. Nicotinóides

A nicotina (figura 3), cujas propriedades insecticidas são conhecidas desde o século XVIII, é obtida a partir das espécies *Nicotiana tabacum* ou *Nicotiana rustica*. A anabasina um outro nicotinóide natural, é extraída da *Anabasis aphylla* existente na Ásia central e África, e é utilizada comercialmente como insecticida na Rússia [2]. Os nicotinóides são especialmente activos contra pequenos insectos como afídios, pulgões etc., mas a sua utilização é restrita, não só devido ao curto espectro de aplicação como devido à alta toxicidade para os mamíferos.

À semelhança do que aconteceu com as piretrinas, foram recentemente sintetizados análogos da nicotina, de que o "imidacloprid" é um exemplo [2] (figura 3).

O modo de acção dos nicotinóides é diferente do dos outros insecticidas. A nicotina mima a acetilcolina nas juntas neuromusculares (nervo/ músculo) nos mamíferos, provocando uma estimulação dos músculos voluntários, gânglios, glândulas e músculos suaves. O resultado desta estimulação contínua manifesta-se então por espasmos, convulsões e morte. Nos insectos o efeito é o mesmo,

restringindo-se no entanto aos gânglios do sistema nervoso central [1,2].

## 1.3. Rotenona

A rotenona (figura 4) é produzida nas raízes de dois géneros da família *Derris* e *Lonchocarpus* existentes na África do Sul [1,2]. É utilizada na forma de raízes moídas, resinas ou mesmo como composto puro cristalino. Comercialmente os extractos que contêm rotenona variam na composição de rotenóides, de acordo com a origem da planta. É um insecticida de contacto e foi utilizado no século XIX para controlar as lagartas das folhas. Três séculos atrás era utilizada

figura 4 Estrutura da rotenona

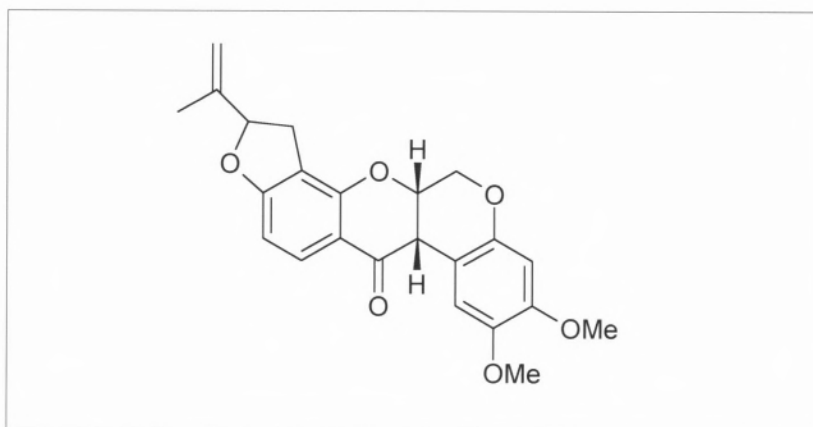


figura 5 Estrutura de uma benzoilurea ("diflubenzuron", Dimilin,)

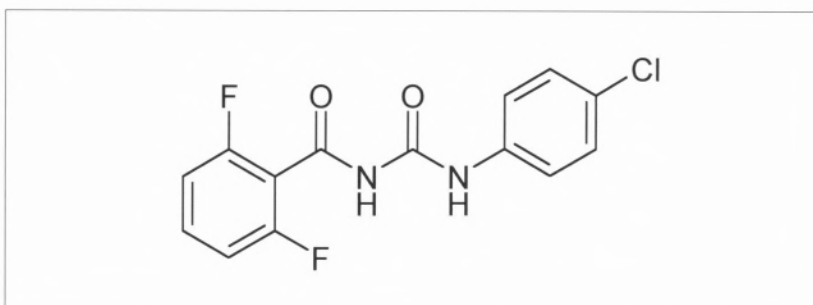
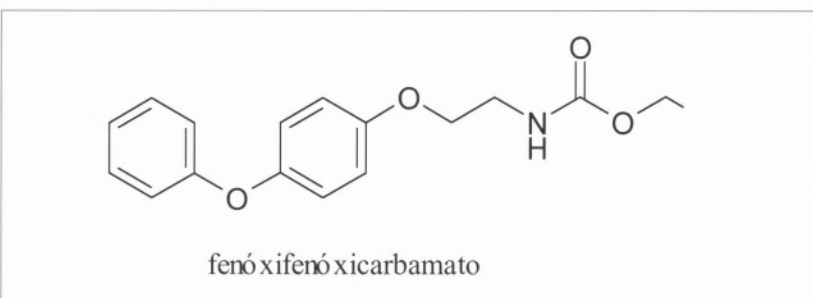


figura 6 Estrutura de um análogo de hormonas juvenis



para paralisar os peixes, mantendo-os à superfície, facilitando assim a sua captura. Hoje em dia é utilizada do mesmo modo para reformar os lagos para concursos de pesca. É um piscicida selectivo no sentido de que mata os peixes em doses que são relativamente não tóxicas para organismos que se alimentam de peixes, e degrada-se rapidamente.

A rotenona, ao contrário de todos os outros insecticidas não é uma neurotoxina. Funciona como inibidor dos enzimas respiratórios, actuando entre o  $\text{NAD}^+$  (um co-enzima envolvido nos processos metabólicos de oxi-redução) e o co-en-

zima Q (o co-enzima responsável pelo transporte de electrões na cadeia respiratória), com a consequente falha das funções respiratórias [1,2,4].

## 2. Agentes biológicos

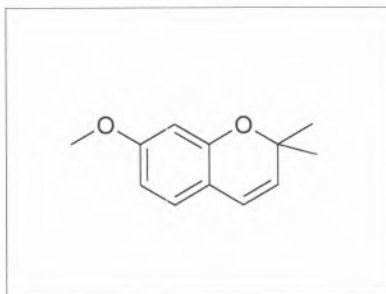
A grande reactividade dos insecticidas sintéticos aumentou o interesse no controle biológico das pestes, utilizando processos naturais com poucos ou nenhuns efeitos colaterais. Os agentes biológicos dividem-se em três categorias: agentes microbianos, reguladores de crescimento e feromonas.

### 2.1. Agentes microbianos

Estes insecticidas, também conhecidos por insecticidas biológicos ou insecticidas bio- racionais podem ser definidos como contendo micro- organismos ou produtos sintetizados por eles [1,5,6]. Este tipo de agente tira partido do facto dos insectos, tal como todas as outras espécies vivas serem susceptíveis ao ataque de bactérias, virus ou fungos. Isolando e produzindo em quantidade os agentes patológicos para posterior aplicação, mais não se está a fazer do que aproveitar a susceptibilidade natural dos insectos. Um exemplo muito co-



figura 7 Estrutura do prococeno



nhecido é o do *Bacillus thuringiensis*, um conhecido micro-organismo que produz uma toxina que danifica as larvas dos insectos, e que é utilizado em agricultura e meios florestais [1,2]. Pode mesmo seleccionar-se estirpes específicas deste bacilo de modo a controlar um determinado tipo de insectos. Este tipo de insecticidas, embora de uso bastante restrito, é considerado por alguns o futuro dos pesticidas. As suas vantagens residem no facto de serem não tóxicas para humanos e outros organismos, serem altamente específicos para o meio onde vão ser aplicados e podem ser aplicados em qualquer altura do crescimento da planta. São contudo extremamente sensíveis às condições atmosféricas, sendo necessárias formulações e modos de aplicação especiais. No entanto os custos económicos destes agentes são enormes, tornando-os impraticáveis para utilização maciça.

## 2.2. Reguladores de crescimento

Os reguladores de crescimento são compostos químicos, naturais ou sintéticos, que intervêm no processo natural de crescimento, desenvolvimento ou reprodução dos insectos [1,2]. A maioria destes compostos são idênticos a hormonas naturais. As benzoilureias (figura 5) são reguladores de crescimento bas-

tante difundidos. A sua maior aplicação é no controle de lagartas e larvas de escaravelho.

Funcionam, não por neurotoxicidade do sistema nervoso, mas por interferência com a síntese de quitina (o componente principal do exoesqueleto dos insectos), afectando a elasticidade e a firmeza da endocutícula. O reduzido nível de quitina na cutícula parece resultar da inibição de processos bioquímicos que conduzem à formação da quitina. Os efeitos típicos no desenvolvimento das larvas são a ruptura da cutícula mal formada e a morte por fome [4].

Análogos de uma hormona natural, a hormona juvenil, também podem ser utilizados como insecticidas. As hormonas juvenis são compostos químicos com duas funções nos insectos. A primeira ocorre durante a fase de transformação da larva em insecto, que só se dá quando cessa a produção desta hormona. A segunda é produzir um composto necessário ao desenvolvimento do ovário. Os análogos das hormonas juvenis actuam precisamente desequilibrando o balanço hormonal, provocando vários graus de metamorfose incompleta. A figura 6 mostra a estrutura de um destes compostos.

Existem compostos que também actuam no balanço das hormonas juvenis, mas como antagonistas. Durante o processo de desenvolvimento de um insecto são necessárias doses elevadas de hormona juvenil para que a fase de metamorfose se mantenha. Se na fase preliminar deste processo se provocar a cessação de produção desta hormona, a larva transformar-se-á prematuramente num insecto, pequeno e estéril. O prococeno (figura 7), isolado da *Agaratum houstonianum* é um exemplo destes antagonistas.

Finalmente as foramidinas (figura 8) constituem o último grupo de agentes biológicos, limitando-se a um pequeno grupo de compostos. A sua importância reside no facto de actuarem em pestes resistentes aos insecticidas organofosforados e carbamatos.

Uma proposta de interpretação do seu particular modo de acção baseia-se na inibição da monoaminooxidase, uma enzima responsável pela degradação dos neurotransmissores norepinefrina e serotonina. A acumulação destes compostos, conhecidos por aminas biogénicas, resultaria na paragem e morte dos insectos.

## 2.3. Feromonas

As feromonas são compostos químicos segregados por organismos para estabelecer comunicação com outros indivíduos da mesma espécie, ou sejam são mensageiros químicos. Os métodos que exploram estes mensageiros químicos naturais chamam-se colectivamente semioquímicos [1,2,4,7] e podem ser definidos de um modo mais claro como compostos que actuam como sinais que provocam a modificação do comportamento animal. Um dos modos de

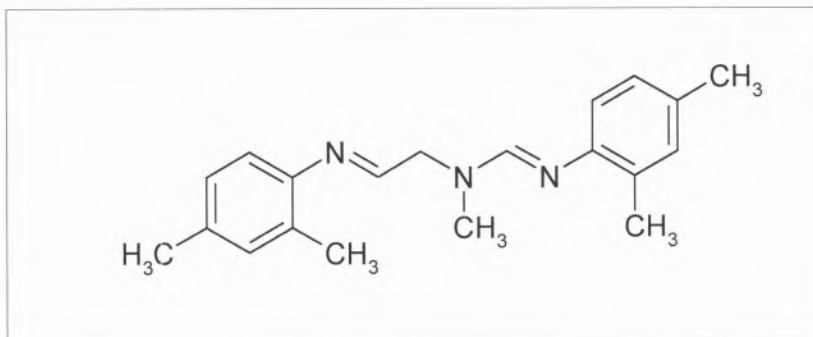


figura 8 Estrutura da foramidina "amitraz"

aplicação destes compostos pode ser elucidado com o seguinte exemplo. Se se colocarem num pomar, 600 a 700 libertadores lentos de feromonas sexuais femininas de insectos, a população masculina será atraída para eles podendo ser aniquilada por insecticidas tradicionais ou simplesmente sendo afastados das colónias femininas, com a consequente diminuição de população. Claramente, estes insecticidas não devem ser utilizados *per-si*, mas sim em conjunto com outros insecticidas, sintéticos ou não. Alguns cientistas advogam a utilização de um sistemas de "pushing and pulling", que consiste basicamente em atrair os insectos para fora das plantações economicamente valiosas, empurrando-os para armadilhas onde a população é drasticamente reduzida por um qualquer tipo de insecticida, tão inócuo quanto possível. Este tipo de estratégia foi já utilizada com sucesso no Quênia [7].

Contudo, até agora os semioquímicos têm tido pouco impacto nas vendas mundiais de agroquímicos. Entre 1990 e 1996 venderam-se no mundo cerca de 1,25 milhares de milhões de contos de insecticidas [7], tendo os semioquímicos apenas uma pequena contribuição.

### 3. Vantagens e desvantagens da utilização de insecticidas

Para lidar com os pesticidas responsabilmente é fundamental fazer um balanço correcto dos seus benefícios e riscos. Porém este balanço é muito difícil de realizar porque defensores e opositores do uso de pesticidas olham a questão por ópticas diferentes. Os benefícios são geralmente medidos em termos económicos enquanto os riscos são medidos em termos de saúde humana e ambiente, o que, levado ao extremo conduz à comparação de dinheiro com vidas humanas. A solução será obviamente um meio termo, humana e ambientalmente sensata e economicamente realística.

A confiança do público na utilização de pesticidas foi abalada pela primeira vez, pela publicação, em 1960, do livro "Pri-

mavera Silenciosa" de Rachel Carson [8]. A autora, embora severamente criticada devido à leitura extremamente negativa que fez do uso indiscriminado de insecticidas, foi sem dúvida a "consciência" que alertou cientistas e políticos para a necessidade de minimizar os riscos da sua utilização, através de síntese de produtos menos tóxicos e da sua utilização mais racional.

Os efeitos da utilização de pesticidas podem ser do tipo agudo, ou seja uma exposição pontual a uma dose excessiva, ou de efeito crónico, isto é, exposição durante períodos prolongados a pequenas doses. Este efeito crónico pode manifestar-se por neurotoxicidade, cancerogeneidade e toxicidade reprodutiva [2]. A exposição directa a este tipo de compostos, quando da sua aplicação ou fabrico é o primeiro risco a ser controlado. O segundo, e mais generalizado por englobar a população em geral, passa pela ingestão de alimentos com resíduos de pesticidas, de águas contaminadas e exposição caseira. A contaminação ambiental pelos pesticidas maioritariamente provocada pelos depósitos resultantes da aplicação destes químicos é a terceira vertente a considerar nesta problemática. De destacar o processo de bio- acumulação, já tratado anteriormente, particularmente grave porque em vez de difundir o químico concentra-o, potenciando assim os seus efeitos.

Diversas organizações e programas, governamentais ou não, têm produzido extenso trabalho com vista a minimizar os riscos dos pesticidas, de entre as quais se devem destacar a FAO (Food and Agriculture Organization) [9], a Organização Mundial de Saúde [10] e a UNEP (United Nations Environment Program) [11]. Os principais tópicos destes estudos incluem registo e controle da legislação de pesticidas, protecção pessoal para aqueles que manuseiam estes químicos, eficiente etiquetagem e armazenamento, controle de "stock" e processos seguros de fabrico.

Fazendo um balanço da utilização de pesticidas pode claramente verificar-se que eles melhoraram a qualidade, quantidade e variedade dos alimentos.

Melhoraram a saúde humana controlando os venenos naturais dos alimentos, aumentando a produção de vegetais e fruta, e ajudando a controlar doenças fatais. Do ponto de vista económico a sua utilização tornou os alimentos mais baratos, tornando-os acessíveis a um maior número de pessoas.

No cômputo geral, pode dizer-se que a consciencialização crescente dos Governos e população em geral para o rigoroso cumprimento da legislação produzida pelas organizações internacionais tem vindo a aumentara a razão risco/benefício embora a segurança total esteja longe de ser atingida ou mesmo optimizada.

#### Bibliografia

- [1] G.W.Ware (1983). *Pesticides-Theory and application*. W. Freeman &Company, New York.
- [2] B. D. Siegfried (2000). Web Maio 2001 <http://entomology.unl.edu/toxicology/> 2000.
- [3] Web Maio 2001 <http://www.baygon.com>.
- [4] T. A. Miller (1998). Web Maio 2001 <http://wcb.ucr.edu/wcb/schools/CNAS/entm/tmiller/1/>
- [5] K. S. Delaplane Pesticide Usage in the United States: History, Benefits, Risks, and Trends. Web Abril 2001 <http://www.ces.uga.edu/pubs/PDF/B1121.pdf>.
- [6] P. Crowley, H. Fisher & A. Devonshire. (1998, July). Feed the world. *Chemistry in Britain*, 25- 28.
- [7] M. Luszniak, J. Pickett (1998, July). Self-defense for plants. *Chemistry in Britain*, 29-32.
- [8] R. Carson, "Printemp silencieux" (1963), Ed. Plon, Paris.
- [9] FAO Pesticide Management Partner links. Web Julho 2001 <http://www.fao.org/WAICENT/FAOINFO/AGRICULT/AGP/AGPPP/esticid/Links/LiBody.htm> and links.
- [10] The WHO Recommended Classification of Pesticide by Hazard and Guidelines to Classification. Web Julho 2001 [http://www.who.int/pes/pes\\_pubs.html](http://www.who.int/pes/pes_pubs.html)
- [11] Inventory of Information Sources on Chemicals- Persistent Organic Pollutants November 1999. Web Julho 2001 <http://irptc.unep.ch/pops/pdf/invsrce/inventpops.comb>



# Agora em Português!

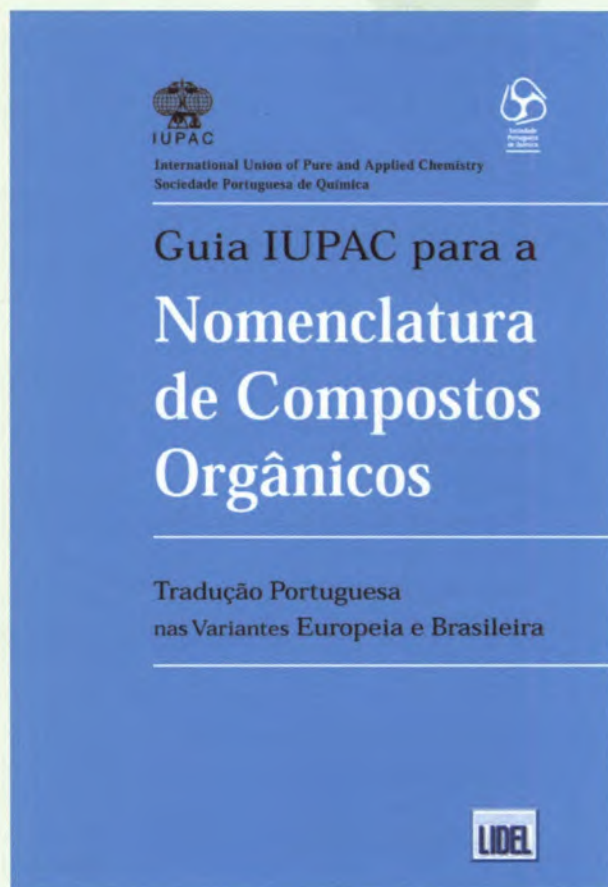
## Um livro de referência para todos os Químicos!

Porque é necessário saber identificar uma espécie química por meio de uma palavra escrita ou pronunciada;

Para que o leitor, ou simplesmente o ouvinte, possa deduzir a estrutura a partir do nome, os nomes dos compostos devem ter tanta relação quanto possível com as suas estruturas;

E como tudo isto requer um sistema de princípios e de regras, cuja aplicação dá origem a uma nomenclatura sistemática,

Aparece, agora em PORTUGUÊS, o **Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos** que actualiza o conjunto de regras contidas na última edição de *Nomenclature of Organic Chemistry* e permite ao utilizador criar nomes correctos, na nossa língua, adaptados a cada caso particular.



RESULTADO DE UM EXAUSTIVO  
TRABALHO DE CONSULTA

REVISTO POR INÚMERCOS  
ESPECIALISTAS NACIONAIS

### Tradutores

- Ana Cristina Fernandes - Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias de Lisboa
- Bernardo Herold - Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa
- Hernâni Maia - Universidade do Minho
- Amélia Piñar Rauter - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
- José Augusto Rosário Rodrigues - Universidade Estadual de Campinas do Estado de São Paulo

ADAPTADO À LÍNGUA PORTUGUESA

Inclui referência à variante brasileira sempre que esta seja diferente da europeia

LIDEL - Edições Técnicas, Lda  
Www.lidel.pt • E-mail: [promocao@lidel.pt](mailto:promocao@lidel.pt)  
Lisboa: 213541448 • Porto: 225097993/5 • Coimbra: 239822486





Analítica 2001\*

# A Introdução à Qualidade no Currículo de Química Analítica: Necessidades e Motivação

ANTÓNIO J. G. DE MENDONÇA<sup>1</sup>

## Introdução

A Qualidade na sociedade moderna é uma exigência, não só às empresas mas também aos profissionais. Deste modo, as exigências colocadas aos novos licenciados vão para além dos seus conhecimentos de Qualidade adquiridos nos currículos clássicos de Química Analítica. Com efeito, as empresas procuram cada vez mais técnicos informados e/ou motivados para a Qualidade nas suas diversas componentes.

A Química Analítica é uma disciplina que processa informação, extraindo-a primeiro e fornecendo-a depois. A Qualidade da informação está relacionada com a garantia de que a informação produzida reproduz de modo fidedigno uma ou mais das características do produto analisado. Por outro lado, a qualidade do produto é sempre subjectiva e depende muitas vezes do ponto de vista do utilizador. A qualidade de um produto pode ser definida como o respeito estrito das especificações que foram elaboradas para esse produto, antes da fase de produção.

A relação entre a Qualidade em Química Analítica e a Qualidade global na empresa é muito estreita na medida em que esta última não poderá ser elevada se o(s) seu(s) laboratório(s) de Química Analítica não fornecerem respostas com qualidade.

A Química Analítica tem um papel muito importante quer ao nível da Garantia da Qualidade como do Controlo de Quali-

dade. A Garantia da Qualidade é constituída por um conjunto de actividades planeadas e sistemáticas (ex: calibração de aparelhos) que uma vez integradas devem garantir que o nível de qualidade desejado está a ser obtido. Por outro lado, no Controlo de Qualidade efectua-se a monitorização rotineira de parâmetros de produtos, intermédios ou finais.

Existem excelentes manuais de Química Analítica, como o de Valcárcel [1] ou o de Kellner *et al.* [2], que colocam o tema da Qualidade numa posição importante. Infelizmente, nem sempre é possível efectuar o estudo aprofundado da Qualidade no currículo de Química Analítica, sobretudo quando os alunos não pertencem a licenciaturas em Química ou em variantes desta, dado que existem outras matérias a ser leccionadas e que não podem ser menosprezadas. Valcárcel [1] sugere diferentes conteúdos a leccionar de acordo com o nível de compreensão desejado, que ocuparão pelo menos, 20 a 30 horas, o que corresponderia na prática à ocupação quase que exclusiva de uma disciplina semestral.

A educação para a Qualidade deve iniciar-se durante a graduação e não só numa pós-graduação formal, ou numa pós-graduação obtida pela experiência da vida activa. Deste modo, apresenta-se aqui uma proposta para a inclusão no currículo de Química Analítica de licenciaturas, não nucleares em Química, como são os casos de Engenharia Têxtil e Engenharia do Papel, de uma Introdução à Qualidade.

Partindo de casos práticos como a dimensão de uma folha de papel para fotocópia ou a definição das características de uma cor, justifica-se a necessidade de normalização e daí progride-se no sentido da Qualidade em Química, figura 1. Por outro lado, se a Qualidade no laboratório está enquadrada pela norma EN ISO/IEC 17025 (Requisitos Gerais de Competência para Laboratórios de Ensaio e Calibração) a sua integração com a norma ISO 14001, referente à qualidade ambiental é sublinhada conferindo maior importância à Química Analítica, tanto no controlo estrito da qualidade dos produtos, como na qualidade ambiental.

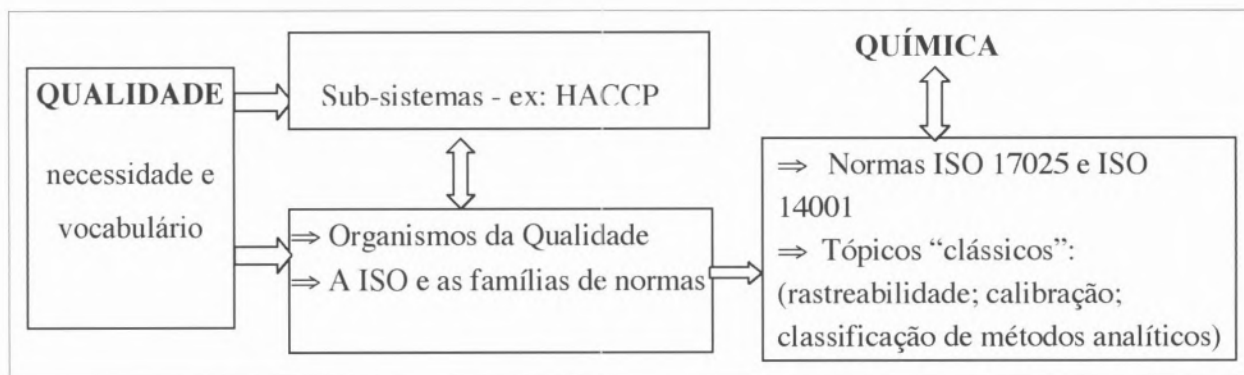
A utilização de normas internacionalmente reconhecidas como referencial de sistemas de reconhecimento e avaliação da conformidade de produtos é uma exigência cada vez mais disseminada acompanhando a globalização da economia.

## Método

Os conteúdos são leccionados em módulos (total de 5 horas), figura 1, de modo que podem ser leccionados a alunos de outras licenciaturas, em parte ou na totalidade. Neste último caso, encontra-se o módulo sobre os sub-sistemas da qualidade em que o exemplo do HACCP [3] (*Hazard Analysis and Critical Control Point*, Análise de Perigos e Controlo de Pontos Críticos) pode ser leccionado a alunos de disciplinas com vertente alimentar. As principais relações

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Email: mendonca@ciunix.ubi.pt

\* 3.º encontro Nacional de Química Analítica



**figura 1** Estrutura metodológica para uma Introdução à Qualidade em Química Analítica. HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point) – Análise de Perigos e Controlo de Pontos Críticos. ISO (International Standards Organization) – Organização Internacional de Normalização.

existentes entre os diversos módulos são realçadas e perspectivam-se as integrações dos respectivos conteúdos teóricos num ambiente prático.

De modo a complementar as aulas é fornecido aos alunos um texto de apoio [4] sobre o conjunto das matérias dos módulos, assim como é facultada bibliografia sobre os conteúdos analisados desde o ponto de vista químico [1, 2] ou do ponto de vista das normas e da gestão da Qualidade [5 - 7].

## Resultados

Os alunos apresentam-se mais motivados, aumentando a assistência e a participação nas aulas, assim como aceitam de modo mais positivo os tópicos "clássicos" sobre a Qualidade em Química Analítica.

Os alunos ficam alertados para os novos desafios da Qualidade como a certificação de pessoas como medida de reconhecimento da sua competência e/ou

excelência na execução de determinados serviços.

A introdução à nomenclatura da Qualidade permite uma melhor adaptação e integração dos novos profissionais nas empresas.

## Conclusões

Os alunos reconhecem a importância do tema e do conteúdo leccionado, tendo em conta a cada vez maior ligação entre a Qualidade e a Química Analítica. Deste modo propõe-se o alargamento dos temas aqui tratados a alunos de outras licenciaturas com uma adaptação mínima, nomeadamente o módulo sobre os subsistemas da qualidade que se aplicam a casos específicos, como o HACCP à indústria alimentar.

## Referências

- [1] – M. Valcárcel, *Principles of Analytical Chemistry: A Textbook*, Springer – Verlag, Berlin, Germany, 2000.
- [2] – R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, (Editors); *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [3] – S. Mortimore, C. Wallace, HACCP – *A Practical Approach*, 2nd edition, Aspen, Gaithersburg, USA, 1998.
- [4] – António J. G. de Mendonça, *Qualidade e Química Analítica*, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2001.
- [5] – A. Ramos Pires, *Qualidade – Sistemas de Gestão da Qualidade*, Edições Sílabo, Lisboa, Portugal, 2000.
- [6] – Norma Portuguesa 17025:2000, *Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração*, Instituto Português de Qualidade, Lisboa, Portugal, 2000.
- [7] – Norma Portuguesa 9001:2000, *Sistemas de gestão da qualidade - Requisitos*, Instituto Português de Qualidade, Lisboa, Portugal, 2001.

As pessoas menos familiarizadas com a ciência podem colocar, muito justamente, uma pergunta: até quando haverá progresso científico? Conta-se que na América em 1865, no tempo de Abraham Lincoln, o chefe do gabinete de patentes escreveu ao Governo uma nota informativa na qual sustentava que, dada a grande velocidade a que se davam as descobertas naquele período, o gabinete fecharia em poucos anos porque tudo o que fosse necessário descobrir, em poucos anos, de facto, seria descoberto.

Analítica 2001

# A Química Analítica no Ensino Secundário

ANTÓNIO ALBERTO S. L. FRAZÃO\*

O ensino em Portugal pode ser visto como um leque que se abre, em que as matérias se vão complexando e aprofundando ao longo do tempo, desde o ensino básico até ao 12ºano.

Nas escolas do ensino básico, os alunos começam por adquirir competências básicas no domínio da Língua Portuguesa, com a leitura e a escrita e da Matemática, com a representação dos números e as quatro operações. São iniciados no estudo da Natureza e alguns fenómenos simples naquilo a que se chama Estudo do Meio, e ainda, no conhecimento da História e Geografia de Portugal.

Quando transita para o quinto e sexto anos, o aluno alarga os seus horizontes a diferentes níveis, introduzindo-se novas disciplinas como Língua Estrangeira, Educação Física, Educação Musical, Educação Visual e Tecnológica e, no contexto da nova reforma, surge a Área de Projecto e a Educação Cívica.

Quando se passa para o sétimo, oitavo e nono anos, a História separa-se da Geografia; o estudo da natureza torna-se mais especializado e introduz-se a disciplina de Ciências Físico-Químicas.

Nos programas em vigor até 1992, os alunos no nono ano tinham oportunidade de optar por várias disciplinas, sendo uma delas a Quimicotécnica. Esta disciplina tinha continuação na Química Geral e na Química Analítica.

O ensino da Química Analítica (QA) surge como opção no 10.º ano, tendo uma componente fortemente prática. Enquanto no décimo ano o programa incidia nos

aspectos qualitativos, já no décimo primeiro ano tinha como objecto os aspectos quantitativos da análise química.

O ensino secundário hoje tem como objectivos:

- aprofundar valores, atitudes e práticas;
- desenvolver capacidades como sejam a reflexão crítica, a observação, curiosidade científica, comunicação e cooperação, hábitos de trabalho (individual e em grupo) e espírito de iniciativa;
- proporcionar o aprofundamento de saberes – saber fazer e saber ser – e o domínio de instrumentos e de metodologias que favoreçam uma educação permanente ao longo de toda a vida;
- facultar uma formação que aproxime o jovem à comunidade e permita contribuir para a melhor solução de problemas da comunidade nacional e internacional.

Com estes objectivos, em 1992 entra em vigor a reforma do sistema educativo, dividindo-se o ensino secundário, a

partir do 10.º ano, em duas áreas com troncos comuns:

- os CSPOVA – Cursos Secundários Predominantemente Orientados para a Vida Activa, os Cursos Tecnológicos
- os CSPOPE – Cursos Secundários Predominantemente Orientados para o Prosseguimento de Estudos.

Um dos cursos englobados nos CSPOVA é o Curso Tecnológico de Química, o qual vem introduzir a componente de química analítica, teórica e prática, no Ensino Secundário, abrangendo um leque muito restrito de escolas e de alunos. Tal facto deve-se a vários factores, dos quais um dos mais importantes é o factor custo (envolve equipamento, manutenção e materiais com custos muito elevados). Também no que se refere a saídas profissionais convém diversificar a oferta, pelo que em cada área geográfica as escolas oferecem cursos diversos.

A criação de disciplinas de opção naquilo a que se chamou a componente técnica, vem substituir as disciplinas de Quimicotécnica, Química Analítica e Química Geral, nos CSPOPE. Tais discipli-

figura 1

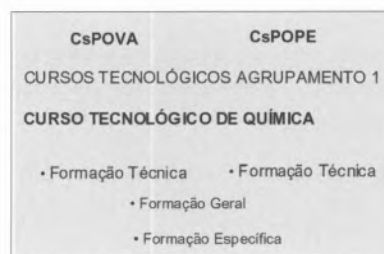
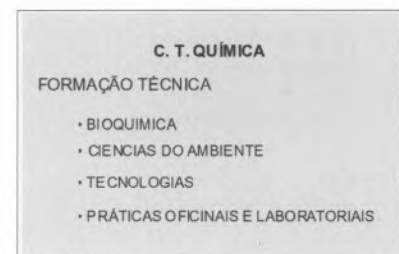


figura 2



\* Escola Secundária André Gouveia, Pç. da Cidade Angra do Heroísmo, 7000-721 Évora



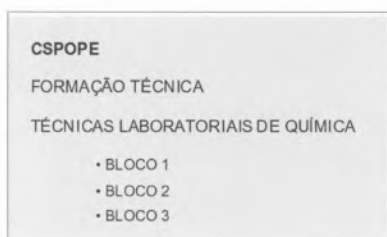


figura 3

nas são actualmente as Técnicas Laboratoriais de Química leccionadas nos três anos, 10.º, 11.º e 12.º.

A disciplina de TLQ inicia-se no bloco I com a ambientação ao laboratório e determinação de algumas propriedades características das substâncias puras, concluindo com a preparação de soluções.

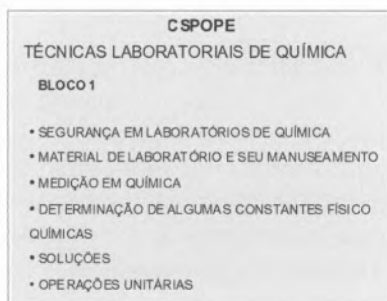


figura 4

O bloco II inicia-se com a preparação de sais, seguindo-se a identificação de alguns aniões e cationes e posteriormente o estudo dos métodos volumétricos de análise.

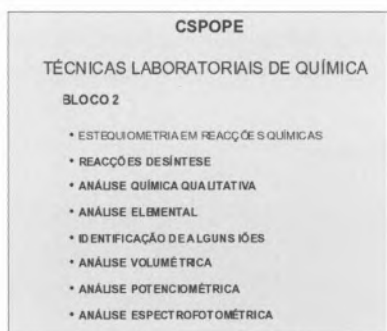


figura 5

O bloco III aplica os métodos de análise ao estudo do meio ambiente, com gran-

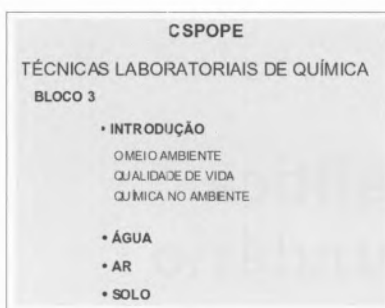


figura 6

de ênfase no estudo dos parâmetros químicos da qualidade da água.

Esta disciplina, com a duração de 3 horas semanais distribuídas na forma 2+1 ou 3 horas seguidas, é leccionada em laboratórios apetrechados para o efeito, ou em salas de aula localizadas perto do laboratório de Química, com água corrente e saída de esgoto, permitindo deslocar o material e funcionando como uma extensão do laboratório.

O Curso Tecnológico de Química permite ao aluno adquirir saberes e competências para o exercício de uma das seguintes profissões:

- Técnico de Laboratório em Unidades Fabris;
- Auxiliar de Produção;
- Preparador de Laboratório, etc.

Ao terminar a formação do 12.º ano, o aluno adquire um diploma de estudos secundários e um certificado de formação profissional, uma vez que o curso tecnológico de química é uma formação profissionalmente qualificante, de nível III, tal como foi definido este nível em 1985 por Decisão do Conselho das Comunidades Europeias. Este nível corresponde a profissionais altamente qualificados, chefes de equipa ou técnicos intermédios.

Assim, após conclusão do ensino secundário, o aluno poderá exercer a sua actividade em:

- empresas de diversos sectores industriais;
- empresas da área da química;
- empresas da área agro-alimentar;

- laboratórios de estabelecimentos de ensino;
- ETA's (Estações de Tratamento de Águas de abastecimento) ou ETAR's (Estações de Tratamento de Águas Residuais), quer industriais quer urbanas.

Pode ainda se assim o desejar ingressar no ensino superior, universitário ou politécnico.

As aulas experimentais levam os alunos a perceberem as ciências como saberes que se constroem ao longo dos tempos, de forma a poder responder a questões específicas, colocando hipóteses, experimentando e ensaiando de novo até poder concluir.

Eliminar as disciplinas da componente técnica, sem a clara garantia que esta prática de cultura experimental se mantém, é retirar uma componente fundamental do saber. Voltamos ao ensino pelo livro, seja o livro um manual, uma revista, um CD ou um site.

Considerando em conjunto o CTQ e a disciplina de Técnicas Laboratoriais de Química, um número significativo de alunos, talvez cerca de 20% dos alunos que frequentam o curso secundário, possui conhecimentos de Química Analítica.

Na disciplina de Ciências Físico-Químicas não aparece nenhum tópico que aborde temas da área da QA.

Será que, com a aplicação da nova reforma a partir do próximo ano, a situação se irá modificar?

Uma vez que as disciplinas da formação técnica irão desaparecer será que nos novos programas a componente prática tem algum peso?

Até agora uma grande percentagem de alunos do Agrupamento 1 antes de frequentar a Universidade já teve aulas práticas devido à frequência da componente técnica, ou seja está ambientado ao trabalho em laboratório; conhece o nome do material, regras de segurança, etc.

Como será no futuro?

Analítica 2001

# Avaliação do desempenho de um método analítico em função da origem do analito

RICARDO J. N. BETTENCOURT DA SILVA<sup>1</sup>, JÚLIA R. SANTOS<sup>1</sup> E M. FILOMENA G. F. C. CAMÕES<sup>2</sup>

## 1. Introdução

A comparabilidade da informação analítica pode ser posta em causa quando os métodos são exclusivamente avaliados através de ensaios sobre amostras fortificadas com analitos numa forma física e/ou química diferente daquela em que se apresentam nas amostras reais. Por vezes, até mesmo os materiais de referência certificados e as amostras analisadas nos testes de aptidão contêm analitos de origem diferente da realidade das amostras. Esta situação é tanto mais crítica quanto maior a variedade de métodos analíticos disponíveis no sector e maior a diferença de comportamento do analito nesses métodos em função da sua origem.

Neste trabalho apresenta-se uma metodologia com vista a estudar o desempenho do método analítico em função da origem do analito, quando não existem disponíveis materiais de referência certi-

ficados adequados, recorrendo a estimativas da incerteza dos resultados de forma a avaliar objectivamente a relevância das diferenças observadas em relação à precisão do método.

A metodologia desenvolvida foi aplicada à determinação de resíduos de um conjunto de pesticidas em maçãs segundo a norma EN 12393-2 [1] e é apresentada através da descrição do procedimento usado para estimar a incerteza associada ao resultado, seguindo-se a utilização destes conceitos para fundamentar objectivamente a comparação do desempenho do método para amostras fortificadas no laboratório ou provenientes da prática fitossanitária.

## 2. Metodologia

### 2.1. Metodologia para a expressão de resultados com incerteza

#### 2.1.1. Descrição do método analítico

Uma amostra de dez maçãs é reduzida a pequenos pedaços num cortador de alimentos (etapa SP, processamento da amostra). Uma toma analítica,  $m$ , ( $50,0 \pm 0,1$ g) da massa processada, é extraída com 100ml de acetato de etilo e 60g de sulfato de sódio num macerador, seguindo-se uma filtração a pressão reduzida cujo volume filtrado é medido,  $V_1$ . Uma fracção deste volume  $V_1 - V_2$  (onde  $V_2 = V_1/2$  é o volume remanescente) é evaporado num evaporador rotativo e dissolvida em 10ml,  $V_3$ , de uma mistura ciclohexano/ acetato de etilo (1+1, V/V). Procede-se à purificação de uma toma de 5ml desta solução por cromatografia de permeação em gel, GPC, e a fracção eluída é novamente evaporada num evaporador rotativo; o remanescente é dissolvido em 5ml,  $V_5$ , de acetato de etilo antes da quantificação por cromatografia em fase gasosa com detector de captura electrónica (GC-ECD) com o objectivo de estimar a con-

$$SC(\mu\text{g kg}^{-1}) = \frac{C_{\text{inter}}(\text{pg } \mu\text{l}^{-1}) \times V_1(\text{ml}) \times V_3(\text{ml}) \times V_5(\text{ml})}{m(\text{g}) \times [V_1 - V_2](\text{ml}) \times V_4(\text{ml})} \quad (1)$$

$$CSC(\mu\text{g kg}^{-1}) = SC(\mu\text{g kg}^{-1}) \times F_{SP} \times F_{MTS} \quad (2)$$

1 - Direcção-Geral de Protecção das Culturas - Quinta do Marquês - 2780 - 155 Oeiras, E-mail: ricardosilva@dgpc.min-agricultura.pt;

2 - CECUL/DQB - Faculdade de Ciências de Lisboa - 1749-016 Lisboa, E-mail: fcamos@fc.ul.pt.

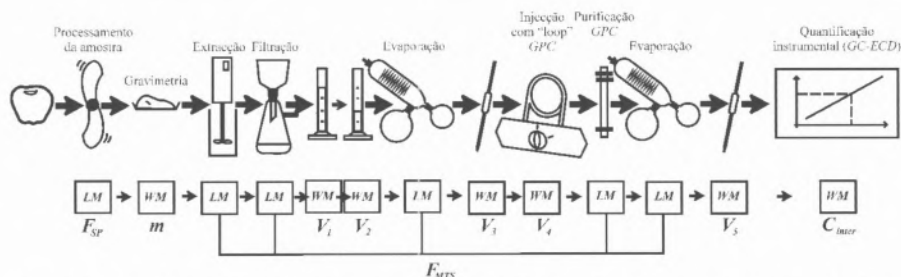


Fig. 1 Esquema do método analítico e, em paralelo, divisão das etapas analíticas nas que envolvem fontes de incerteza descritas por modelos conhecidos, *WM*, e fontes de incerteza que necessitam de modelos descritivos, *LM*.  $F_{SP}$  e  $F_{MTS}$  representam respectivamente os factores de correcção da exactidão associada a *SP* e *MTS* (Eq. 2).

centração  $C_{inter}$  da solução final (Fig. 1). Desta forma, a concentração da amostra não corrigida em termos da exactidão das etapas analíticas, *SC*, é estimada pela equação 1.

A concentração da amostra corrigida em termos da exactidão das etapas analíticas, *CSC*, é obtida pela equação 2 onde  $F_{SP}$  representa o factor de correcção associado ao *SP*, *MTS* representa o conjunto das etapas de transferência de massa (extração, filtração, evaporações e purificação) e  $F_{MTS}$  é o factor de correcção associado às *MTS*.  $F_{SP}$  e  $F_{MTS}$  representam os valores capazes de corrigir a concentração da amostra para respectivamente a exactidão do *SP* e das *MTS* (inverso da média das respectivas recuperações).

### 2.1.2. Identificação e quantificação das fontes de incerteza

O método analítico é dividido em etapas descritas por fontes de incerteza bem conhecidas, *WM*, (gravimetrias, volumetrias e quantificação instrumental após a validação cuidada do modelo usado para descrever a curva de calibração) e fontes de incerteza sem modelos descritivos, *LM*, (processamento da amostra, *SP*, e etapas de transferência de massa, *MTS*) (Fig. 1). Posteriormente, procede-se à quantificação da incerteza associada às etapas descritas por fontes de incerteza *WM*, as quais são combinadas em  $u_{SC}$ . Segue-se a realização de um conjunto de ensaios fortificados replicados realizados imediatamente antes da etapa *SP* e compara-se a dispersão ex-

perimental observada,  $s_{exp}$ , da análise destes replicados com teor conhecido com  $u_{SC}$  recorrendo a um teste de Fisher [2]. Quando estas duas estimativas de precisão são estatisticamente diferentes a incerteza associada às *LM*,  $u_F$ , é estimada por diferença com base nas leis de propagação de incertezas (equação 3) [3], onde  $F$  é o factor de correcção da exactidão do método analítico (inverso da recuperação;  $F = F_{SP} \times F_{MTS}$ ) e  $u_i$  a incerteza padrão associada ao parâmetro  $i$ . Quando as duas estimativas da incerteza são estatisticamente equivalentes, não é necessário estimar  $u_F$  para se obter uma estimativa da incerteza do resultado final. Note-se que, o número de ensaios fortificados replicados deverá ser suficientemente elevado para permitir a realização de testes de Fisher com um número de graus de liberdade capaz de detectar *LM* relevantes.

Quando se aplica a metodologia apresentada ao sistema analítico, deve-se, na medida do possível, minimizar as fontes de incerteza *WM*, de forma a não mascarar a precisão das fontes de in-

$$s_{exp} \times F = u_{CSC} = CSC \times \sqrt{\left(\frac{u_{SC}}{SC}\right)^2 + \left(\frac{u_F}{F}\right)^2} \quad (3)$$

$$u_{CSC} = CSC \times \sqrt{\left(\frac{u_{SP}}{F_{SP}}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_{MTS}}{F_{MTS}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{1;2}}}{V_{1;2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_4}}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_5}}{V_5}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{inter}}}{C_{inter}}\right)^2} \quad (4)$$



$$u_R = \left( \frac{R^2 \times Y_2}{Y_1} \right) \sqrt{ \left( \frac{u_{Ext}(Y_1, Y_2)}{F_{Ext}(Y_1, Y_2) - 1} \right)^2 + \left( \frac{u_{M-E}(Y_1)}{F_{M-E}(Y_1)} \right)^2 + \left( \frac{u_V(Y_1)}{V(Y_1)} \right)^2 + \left( \frac{u_{C_{inter}}(Y_1)}{C_{inter}(Y_1)} \right)^2 + \left( \frac{u_{MTS}(Y_2)}{F_{MTS}(Y_2)} \right)^2 } + \left( \frac{u_V(Y_2)}{V(Y_2)} \right)^2 + \left( \frac{u_{C_{inter}}(Y_2)}{C_{inter}(Y_2)} \right)^2 } \quad (5)$$

certeza *LM* com a dispersão ocasionalmente elevada gerada pelas primeiras.

As análises dos ensaios fortificados realizados devem incluir todos os equipamentos e operadores envolvidos na análise e ser, o mais possível, espaçadas no tempo, de forma a reproduzir toda a variabilidade associada às etapas analíticas estudadas.

#### 2.1.3. Combinação das fontes de incerteza e incerteza expandida

As fontes de incerteza são combinadas na equação 4, onde  $V_{1,2} = V_1 / (V_1 - V_2)$  e  $u_i$  representa a incerteza padrão associada aos parâmetros em índice. A incerteza padrão  $u_{CSC}$  é multiplicada por um factor de cobertura de 2 para se produzir a incerteza expandida  $U_{CSC}$  para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

#### 2.1.4. Eficiência e precisão do processamento da amostra

A realização de fortificações replicadas antes do processamento da amostra permite avaliar o desempenho analítico (eficiência,  $F$ , e precisão,  $u_f$ ) da combinação de todas as fontes de incerteza *LM*. A realização de fortificações replicadas imediatamente antes da extracção (após processamento da amostra) permite estimar o desempenho analítico ( $F_{MTS}$  e  $u_{MTS}$ ) da combinação de todas as fontes de incerteza *LM* excepto o processamento da amostra (etapas de transferência de massa). A comparação da informação recolhida nestes dois casos permite conhecer o desempenho do processamento da amostra isoladamente ( $F_{SP}$  e  $u_{SP}$ ).

#### 2.1.5. Desempenho ao longo da gama analítica

A avaliação da adequação da informação recolhida a um nível de concentração, para descrever toda a gama analítica, envolve a aplicação dos parâmetros estimados, no cálculo da incerteza associada aos resultados de ensaios fortificados únicos, realizados sobre a matriz em estudo, ao longo da gama de trabalho. Sempre que os intervalos de confiança estimados incluírem o valor esperado não existem razões para suspeitar que os parâmetros analíticos estimados não são aproximadamente constantes ao longo da gama em causa.

### 2.2. Metodologia para estimar o desempenho do método analítico em função da origem do analito

Tendo em conta que o desempenho do método analítico foi avaliado tendo por base a análise de amostras fortificadas e que os resíduos de pesticidas presentes nas amostras reais (i.e. resultantes da prática fitossanitárias) podem estar, de alguma forma, mais fortemente ligados à matriz, comparou-se o desempenho do processamento e extracção da amostra considerando estas duas origens de resíduos. O desempenho do processamento da amostra foi avaliado através da razão,  $X_1 / X_2$ , entre o resultado,  $X_1$ , da análise de uma amostra processada durante 3 minutos, e o resultado  $X_2$  da análise de uma amostra equivalente processada durante 6 minutos. O desempenho da extracção foi avaliado através da razão,  $(Y_1 / (Y_1 + Y_2))$ , entre o resultado,  $Y_1$ , da análise de uma amostra através do procedimento normal e

este valor adicionado do resultado  $Y_2$  obtido da re-extracção do bolo de filtração que se obtém após a extracção inicial. As razões  $X_1 / X_2$  e  $Y_1 / (Y_1 + Y_2)$  foram estimadas com incerteza associada para amostras fortificadas e reais (resultantes da aplicação de formulações de pesticidas em macieiras), permitindo uma comparação objectiva do desempenho das duas etapas analíticas em função da origem do analito. Tendo em conta que  $Y_1$  e  $Y_2$  têm o processamento e a primeira extracção em comum, a incerteza padrão,  $u_R$ , associada à razão  $R = (Y_1 / (Y_1 + Y_2))$  é estimada pela equação 5, onde  $F_{Ext}$  representa o factor de correcção da exactidão associada à primeira extracção e filtração e  $u_{Ext}$  a respectiva incerteza padrão,  $M-E$  representa as *MTS* excluindo a extracção e filtração (representada pelo factor de correcção da exactidão  $F_{M-E}$  e a sua incerteza padrão  $u_{M-E}$ ), o termo  $(u_{MTS} / F_{MTS})^2$  resulta da re-extracção do bolo de filtração e das outras *MTS* e  $(Y_1, Y_2)$ ,  $(Y_1)$  e  $(Y_2)$  definem as correspondências entre os termos e ambos os resultados  $Y_1$  e  $Y_2$ , ou  $Y_1$  ou  $Y_2$ , respectivamente.

### 3. Resultados e Conclusões

A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos relativos ao estudo do desempenho do método analítico em função da origem do analito.

Os intervalos de confiança estimados para as razões  $X_1 / X_2$  e  $Y_1 / (Y_1 + Y_2)$  para amostras fortificadas ou reais são equivalentes, fundamentando a equivalência de desempenho do processamento da amostra e extracção em função da

Tabela: Resultados da avaliação do desempenho do processamento da amostra e da extração em função da origem do analito.

Analito	Avaliação do processamento da amostra, $SP$ , (razão $X_1 / X_2$ )		Avaliação da extração (razão $Y_1 / (Y_1+Y_2)$ )		Fortificação realizada/ $\mu\text{g kg}^{-1}$	Concentração amostra real/ $\mu\text{g kg}^{-1}$
	Fortificados	Reais	Fortificados	Reais		
$\gamma$ - clordano	0.90±0.25	-	0.95±0.14	-	12	
deltametrina	0.88±0.25	1.3±1.8	0.86±0.12	0.70±0.33	126	33±24
dicloran	0.95±0.19	-	0.92±0.16	-	9	-
$\alpha$ - endossulfão	0.94±0.22	0.92±0.21	0.93±0.19	0.927±0.042	15	870±140
$\beta$ - endossulfão	0.95±0.33	1.05±0.36	0.91±0.19	0.955±0.023	18	1250±310
endossulfão sulfato	0.90±0.32	1.2±2.2	0.88±0.19	0.88±0.56	27	6.7±6.1
fenclorfos	0.93±0.28	-	0.82±0.16	-	21	-
fenvalerato	0.90±0.21	-	0.87±0.16	-	123	-
iprodiona	0.90±0.27	1.11±0.33	0.77±0.13	0.935±0.034	189	1750±360
permetrina	0.89±0.26	1.07±0.32	0.93±0.16	0.964±0.077	279	510±110
tetradifão	0.91±0.23	-	0.87±0.13	-	33	-
vinclozolina	0.92±0.16	1.04±0.18	0.94±0.14	0.953±0.029	21	1040±170

Nível de confiança 95% (factor de cobertura 2)

origem do analito. Desta forma, não é necessário estimar qualquer factor de correcção dos resultado relativamente a este aspecto.

Os resultados de  $X_1 / X_2$  e  $Y_1 / (Y_1+Y_2)$  estimados para deltametrina e endossulfão sulfato associados à amostra real apresentam incertezas relativas muito elevadas devido ao baixo teor destes resíduos. Desta forma, no caso destes dois compostos, a equivalência observada entre o desempenho das etapas do método analítico estudadas, em função da origem dos resíduos, considerando o nível de concentração da amostra real, não pode ser estendida a concentrações

superiores. Por outro lado, as razões  $Y_1 / (Y_1+Y_2)$  associadas aos analitos  $\alpha$ -endossulfão,  $\beta$ -endossulfão, iprodiona, permetrina e vinclozolina para amostras reais apresentam uma incerteza significativamente menor em relação às amostras fortificadas devido ao teor mais elevado de  $Y_1$  e em especial de  $Y_2$ , que nestes casos apresenta uma incerteza relativa bastante mais baixa quando comparada com amostras fortificadas no laboratório.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o profissionalismo e dedicação de Lina Teixeira durante a realização da parte analítica deste trabalho e a colaboração de António Tainha e Artur Garcia na realização dos ensaios de campo.

#### Bibliografia

- [1] CEN, Non fatty foods – Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues, EN 12393, CEN, Brussels, 1998.
- [2] J. C. Miller and J. N. Miller, Statistics for Analytical Chemistry, 2.º Ed., J. Wiley & Sons, U.K., 1988.
- [3] R. J. N. B. Silva, M. J. Lino, J. R. Santos and M. F. G. F. C. Camões, Analyst, 125 (2000) 1459.

Dizem que os cursistas de Artes no primeiro ano são Doutores, no segundo Licenciados, no terceiro Bacharéis, e depois são nada, porque quanto mais vão estudando, tanto melhor sabem, que não sabem: e quanto era menos a luz, era mais a presunção.

Analítica 2001

# Validação de Estabilidade de Soluções

J. M. F. NOGUEIRA<sup>1,2</sup>, P. SERÔDIO<sup>1,3</sup>, R. AGUDO<sup>3</sup>

## Introdução

Com as actuais exigências para produtos químicos, reagentes e soluções, nos meios laboratoriais, clínicos e de investigação, emergem como problemas importantes as questões relacionadas com os respectivos prazos de validade atribuídos [1,2]. Porque não é determinado o prazo de validade de todas as soluções e reagentes pelo fabricante quando são produzidos? Como deve ser determinada a validade de soluções e reagentes não especificada pelo fabricante? Como irá um laboratório estabelecer a validade de soluções e reagentes preparados internamente? Esta é pois uma preocupação crescente fundamentalmente em laboratórios farmacêuticos com sistema de qualidade implementado.

Para assegurar boas práticas de fabrico, muitos fabricantes seguem normas estabelecidas por entidades como a "International Standardization Organization" (ISO), sendo inspeccionados igualmente por auditores ISO. Alguns fabricantes são ainda obrigados a visitas periódicas do "Food and Drug Administration" (FDA), entidade que fiscaliza as empresas que comercializam produtos alimentares e farmacêuticos no mercado norte-americano. Estes fabricantes são ainda conhecidos como utilizadores das "Good Manufacturing Practices" (GMP).

Os fabricantes que são certificados pela ISO têm processos internos de controle que exigem inspecção periódica da apa-

rência química e especificações dos produtos e reagentes em intervalos de tempo definidos. Os utilizadores das GMP seguem as "Standard Operating Procedures" (SOP's) exigidos pelo FDA, que recomenda que os produtos químicos da "United States Pharmacopeia" (USP) que se degradam em menos de dois anos devem possuir prazo de validade. Todos os fármacos regularizados pelo FDA e diagnósticos in-vitro requerem prazo de validade. Pelo contrário, para as matérias primas, produtos químicos e reagentes para uso laboratorial na maioria das vezes, não é exigido qualquer prazo de validade.

É a partir dos produtos químicos e reagentes que se preparam as soluções que vão ser usadas para diversos fins. O tempo de conservação de um reagente ou solução pode ser definido como o período de tempo durante o qual o reagente ou solução é considerado(a) utilizável para determinada aplicação, tendo em conta todas as alterações físico-químicas.

No laboratório, a inspecção regular da aparência e qualidade dos reagentes e soluções deve ser uma prática constante de rotina. A qualidade de reagentes e soluções pode por exemplo ser afectada somente pelo contacto atmosférico, que ocorre cada vez que se abre um frasco. Muitos reagentes e soluções sofrem deterioração, alterando a aparência física que é facilmente reconhecida através da mudança de cor, liquefacção e sedimentação, motivados pela exposição ao

ar, humidade entre outras influências externas. No entanto, o prazo de aplicação específica de um reagente ou solução pode terminar para um certo uso mas continuar válido para outro fim.

Perante todo este cenário, os laboratórios devem criar as suas próprias "Internal Operating Procedures" (IOP's) para substituição dos reagentes e soluções após um período de tempo específico [3]. Neste contexto, a presente contribuição visa o estudo de validação de estabilidade de diversas soluções químicas correntes usadas em laboratórios analíticos.

## Materiais e Métodos

No presente estudo foi usado material de laboratório calibrado e reagentes que possuíam grau analítico. Foram estudadas trinta e cinco soluções entre ácidas (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HClO<sub>4</sub>), básicas (NaOH e NH<sub>3</sub>), complexantes (EDTA), argentimétricas (AgNO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>SCN), redutoras (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), oxidantes (I<sub>2</sub> e KMnO<sub>4</sub>), sais (NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e eluentes para cromatografia líquida (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH/H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O), possuindo em alguns casos diversas concentrações. Os títulos foram avaliados por métodos volumétricos (ácidos, bases, complexantes, argentimétricos, redutores e oxidantes), cromatográficos (sais) e de Karl-Fisher (eluentes), validados de acordo com o recomendado

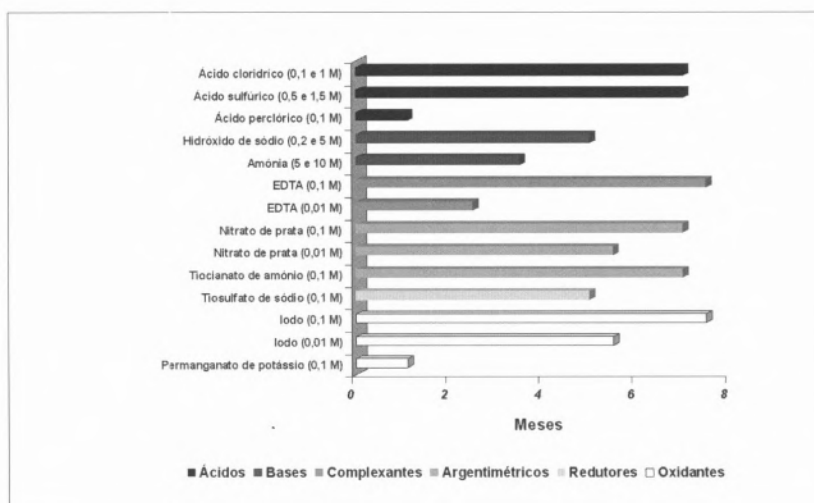
<sup>1</sup>DQB/FCUL, Campo Grande Ed. C8 - 3.º Piso, 1749-016 Lisboa, Portugal; nogueira@fc.ul.pt

<sup>2</sup>CCMM, Campo Grande Ed. C8 - 4.º Piso, 1749-016 Lisboa, Portugal

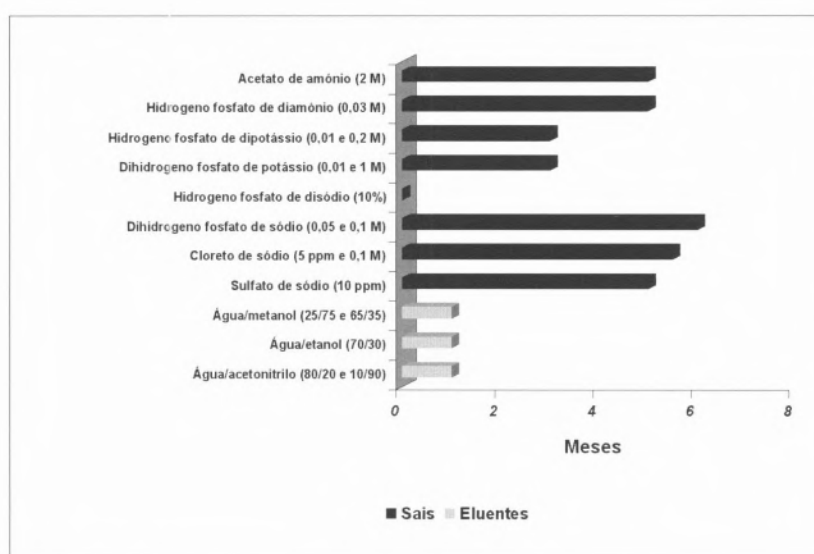
<sup>3</sup>HOVIONE SA, Sete Casas, 2674-506 Loures, Portugal



**figura 1** Diagrama reproduzindo o período de tempo a partir do qual as soluções estudadas, constituídas por ácidos, bases, complexantes, argentimétricos, redutores e oxidantes, perdem estabilidade [10].



**figura 2** Diagrama reproduzindo o período de tempo a partir do qual as soluções estudadas, constituídas por sais e eluentes, perdem estabilidade [10].



pelas farmacopeias europeia (EP), americana (USP), inglesa (BP) e/ou segundo métodos internos [4-10]. As incertezas associados aos métodos volumétricos (< 0,25%), cromatográficos (< 0,60%) e de Karl-Fisher (< 0,15%) implementados foram estimados em sintonia com o guia EURACHEM/CITAC [11].

Durante o condicionamento das soluções a abertura dos frascos foi apenas efectuada aquando de cada análise e o menor número de vezes possível. Todos os frascos foram guardados num armário fechado, protegido da luz e à temperatura do laboratório (20°C).

Estabeleceu-se uma periodicidade regular de análise das soluções, semanal durante o primeiro mês e posteriormente mensal, durante sete meses e meio.

Após a padronização das soluções e determinada a concentração inicial, estabeleceu-se como critério de aceitação a variação de  $\pm 2\%$  relativamente ao valor encontrado em cada solução estudada em triplicado. Sempre que a solução no decorrer do estudo de estabilidade apresentasse sinais de degradação, pela presença de partículas em suspensão, alteração de cor ou sedimentação, recorria-se à respectiva filtração. Caso aqueles sinais permanecessem, era terminado o estudo, sendo a solução rejeitada e tomado o período até então decorrido como indicador da estabilidade da solução.

## Resultados e Discussão

Na generalidade, os departamentos de controle de qualidade formulam procedimentos internos específicos e relativos à tentativa de validação de reagentes e soluções químicas usadas nos vários laboratórios. Os prazos são genericamente estipulados com base na experiência adquirida pelos analistas e apenas verificados tendo em conta o comportamento dos reagentes e soluções ao longo do tempo, carecendo, no entanto, de comprovação. O simples uso de uma solução cujo título não seja o correcto, pode desta forma afectar toda a validação dos métodos analíticos envolvidos, colocando em risco o eficiente controlo dos fármacos e como consequência a saúde pública.

A figura 1 reproduz o prazo de validade encontrado para as soluções estudadas continuamente, constituídas por ácidos, bases, complexantes, argentimétricos, redutores e oxidantes. Observa-se claramente que seis soluções são estáveis acima de seis meses (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, EDTA 0,1 M), AgNO<sub>3</sub> (0,1 M) NH<sub>4</sub>SCN e I<sub>2</sub> (0,1 M)), cinco acima de três meses (NaOH, NH<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> (0,01 M), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e I<sub>2</sub> (0,01 M)) e três abaixo de três meses (HClO<sub>4</sub>, EDTA (0,01 M) e KMnO<sub>4</sub>). Verifica-se igualmente que para soluções contendo o mesmo analito mas diferente título, a de menor concentração é geralmente menos estável, evidenciando assim maior vulnerabilidade a factores externos. As soluções em iodo (0,1 M) e hidróxido de sódio, surpreendentemente, apresentaram estabilidade superior a seis e cinco meses.

A figura 2 reproduz o prazo de validade encontrado para diversas soluções de sais e eluentes. Verifica-se neste caso que nenhuma destas soluções é estável acima de seis meses, sendo cinco estáveis acima dos quatro meses (NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e duas acima de dois meses (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Enquanto os eluentes estudados evidenciaram um período de estabilidade de apenas um mês, a solução de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (10%) demonstrou muito baixa estabilidade e por conseguinte, recomenda-se que a mesma seja somente usada após preparação.

O alargar de prazo de validade de uma solução tem um impacto maior do que

aparentemente se possa imaginar. Considerando uma solução que ao fim de alguns dias se torna instável ou pelo contrário possa apresentar estabilidade durante vários meses, são óbvias as vantagens inerentes a este facto. Uma solução se for preparada menos vezes num determinado período de tempo, permite direccionar o tempo despendido aquando da preparação e padronização, para o trabalho analítico mais importante. Também o consumo de menores quantidades de reagentes, implica obviamente custos menos onerosos no controlo da qualidade. A longo prazo, o efeito conjunto dos parâmetros tempo e custo torna-se assim decisivos, aumentando a rapidez de resposta de um laboratório para as análises que são requeridas, possibilitando desta forma melhorar igualmente a política de aquisição de reagentes que é necessário adquirir num determinado período de tempo.

A presente contribuição tem objectivo recomendatório, relativamente à estabilidade das soluções analíticas estudadas, apresentando-se como resposta antecipada às novas e crescentes exigências no controlo da qualidade que se adivinha emergir num futuro próximo. Para as indústrias farmacêuticas, é uma mais-valia relativamente à concorrência e um resguardo relativamente às permanentes auditorias, podendo considerar-se mesmo como um ponto de partida numa área ainda pouco investigada e que uma vez desenvolvida pode promover uma maior rentabilidade nos laboratórios analíticos.

Este estudo é considerado pioneiro, uma vez na grande maioria dos laboratórios químicos em geral, não haver documentação e/ou protocolos que estabeleçam prazos de validade para as soluções analíticas, devido fundamentalmente à inexistência de obrigatoriedade legal.

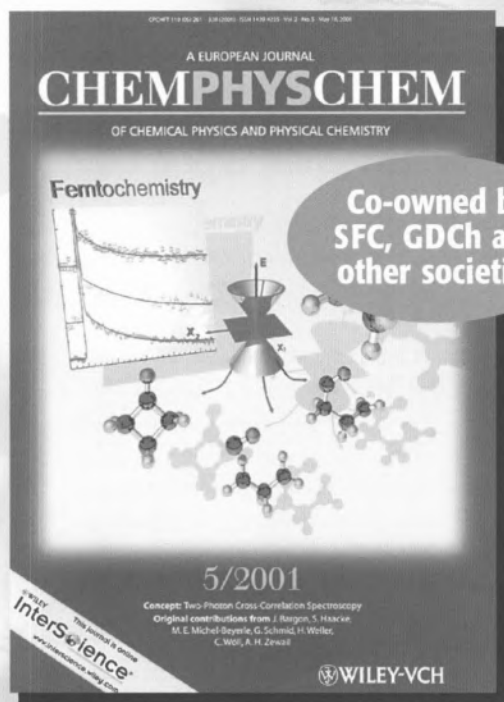
#### Referências

- [1] E. Prichard, *Quality in the Analytical Chemistry Laboratory*, John Wiley & Sons Ltd, UK, 1995.
- [2] R.E. Lawn, M. Thompson and R.F. Walker, *Proficiency Testing in Analytical Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, UK, 1997.
- [3] W.E. Garner, M.S. Barge, J.P. Ussuary, *Good Laboratory Practice*, ACS, Washington DC, 1992.
- [4] P. Seródio, *Validation of the Stability of Solutions*, Report AA/RE181, Hovione SA, FCUL, 2001.
- [5] *United States Pharmacopoeia*, Vol. XXI, 1985.
- [6] *United States Pharmacopoeia*, Vol. XXII, 1990.
- [7] *United States Pharmacopoeia*, Vol. XXIII, 1995.
- [8] *British Pharmacopoeia*, A45, Vol. I, 1980.
- [9] *British Pharmacopoeia*, Vol. I, 1988.
- [10] J.M.F. Nogueira, P. Seródio, *Determination of Expiration Date of Chemical Solutions, Accreditation and Quality Assurance*, 2002 (in press).
- [11] *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, EURACHEM/CITAC Guide, 2nd Edition, 2000.

On peut concevoir encore, que dans des mains criminelles, le radium puisse devenir très dangereux, et ici on peut se demander si l'humanité a avantage à connaître les secrets de la nature, si elle est mûre pour en profiter ou si cette connaissance ne lui sera pas nuisible. L'exemple de Nobel est caractéristique, les explosifs puissants ont permis aux hommes de faire des travaux admirables. Ils sont aussi un moyen terrible de destruction entre les mains des grands criminels qui entraînent les peuples vers la guerre. Je suis de ceux qui pensent, avec Nobel, que l'humanité tirera plus de bien que de mal des découvertes nouvelles.

Pierre Curie (1859-1906)

# Subscribe Now!



Co-owned by  
SFC, GDCh and  
other societies

## ChemPhysChem – Where Chemistry Meets Physics Meets Chemistry...

ChemPhysChem amalgamates the wide and flourishing field ranging – to name just a few topics –

- from atmospheric science to hard and soft condensed matter
- from femtochemistry to nanotechnology
- from complex biological systems to single molecule research
- from clusters and colloids to catalysis and surface science
- from electro- to photochemistry

## Papers from distinguished scientists worldwide, such as

Z. I. Alferov	G. Ertl	C. A. Mirkin
C. Amatore	C. Friend	C. N. R. Rao
C. D. Bain	J. S. Kilby	J.-M. Savéant
V. Balzani	H. Kroemer	R. J. Saykally
C. Bräuchle	R. Lavry	G. Wegner
E. A. Carter	J.-M. Lehn	C. Zannoni
A. Corma	R. D. Levine	R. N. Zare
F. C. De Schryver	H. Matsuhara	A. H. Zewail

## ChemPhysChem

A European Journal of Chemical Physics and  
Physical Chemistry

2002 Volume 3, 12 issues per year,  
ISSN Print 1439-4235  
ISSN Electronic 1439-7641

Available as a separate journal and  
as a part of attractive packages with  
*Angewandte Chemie (Int. Ed.)*  
Please visit [www.chemphyschem.com](http://www.chemphyschem.com)

Virtual Sample Copy: FREE online  
access to full text of sample copy:  
[www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)

Please enter my/our  
2002 subscription to  
*ChemPhysChem*

At the institutional rate\*:

print  
 € 598,-  
 sFr 1028,-  
 US\$ 648,-

electronic  
 € 598,-  
 sFr 1028,-  
 US\$ 648,-

At the personal member rate:

print  
 € 148,- Europe  
 sFr 248,- Switzerland  
 US\$ 158,- All other countries

\* For a 5% premium, institutions can also  
choose both print and online access.

Please tick:  private  business

Name
Address
City/Postcode
Country
Date/Signature

Please send me a free sample copy

Please return this order form to your  
local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria, and  
Switzerland:  
WILEY-VCH Reader Service  
P. O. Box 10 11 61,  
D-69451 Weinheim, Germany  
Phone: +49 (0) 6201-606 147  
Fax: +49 (0) 6201-606 172  
e-mail: [subservice@wiley-vch.de](mailto:subservice@wiley-vch.de)

Customers in all other areas:  
John Wiley & Sons, Ltd.  
Journals Administration Department  
1 Oldlands Way  
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, UK  
Phone: +44 (0) 1243-779 777  
Fax: +44 (0) 1243-843 232  
e-mail: [cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)

WILEY-VCH



# Estudo da Reacção $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ : Um Projecto Laboratorial de Química- -Física\*

JOÃO PEDRO MALHADO<sup>1</sup>, MIGUEL TAVARES<sup>1</sup>, MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS<sup>2</sup>

## RESUMO

A reacção reversível em fase gasosa  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  é estudada no âmbito de um projecto laboratorial de Química-Física que integra aspectos termodinâmicos, cinéticos e espectroscópicos, e pode ser realizado com meios experimentais simples. O trabalho consiste na síntese do  $NO_2$  e obtenção do espectro de absorção no UV-visível da

mistura gasosa  $NO_2$ - $N_2O_4$  em função da temperatura. A análise dos resultados permite determinar os espectros de absorção dos constituintes puros, e a constante de equilíbrio da reacção em função da temperatura. Desta última dependência obtêm-se também a entalpia e a entropia da reacção, cujos valores são analisados e interpretados. Efectua-se ainda uma discussão da cinética da reacção.

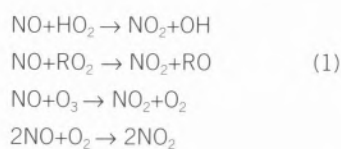
## 1. Introdução

Os óxidos de azoto constituem uma numerosa e interessante família de compostos. Tal interesse advém quer das

suas propriedades físico-químicas, quer da sua relevância industrial, biológica e ambiental. No Quadro 1 apresentam-se vários óxidos de azoto que são gases à temperatura ambiente [1].

O  $NO_2$ , caracterizado por Dulong [2], destaca-se por uma peculiaridade: dos óxidos de azoto comuns é o único corado, conferindo uma cor castanho-avermelhada aos vapores do ácido nítrico fumante, ditos rutilantes por se assemelharem a chamas.

O dióxido de azoto está presente na atmosfera em concentrações reduzidas mas significativas. A maior parte do  $NO_2$  troposférico resulta de processos de combustão a temperaturas suficientemente altas para que possa ocorrer alguma oxidação do  $N_2$ . O produto primário da oxidação é o  $NO$ , mas este converte-se completamente em  $NO_2$  a temperaturas mais baixas [3,4]. A formação do  $NO_2$  ocorre principalmente já ao ar livre, através das reacções [3,4]



**Quadro 1**  
Alguns óxidos de azoto gasosos

fórmula	Estrutura <sup>(a)</sup>	nome	observações	importância
$N_2O$		óxido nitroso (protóxido de azoto)	radical incolor	anestésico; contribui para o efeito de estufa; precursor do NO estratosférico
$NO$		óxido nítrico	radical incolor	neurotransmissor; reduz o ozono estratosférico
$NO_2$		dióxido de azoto	radical corado (vermelho-acastanhado)	poluente atmosférico; precursor do ozono troposférico
$N_2O_4$		tetróxido de diazoto	incolor estrutura plana	propulsante de foguetões; solvente não aquoso
$NO_3$		trióxido de azoto	radical corado (azul) muito reactivo	poluente atmosférico

<sup>(a)</sup> comprimentos de ligação em Å

<sup>1</sup> finalista da licenciatura em Química, Instituto Superior Técnico.

<sup>2</sup> Laboratório de Química-Física e Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa.

\* trabalho efectuado no âmbito da disciplina de Laboratório de Química-Física.

em que  $RO_2$  é um radical alquilperóxido, por exemplo  $CH_3OO\cdot$ . O  $NO_2$  tem a particularidade de ser a principal fonte de ozono na troposfera, através da reacção fotoquímica [3]



sendo por essa razão central em química atmosférica, em processos que incluem a *smog* fotoquímico [3]. O  $NO_2$  intervém também nas chuvas ácidas e na diminuição do ozono estratosférico [3].

O dióxido de azoto possui um electrão desemparelhado essencialmente localizado no átomo de azoto, pelo que tem alguma propensão a dimerizar, formando o tetróxido de diazoto, incolor,



Trata-se de uma reacção bimolecular elementar sem energia de activação apreciável, como é típico na recombinação de radicais simples. Pelo facto de a ligação N-N do dímero ser relativamente fraca (com uma entalpia de apenas  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), este é instável à temperatura ambiente, e a reacção inversa, que é um processo unimolecular de dissociação, ocorre também de forma significativa à temperatura ambiente,



É pois o estudo da reacção reversível



que constitui o objecto do presente trabalho. O trabalho experimental consiste na preparação do  $NO_2$  e obtenção do espectro de absorção no UV-visível da mistura gasosa  $NO_2$ - $N_2O_4$  em função da temperatura. A análise dos resultados permite obter os espectros de absorção

dos constituintes puros, e a constante de equilíbrio da reacção em função da temperatura. Desta última dependência obtêm-se também a entalpia e a entropia da reacção. Efectua-se ainda uma discussão da cinética da reacção.

## 2. Parte Experimental

O estudo do equilíbrio em fase gasosa  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  está descrito em vários manuais de laboratório de Química-Física [5-7]. Para os meios habitualmente disponíveis num laboratório de ensino, são possíveis duas técnicas: medições de pressão, em conjunto com pesagens [5-7], e espectrofotometria [8]. O primeiro método tem a desvantagem de necessitar de pesagens extremamente precisas, e de exigir volumes relativamente grandes, para além de uma montagem de vácuo. O método espectrofotométrico, tal como foi desenvolvido [8], continua a utilizar uma linha de vácuo, e é efectuado a um único comprimento de onda, sendo objectivo único do trabalho o estudo termodinâmico do equilíbrio. Acresce ainda o facto de as restrições de segurança hoje em vigor, e a tendência para a utilização de pequenas quantidades de reagentes, tornarem muito difícil, senão impraticável, a aplicação dos métodos descritos nos citados manuais. No presente artigo é apresentada uma nova metodologia, simultaneamente mais simples e mais precisa, e que permite obter também os espectros de absorção do monómero e do dímero. Ao contrário das técnicas da literatura, em que se recorre a cilindros de gases, dadas as quantidades envolvidas, na presente técnica os óxidos de azoto são preparados em pequena quantidade a partir de reagentes comuns.

### Síntese do $NO_2$

O  $NO_2$  (gás muito venenoso! Letal acima de 200 ppmv [9]) é obtido por reacção ao ar, num copo ou num balão colocados numa *hotte* com boa extracção, de ácido nítrico com cobre em palhetas [1]. O  $NO$  formado é imediatamente convertido em  $NO_2$ , por reacção com o oxigénio atmosférico [1]. Aspira-se parte dos vapores rutilantes com uma seringa ou

uma pipeta de Pasteur, e seguidamente introduzem-se estes numa célula de absorção para espectrofotometria, em quartzo (1 cm de percurso óptico), com torneira de vácuo, que se fecha em seguida. A concentração de óxidos de azoto é ajustada para que se tenha, à temperatura ambiente, uma absorvência da mistura não excedendo cerca de 0.4, a 410 nm. A mistura contida na célula é assim constituída pelos óxidos de azoto (ca.  $10^{-3} \text{ M}$ ) e por ar (ca.  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), estando à pressão de aproximadamente 1 bar à temperatura ambiente. Na ausência de radiação significativa, a presença de  $O_2$  e de  $N_2$  não afecta o equilíbrio, mas apenas a cinética do mesmo (v. adiante a Discussão).

### Obtenção dos espectros de absorção

Após traçar a linha de base, com duas células idênticas vazias (e portanto antes da introdução dos óxidos numa delas), os espectros de absorção da mistura (220 nm-800 nm) são registados em função da temperatura (por exemplo de  $5^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$ , com leituras de 10 em 10 graus), e posteriormente convertidos em formato ASCII, para tratamento em folha de cálculo (e.g. EXCEL). Ao varrimento ascendente de temperaturas deve seguir-se outro, descendente, para confirmar a estanquidade da célula. A pressão no interior desta aumenta com a temperatura, pelo que deverá ter-se cuidado com um aquecimento descontrolado, que poderá provocar a explosão da célula. Na ausência de líquidos voláteis, como água (a evitar totalmente), o aumento de pressão ao passar-se da temperatura ambiente para  $75^\circ\text{C}$  é inferior a 20%. No presente estudo foi utilizado um espectrofotómetro UV-vis-NIR Shimadzu 3101PC, equipado com acessório de termostatização de células, tendo sido seleccionadas larguras de fenda de 0.2 nm, e a aquisição efectuada de 0.5 nm em 0.5 nm. A temperatura foi controlada com um banho de termostatização, e medida com um termopar.

### 3. Resultados e Discussão

#### Equilíbrio monómero-dímero

Ao equilíbrio  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  corresponde uma constante de equilíbrio  $K_p$  expressa em termos das pressões parciais (dadas as baixas pressões, são desprezáveis os desvios à idealidade),

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_M}{P_0}\right)^2}{\left(\frac{P_D}{P_0}\right)} \quad (6)$$

em que M é o monómero ( $NO_2$ ) e D é o dímero ( $N_2O_4$ ), e  $p_0$  é a pressão do estado padrão (1 bar).

Definindo a fracção molar de  $NO_2$  presente na forma de monómero,  $x$ ,

$$x = \frac{[M]}{[M]_{\infty}} \quad (7)$$

em que  $[M]_{\infty}$  é a concentração analítica de  $NO_2$ ,

$$[M]_{\infty} = [M] + 2[D], \quad (8)$$

obtém-se das relações anteriores

$$x = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{8[M]_{\infty}}{K_p c_0}}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{8[M]_{\infty}}{K_c}}} \quad (9)$$

sendo  $c_0$  a concentração padrão, correspondente à pressão de 1 bar (e portanto função da temperatura), e  $K_c$  a constante de equilíbrio em termos das concentrações. Uma vez que a reacção é endotérmica, o equilíbrio desloca-se no sentido dos produtos com um aumento de temperatura, a pressão constante. A volume constante, situação experimental no presente trabalho, é válida a mesma conclusão.

#### Absorção: aspectos qualitativos

A simples observação da cor da célula fechada, em função da temperatura, é

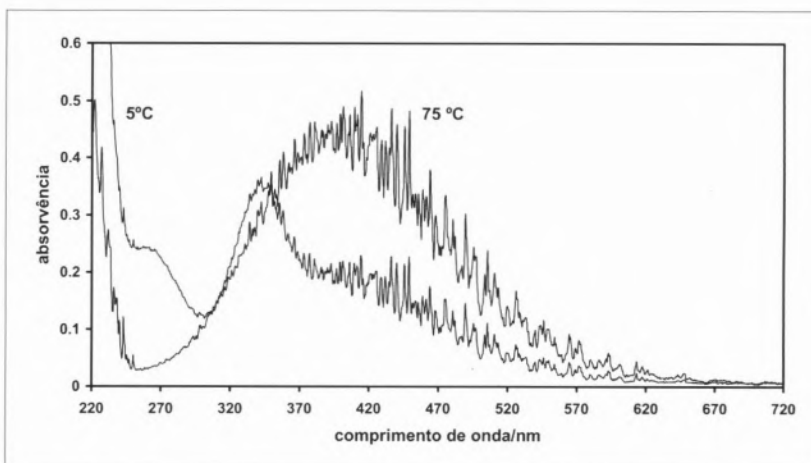


figura 1 Espectros de absorção da mistura  $NO_2+N_2O_4$ , para as duas temperaturas extremas do estudo experimental: 5 °C e 75 °C.

indicadora do deslocamento do equilíbrio com a temperatura. À temperatura ambiente, a cor é pálida, mas o aquecimento da célula com um secador de cabelo, por exemplo, torna a cor muito mais carregada.

Na figura 1 apresentam-se os espectros de absorção da mistura, para as duas temperaturas extremas do estudo experimental: 5°C e 75°C.

Confirma-se assim que a intensificação de cor da mistura se deve a um aumento da absorção na região visível (>380 nm) do espectro. Verifica-se que os espectros se cruzam em dois pontos, ou melhor, dois intervalos muito estreitos de comprimentos de onda: 310-312 nm e 349-351 nm. Estes pontos podem designar-se por pontos isobésticos e correspondem a comprimentos de onda em que os coeficientes de absorção do monómero e do dímero verificam a relação  $\sigma_M(\lambda) = \sigma_D(\lambda)/2$  [10]. A estrutura serrilhada dos espectros obtidos não é devida a ruído, mas sim a inúmeras transições vibrónicas no espectro do  $NO_2$  [11-13]. O espectro do dímero, pelo contrário, não apresenta estrutura fina [11-13].

#### Absorção: métodos de análise dos espectros

A absorvência da mistura é, para uma certa temperatura,

$$A(\lambda) = a_M(\lambda)[M] + a_D(\lambda)[D] \quad (10)$$

em que

$$\begin{aligned} a_M(\lambda) &= \epsilon_M(\lambda)l \\ a_D(\lambda) &= \epsilon_D(\lambda)l \end{aligned} \quad (11)$$

sendo  $l$  o percurso óptico e  $\epsilon_M$  e  $\epsilon_D$  os coeficientes de absorção molar do monómero e do dímero, respectivamente. Como

$$\begin{aligned} [M] &= x[M]_{\infty} \\ [D] &= \frac{1-x}{2}[M]_{\infty} \end{aligned} \quad (12)$$

fica

$$A(\lambda) = \left[ a_M(\lambda) - \frac{a_D(\lambda)}{2} \right] [M]_{\infty} x + \frac{a_D(\lambda)}{2} [M]_{\infty} \quad (13)$$

ou ainda

$$A(\lambda) = \left[ A_M^0(\lambda) - \frac{A_D^0(\lambda)}{2} \right] x + \frac{A_D^0(\lambda)}{2} \quad (14)$$

em que  $A_M^0(\lambda)$  e  $A_D^0(\lambda)$  são as absorvências correspondentes aos monómero e dímero puros, com a concentração  $[M]_{\infty}$ . Acima de 400 nm, a absorção do dímero é desprezável [11-14], pelo que a equação anterior se reduz a

$$A(\lambda) = A_M^0(\lambda) x \quad (15)$$



Medindo o espectro da mistura a duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ), e admitindo que a dependência do espectro de absorção com a temperatura é desprezável (esta hipótese é justificada pela existência dos pontos isobásticos), obtém-se o quociente

$$\beta = \frac{x_1}{x_2} = \frac{A_1(\lambda)}{A_2(\lambda)} \quad (16)$$

O conhecimento deste parâmetro permite por sua vez calcular  $A_D^0(\lambda)$ , uma vez que

$$\beta A_2(\lambda) - A_1(\lambda) = \frac{A_D^0(\lambda)}{2}(\beta - 1) \quad (17)$$

pelo que

$$A_D^0(\lambda) = \frac{2}{\beta - 1} [\beta A_2(\lambda) - A_1(\lambda)]. \quad (18)$$

É assim possível determinar o espectro do dímero a partir de dois espectros da mistura, obtidos a duas temperaturas diferentes, mas com concentração analítica constante.

Para obter em seguida o espectro do monómero puro, usa-se de novo a equação 14,

$$A_M^0(\lambda) = \frac{1}{x} \left[ A(\lambda) - \frac{1-x}{2} A_D^0(\lambda) \right] \quad (19)$$

No entanto, este espectro é agora função do parâmetro  $x$ , desconhecido. Contudo, para uma temperatura suficientemente elevada, tem-se  $x=1$ . Por outro lado, se o espectro do monómero puro for conhecido por outra via, pode impôr-se a coincidência de  $A_M^0(\lambda)$  com este, o que permite obter a concentração analítica  $[M]_\infty$  e o parâmetro  $x$ , simultaneamente. A equação 14 pode depois ser usada para obter o parâmetro  $x$  a outras temperaturas,

$$x = \frac{A(\lambda) - \frac{A_D^0(\lambda)}{2}}{A_M^0(\lambda) - \frac{A_D^0(\lambda)}{2}} \quad (20)$$

Foi este o procedimento seguido.

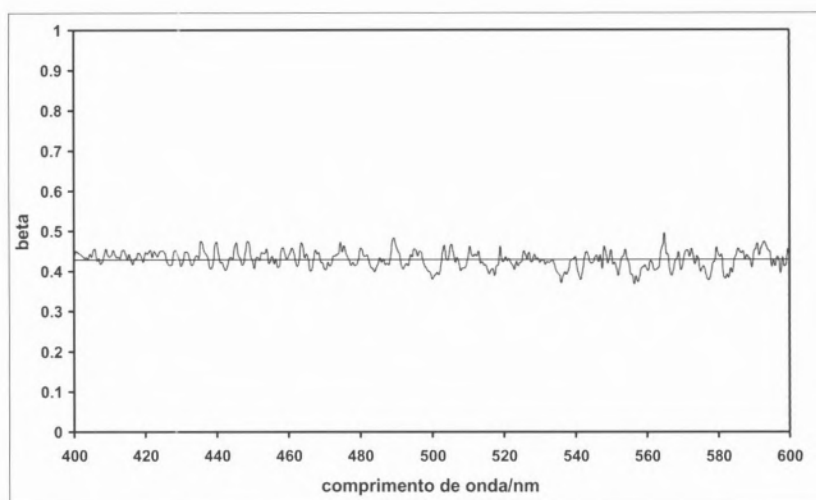


figura 2 Parâmetro  $\beta$  (equação 16). O valor médio é  $\beta=0.429 \pm 0.002$ .

Note-se que é também em princípio possível obter o espectro do monómero a 25°C medindo uma amostra muito diluída. São no entanto necessários maiores percursos ópticos, dados os baixos valores de absorvência, e o efeito de possíveis impurezas é maior.

#### Espectros de absorção: resultados

O método descrito foi aplicado aos dois espectros correspondentes às temperaturas extremas (fig. 2). O parâmetro  $\beta$  (equação 16) foi calculado para comprimentos de onda entre 400 nm e 600 nm. Como se vê na figura 2, é constante, dentro do erro experimental, confirmando que o dímero não absorve de forma significativa acima dos 400 nm. O

valor médio obtido (com 400 pontos) foi  $\beta=0.429 \pm 0.002$ .

Usou-se depois a equação 18 para obter o espectro do dímero puro, com concentração  $[M]_\infty$ ,  $A_D^0(\lambda)$ . Usando agora a equação 14, e dando valores a  $x$ , verifica-se que o  $x$  correspondente a 75°C deve ser superior a 0.94, de contrário obter-se-iam absorvências negativas a alguns comprimentos de onda (na região dos 260 nm). O valor exacto de  $x$  é obtido por comparação do espectro calculado  $A_M^0(\lambda, x)$ , com o espectro publicado na forma digital [15]. Verifica-se que para  $x=0.96$  se obtém uma concordância excelente entre os dois espectros. Da constante de normalização cor-

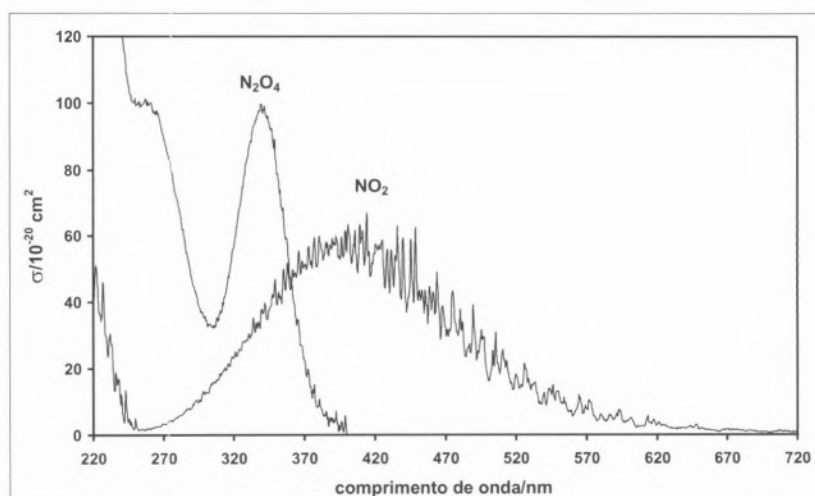


figura 3 Espectros obtidos para o  $\text{NO}_2$  e para o  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

respondente a esse  $x$  calcula-se então a concentração  $[M]_{\infty}$ , que tinha no nosso caso o valor  $[M]_{\infty}=3.1 \times 10^{-3}$  M. Dividindo  $A_{\text{D}}^0(\lambda)$  por esse valor, obtêm-se os coeficientes de absorção do dímero. Mais uma vez, a comparação do espectro do dímero com o espectro publicado sob a forma digital [15] apresenta uma boa concordância, com a particularidade de o espectro calculado apresentar menor ruído e uma ausência de descontinuidades. Os espectros obtidos para o monômero e para o dímero são apresentados na figura 3. Note-se que os valores dos coeficientes de absorção do monômero, e dada a estrutura fina do seu espectro, podem ser afectados pela largura de fenda utilizada.

#### Cálculo das grandezas termodinâmicas

Uma vez obtidos os espectros  $A_{\text{M}}^0(\lambda)$  e  $A_{\text{D}}^0(\lambda)$ , a fracção molar de  $\text{NO}_2$  presente na forma monomérica,  $x$ , é calculada pela equação 20 para cada temperatura. O intervalo de comprimentos de onda onde a variação espectral é mais pronunciada, 220-280 nm, fornece valores de  $x$  praticamente independentes do comprimento de onda. A média desses valores (120 pontos para cada temperatura) permite calcular valores de  $x$  bastante precisos, que se representam na figura 4.

A partir dos valores de  $x$ , calculam-se as constantes de equilíbrio  $K_p$  usando a equação 9, resolvida em ordem a  $K_p$ . Os resultados são apresentados no Quadro 2.

A representação de  $\ln K_p$  em função de  $1/T$  (representação de van't Hoff), figura 5, é linear, obtendo-se do declive a entalpia da reacção,  $\Delta_r H^0$ , e da ordenada na origem a entropia da reacção,  $\Delta_r S^0$ , sendo portanto estes valores aproximadamente constantes no intervalo de temperaturas experimental.

Os valores determinados foram  $\Delta_r H^0=55 \pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta_r S^0=169 \pm 8$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, em boa concordância com os valores publicados para a temperatura de 298 K [1,16]  $\Delta_r H^0=57.2$  kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta_r S^0=176$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. A entalpia medida é a entalpia de dissociação da ligação azoto-azoto no dímero,  $DH^0(\text{N-N})$ . O seu valor é notavelmente pequeno. Este

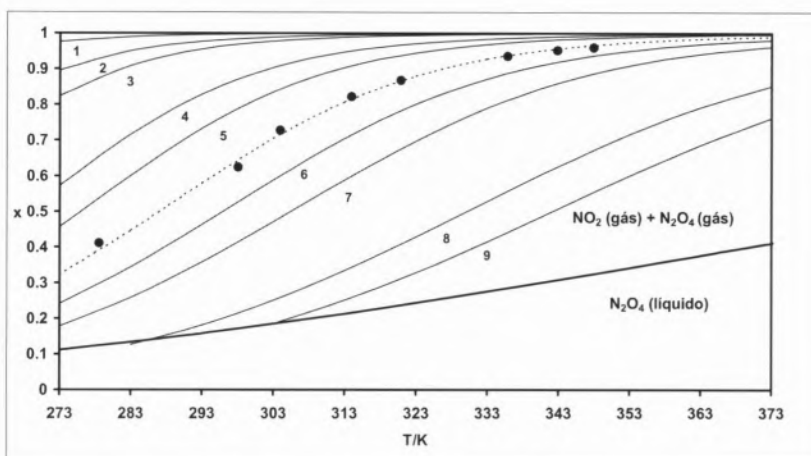


figura 4 Fracção molar de  $\text{NO}_2$  presente na forma monomérica em função da temperatura e da concentração analítica. Pontos experimentais (●) e curvas calculadas pela equação 9.  $[M]_{\infty}=10^{-5}$  M (1),  $5 \times 10^{-5}$  M (2),  $10^{-4}$  M (3),  $5 \times 10^{-4}$  M (4),  $10^{-3}$  M (5),  $5 \times 10^{-3}$  M (6),  $10^{-2}$  M (7),  $5 \times 10^{-2}$  M (8), 0.1 M (9). Mostra-se também a linha de equilíbrio líquido-vapor, abaixo da qual se tem liquefacção da mistura gasosa. O líquido é constituído por dímero na sua quase totalidade (>99.9%).

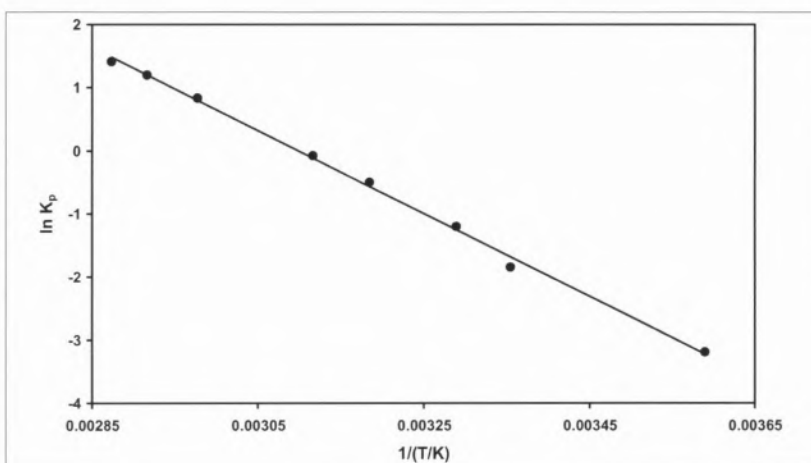


figura 5 Representação de van't Hoff para a constante de equilíbrio da reacção  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

resultado é compatível com o comprimento excepcionalmente longo da ligação N-N: 1.77 Å [17]. Na hidrazina, por exemplo, cuja ligação N-N também é simples, o comprimento é de 1.45 Å, e a entalpia respectiva de 275 kJ mol<sup>-1</sup> [18]. As entropias do  $\text{NO}_2$  e do  $\text{N}_2\text{O}_4$ , e

portanto também a entropia da reacção, podem ser calculadas pela Termodinâmica Estatística [19]. Utilizando os dados estruturais e espectroscópicos disponíveis na literatura (ângulos e comprimentos de ligação [1,17], frequências de vibração [20,21]), e recorrendo aos

Quadro 2

Fracções de  $\text{NO}_2$  monomérico e constante de equilíbrio em função da temperatura

t/°C	5.4	24.9	30.8	40.8	47.7	62.7	69.7	74.8
x	0.41	0.62	0.73	0.82	0.87	0.94	0.95	0.96
$K_p$	0.041	0.16	0.30	0.61	0.92	2.3	3.3	4.1

Quadro 3

Entropias espectroscópicas do  $\text{NO}_2$  e do  $\text{N}_2\text{O}_4$  e entropia da reacção  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  (298 K, 1 bar)

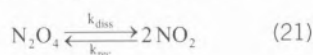
entropia/ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$	$\Delta_r S^\circ$
translacional	165.2	156.6	148.0
rotacional	97.9	76.5	55.2
vibracional	41.6	1.2	-39.3
electrónica	0	5.8	11.5
total	304.7	240.1	175.4
tabelada	304.4	240.0	175.6

modelos do gás perfeito (entropia translacional), rotor rígido clássico (entropia rotacional), e oscilador harmónico (entropia vibracional [22]), calcularam-se as várias contribuições para as entropias, como se indica no Quadro 3. A concordância com os valores tabelados para as entropias do  $\text{NO}_2$ , do  $\text{N}_2\text{O}_4$ , e da reacção [1,16], é muito satisfatória.

Conhecendo a dependência de  $K_p$  com a temperatura, e usando a equação 9, é possível calcular a fracção monomérica  $x$  em função de  $T$  e de  $[\text{M}]_\infty$ , como se mostra na figura 4. Esta representação permite determinar as condições de temperatura e concentração analítica em que o monómero ou o dímero são as espécies dominantes. Deve notar-se que para concentrações analíticas muito elevadas, pode ocorrer condensação (veja-se a figura 4), sendo a temperatura de ebulição normal de 21 °C [1].

### Cinética da reacção

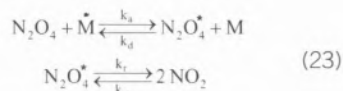
Com o estudo do equilíbrio de dimerização surge naturalmente o desejo de conhecer a velocidade das reacções respectivas. Infelizmente, estas são demasiado rápidas para poderem ser convenientemente estudadas com meios experimentais simples. O equilíbrio é atingido em milisegundos, ou menos. No entanto, é apropriado discutir aqui a cinética da reacção nos seus aspectos gerais, precisamente para compreender a sua velocidade elevada. A reacção pode escrever-se



tendo-se

$$K_c = \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{rec}}} \quad (22)$$

A reacção directa, sendo uma reacção unimolecular em fase gasosa, deve ser decomposta num mecanismo de Lindemann (descrição semi-quantitativa), pelo que o seu mecanismo pormenorizado será



em que  $\text{N}_2\text{O}_4^*$  é a molécula enérgica (activada), isto é, com energia suficiente para se dissociar, e  $\text{M}$  é um terceiro corpo ( $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$  para a reacção em ar).

A aplicação da aproximação de estado estacionário a  $\text{N}_2\text{O}_4^*$  conduz a

$$\begin{aligned} k_{\text{diss}} &= \frac{k_a k_r [\text{M}]}{k_r + k_d [\text{M}]} \\ k_{\text{rec}} &= \frac{k_d k_r [\text{M}]}{k_r + k_d [\text{M}]} \end{aligned} \quad (24)$$

As constantes de velocidade são pois função da pressão total, mesmo quando  $K_p$  e  $K_c$  são independentes da pressão. No limite das altas pressões ( $[\text{M}] \rightarrow \infty$ , na prática dezenas de bar),

$$k_{\text{diss}}^\infty = \frac{k_a k_r}{k_d} \quad (25)$$

$$k_{\text{rec}}^\infty = k_r$$

Estas constantes foram medidas experimentalmente (255-273 K) [23], sendo dadas por

$$\begin{aligned} k_{\text{diss}}^\infty / \text{s}^{-1} &= 2.8 \times 10^{13} \text{T}^{1.3} \exp\left(-\frac{6790}{\text{T}}\right) \\ k_{\text{rec}}^\infty / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} &= 2.2 \times 10^3 \text{T}^{2.3} \end{aligned} \quad (26)$$

pelo que a 298 K têm os valores estimados

$$\begin{aligned} k_{\text{diss}}^\infty &= 5.9 \times 10^6 \text{s}^{-1} \\ k_{\text{rec}}^\infty &= 1.1 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (27)$$

em boa concordância com valores experimentais obtidos a esta temperatura [24]. O factor pré-exponencial da constante de dissociação tem, a 298 K, o elevado valor  $4.6 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$ , típico de um estado de transição lasso. Note-se que a energia de activação da reacção de dissociação ( $56.5 \text{kJ mol}^{-1}$ ) corresponde à energia de ligação do dímero, dado que a reacção inversa, recombinação de dois radicais, é essencialmente não activada.

Os valores calculados para 298 K permitem estimar o tempo de relaxação da reacção no limite das altas pressões. Para o mecanismo da equação 21, o tempo de relaxação é dado por

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{diss}} + 4k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]} = \frac{1}{k_{\text{rec}} K_c + 4[\text{NO}_2]} \quad (28)$$

pelo que se obtém um tempo de relaxação da ordem dos 100 ns para uma concentração de  $\text{NO}_2$  de  $10^{-3} \text{M}$ . Mesmo para concentrações de terceiro corpo mais baixas, os tempos de relaxação não ultrapassam os ms, pelo que o equilíbrio é restabelecido muito rapidamente após qualquer perturbação.

### 4. Conclusões

A metodologia descrita permite integrar o estudo de aspectos termodinâmicos, cinéticos e espectroscópicos da reacção reversível em fase gasosa  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ , sendo apenas necessários meios experimentais simples, e quantidades mínimas de reagentes. A análise dos resultados permite obter os espectros de



Soluções integrais ...

para a inovação  
no laboratório

Soluções integrais para a inovação no lab



Planificação, integração  
e instalação de  
laboratórios



**burdinola**



absorção dos constituintes puros, e a constante de equilíbrio da reacção em função da temperatura. Desta última dependência obtêm-se também a entalpia e a entropia da reacção, que se analisam. Faz-se ainda uma discussão da cinética da reacção. Outros aspectos que poderão ser aprofundados num projecto sobre este tópico são a natureza da ligação química no monómero e no dímero, as transições electrónicas correspondentes aos espectros obtidos, e a fotodissociação do monómero e do dímero.

#### Agradecimentos

Aos Professores Manuel E. Minas da Piedade (IST) e José A. Martinho Simões (FCUL) por esclarecimentos sobre a entalpia de dissociação da hidrazina.

#### Referências

- [1] (a) K. Jones, *The Chemistry of Nitrogen*, Pergamon Press, Oxford, 1975. (b) N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [2] Químico-físico francês (1785-1838), mais conhecido pela regra de Dulong e Petit (uma parte dos dados experimentais apresentados por Dulong e Petit para fundamentar a sua "lei" foi recentemente posta em causa, veja-se C.J. Giunta, *Bull. Hist. Chem.* **27** (2002) 62). Em 1812 descobriu o  $\text{NCl}_3$ , muito explosivo, e cujo estudo lhe custou a perda de um olho e de dois dedos da mão direita. Posteriormente, entre outros trabalhos, caracterizou vários óxidos de azoto e estabeleceu o comportamento do vapor de água a pressões elevadas. Faleceu relativamente novo, deixando a família em má situação financeira, por gastar grande parte das suas remunerações na compra de reagentes e equipamento de laboratório.
- [3] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, New York, 2000.
- [4] S.R. Turns, *An Introduction to Combustion*, McGraw-Hill, New York, 1996.
- [5] F. Daniels, J.W. Williams, P. Bender, R.A. Alberty, C.D. Cornwell, J.E. Harriman, *Experimental Physical Chemistry*, 7<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1970.
- [6] R.J. Sime, *Physical Chemistry – Methods, Techniques, and Experiments*, Saunders, Philadelphia, 1990.
- [7] A.M. Halpern, *Experimental Physical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, 1997.
- [8] F.S. Wettack, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 556.
- [9] O limiar olfactivo é felizmente inferior, 0.1 ppmv. Considerando a equação  $8\text{HNO}_3 + \text{O}_2 + 3\text{Cu} \rightarrow 2\text{NO}_2 + 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , e admitindo um excesso de ácido e de oxigénio, a quantidade de  $\text{NO}_2$  produzido é determinada pela massa de cobre utilizado. Para atingir um nível de 100 ppmv ( $4 \times 10^{-6}$  M) de  $\text{NO}_2$  numa sala pequena ( $5 \times 5 \times 3 \text{ m}^3$ ) são necessários 19 g (0.3 mol) de cobre. A perigosidade do  $\text{NO}_2$  provém quer da sua reacção com a água presente nas vias respiratórias, gerando-se os ácidos nitroso e nítrico, quer de reacções de oxidação de compostos biológicos em que se produz o ião nítrico ( $\text{NO}_2^-$ ). A massa de cobre utilizada no trabalho foi de aproximadamente 2 g.
- [10] Em química atmosférica, é habitual usar os coeficientes de absorção moleculares  $\sigma$ , definidos pela escrita da lei de Beer-Lambert na forma  $I = I_0 \exp(-\sigma Nl)$ , em que  $I_0$  é a intensidade incidente,  $I$  é a intensidade transmitida,  $\sigma$  é o coeficiente de absorção molecular (expresso em  $\text{cm}^2/\text{molécula}$ ),  $N$  é o número de moléculas por  $\text{cm}^3$ , e  $l$  é o percurso óptico (em cm). Daqui resulta a relação  $\epsilon / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}) = 2.62 \times 10^{20} (\sigma / \text{cm}^2)$ .
- [11] T.C. Hall, F.E. Blacet, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1745.
- [12] W. Schneider, G.K. Moortgat, G.S. Tyndall, J.P. Burrows, *J. Photochem. Photobiol.* **A40** (1987) 195.
- [13] M.H. Harwood, R.L. Jones, *J. Geophys. Res.* **99** (1994) 22955.
- [14] Note-se que esta hipótese é justificada a posteriori pela constância de  $\beta$  com o comprimento de onda (v. fig. 2).
- [15] A. Nölle, F. Pätzold, S. Pätzold, R. Meller, G.K. Moortgat, E.P. Röth, R. Ruhnke, H. Keller-Rudek, *UVvis Spectra of Atmospheric Constituents*, ATMOS, DFD, 1998.
- [16] H. K. Roscoe, A.K. Hind, *J. Atmos. Chem.* **16** (1993) 257.
- [17] Q. Shen, K. Hedberg, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 6470.
- [18] D.R. Lide ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79<sup>th</sup> Ed., CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [19] B.J. McClelland, *Statistical Thermodynamics*, Chapman and Hall, London, 1982.
- [20] F. Mélen, F. Pokorni, M. Herman, *Chem. Phys. Lett.* **194** (1992) 181.
- [21] J. Koput, J.W.G. Seibert, B.P. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.* **204** (1993) 183.
- [22] Para o modo normal de vibração de mais baixa frequência do  $\text{N}_2\text{O}_4$  (ca. 60-80  $\text{cm}^{-1}$ ), modo torcional, utilizou-se o modelo do rotor linear parcialmente impedido.
- [23] B. Markwalder, P. Gozel, H. Bergh, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 5472.
- [24] P. Borrell, C.J. Cobos, K. Luther, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4377.

O espírito científico, feito de sentido crítico e de respeito pela complexidade do real, é hoje mais necessário do que nunca: tempera o simplismo dos decisores e dos media, cujo funcionamento, anti-intelectual, se reduz a pequenas frases e a slogans vazios.

P. Laszlo, *Terre & eau, air & feu*, Le Pommier, 2000.

O cientista possui um conhecimento especializado da sua ciência, mas quando trata de assuntos fora da sua área está tão sujeito a errar como qualquer outra pessoa. A sua preparação e estudos poderão ajudá-lo a ultrapassar motivações irracionais, mas a ideia de que o cientista objectivo e frio está sempre acima do público é falaciosa. Tal deve ser reconhecido tanto pelo público como pelos cientistas. Os cientistas não são os sacerdotes de uma religião mágica.

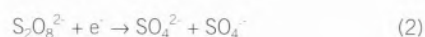
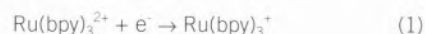
Emilio Segrè (1905-1989)



## Reacções químicas que produzem luz

A quimioluminescência, conversão de energia química em estados electrónicos excitados, tem fascinado os estudantes e professores durante décadas. A emissão de luz por várias plantas e animais (bioluminescência, um tipo específico de quimioluminescência) é conhecida desde os primórdios da humanidade, mas os primeiros registos de sistemas quimioluminescentes na literatura científica datam do último quarto do séc. XIX [1]. O séc. XX viu crescer a investigação nesta área, com a descoberta de muitos sistemas quimioluminescentes. Os sistemas mais comuns envolvem o luminol, ésteres do ácido oxálico, lucigenina, tris(bipiridil)ruténio(II) ou luciferina. A reacção química que produz quimioluminescência nesta demonstração [2] envolve a redução do tris(2,2'-bipiridil)ruténio(II) ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) e do persulfato

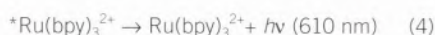
( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) pelo magnésio (Mg):



A produção do complexo num estado electrónico excitado ocorre através de uma reacção de transferência electrónica envolvendo o oxidante forte  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , produzido na reacção (2):



onde  $\text{*Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  é a espécie de estado excitado responsável pela emissão de luz:



### Interesse da Actividade

Apesar de espectacular, o tema da quimioluminescência é raras vezes abordado com alguma profundidade nos cursos de Química, o que só por si justifica esta actividade. Informação de carácter geral acerca da quimioluminescência [3-7] e acerca dos detalhes mecanísticos envolvidos nas reacções mais conhecidas [8] estão hoje disponíveis em abundância na literatura.

Longe de ser uma mera curiosidade, a quimioluminescência tem encontrado aplicações muito variadas. Tem sido utilizada: a) para seguir reacções químicas e elucidar a energética e os



figura 1 *Euphauria pacifica* (tamanho aprox. 2 cm)

mecanismos dessas reacções, b) numa enorme variedade de aplicações analíticas (análise clínica de moléculas biológicas como o ADN e anticorpos), c) sob a forma de bastonetes luminosos usados em iluminação subaquática, e d) também na indústria da moda sob a forma de pulseiras e colares luminosos. Vários exemplos dessas aplicações, bem como demonstrações e informação

sobre quimioluminescência e bioluminescência pode ser encontrada em <http://www.shsu.edu/chemilumdir/chemisites.html>.

### Acerca da Actividade

Os compostos utilizados nesta actividade estão disponíveis comercialmente a um preço razoável. Alguns cuidados devem ser postos no manuseamento dos reagentes: o  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  é um complexo de um metal pesado e a sua toxicidade não é conhecida, o persulfato de amónio é um oxidante forte e o ace-

tonitrilo é irritante para os olhos, pele e vias respiratórias. Aconselha-se que a preparação das soluções e a demonstração seja feita utilizando óculos e luvas, em local arejado e longe de qualquer chama, devido à pequena produção de hidrogénio pelo  $\text{Mg.chm\_tgc/}$

### Respostas



3)  $-188 \text{ kJ mol}^{-1}$

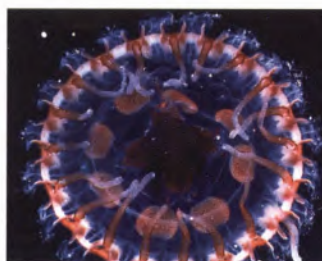


figura 2 *Atolla vanhoeffii* (3 cm). As fotos de espécies marinhas bioluminescentes foram tiradas de <http://lifesci.ucsb.edu>

### Referências

- Gundermann, K.-D., McCapra, F. "Chemiluminescence in Organic Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- Bolton, E., Richter, M. M. *J. Chem. Educ.*, **2001**, 78, 47.
- Gunderman, K. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 566.

- McCapra, F. *Quart. Rev. (London)* **1966**, 485.
- Haas, J. W. *J. Chem. Educ.* **1967**, 44, 396.
- Seybold, P. G. *Chemistry* **1973**, 46, 6.
- Cormier, M. J.; Hercules, D. M.; Lee, J., Eds. "Chemiluminescence and Bioluminescence"; Plenum Press: New York, 1973.
- Schuster, G. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 366.



## Reacções químicas que produzem luz

Muitas reacções de combustão produzem luz através do calor. Estas reacções libertam energia térmica suficiente para aquecer a mistura reaccional até à incandescência. Em contraste, algumas reacções libertam energia luminosa à temperatura ambiente. A produção não térmica de luz visível por uma reacção química está na origem do termo "luz fria" e o processo é chamado *quimioluminescência*.

Apesar das reacções quimioluminescentes não serem raras, a produção de "luz fria" tem um grande fascínio tanto para químicos como para não químicos. Em particular, a produção de luz visível por organismos vivos (bioluminescência), como no caso dos pirilampus, além de atrair o interesse de biólogos, bioquímicos e químicos, atrai também a atenção das crianças para grande infortúnio dos insectos mais lentos.

Numa reacção bioquímica no corpo do pirilampo, a enzima luciferase catalisa a oxidação da luciferina por uma molécula de oxigénio (esquema 1). A decomposição térmica do produto da oxidação produz um quantum de radiação. Além de várias espécies de insectos, outros organismos como bactérias, algas, celenterados e crustáceos também geram bioluminescência.

Para ser quimioluminescente a reacção tem que fornecer energia de excitação suficiente e pelo menos uma espécie capaz de ser transferida para um estado electrónico excitado. Assim só reacções muito exergónicas,  $-\Delta H$  entre 170 e 300 kJ mol<sup>-1</sup>, podem ser quimioluminescentes no visível (400-700 nm). Muitas destas reacções envolvem transferências de electrão (oxidação/redução) rápidas ou decomposição de peróxidos cíclicos.

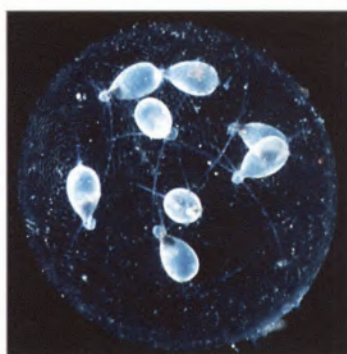
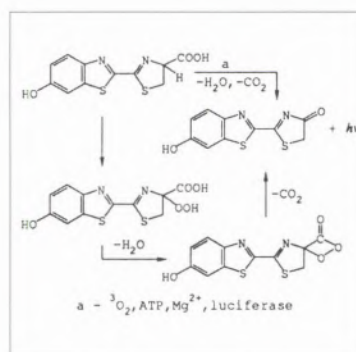


figura 3 *Tuscariidium cygneum* (1,2 cm)



esquema 1

### Experimente

Para esta experiência necessita do seguinte material: espátula, copo de 100 ml, placa de agitação e agitador magnético. Os produtos necessários são: cloreto de tris(2,2'-bipiridil)ruténio(II), persulfato de amónio, acetonitrilo, palhetas ou pó de magnésio, água desionizada, ácido clorídrico (2 M).

Dissolva 0,075 g (1 x 10<sup>-4</sup> mol) de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O em 50 ml de água desionizada num copo de 100 ml. Adicione cerca de 1 g (0,004 mol) de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sob agitação, seguido da adição de 50 ml de acetonitrilo. Ajuste o pH da solução a 1,2 (± 0,1) com HCl 2 M. Esta solução é estável durante 24 horas.

Para iniciar a demonstração, apague as luzes da sala e adicione as palhetas ou pó de magnésio (a ponta de uma espátula) com agitação vigorosa

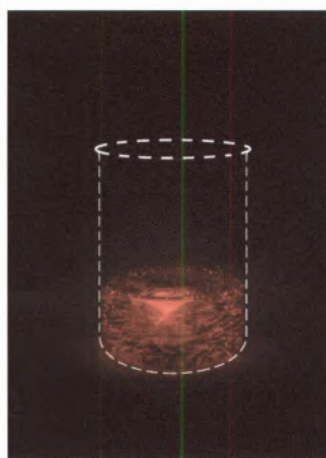


figura 4 Quimioluminescência do Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>

(usando um agitador magnético e uma placa de agitação), por forma a que o magnésio fique em suspensão e visível. Quando o magnésio é adicionado, um brilho alaranjado é produzido em torno das partículas de metal. Pode demorar 1 a 2 minutos para que a reacção atinja a intensidade máxima. A emissão de quimioluminescência dura cerca de 30 min se forem usadas palhetas de magnésio de 5 mm e aproximadamente 5 min se for usado pó de magnésio. O pó é preferível porque é mais fácil de suspender com agitação. A quimioluminescência pode ser regenerada pela adição de mais magnésio (uma ponta de espátula) seguida de 5-10 ml de HCl 2 M.

### Para responder:

- 1) Descreva o que observa após a adição de Mg.
- 2) Qual é o gás que se liberta durante a reacção? Escreva a reacção redox correspondente.
- 3) Sabendo que a luz emitida é de 610 nm, dê um limite inferior para o  $\Delta H$  da reacção, em kJ mol<sup>-1</sup>, que gera o estado excitado.

# Estereoscopia no Ensino da Química

JOÃO PAIVA<sup>1</sup>, JORGE TRINDADE<sup>2</sup> E VICTOR M. S. GIL<sup>3</sup>

Resumem-se os fundamentos da estereoscopia, referindo os vários formatos de visualização de imagens a três dimensões a partir de objectos 2D. Referem-se, em particular, os anáglifos, porque só carecem de um par de óculos vermelho-azul e têm grandes potencialidades pedagógicas. O computador ajuda na constru-

ção e acesso a imagens estereoscópicas. Mostram-se exemplos de interesse para o ensino das ciências, particularmente da Química, destacando-se as virtudes deste tipo de visualização. Para aceder mais facilmente aos *links* referidos no artigo ver a versão *on line* em [www.spq.pt](http://www.spq.pt).

**A** PALAVRA ESTEREOSCOPIA DESIGNA UMA técnica pela qual se consegue uma sensação de relevo, com fusão de duas imagens de um mesmo objecto, tiradas de ângulos diferentes. A sua etimologia deriva de *stereós* (relevo) + *skopein* (examinar) (COSTA e MELO, 1998).

Ao falar de estereoscopia falamos, pois, de "ver o relevo", ou ainda, como muitas vezes é referido, de usar a visão binocular ou "visão sólida" (DURAND, 2001). A visão binocular permite-nos, de facto, "ver tal qual vemos".

Foi o inglês Wheatstone (o mesmo da ponte de Wheatstone) quem, pela primeira vez, em 1838, explicou o modo como criamos a noção de profundidade (WHEATSTONE, 1838). Segundo ele, esta noção é conseguida pela fusão de duas imagens planas na nossa retina numa única imagem estereoscópica (fig. 1).

O sentido da profundidade é, pois, conseguido graças à disparidade da retina. A fig. 2 ilustra este facto. Representam-se as imagens que seriam vistas pela retina esquerda e direita, se os nossos olhos não convergissem no objecto (no cavalo).

Os nossos olhos vêem de diferentes perspectivas um mesmo objecto. Podemos fazer a experiência simples de colocar uma caneta (ou o próprio dedo) a cerca de 12 cm do nosso nariz. Se fecharmos o olho direito vemos a caneta numa determinada posição. Mas, se abrirmos de repente o olho direito e fecharmos o esquerdo, a caneta como que "salta". A este fenómeno chamamos paralaxe. Se repetirmos a experiência com a caneta colocada ao dobro da distância do nosso nariz, reparamos que a caneta dá um "salto" mais pequeno, isto é, que a paralaxe é menor. O nosso cérebro reconhece esta diferença relativa nas paralaxes para comparar as distâncias a que estão os objectos.

Particularmente interessante é a obtenção de sensações espaciais 3D a partir de figuras num simples plano (2D). O problema está, por um lado, em dispôr de figuras do objecto correspondentes a duas imagens de perspectivas diferentes (com um ligeiro ângulo relacionado com a nossa distância ocular – fig. 4) e, por outro lado, fazer com que cada um dos nossos olhos veja a figura que lhe é destinada e não a outra.

## Vários modos de estereoscopia

Para visualizar um par de figuras do mesmo objecto correspondentes a diferentes perspectivas, existem várias técnicas. Em todos os casos, consegue-se que os nossos olhos vejam imagens diferentes do mesmo objecto, estático ou em movimento.

Estas técnicas vão da utilização de um simples espelho e um par de figuras adequadamente colocadas (<http://www.mnemocine.com.br/fotografia/estereo.htm>) às técnicas computacionais que estão na base da chamada "realidade virtual", em que se faz uso de óculos de cristais líquidos, com ligações por infravermelhos ao computador (<http://nautilus.fis.uc.pt/rv>).

Mais vulgar é a projecção de figuras polarizadas, para serem visualizadas com óculos polarizados (fig. 3A), como sucede com os filmes 3D. Um princípio semelhante é aplicado no clássico brinquedo de visualização 3D, conhecido pelo nome da própria marca "View master" (fig. 3B).

Mas é a técnica dos "óculos vermelho-azul" (ou vermelho-verde) e do anáglifo a que mais frequentemente se recorre,

<sup>1</sup> Departamento de Química da FCUP, <sup>2</sup> Grupo de Computadores no Ensino das Ciências, Centro de Física Computacional, Departamento de Física da FCTUC

<sup>3</sup> Departamento de Química da FCTUC, email: [jpaiva@fc.up.pt](mailto:jpaiva@fc.up.pt); [jtrindade@ipg.pt](mailto:jtrindade@ipg.pt); [vgil@ci.uc.pt](mailto:vgil@ci.uc.pt)



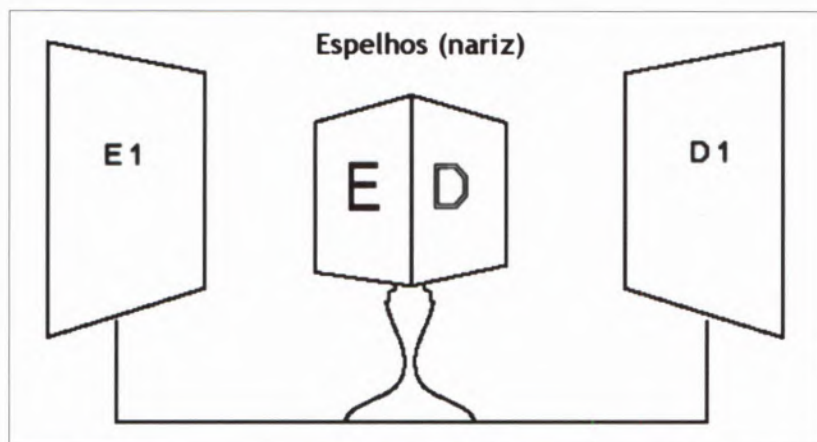


figura 1 Esquema da estereoscopia segundo Wheatstone. O nosso nariz (ED) é representado pelos espelhos centrais e os nossos olhos vêem as imagens em E1 e D1.



figura 2 Ilustração da disparidade da retina.

sobretudo para visualização de imagens 3D estáticas. A palavra anáglifo (*anaglyph* em inglês) vem do grego e quer dizer "cinzelado em relevo". Estes óculos são facilmente acessíveis. Podem mesmo improvisar-se. O exemplar distribuído com esta revista é necessário para visualizar o resto das figuras do artigo (fig. 3C)

É necessário ter um par de figuras a cores diferentes (vermelho-azul ou vermelho-verde), correspondentes a duas perspectivas de um mesmo objecto, que só sejam vistas, respectivamente, pela lente vermelha e pela lente azul. Cada olho vê duas imagens ligeiramente diferentes.

A grande desvantagem deste método prende-se com o facto de haver deturpação da cor, em virtude dos filtros usados para se conseguir a observação diferenciada para cada olho. As figuras monocromáticas são, neste sentido, mais ajustadas à representação estereoscópica (IRELAND *et al*, 1998). Por outro lado, convém também não abusar

desta estratégia uma vez que ela exige uma certa concentração do olho e, se for longa, pode provocar dores de cabeça.

### Como construir imagens estereoscópicas?

A construção de imagens estereoscópicas de um objecto pressupõe a obtenção de duas figuras distintas, correspondentes à visão de ângulos diferentes desse mesmo objecto.

O ângulo de incidência das imagens corresponde, tipicamente, a um afastamento do elemento que capta a imagem igual à distância interocular (cerca de 8 cm). Para uma imagem localizada a 3 m do observador, por exemplo, este ângulo é de cerca de um grau e meio ( $\arctg 8/300$ ), (fig. 4).

### Fotografias e filmes estereoscópicos

A fotografia estereoscópica é relativamente fácil. Há que tirar duas fotogra-

fias do mesmo objecto, a partir de posições que fazem um ligeiro ângulo entre uma e outra. Conseguir que a máquina fique estática, exactamente nas posições requeridas não é fácil. Acresce ainda que, se o objecto for animado (um animal ou uma pessoa, por exemplo), a tarefa se torna ainda mais complicada. Este problema contorna-se com duas máquinas a disparar em simultâneo, o que nem sempre é viável.

No mercado existem máquinas fotográficas com duas objectivas estrategicamente colocadas que funcionam em simultâneo. Por cerca de cem dólares pode comprar-se através da Internet (<http://stereoscopy.com/reel3d/loreo.html>) uma destas máquinas, que não exigem sequer nenhum rolo especial. Estas máquinas tiram fotografias com algum grau de qualidade, como se pode ver na fig. 5.

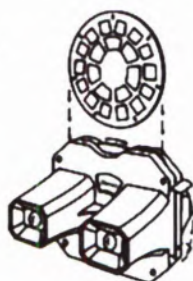
No final deste artigo encontram-se os endereços de várias páginas da Internet com imagens estereoscópicas, sobre

figura 3 Vários óculos associados à visualização de imagens estereoscópicas. À esquerda óculos polarizados (A), no meio máquina "View Master" (B) e à direita óculos azul-vermelho (C).

A



B



C





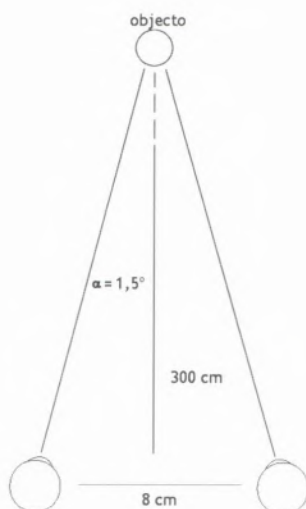


figura 4 Obtenção de duas imagens para estereoscopia.



figura 5 Máquina fotográfica estereoscópica e fotografia com ela tirada.



temas de interesse para a Química, mas não só.

Para fazer filmes estereoscópicos existe toda uma lógica equivalente, onde o estático é substituído pelo animado. As máquinas de filmar estereoscópicas possuem, da mesma forma, duas objectivas posicionadas em ângulos diferentes (uma máquina destas pode ser adquirida através de <http://www.3dmagic.com/index.html>). No endereço <http://nautilus.fis.uc.pt/personal/jcpaiva/filme3d> pode ver-se um pequeno filme estereoscópico.

É possível fazer desenhos estereoscópicos recorrendo a estratégias geométricas para esboçar os traços que, uma vez sobrepostos a cor diferente, dão origem à figura anáglifa (GIRLING, 1990).

### O computador e a estereoscopia

O computador pode compor duas imagens para visualização estereoscópica. Existe algum software que, a partir de duas imagens de ângulos diferentes e coerentes com o mesmo objecto, constrói a respectiva imagem estereoscópica para observar com óculos vermelho-azul.

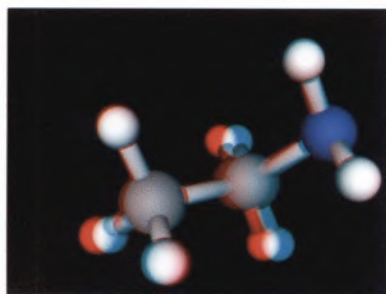
Exemplo destes programas é o *software* "3D FotoStudio", acessível em [www.filkorn.de](http://www.filkorn.de). Como *inputs* do programa são dadas duas imagens de diferentes ângulos, sendo o *output* a imagem estereoscópica. Usamos este programa para reproduzir imagens estereoscópicas (*output* – fig. 6a) a partir de modelos moleculares de bola e vareta em VRML (Virtual Reality Markup Language), obtidos de ângulos diferentes (*input* – fig. 6

B e C). A linguagem VRML é uma linguagem de cenários tridimensionais, definida num formato de arquivo vectorial, que possibilita a descrição de objectos no espaço, animações, interações com o utilizador e entre objectos e também, a inclusão de elementos multimédia. Na versão 1.0, esta linguagem permitia apenas a definição de cenários estáticos. Na versão 2.0 existe a possibilidade de adicionar áudio, comportamento dinâmico e *scripts*, entre outras funcionalidades. A última versão, designada por VRML-NG (VRML Next Generation) oferece a possibilidade de criar ambientes partilhados.

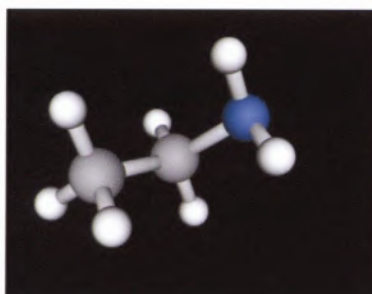
### A imagem no ensino

Desde sempre que a imagem é uma ferramenta da educação contribuindo para uma aprendizagem mais eficaz. Com o

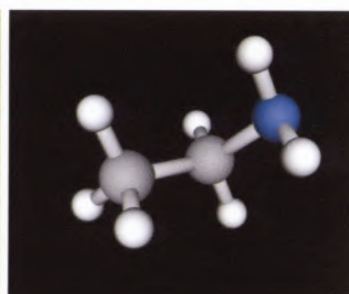
figura 6 Output (A) e input (B e C) de modelo molecular estereoscópico gerado computacionalmente, a molécula de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ .



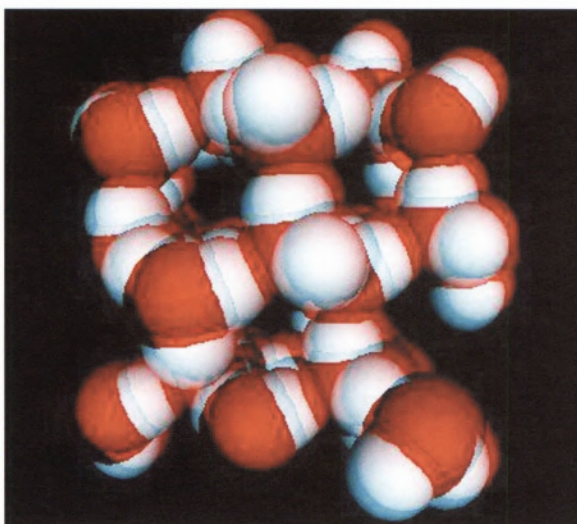
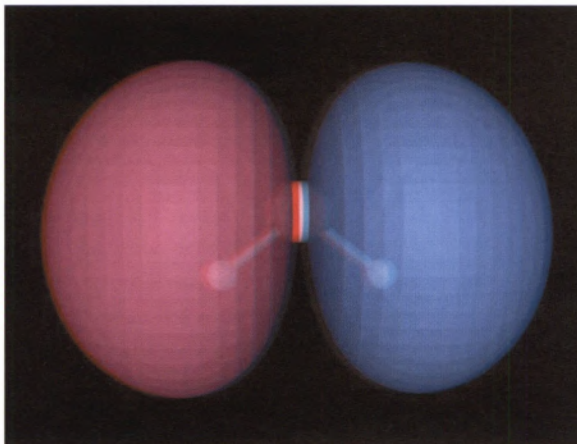
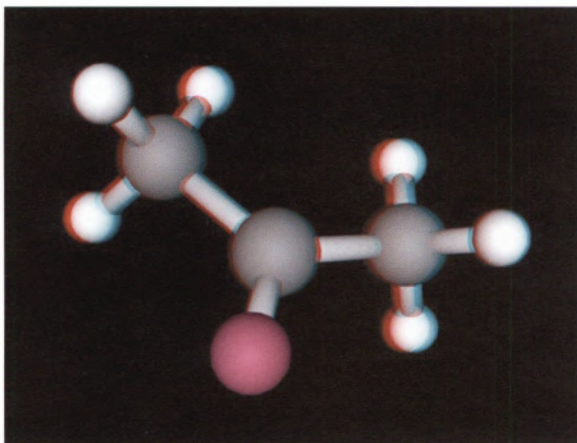
A



B



C



**figura 7** Vista em estereoscopia do modelo de uma molécula de acetona ( $C_3H_6O$ ), de orbital tipo p da molécula de água ( $H_2O$ ) e de um conjunto de moléculas de água na estrutura do gelo.

recurso a imagens consegue-se mostrar aquilo de que se fala. Num mundo onde a imagem reina mas onde o ensino permanece, na sua globalidade, retórico, saber utilizar a imagem com fins educativos é uma boa forma de captar a atenção dos alunos e melhorar a aprendizagem. Porém importa estar consciente que estereoscopia ou realidade virtual, ou mesmo outras técnicas computacionais usadas para ensinar e aprender,

embora cada vez mais importantes, não podem ser encaradas como uma solução mágica. Na verdade, face às profundas dificuldades dos nossos alunos no domínio da língua-mãe, apetece escrever, com alguma ironia, que uma palavra pode valer mais do que mil imagens...

É inegável, contudo, que a informação visual facilita a visualização mental. Esta

visualização pode ser utilizada para ordenar o pensamento e, quanto mais preciso e elaborado for o processo de imaginação dos diferentes passos da acção, mais eficiente e efectivamente será executado o plano desenvolvido (EBERSPÄCHER, 1995). De acordo com MARTENS (1987), "estímulos imaginados e estímulos percebidos ou 'reais' têm um estatuto qualitativamente semelhante na nossa vida mental conscien-



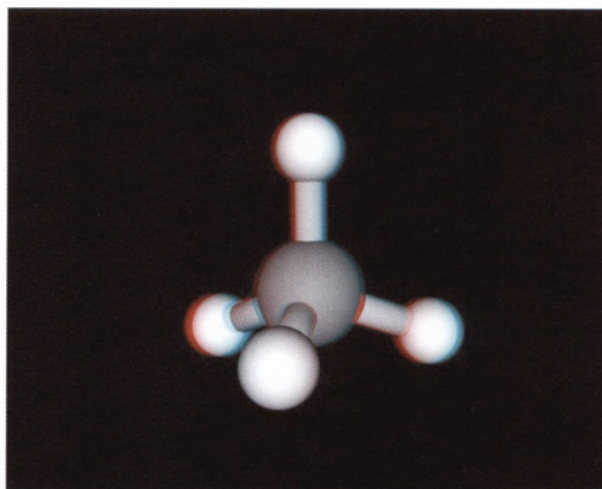


figura 8 Um modelo de uma molécula de metano estereoscopia.

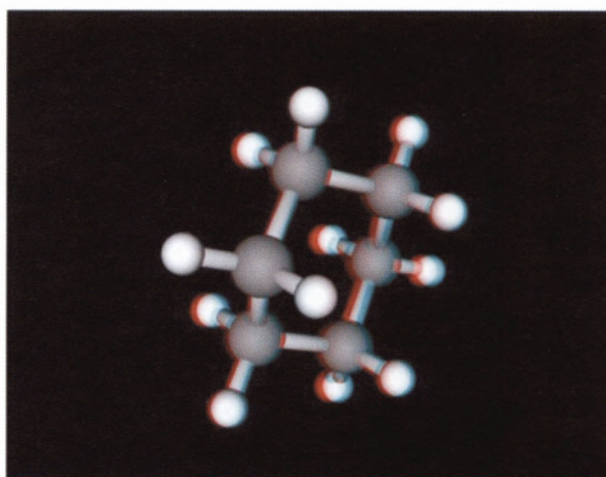
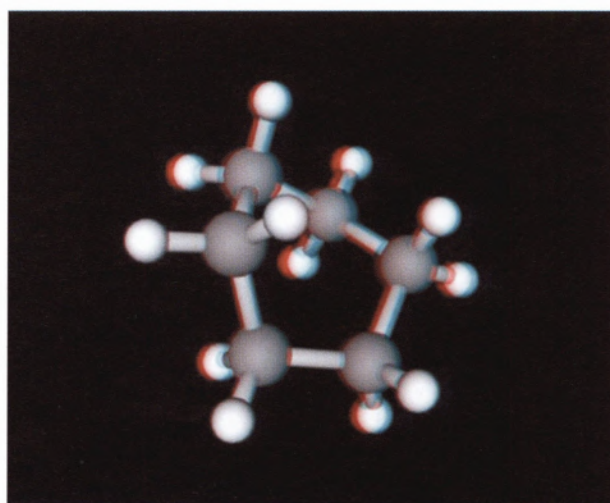


figura 9 Conformações para o ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ), em cadeira e barco, respectivamente.



te". Neste contexto, o recurso a imagens estereoscópicas, estáticas ou dinâmicas, será uma ferramenta inestimável.

### Estereoscopia no ensino de Química

As aplicações da estereoscopia na sala de aula, particularmente do método que

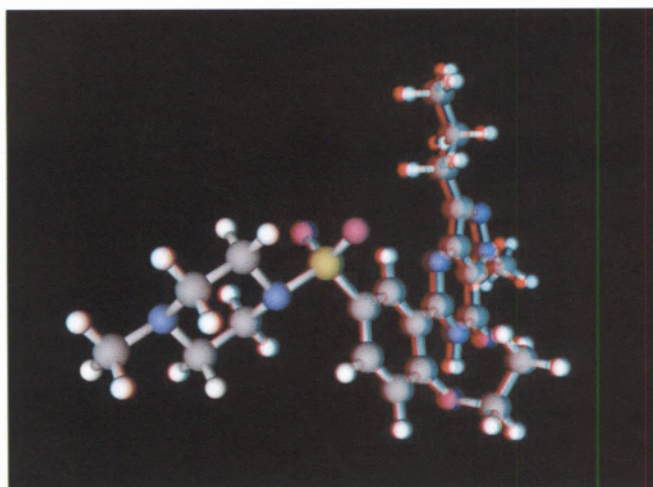
utiliza óculos azul-vermelho, parecem óbvias.

Estas figuras podem ser vistas em livros, em acetatos projectados na parede, por via de um computador e um projector, ou, individualmente, directamente no ecrã de um computador. Em qualquer dos casos é necessário um par de ócu-

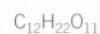
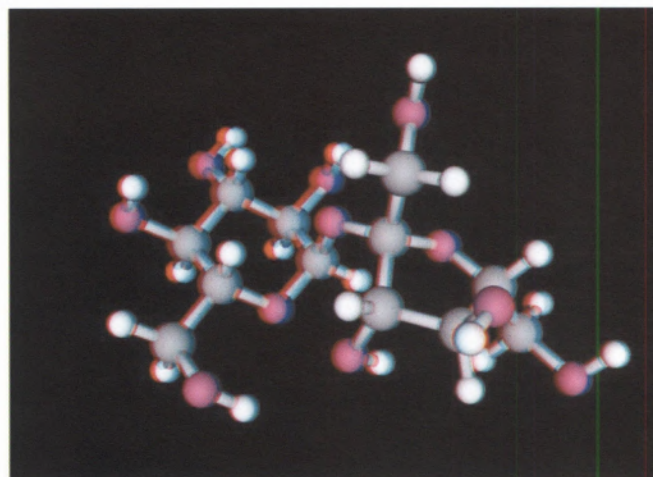
los. Estes óculos são baratos e podem adquirir-se na Internet por cerca de 0,3 euros a unidade (<http://stereoscopia.com/reel3d/anaglyph-glasses.html>).

A explicação do modo como funciona a estereoscopia envolve conhecimentos de óptica. Paralaxe, focagem, mecanismo da visão, instrumentos ópticos, etc.,

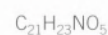
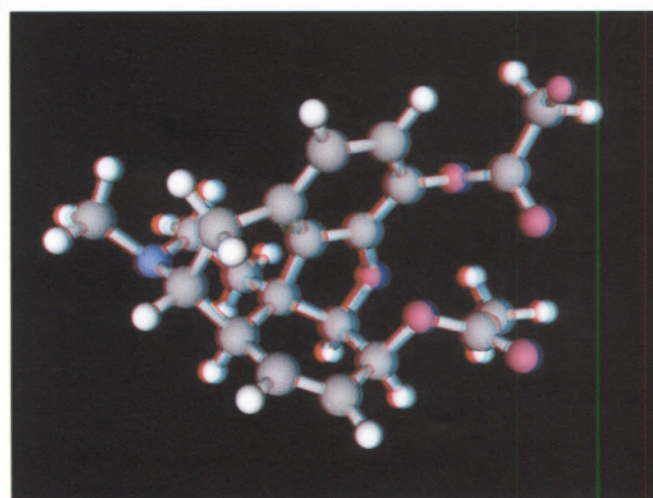




Viagra



Sacarose



Heroina

**figura 10** Modelos de várias moléculas visíveis tridimensionalmente com óculos de celofane azul-vermelho.

são alguns dos conceitos físicos que podem ser abordados a propósito da estereoscopia.

No domínio da Química, existem aplicações, nomeadamente a visualização de estruturas moleculares, de conjuntos de moléculas e de orbitais (fig. 7). O programa *Água Virtual*, um ambiente virtual

para o estudo da Física e da Química, abrange conceitos sobre Termodinâmica (dinâmica molecular das fases líquida e gasosa e transições de fase) e Mecânica Quântica (orbitais atômicas e orbitais moleculares), reunidos a propósito da água. Na fase líquida é também possível analisar a estrutura de alguns

agregados moleculares (dímero, trímero e hexâmero) e, na fase sólida, estudar, para além da estrutura normal do gelo, a estrutura do gelo XII.

Neste *software* os cenários são visualizados num ecrã de computador. Para obter estereoscopia recorre-se à utilização de óculos de cristais líquidos (liga-

dos à placa gráfica do computador) que, em conjunto com o ecrã de computador, permitem dar o efeito de relevo, isto é, a sensação que os objectos do cenário virtual ficam a pairar à frente do utilizador, no espaço entre ele e o ecrã. A interacção do utilizador com o programa é feita de modo convencional com o "rato". Os requisitos mínimos do sistema consistem num computador com processador Pentium II, com 128 MB de RAM e placa gráfica aceleradora (resolução de 1024 x 768 com 16 MB) com saída gráfica para os óculos estereoscópicos (TRINDADE, PAIVA e FIOLEAIS (2001)).

Este tipo de representações põe em destaque aspectos que a duas dimensões são menos explícitos. Por vezes, não é claro para os alunos o que se entende por geometria espacial tetraédrica de uma molécula como o metano (fig. 8). O abuso das representações em duas dimensões pode levar os alunos a uma perda da noção espacial da molécula.

Particular relevo assumem as representações de diferentes conformações espaciais para a mesma molécula, como as conformações em barco e em cadeira para o ciclohexano,  $C_6H_{12}$  (fig. 9).

A visualização em 3D de isómeros moleculares torna-se particularmente útil, não só para isómeros funcionais mas também para outro tipo de isomerias. Moléculas bastante conhecidas mas de estrutura menos simples podem ser melhor exploradas pedagogicamente usando imagens 3D (fig. 10).

São inúmeras as actividades que se podem levar a cabo envolvendo a construção e visualização de imagens estereoscópicas. O tema presta-se bastante a actividades interdisciplinares. Na Física, por exemplo, podem aprofundar-se os fundamentos da estereoscopia. A Astronomia pode ser enriquecida com a visualização de imagens estereoscópicas. Na Química, a visualização molecular assume o principal papel. No site "Mocho" ([www.mocho.pt](http://www.mocho.pt)) e no "Molecularium" do Exploratório Infante D. Henrique ([www.molecularium.net](http://www.molecularium.net)), em particular, há um conjunto significativo de

moléculas em estereoscopia. Outras disciplinas como Educação Visual e Tecnológica, Biologia, Inglês e Matemática podem beneficiar desta técnica, nomeadamente associando-a a aprendizagens relacionadas com desenho estereoscópico, construção dos óculos azul-vermelho, fotografia 3D, arte estereoscópica (LAYER, 1979), navegação na Internet e software de construção de imagens estereoscópicas, recurso a imagens estereoscópicas de plantas e animais, tradução de textos extraídos da Internet, construção de desenhos estereoscópicos e geometria associada, etc.

### Galerias de fotografias estereoscópicas na Internet

- Imagens estereoscópicas (<http://www.3d-web.com/gallery.htm>)
- Moléculas em 3D (<http://www.science.widener.edu/3dmolecules.html>)
- "Molecularium" do Exploratório Infante D. Henrique ([www.molecularium.net](http://www.molecularium.net))
- Visualização em 3D (<http://www-solar.mcs.st-and.ac.uk/3d/visualization.html>)
- Imagens de Marte em 3D (<http://www.rainbowsymphony.com/mars/marsrslry.html>)
- Astronomia em 3D ([http://www.astronomy.com/photogallery/gallery\\_list.asp](http://www.astronomy.com/photogallery/gallery_list.asp))
- Atlas do sistema solar em 3D ([http://cass.jsc.nasa.gov/research/stereo\\_atlas/SS3D.HTM](http://cass.jsc.nasa.gov/research/stereo_atlas/SS3D.HTM))
- Museu de Anáglifos (<http://digitalstudio.ucr.edu/projects/anaglyphs/default.html>)
- Moléculas em 3D ([www.mocho.pt/local/local/ciencia3d.info](http://www.mocho.pt/local/local/ciencia3d.info))

### Conclusão

Depois de uma breve explicação sobre os fundamentos da estereoscopia, referimos os vários formatos de visualização de imagens a três dimensões e desenvolvemos, em particular, os anáglifos. É preciosa a ajuda que o computador

pode fornecer na construção no acesso a imagens estereoscópicas. A utilização destes recursos é relativamente simples. Muitas actividades podem ser desenvolvidas na disciplina de Físico-Química (mas não só), nos ensinos básico e secundário. Oxalá os recursos em <http://www.molecularium.net> encorajem os professores a utilizar novas estratégias com os seus alunos. Os autores agradecem relatos de experiências ou actividades com os alunos, usando imagens estereoscópicas.

### Bibliografia

- COSTA, J. A. e MELO, A. S. (1998). *Dicionário da língua portuguesa*. Porto. Porto Editora.
- DRAND, F. (2001). *Estereoscopia*. [online] [consult 2001-03-17]. Disponível em <http://www.mnemocine.com.br/fotografia/estereo.htm>
- EBERSPÄCHER, H. (1995) - *Entrenamiento Mental. Un Manual para Entrenadores y Deportistas*. Zaragoza, INDE Publ.
- GIRLING, A. N. (1990). *Stereoscopic drawing - A theory of 3-D vision and application to stereoscopic drawing*. London. Fleetwood Publications.
- IRELAND et al (1998). Visualization of three dimensional datasets. *Solar Physics*. 181(1): 87-90, July 1998.
- LAYER, H. (1979). Stereoscopia: where did it come from? Where will it lead?. *Exposure*. 17: 3, 1979, 34-48.
- MARTENS, R. (1987) - *Coaches Guide to Sport Psychology*. Campaign, IL, Human Kinetics Pub.
- MONKHOUSE, R. and COX, J. (1999). *3-D Atlas of the Stars and Galaxies*. Springer, 1999.
- NEOTEK.com (2001). Real 3D displays. [online] [consulta em 2001-04-03]. Disponível em <http://www.neotek.com/3dtheory.htm>.
- TRINDADE, J; PAIVA, J. C. e C. FIOLEAIS (2001), Visualizing molecules: on-line simulations and virtual reality. *Europhysics News*. 2001
- WHEATSON, C. (1838). On some remarkable, and hitherto unobserved, phenomena of binocular vision (first part). *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1838, 371-394.

# As limitações da linguagem no ensino da Mecânica Quântica

ALEXANDRE L. MAGALHÃES\*

A DISCIPLINA "ESTRUTURA ATÓMICA E MOLECULAR" integra o elenco de disciplinas obrigatórias do 2.º ano da licenciatura em Química, e nasceu da reestruturação do seu plano curricular que o Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto levou a cabo nestes últimos quatro anos. Pretende-se com esta disciplina, que comporta um considerável legado das *semestrais* "Introdução à Mecânica Quântica" e "Química Teórica" do antigo 3.º ano da licenciatura, proporcionar ao aluno conhecimentos de base sólidos sobre a estrutura da matéria que, apresentados mais cedo na sua vida académica, facilitar-lhe-ão, com certeza, a compreensão e aprofundamento de outros assuntos da química. A motivação para a escrita deste texto surgiu da rica experiência pedagógica de preparação e regência dos primeiros três anos de vida desta disciplina. O contacto directo com os alunos permitiu aperceber-me das dificuldades mais comuns por eles sentidas, especialmente por aqueles que desejam enveredar por uma química experimental mais aplicada.

No programa desta disciplina começa-se por fazer uma sucinta retrospectiva histórica da Física Clássica dos finais do século XIX, referindo as dificuldades que ela enfrentou para explicar e prever alguns fenómenos físicos, e o aparecimento e consolidação da Mecânica Quântica como linguagem nova que acabou por se impor como única alternativa para o estudo da Natureza à es-

cala sub-molecular. Os postulados e metodologia da Mecânica Quântica vão sendo introduzidos ao nível de um curso geral de Química-Física, apresentando-se posteriormente alguns modelos teóricos simples, usados para interpretar a estrutura electrónica de átomos e moléculas. As características roto-vibracionais das moléculas e sua relação com dados experimentais de espectroscopia são também estudadas à luz da Mecânica Quântica. Por fim, apresenta-se ao aluno um panorama geral dos tipos de metodologias teóricas de que um químico dispõe hoje em dia para estudar computacionalmente as características físico-químicas de um sistema molecular. Estes conceitos teóricos são complementados nas aulas práticas com a realização de trabalhos com montagem laboratorial sobre, por exemplo, o efeito fotoeléctrico e espectroscopia de emissão atómica, e de trabalhos computacionais, entre os quais se destacam aplicações concretas do modelo da partícula na caixa, do método de Hückel simples e do modelo do oscilador harmónico.

O tratamento matemático utilizado na abordagem introdutória dos fundamentos da Mecânica Quântica não me pareceu suscitar grande desconforto nos alunos. Porém, os resultados numéricos que daí emergem, e o choque que eles geram com a intuição empírica do mundo, criam sentimentos de estranheza, de curiosidade e, por vezes, até espontâneas reacções de negação. É natural que a desconfiança e repulsa nos

assalte com tal intensidade quando contactamos pela primeira vez com conceitos de índole quântica tão distantes da realidade física do dia a dia. Sempre considerei salutar este tipo de reacção na sala de aula, pois revela espírito crítico e maturidade intelectual por parte dos alunos que, para além de quererem dominar a mecânica de resolução dos problemas apresentados, mostram também interesse pelas implicações a nível do entendimento e concepção do mundo que a Ciência vai construindo. Bohr costumava dizer que "Quem não se sente chocado com a Mecânica Quântica é porque não a entendeu".

Sabemos como a Mecânica Quântica tem tido dificuldades de aceitação, mesmo no seio da comunidade científica da especialidade, apesar dos seus irrefutáveis sucessos na previsão quantitativa de fenómenos nunca explicados pela Física Clássica. Desde o proverbial duelo científico/filosófico travado entre Bohr e Einstein no segundo quartel do século XX, esta teoria tem resistido até hoje a todo o tipo de provas de fogo a que a sujeitaram desde então<sup>1</sup>. O choque epistemológico que ela constitui teve como primeira manifestação a revolucionária hipótese da quantificação energética que Max Planck propôs num célebre artigo<sup>2</sup> de 1900 para descrever correctamente a distribuição de frequências da radiação emitida por sólidos em equilíbrio térmico. Os extraordinários avanços que a Física Clássica alcançara nos finais do século XIX, especialmente no campo do Electromag-

\* Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, R. Campo Alegre, 687 - 4169-007 Porto  
Centro de Química da Universidade do Porto/REQUIMTE, Endereço electrónico: [almagalh@fc.up.pt](mailto:almagalh@fc.up.pt)



netismo e Física Estatística, criaram a confortável mas perigosa ilusão de que um estado de conhecimento pleno havia sido atingido, e que os poucos fenómenos que ainda careciam de explicação constituíam "apenas" últimos detalhes a serem resolvidos. A Mecânica Quântica, fundamentada por um edifício matemático rigoroso, explica com sucesso, entre outras coisas, a estabilidade dos átomos, a interacção entre eles na formação das moléculas ou as características da luz que podem emitir. Porém, este brilhante desempenho é conseguido à custa do sacrifício de princípios como objectividade e determinismo, verdadeiros pilares da Ciência e pensamento da Idade Moderna, que se caracterizaram pela "crença" de uma racionalidade absoluta do Real e da possibilidade de o pensamento humano atingir absolutamente essa racionalidade do Mundo. Não espanta, pois, que a teoria quântica que emergiu no dealbar do século seguinte tenha sido encarada como uma afronta ao sólido edifício do pensamento científico vigente, apesar de se revelar "estranhamente" correcta. Mesmo alguns dos ilustres vultos que contribuíram para a construção e consolidação deste novo formalismo ao longo das duas décadas seguintes, como Einstein e De Broglie, mostraram uma repulsa irreductível pelas revolucionárias consequências filosóficas e de concepção da realidade que naturalmente daí resultam. Ao fim de quase um século de existência, a Mecânica Quântica permanece uma teoria polémica e difícil de interiorizar, tal é o conflito entre os seus pressupostos e a realidade física do nosso quotidiano macroscópico.

Alunos que frequentam a Universidade há um ano estão, obviamente, longe de possuírem a maturidade científica e filosófica de tão brilhantes personalidades da Ciência do século XX. Como iniciá-los, então, nesta "nova" teoria sem que isso lhes pareça uma imposição violenta de uma matéria de estudo sem aplicação prática, uma inutilidade matemática, um obstáculo sem sentido ao sucesso na disciplina? Penso que, num curso desta natureza e com aproximadamente 40h horas teóricas, mais importante do

que exigir o entendimento da Mecânica Quântica será habituarmos aos seus resultados e irrefutáveis sucessos, através do estudo de propriedades macroscópicas e técnicas experimentais que se baseiam em fenómenos quânticos tão bem escondidos dos nossos sentidos no mundo muito próprio da escala atómica. Esta atitude pode ajudar a estimular a curiosidade científica e a vencer o preconceito para com realidades que são imperceptíveis à nossa escala biológica mas que são previstas pela teoria mais abrangente que hoje possuímos para representar a realidade física da matéria. De facto, as explicações e imagens simples, que são as ferramentas tradicionais da pedagogia, tornam-se insuficientes para descrever esses fenómenos, podendo inclusive atraiçoar a própria teoria quântica, porque a linguagem por nós utilizada foi desenvolvida para lidar com objectos e acontecimentos da vida corrente, onde não há paralelo para os efeitos quânticos que ocorrem à escala atómica. Sabemos que um electrão, ou outra partícula qualquer, pode manifestar-se como onda ou como corpúsculo, mas nenhuma experiência permite detectar simultaneamente estas duas manifestações da sua natureza. No entanto, continua a ser necessário utilizar este tipo de linguagem para descrever os resultados experimentais, apesar de sabermos que um electrão não possui natureza corpuscular ou ondulatória puras. Então, qual é a verdadeira essência do electrão independentemente da experiência utilizada para o estudar? Bohr, que cedo reconheceu a importância da problemática da linguagem, avança com o conceito de *complementaridade*, falando-se então numa dualidade onda-corpúsculo, que será sempre uma característica difícil de interiorizar para quem vive no mundo macroscópico. Os trabalhos de Bohr e de Heisenberg lançaram a base da *Interpretação de Copenhaga* da teoria quântica segundo a qual a realidade é estatística e não exacta, e que o mundo deve ser realmente observado para ser objectivo, sendo certo que o processo de observação influencia o fenómeno a estudar, ou seja, a intencionalidade humana influencia a estrutura

do mundo físico. A Mecânica Quântica abandona, assim, a tendência que as Ciências exactas tinham até então de tentar encontrar as relações causais escondidas na própria natureza dos fenómenos e apresenta uma postura mais pragmática de previsão de resultados experimentais. Bohr chega a concluir que "É errado pensar que a tarefa da Física é descobrir o que a natureza é. A Física ocupa-se daquilo que podemos dizer sobre a natureza" <sup>3</sup>.

Perante conclusões tão desconcertantes, parece-me pedagogicamente mais enriquecedor para alunos principiantes começar por transmitir o sucesso da Mecânica Quântica na explicação de fenómenos como, por exemplo, o decaimento radioactivo, a estrutura quantificada dos espectros atómicos, ou a inversão de uma molécula piramidal como a do amoníaco. Mostrar-lhes que a aplicação de fenómenos puramente quânticos estiveram na base de conquistas tecnológicas como a invenção do microscópio de varrimento por efeito de túnel (ou do *maser - microwave amplified by stimulated electronic resonance*, precursor do *laser*) parece-me também muito importante para acreditar a Mecânica Quântica junto a uma audiência naturalmente incrédula.

Outras estratégias didácticas podem ser seguidas para ajudar o aluno a familiarizar-se com esta diferente realidade, recorrendo, por exemplo, a *software* educativo o mais interactivo possível. O modelo da partícula na caixa constitui um excelente paradigma para a introdução de conceitos de natureza quântica tão pouco intuitivos como, por exemplo, o da quantificação da energia, a energia do ponto zero ou o efeito de túnel. Será raro o autor de um livro didáctico de introdução à mecânica quântica que resista ao encanto pedagógico deste modelo teórico tão simples e versátil. De facto, ele tem-se revelado de grande utilidade para o aluno por ser de concepção suficientemente acessível e permitir-lhe uma aplicação imediata do formalismo quântico sem recorrer a ferramentas matemáticas complexas. A resolução da equação de Schrödinger para casos simples de poços de poten-

cial permite ao aluno um primeiro contacto com a validação matemática de conceitos de natureza puramente quântica que, eventualmente, já lhe tenham sido apresentados anteriormente de uma forma obviamente forçada e qualitativa. Este modelo reúne, portanto, características suficientes para se justificar um investimento na preparação de aplicações informáticas de índole didáctica. Existem versões antigas que serviram durante muito tempo o propósito pedagógico para o qual foram desenvolvidas<sup>4</sup> e, actualmente, podem ser encontrados na *Internet* algumas aplicações com visualização gráfica de resultados que, no entanto, pecam pela reduzida interactividade com o utilizador e/ou pela pouca variedade de resultados e de escolha de parâmetros iniciais<sup>5</sup>. Parece-me oportuno, neste momento, explorar as novas potencialidades gráficas e de processamento que os computadores pessoais

apresentam hoje em dia para conceber versões satisfatoriamente interactivas e apelativas, desenvolvidas numa linguagem de programação acessível. Um projecto desta natureza, proposto como trabalho de conclusão de licenciatura a um aluno de Química, pode proporcionar um diálogo privilegiado entre professor e aluno, e uma troca de experiências e sensibilidades aos problemas da Mecânica Quântica tão proveitoso para ambos, que ajudará, sem dúvida, a conceber uma aplicação informática de boa qualidade pedagógica destinada directamente ao aluno principiante.

#### Referências

- <sup>1</sup> a) J. Baggott, (1990) *J. Chem. Educ.* 67, 8, 638-642 ; b) F. Selleri, *Paradoxos e Realidade - Ensaio Sobre os Fundamentos da Microfísica*, Editorial Fragmentos, Lda, Lisboa, 1990 ; c) E. Klein, *La Physique Quantique*, Flammarion, 1996 ; d) H.C. von Baeyer, *Taming The Atom - The Emergence of the Visible Microworld*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1992
- <sup>2</sup> M. Planck, (1900) *Verh. Deut. Phys. Ges.* 2, 237-245
- <sup>3</sup> a) Heinz R. Pagels, *O Código Cósmico, a Física Quântica como Linguagem da Natureza*, Gradiva, Lisboa, 1982 ; b) Werner Heisenberg, *Diálogos sobre Física Atómica*, Editorial Verbo, Lisboa, 1975
- <sup>4</sup> Magalhães, A. e J.A.N. Ferreira Gomes, (1990), *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* 41, 23
- <sup>5</sup> [http://www.chem.uci.edu/education/undergrad\\_pgm/applets/dwell/dwell.htm](http://www.chem.uci.edu/education/undergrad_pgm/applets/dwell/dwell.htm)  
<http://psheldon.rmcw.edu/hnguyen/particle.htm>  
[http://artemis1.physics.uoi.gr/~rizos/diplomatikes/pappas\\_j/quantum/enqindex.html](http://artemis1.physics.uoi.gr/~rizos/diplomatikes/pappas_j/quantum/enqindex.html)  
<http://ir.chem.cmu.edu/irproject/applets/color/Applet.asp>  
<http://library.wolfram.com/webMathematica/MSP/Explore/Physics/Quantum>



#### Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores  
 Condutímetros - 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  
 Telef. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal



The whole world of

# CHEMISTRY

*Chemistry – A European Journal* is the fastest growing international forum for the publication of the most innovative full papers from all areas of chemistry and its related fields.

Its success has come from attracting first-rate full papers from international top authors together with great features such as "Concepts", which provide a useful insight to new areas of chemistry and new angles on familiar problems.

*Chemistry – A European Journal* is a collaboration of 14 national chemical societies.

A comparison of the page prices and Impact Factors of similar journals underlines that *Chemistry – A European Journal* gives you excellent value for money. This journal belongs in every chemistry library.

every two weeks

2002 Volume 8  
24 issues per year  
ISSN Print 0947-6539  
ISSN Electronic 1521-3756  
[www.wiley-vch.de/home/chemistry](http://www.wiley-vch.de/home/chemistry)



## The place to be in chemistry:

- The ISI measured Impact Factor is at 4.698
- Full-text online access through *Wiley InterScience* for subscribing institutions and members of the owner societies included in subscription rate
- *EarlyView*: Issues appear online prior to print distribution
- *Virtual Sample Copy*: FREE online access to full text of sample copy:  
[www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)

# 2002

Please send me a free sample copy

Please enter our/my 2002 subscription to:  
*Chemistry – A European Journal*

at the institutional rate\*:

	print	electronic
Europe	<input type="checkbox"/> € 1958	<input type="checkbox"/> € 1958
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 3338	<input type="checkbox"/> SFr 3338
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$2418	<input type="checkbox"/> US\$2418

\* For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

for members of the owner societies from Austria, Belgium, Czech Republic, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Poland, Portugal, Spain and Sweden at the personal rate:

	print
Europe	<input type="checkbox"/> € 168
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 278
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$258

Prices include postage and handling charges.

Please tick:  home  business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.


Date/Signature

Please return this order form to your local bookseller or to:

WILEY-VCH Customer Service  
P.O. Box 10 11 61  
69451 Weinheim, Germany  
Phone: +49 (0) 6201-606 147  
Fax: +49 (0) 6201-606 172

John Wiley & Sons, Ltd. • Journals Administration Department  
1 Oldlands Way • Bognor Regis  
West Sussex, PO22 9SA, England  
Phone: +44 (0) 1243-779 777  
Fax: +44 (0) 1243-843 232  
e-mail: [cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)

John Wiley & Sons, Inc.  
605 Third Avenue • New York, NY  
10158-0012, USA  
Fax: +1 212-850 6088

 WILEY-VCH



