

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
Publicação trimestral

88
Janeiro - Março 2003



A QUÍMICA TEM SOLUÇÕES

ENTREVISTA:
PROF. JÚLIO PEDROSA

REVISÃO CURRICULAR DO ENSINO SECUNDÁRIO

CARTEIRA DE CONFERÊNCIAS PARA O ENSINO SECUNDÁRIO

NANOTUBOS DE CARBONO

Um livro teórico para as aulas práticas

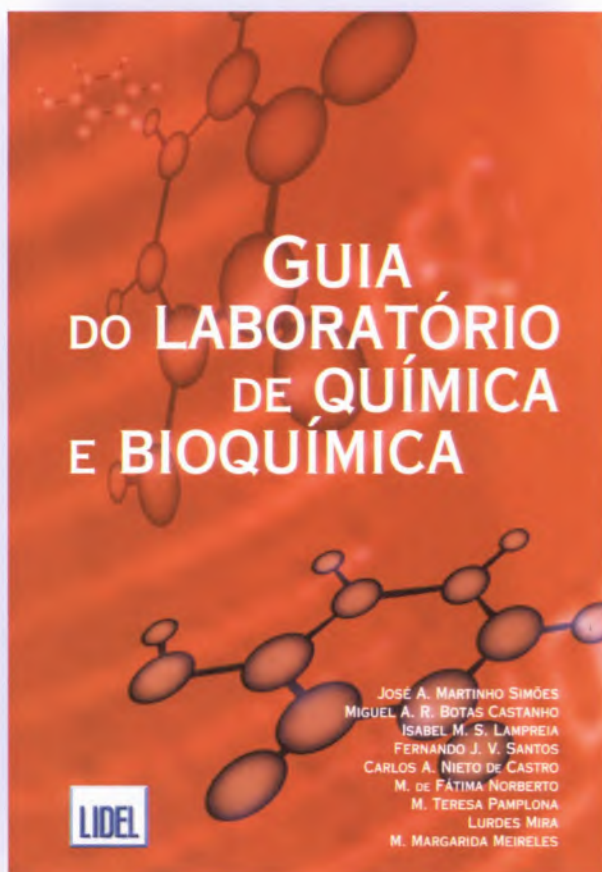
Porque é que este livro é único?

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

e-mail: promocao@lidel.pt

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

Boletim da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Capa: A partir da fotografia de um Erlenmeyer

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 88, Janeiro - Março 2003

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, Lda

Rua Vitor Bastos, 10-A

1070 - 285 LISBOA

Tel. 213 829 792

Fax 213 829 794

mail@facsimile.pt

Tiragem

2900 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	
Carteira de Conferências para o Ensino Secundário	2
Noticiário Geral	8
Links Recomendados	11
Olhares Quirais	
Engenharia e Modernidade: os engenheiros portugueses entre as obras públicas e a indústria <i>Maria Paula Diogo</i>	13
Ex-Libris	
Os clássicos que estão religiosamente guardados na prateleira <i>José J. G. Moura</i>	19
Entrevista	
Prof. Júlio Pedrosa	21
Artigos	
Duas Décadas de Química Inorgânica em Aveiro: Uma visão pessoal <i>Ana M. V. Cavaleiro</i>	31
Química de Materiais Lenhocelulósicos na U. de Aveiro: <i>Carlos Pascoal Neto e Dmitry Evtuguin</i>	37
Biogeociclos: Uma visão molecular das enzimas e dos mecanismos envolvidos nos ciclos dos elementos, Parte II <i>Pedro M. F. J. Costa, Malcom L. H. Green</i>	47
Nanotubos de Carbono - Moldes para Cristais Unidimensionais <i>Pedro M. F. J. Costa, Malcom L. H. Green</i>	57
Desreguladores Endócrinos: Efeitos Adversos e Estratégias para Monitorização dos Sistemas Aquáticos <i>J. M. F. Nogueira</i>	65
Para que serve a Espectroscopia? <i>A. M. Amorim da Costa</i>	73
Actividades no laboratório	
Estudo da Reactividade de Haletos de Alquila <i>M. Silva Serra, M. Pineiro, D. Murtinho e J. Seixas de Melo</i>	79
Actividades na sala de aula	82a
Química e Ensino - Revisão Curricular do Secundário	
Ao Senhor Ministro da Educação <i>José Ferreira Gomes</i>	83
Manifesto sobre as Linhas Orientadoras da Revisão Curricular Ministério da Educação, 2002 <i>José Ferreira Gomes</i>	85
Revisão Curricular do Secundário pode pôr em Risco Futuro do País <i>Duarte Costa Pereira</i>	87
Ensino integrado das ciências, um presente envenenado <i>Ana Paula da Silva Correia e José Rodrigues Ribeiro</i>	88
Europa, Química e Ambiente - Um Curso Tecnológico <i>Dep. de Cursos de Química da Esc. Sec. Inf. D. Henrique</i>	90
Ai Portugal, Portugal do que é que estás à espera? <i>João Mário Vasconcelos</i>	91

Em Portugal, a investigação em Química teve um grande progresso nestas duas últimas décadas. Houve investimento em meios humanos e materiais, a que a ajuda da Comunidade Europeia deu alento. Mas a hora da verdade está a aproximar-se. Está a chegar o momento em que vamos ficar entregues às nossas próprias forças. E como a economia está mal, o dinheiro é pouco. Mas entretanto as solicitações são múltiplas.

Por um lado, cabe aos Governos tomar as decisões que melhor sirvam o desenvolvimento. E vai ser preciso melhorar o presente e acautelar o futuro. O património científico de um País leva muito, muito tempo mesmo, para crescer e tornar-se adulto. E, qual árvore, pode morrer rapidamente se deixar de chover. Por outro lado, os investigadores portugueses têm de pensar em medidas que possam rentabilizar os recursos. Não vai ser possível continuar a multiplicar equipamentos caros. Não vai ser possível haver investigadores, donos absolutos de aparelhos. É evidente que se pode correr o risco de ter uns tantos a manter a aparelhagem para outros se limitarem a ser colectores. É um risco. E, por tal, é pre-

ciso haver, ao mesmo tempo, um poder bem estruturado, legítimo, sensível e justo. Sempre que possível, parece-nos desejável haver serviços comuns geridos por técnicos competentes, e aos quais os investigadores possam recorrer. A nosso ver, a palavra de ordem deveria ser organização. Até agora temos visto cada um a puxar a carroça por si. De certo modo, terá de continuar a ser assim, porque a investigação também vive da competição. Esta estimula e educa as vontades. E todos nós temos de dar provas todos os dias. Até que o sopro vital se apague. Mas a competição não anula, antes pelo contrário, pode até estimular a colaboração. Podemos e devemos ser inteligentes e ter uma organização onde todos possam vir a ganhar. E guardar as energias assim libertadas para as grandes causas, as tais que são a essência da descoberta, as que permitem usufruir da beleza da Química. E, esperamos que muitas vezes, criar as condições para descortinar nos nossos alunos esse mesmo prazer. Sejam alunos do secundário, sejam do superior. Porque a descoberta, ou mesmo a revelação, são momentos únicos.

Uma nota final. A sociedade moderna não tem Química a mais, tem é Química a menos. É preciso melhorar a produção, consumindo menos energia, poluindo cada vez menos e limpando cada vez mais. E essa é uma tarefa que os Químicos sabem fazer bem. Entre tantas outras. E se o projecto de revisão dos *curricula* do secundário for avante, a Química em Portugal vai ficar mais pobre e isso não vai ser bom para o nosso País. Será que vai chegar o dia em que vamos importar os químicos, e principalmente o conhecimento da Química, dos nossos irmãos de Espanha, ou de outro lado qualquer? Não é que daí venha mal ao mundo, mas a troca é um bem precioso, se todos os intervenientes tiverem algo para dar. Uma troca só a receber, não é troca, é algo como uma transfusão de sangue. Que recebe só quem está muito doente. Sem pessimismos, porque a vontade de fazer melhor pode mudar a realidade, a todos desejamos uma boa leitura deste vosso boletim. Motivos de interesse não faltam. Desde a entrevista ao Prof. Júlio Pedrosa, ex-Reitor de Aveiro, ex-Ministro da Educação, mas primeiro que tudo um Químico, às secções habituais.

NOTICIÁRIO SPQ

Carteira de Conferências para o Ensino Secundário

Respondendo a solicitações de vários sócios, a direcção da SPQ decidiu criar uma "Carteira de Conferências" destinada a públicos variados do ensino secundário.

Este projecto teve a adesão (entusiástica, nalguns casos) de um conjunto de docentes que permitiram a formação do núcleo inicial da carteira: uma lista de 22 temas, publicada neste número do

Boletim e divulgada no sítio da SPQ (www.spq.pt).

Os professores interessados em levar à sua Escola qualquer destas conferências podem agora contactar directamente com o conferencista escolhido e acordar as condições necessárias (evidentemente, a adesão à carteira indica a disponibilidade mas não a obrigatoriedade de satisfazer todas as solicitações). Para facilitar a escolha das conferências, a "Carteira" inclui, além do tema, algumas informações relativas ao

público-alvo, e ao equipamento a fornecer pela Escola (para além do vulgar retroprojector).

Ao lançar a "Carteira", a SPQ está a dar início a mais uma actividade que pretende ir ao encontro dos interesses e necessidades dos sócios. Só que "dar início" de nada serve se ninguém estiver disposto a "dar continuidade"... A base de partida – 22 temas – é um começo, mas não pode ser tudo e esperam-se novas adesões. Em particular, dado o âmbito predominantemente regional

preferido pelos conferencistas, espera-se que as Delegações Regionais mostrem empenho em garantir aos seus sócios uma "Carteira" diversificada e interessante. Aliás, talvez seja possível promover uma competição entre Delegações Regionais, cujo dinamismo seria avaliado pelo número de conferências na "Carteira"! À partida, a Delegação Regional de Aveiro leva alguma vantagem...

Novas propostas de temas para a "Carteira" poderão ser enviadas para os presidentes das Delegações Regionais ou directamente para pclaro@dq.ua.pt.

A. J. Ferrer Correia - DQ-UA
(ferrer@dq.ua.pt)
A Química e a Côr
Conferência; 10º - 12º ano;

António Lopes - ITQB - UNL
(alopes@itqb.unl.pt)
Química (e outras ciências) na Cozinha
Conferência; 10º - 12º ano;

António Lopes - ITQB - UNL
(alopes@itqb.unl.pt)
Química dos detergentes e detergência (Química Coloidal)
Conferência; 10º - 12º ano;

Diana Cláudia Pinto - DQ - UA
(diana@dq.ua.pt)
Química Orgânica na melhoria das condições de vida do Homem
Conferência; 10º - 12º ano;

Euarda Pereira - DQ - UA
(eduper@dq.ua.pt)
A ria de Aveiro: detectar e explicar fenómenos de poluição
Conferência; 10º - 12º ano;

Hugh D. Burrows - DQ - UC
(burrows@ci.uc.pt)
Química e Luz
Palestra; 9º - 12º ano;

Isabel Boal - DQ - UA
(iboal@dq.ua.pt)
Determinação de pH - como e porquê?
Conferência; 10º - 12º ano;

João Coutinho - DQ - UA
(jcoutinho@dq.ua.pt)
A Engenharia Química e as outras artes
Conferência; 10º - 12º ano;

José Carlos Marques - DQ - Uma
(marques@uma.pt)
*O Impacto ambiental e a Sociedade
O ambiente e o impacto resultante da actividade humana*
Conferência; 10º - 12º ano; Requer Projector LCD

M. Graça Marques - DQ - UA
(grmarques@dq.ua.pt)
Espectrometria de Massa : dos isótopos às biomoléculas
Conferência; 12º ano;

M. J. E. Prieto - IST - UTL
(prieto@ist.utl.pt)
Luminescência atômica e molecular
Conferência; 10º - 12º ano;

M. N. Berberan e Santos - IST - UTL
(berberan@ist.utl.pt)
Luminescência atômica e molecular
Conferência; 11º - 12º ano;

Maria Clara Ferreira Magalhães - DQ - UA
(mclara@dq.ua.pt)
A Química no Ambiente
Conversas com os alunos; 5º - 12º ano;

Maria Clara Ferreira Magalhães - DQ - UA
(mclara@dq.ua.pt)
A Química no dia a dia
Conversas com os alunos; 6º - 12º ano;

Maria do Amparo Faustino - DQ - UA
(faustino@dq.ua.pt)
Na rota de novos compostos orgânicos com actividade biológica
Conferência; 10º - 12º ano;

Paulo Ribeiro Claro - DQ - UA
(pclaro@dq.ua.pt)
*Porque é que o gelo funde a zero graus?
(& outras perguntas acerca das propriedades da água)*
Conferência; 10º - 12º ano;

Rui M. M. Brito - DQ - UC
(brito@ci.uc.pt)
Doenças Amilóides: Que culpas para a Termodinâmica e a Cinética?
Traços comuns às Doenças dos Pezinhos, de Alzheimer's e das Vacas Loucas
Palestra; 10º - 12º ano; Requer Data-show

Sebastião Formosinho - DQ - UC
(sformosinho@qui.uc.pt)
Co-incineração: Um caso Exemplar
Palestra; 9º - 12º ano; Requer Data-show

Sebastião Formosinho - DQ-UC (sformosinho@qui.uc.pt)
A química nos dias de hoje
Palestra; 9º - 12º ano; Requer Data-show

Teresa Margarida dos Santos - DQ - UA
(teresa@dq.ua.pt)
Compostos com Metais: aplicações em Medicina
Conferência; 9º - 12º ano;

Tito Trindade - DQ - UA
(ttrindade@dq.ua.pt)
*Nanomateriais:
Pequenas peças para um grande palco*
Conferência; 10º - 12º ano; Requer Data-show

Vitor Manuel Matos Lobo - DQ - UC
(vlobo@ci.uc.pt)
A necessidade de exames no ensino básico e secundário
Conversa/Debate; 9º - 12º ano;

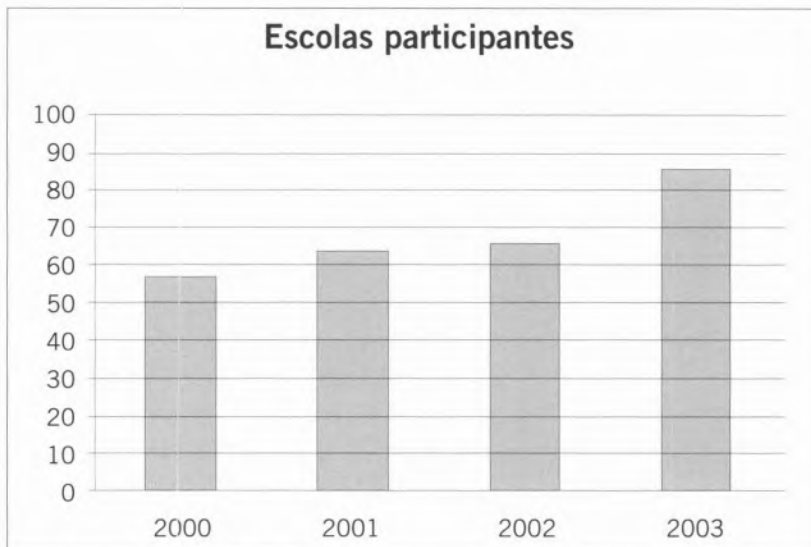
DQ - Departamento de Química;
ITQB - Instituto de Tecnologia Química e Biológica;
UA - Universidade de Aveiro;
Uma - Universidade da Madeira;
UC - Universidade de Coimbra;
UNL - Universidade Nova de Lisboa;
UTL - Universidade Técnica de Lisboa.

Olimpíadas de Química 2003

Estão aí de novo! Com um crescente envolvimento das Escolas – e, particularmente, dos professores da área Disciplinar de Química e de Física e Química – as Olimpíadas de Química já garantiram a sua posição entre as actividades de maior sucesso da SPQ.

Este ano inscreveram-se nas semifinais 86 equipas, o que representa um aumento de 30% em relação a 2002. Aliás, desde a primeira edição em 2000 que o número de participantes não pára de aumentar (ver gráfico).

À data de publicação deste Boletim terão já decorrido as semifinais, e a lista dos 27 finalistas deverá estar disponível na página das Olimpíadas em www.spq.pt. A 2 de Maio decorrerá a prova final, que vai apurar os medalhados de 2003 e seriar os candidatos a



duas viagens aliciantes: as "Olimpíadas de Química 2003" marcam o início da participação de Portugal nas Olimpíadas Internacionais de Química (a realizar em Julho, na Grécia), mantendo a participa-

ção nas Olimpíadas Ibero-americanas (a realizar em Outubro, no México). Mais um prémio de participação, a somar àqueles que são distribuídos a professores e alunos!

Mariana Pereira (1950-2003)

Mariana Pereira faleceu no passado dia 8 de Fevereiro, após prolongada doença, com a qual lutou corajosamente durante muito tempo. Contava apenas 53 anos.

Com uma formação inicial em Química, especializou-se na área de Educação, tendo feito o Mestrado em Educação em Ciências em 1975 em Evanston, nos Estados Unidos, na Northwestern University. Em 1981 obteve o grau de Doutor em Química – Educação em Química, na Universidade de East Anglia, Norwich, no Reino Unido. Era Professora Catedrática do Departamento de Educação da Faculdade de Ciências de Lisboa, desde a sua formação em 1983.

A sua vida foi dedicada ao ensino e à investigação em Educação em Química e em Ciências. Nos anos iniciais da sua carreira leccionou em Escolas Secundárias. Apesar de ter depois transitado para o Ensino Superior, manteve sempre uma grande ligação a escolas de outros graus de ensino, quer na orientação

de Estágios Pedagógicos quer em Projectos de Investigação e Desenvolvimento Curricular, nacionais e internacionais. Entre estes são de destacar vários projectos no âmbito do "Ciência Viva" e a coordenação nacional do projecto "Science Accross Europe" em que era também membro da equipa internacional de desenvolvimento curricular.

Profundamente interessada em fomentar a participação dos alunos na realização de trabalho experimental nas escolas e conhecedora das dificuldades aí encontradas, preconizava a utilização de material em pequena escala que poderia ajudar a ultrapassar essas dificuldades. Nesse sentido, apresentava e explorava, com os seus alunos de mestrado ou na formação inicial e em serviço de professores, experiências de química com diversos tipos de material em pequena escala e preferencialmente de baixo custo.

As questões relativas à Educação Ambiental e mais recentemente à Educação para a Sustentabilidade também

eram alvo de um seu grande interesse. Nos últimos anos a História da Química e do seu ensino foram novos tópicos a que dedicou parte da sua atenção e do seu tempo.

Era membro activo de diversas sociedades científicas nacionais e internacionais, tais como ACTD, ASE, DIRES, IOSTE, NAAEE, RIEEE, SPCE, SPF, SPQ, WAER/AMSE.

Organizou e participou activamente em muitas conferências e reuniões em Portugal e em muitos outros países, apresentando conferências plenárias, comunicações e workshops. Deixa uma longa lista de publicações (livros, artigos em revistas e actas e CDs).

Como sócia da Sociedade Portuguesa de Química foi particularmente activa. Durante alguns anos, dinamizou e na prática promoveu a organização das provas semifinais da região sul das Olimpíadas de Química, que tinham carácter experimental e chegavam a envolver trabalho laboratorial de mais de uma centena de alunos de diversos ní-

veis – do 8º ao 12º. Editou também e traduziu parcialmente vários números da versão portuguesa da International Newsletter on Chemical Education da IUPAC.

Foi Representante Nacional na Working Party on Chemical Education da FECS (Federation of European Chemical Societies) e no Comité Para o Ensino da Química (CTC) da IUPAC.

A morte prematura de Mariana Pereira foi uma perda enorme para a comunidade científica e, em particular, para a Educação em Química em Portugal.

5.º Encontro Nacional de Química Orgânica

Universidade de Aveiro, 1 a 4 de Julho de 2003

O 5º Encontro Nacional de Química Orgânica (5º ENQO) irá realizar-se na Aula Magna da Universidade de Aveiro, de 1 a 4 de Julho/2003. Esta reunião de grande significado para cientistas portugueses, principalmente aqueles com interesses científicos centrados na Química Orgânica, contará com a presença de alguns colegas estrangeiros.

No seguimento de contactos havidos com colegas espanhóis e japoneses surgiu a possibilidade de se iniciar num futuro próximo congressos Luso-Espano-Japoneses de Química Orgânica. Como acção preliminar, em tal contexto, e dada a proximidade entre as datas dos encontros Espano-Japonês e do 5º ENQO, foi decidido incluir no próximo ENQO um simpósio Luso-Japonês a ter lugar no dia 4 de Julho.

O programa dos primeiros dois dias e meio do 5º ENQO consistirá em 7 lições plenárias, 14 comunicações orais convidadas e em comunicações em cartaz. A atribuição de 5 das referidas comunicações orais será feita por convite, sendo resultante da análise a fazer aos resumos submetidos. O dia 4 de Julho, dia da acção Luso-Japonesa, contará com 5 lições plenárias de cientistas japoneses e com 3 de cientistas portugueses. A listagem dos conferencistas está indicada

em seguida. A circular com todas as indicações do congresso, incluindo o título das conferências, será enviada a todos os sócios da Sociedade Portuguesa de Química, divisão de Química Orgânica, em meados de Março. A data limite do envio de resumos será 15 de Maio. Os preços de inscrição serão os seguintes: Sócios – 160 ; não sócios – 210 , estudantes de licenciatura – 80 .

Contactos:

Prof. Doutor Artur M. S. Silva,
arturs@dq.ua.pt
Doutora Teresa Pinho e Melo,
tmelo@ci.uc.pt

Lições plenárias:

- Ana Maria Oliveira Campos, Universidade do Minho
- Anake Kijjoo, Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar, Universidade do Porto
- Daniel Dauzonne, Institut Curie, Orsay – Paris (França) (a confirmar)
- R. Alan Aitken, University of St. Andrews, St. Andrews (Reino Unido)
- Steve G. Davies, Oxford University, Oxford (Reino Unido) (a confirmar)
- Sultan T. Abu-Orabi, Yarmouk University, Irbid (Jordânia)
- Juan Antonio Hueso, GlaxoSmithKline, Madrid (Espanha) (a confirmar)

Lições do simpósio Luso-Japonês:

- Amélia Pilar Rauter, Universidade de Lisboa
- Ana Maria Lobo, Universidade Nova de Lisboa
- José A. S. Cavaleiro, Universidade de Aveiro
- Shun-Ichi Murahashi, Okayama University of Science
- Takeshi Nakai, Niigata University
- Tamio Hayashi, Kyoto University
- Tamejiro Hiyama, Kyoto University
- Tetsuo Shiba, Osaka University

Comunicações orais Convidadas:

- Albertino Figueiredo, Universidade da Beira Interior
- Amadeu Brigas, Universidade do Algarve
- Arménio Serra, Universidade Católica Portuguesa - Pólo da Figueira da Foz
- Carlos M. Afonso, Universidade Nova de Lisboa
- Ivan Villax, Hovione SA, Loures
- Luís Carvalho, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
- Mário Q. Simões, Universidade de Aveiro
- Pedro Brito Correia, Herbex, Sintra
- Victor Freitas, Universidade do Porto

Tabela Periódica em CD

Está a ser distribuída gratuitamente aos sócios uma Tabela Periódica em CD, WinPerio 2.0, produzida pela SPQ. Se já efectuou o pagamento da sua quota

de 2003, deve ter recebido o CD juntamente com o recibo do pagamento. Em breve irá também receber o seu novo cartão de sócio.

Contactos da SPQ

Recorda-se que todos os assuntos relacionados com a SPQ podem ser tratados enviando uma mensagem para o endereço spq@spq.pt.

Encontros da SPQ em 2003

Data	Nome do Encontro	Local	Pres. Comissão Organizadora	Contacto organização	Página web
30-31 Maio	Catálise e Materiais Porosos	Évora (UE)	Peter Carrott	peter@uevora.pt	http://www.cqe.uevora.pt/CMP6
22-25 Junho	Química de Alimentos	Lisboa (IPIMAR)	Narcisa Bandarra	narcisa@ipimar.pt	http://ipimar-iniap.ipimar.pt/6eqa
1-4 Julho	Química Orgânica	Aveiro (UA)	Artur Silva	arturs@dq.ua.pt	tmelo@ci.uc.pt
31 Agosto 3 Setembro	Química-Física	Lisboa (FCUL)	Fernando Fernandes	6eqf-spq@fc.ul.pt	http://6eqf-spq.fc.ul.pt/
7-10 Setembro	Glúcidos (Glupor 5)	Covilhã (UBI)	M. Isabel Ismael	glupor5@ubista.ubi.pt	http://www.ubi.pt/glupor5/
15-20 Setembro	Fotoquímica	S. de Compostela (Espanha)	Flor R. Prieto	jifotoq@usc.es	http://www.usc.es/jifotoq/pt/
17-18 Outubro	Química Industrial	Sintra	J. Costa Reis	petrolabe@netc.pt	
18-19 Novembro	Química Analítica	Porto	J. Costa Lima	limajlfc@ff.up.pt	
20-21 Novembro	Ensino e Divulgação da Química	Porto	João Paiva Duarte Costa Pereira	jcpaiva@netcabo.pt	http://www.spq.pt
15-17 Dezembro	Nacional de Cromatografia	Lisboa(T. Tombo)	J. M. F. Nogueira	nogueira@fc.ul.pt	http://www.spq.pt/cromall

Não se realiza enc. separado de Q. Inorgânica. Coincide com:

- FIGIPS7, 11-14 Junho 2003, FCUL, Lisboa. (<http://www.figips7.fc.ul.pt/>)

Também apoiado pela SPQ:

- In Vino Analytica Scientia III, 10-12 Julho 2003, Aveiro. (<http://www.dq.ua.pt/invino/>)
- 2º Encontro Luso-Brasileiro de RMN, 23-26 Setembro 2003, Sintra. (<http://www.dq.fct.unl.pt/ELBRMN-Portugal/>)

Ainda os 90 anos da SPQ

Por razões várias, a lista dos sócios publicada no anterior Química estava incompleta. Publicam-se agora os nomes de mais 83 sócios. Destes, alguns são novos, ou actualizaram entretanto as suas quotas. Outros, não foram publicados por deficiências da base de dados, agora inteiramente refeita. Aos sócios lesados as nossas sinceras desculpas.

Abel Gomes Martins Ferreira
Abel José de Sousa Costa Vieira
Adelaide Gabriel de Oliveira Baptista
Aluísio da Cruz Marques Leal
Amélia Maria Pina Soares Gonçalves da Silva
Ana Cristina Hurtado de Matos Coelho
Ana Filipa Pinto Godinho
Ana Isabel Ramos N. Amorim Barros
Ana Maria da Cruz D. M. de Castro Galvão

Ana Maria dos Santos Rosa da Costa
Ana Maria Félix Trindade Lobo
Ana Maria Melo Ventura Reis
Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro
Ana Paula da Silva Correia
Ana Paula da Silva Marques da Cunha Carvalho
Ana Verina Faria Fernandes
Carla Isabel Costa Pinheiro
Carla Maria Duarte Nunes
Carlos Jorge Ramcs Rebelo dos Santos
Catarina Isabel da Silva Ralha
Christopher David Maycock
Cristina Maria Ascensão Alonso
Cristina Maria Ramalho Ferreira Barros
Dina Isabel Malheiros Dinis de Mendonça
Dora Sofia Ferreira Dias Santos
Elisabete Maria dos S. Castanheira Coutinho
Fernando Manuel Sebastião Silva Fernandes
Filomena Elisabete Lopes Martins Elvas Leitão

Guida Maria Martins de Bastos
Helena Isabel Seguro Nogueira
João Sérgio Seixas de Melo
Joaquim José Azevedo Moura Ramos
Jorge Manuel Dias Guerreiro
José Manuel da Cunha Oliveira Figueira Carretas
Lara Isabel Penedo Lança P. Pellegrino
Luís Miguel Silva da Cruz
Luísa Margarida Dias Ribeiro de Sousa Martins
Luíza Margarida Gehl da Fonseca Bastos B Melo
Margarida Maia Rebelo V. Ferreira
Maria Augusta dos Santos Leitão Rodrigues Gomes
Maria Cândida dos Remédios Barradas Rodrigues
Maria Cidália Ferreira da Torre Abreu
Maria Clara Ramalho Monteiro Pires Basto

Maria Cristina de Oliveira da Costa

Maria Cristina Froes Brilhante D. Gomes Azevedo

Maria da Conceição Fontes de Sá O. Lopes Dias

Maria da Soledade Costa Cravo da Silva Santos

Maria de Fátima Candeias Coelho Teixeira

Maria de Fátima de Oliveira

Maria de Fátima Monteiro Martins Minas da Piedade

Maria de Lurdes dos Santos Cristiano

Maria de Lurdes Taveira Sadler Simões Gonçalves

Maria do Pilar Figueroa Gonçalves

Maria do Rosário Gonçalves Reis Marques Domingues

Maria Helena de C. Borges Lencart e Silva

Maria Helena Freitas Casimiro

Maria Isabel Pinto dos Reis

Maria João Pereira Marques Paz Melo de Carvalho

Maria João Pinto da Cruz Fernandes de Lemos

Maria João Raposo da Silva Figueira

Maria José Cambalacho Rosa Mendes Diogo

Maria José Mendes de Sousa

Maria Lúcia Almeida da Silva

Maria Lurdes Leal Monteiro

Maria Manuel Silva Oliveira

Maria Manuela Afonso da Cruz Correia Bandarra

Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott

Maria Marise Simões de Almeida

Maria Nubélia Silvestre Bravo

Maria Paula Alves Robalo

Maria Teresa Barros da Silva

Maria Teresa Ribeiro de Lima

Maria Teresa S. Pessoa de Amorim

Miguel Cândido Almeida Reis Ribeiro

Nídia Maria Dias Azinheira Rebelo Braz

Paula Alexandra de Carvalho Gomes

Paula Alexandra Pires Esperança

Paula Maria Soares Romão

Paulo Aloísio Edmond Reis da Silva Augusto


Rita Virgínia Delgado António

Ruy Eugénio Carvalho Pinto

Susana Maria de Almeida Cardoso

Tito da Silva Trindade

france • italy • greece • israel • portugal • spain



7th FIGIPS

MEETING IN INORGANIC CHEMISTRY

THEMES


- Supramolecular and self-assembly chemistry
- Metals in medicine
- C-H and C-C bond formation
- Enantioselective Processes
- Metalloproteins
- Magnetic, electrical and optical properties of materials
- Electron transfer processes
- Molecular materials and nanochemistry
- Reaction mechanisms in metalloenzymes

PLENARY LECTURES


- Jacques LIVAGE (France)
- Antonio SGAMELLOTTI (Italy)
- Nikos KATSAROS (Greece)
- Reshef TENNE (Israel)
- Maria João ROMÃO (Portugal)
- Pablo ESPINET (Spain)
- Alex von ZELEWSKY (Switzerland)

June 11 – 14
2003

Lisboa
Portugal



Conference Secretariat
Rita Delgado, e-mail: figips7@itqb.unl.pt
FAX: 351-214411277, Phone: 351-214469737
<http://www.figips7.fc.ul.pt>



Cryobiomol 2003

Low temperature biology - from the low temperature physics and chemistry of biological molecules to life in extreme low temperature conditions

Coimbra 14-18 Setembro 2003

O congresso "CRYOBIOMOL 2003 – Low Temperature Biology: From the Low Temperature Physics and Chemistry of Biological Molecules to Life in Extreme Low Temperature Conditions" decorrerá em Coimbra (Auditório da Universidade) de 14 a 18 de Setembro de 2003. O congresso é patrocinado pela "Society for Low Temperature Biology" e Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e integra o programa Coimbra Capital Nacional da Cultura.

O Programa científico do congresso está aberto a todas as áreas tradicionais da Criobiologia e áreas afins, incluindo: Vida em condições extremas de baixa temperatura; Física e Química de baixas temperaturas aplicada a moléculas de interesse biológico, Soluções crioprotectoras e vitrificação; Congelamento, secagem e reaquecimento dieléctrico de material biológico; Criocirurgia; Criopreservação de gâmetas e embriões, Criopreservação de órgãos e tecidos biológicos; Mecanismos de adaptação das plantas, animais e microorganismos às baixas temperaturas; Aspectos éticos da criobiologia.

O envio dos resumos para apresentação de comunicações deve ser feito até 31 de Março de 2003, de acordo com as instruções fornecidas na página Web do congresso (<http://www.qui.uc.pt/~rfausto/cryobiomol>)

Comissão Científica Internacional:

- Rui Fausto (Coimbra, Portugal) – Presidente
- Agostinho Almeida Santos (Coimbra, Portugal)
- Anne Baudot (Grenoble, França)
- Constança Cacela (Coimbra, Portugal)

- Anibal Disalvo (Buenos Aires, Argentina)
- Sebastião Formosinho (Coimbra, Portugal)
- Valentin Grischenko (Kharkov, Ucrânia)
- Ingo Heschel (Herzogenrath, Alemanha)
- John McGrath (E.Lansing, Michigan, EUA)
- David Pegg (York, Inglaterra, Reino Unido)
- Michel Renaud (Lisboa, Portugal)
- Ramon Risco (Sevilla, Espanha)
- Andreas Sputtek (Hamburg, Alemanha)

Comissão Organizadora Nacional:

- Rui Fausto (FCTUC) – Presidente
- Teresa Almeida Santos (FMUC and HUC)
- Luís Arnaut (FCTUC)
- Susana Breda (FCTUC)
- Raquel Brito (HUC)
- Susana Bugalho (FCTUC)
- Constança Cacela (FCL)
- Maria João Coelho (ISCE – Mangualde)
- Andrea Gómez-Zavaglia (CQC – FCT)
- Susana Jarmelo (FCTUC)
- Fátima Leitão (Hospital Aveiro)
- Susy Lopes (FCTUC)
- Ermelinda Maçôas (FCTUC)
- Igor Reva (CQC – FCT)

Licções plenárias e conferencistas principais:

Warwick Vincent (Quebec City, Canadá)
Ecosystems on Ice and Implications for Life on Snowball Earth

Chandra Wickramasinghe (Cardiff, País de Gales – Reino Unido)
Life in the Cold Depths of Interstellar Space

Kenneth Storey (Ottawa, Canadá)
Life Below Zero: Molecular Strategies of Freeze Survival

Karl Zachariassen (Trondheim, Noruega)
Inorganic Ions in Cold-Exposed Ectotherms

Gregory Fahy (21st Century Medicine, EUA)
Recent Advances in the Cryopreservation of Organs by Vitrification

Dirk Hinch (Potsdam, Alemanha)
Preservation of Membrane Integrity During Freezing and Drying

Monica Wusteman (York, Inglaterra – Reino Unido)
Biological Aspects of Dielectric Heating

James Southard (Madison, EUA)
Hypothermic Organ Preservation: Current Status and Future Plans

Maureen Wood (Aberdeen, Escócia – Reino Unido)
Advances in Embryo and Oocyte Cryopreservation

Juan de la Calle (Brest, França)
Advances in Sperm Cryopreservation

Andrew Gage (Buffalo, EUA)
Cryosurgery: Current Status and Future Direction

Jean-Paul Homasson (Chevilly-Larue, França)
Cryosurgery: State of the Art and Perspectives in 2003

Maurice de Wachter (Brussels, Bélgica)
Ethical Aspects of Cryobiology

Mike West (Advanced Cell Technology, EUA)
Ethical Considerations in Cryopreservation: The Significance of Latent Life

Contactos:

CRYOBIOMOL 2003
Departamento de Química
Universidade de Coimbra
P-3004-535 Coimbra
PORTUGAL
<http://www.qui.uc.pt/~rfausto/cryobiomol>
e-mail: cryobiomol2003@qui.uc.pt
Tel: +351-239-852080
Fax: +351-239-827703

O "Grupo Espanhol de Radicais Livres" realizou de 26 a 28 de Setembro último em Cáceres a sua sétima reunião bianual. Tal reunião teve duas características incomuns; por um lado, tratou-se de uma reunião conjunta com a comunidade científica da América do Sul e, por isso, divulgada como **VII Reunión del Grupo Español de Radicales Libres y III Reunión Iberoamericana** e, por outro lado, contou com a participação de investigadores portugueses, quer com co-

municações em painel, quer com comunicações orais.

Provavelmente, devido à divulgação limitada junto da comunidade científica portuguesa, estiveram presentes apenas oito investigadores e todos do Centro de Neurociências de Coimbra. No entanto, apesar de reduzida, tal participação foi importante para, informalmente, trocar ideias e avançar com projectos sobre um maior intercâmbio entre as comunidades portuguesa, espanhola e sul-

americana, incluindo futuras reuniões conjuntas.

No que respeita ao programa científico incluiu secções desde a química e bioquímica de radicais livres, antioxidantes e óxido nítrico até aos aspectos fisiológicos sobre o envolvimento destas espécies em doenças cardiovasculares, neurodegenerativas e outras.

Abel Vieira
DQ-FCT-UNL

The Working Group of the History of Chemistry of the Federation of European Chemical Societies and the Hungarian Chemical Society herewith announce the **4th International Conference on History of Chemistry** entitled "Communications on Chemistry in Europe across borders and across generations" to be

held in Budapest from 3 to 7 September 2003.

Please find the 1st Circular with the titles of the sessions, deadlines and other details on the Conference website www.4hchem2003.mtesz.hu or contact the Hungarian Chemical Society (moni-

ka.bondar.mke@mtesz.hu) for a printed 1st Circular and any other information.

We hope for your participation in a vivid Conference and are looking forward to meeting you in Budapest.

Sincerely yours,

On behalf of the Local Organizing Committee
Prof. Dr. Ferenc Szabadvary and Dr. Eva Vamos



International Association of
Environmental Analytical Chemistry



Prague Institute of Chemical
Technology Food Chemistry & Analysis

First Announcement and Call for Papers

1st International Symposium on
Recent Advances in Food Analysis
November 5-7, 2003
Prague, Czech Republic

- Residues and Contaminants (pesticides, dioxins, flame retardants, veterinary drugs, toxic elements...)
- Food processing and packaging contaminants (acrylamide, 3-MCPD, plasticisers...)
- Natural Toxins (phytotoxins, marine toxins, mycotoxins...)
- GM food and substantial equivalence
- Authenticity and Fraud

- Novel foods, nutraceuticals, products from organic farming
- General Food Analysis (proteins, lipids, carbohydrates, vitamins, flavour components, minerals...)
- QA/QC, performance characteristics and legislation issues in Food Analysis Laboratories
- Exposure assessment (surveillance, monitoring, total diet studies)

Scientific committee

- Prof. Jana Hajlová, Institute of Chemical Technology, Prague (chair)
- Dr. Michel Nielen, RIKILT-Institute of Food Safety, Wageningen, NL
- Prof. John Gilbert, Central Science Laboratory, York, UK
- Prof. Marie-Claire Hennion, Ecole Supérieure Physique et de Chimie, Paris, F



- Dr. James Lawrence, Health Protection Branch, Ottawa, Canada
- Dr. Elke Anklam, Joint Research Centre, IRMM, Geel, B
- Dr. Gerhard Rimkus, European Commission Food and Veterinary Office, Dublin, IRL
- Dr. Djien Liem, European Food Safety Authority, Brussels, B
- Dr. Piet van Zoonen, Nat. Institute of Public Health and Environment, Bilthoven, NL
- Dr. Hans-Gerd Janssen, Unilever Research and Development, Vlaardingen, NL

Local organising committee

- Dr. Vladimír Kocourek, Dr. Kateřina Holadová, Dr. Jan Poustka, Dr. Vera Schulzová, Mgr. Petr Cuhra

Call for papers

The call for contributed oral and poster presentations is open. Please submit your abstract (maximum one-page, A4-size, font Arial) as a MS-Word file, preferably by E-mail or alternatively on floppy disk, to the chairman of the scientific committee (jana.hajslova@vscht.cz). You might indicate preference for oral or poster presentation. PowerPoint and overhead projection facilities will be available.

The deadline for submission of abstracts is May 30, 2003; acceptance for oral and poster presentations by July 31, 2003. Abstracts for last minute poster

contributions only will be possible up to September 30th, 2003.

Web site

The official symposium web site will be accessible via the web site of the IAEAC: www.iaeac.ch

Organisation and symposium secretary

The symposium is organised by the IAEAC (www.iaeac.ch) in co-operation with the Department of Food Chemistry and Analysis of the Prague Institute of Chemical Technology.

IAEAC, Mrs. Marianne Frei-Häusler, Postfach 46, CH-4123 Allschwil 2, Switzerland,

phone +41614812789,

fax + 41614820805,

E-mail iaeac@dplanet.ch



Equipamento de Laboratório

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

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

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

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



The DNA picture collection

members.lycos.nl/TheDNApage/dna-pixdb.html

Comemora-se este ano o cinquentenário da descoberta da estrutura do ADN. Neste site, visualmente muito apelativo, o autor dedica-se a colecionar imagens da estrutura do ADN, em diferentes formatos. Igualmente interessante é o dossier comemorativo realizado pela revista Nature, designado Double Helix – 50 years (www.nature.com/nature/insights/6921.html), que contém, entre outros, o artigo publicado por Watson e Crick, em 2 de Abril de 1953. Informação adicional pode ainda ser encontrada no portal dos prémios Nobel, especificamente sobre a descoberta da estrutura do ADN, em www.nobel.se/medicine/laureates/1962/index.html.



Química na Web

quimica-na-web.planetaclix.pt

Página criada e mantida por António José Ferreira, professor na Escola Secundária de Cantanhede, dirigida espe-

cialmente a professores e a estudantes. Com uma estrutura muito simples, e de fácil navegação, contém vasta informação sobre actividades práticas, materiais curriculares e segurança. Apresenta ainda alguns exercícios resolvidos e uma lista de apontadores para algumas páginas em português com interesse para o ensino de Química. Na secção designada Química Espectacular são apresentados pequenos filmes sobre algumas experiências típicas. O site é actualizado periodicamente e merece a atenção não só de professores e estudantes mas de todos aqueles que se interessam por Química (sugestão enviada por Fernando Pires Basto).

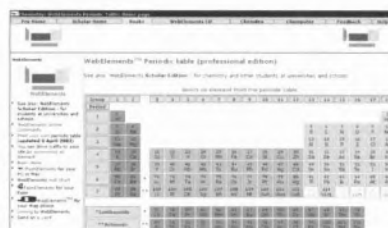


National Academies Press

www.nap.edu

Por vezes, em alguns sites específicos, é possível encontrar alguns livros cujo conteúdo está online. Agora começam a aparecer outros em que é possível encontrar uma colecção razoável de livros, que podem ser acedidos gratuitamente. É o caso deste portal da National Academies Press (NAP) onde podem ser lidos mais de 2500 livros. Na página de entrada escolhe-se entre fazer uma pesquisa por assunto ou ir directamente para um determinado tema. Uma vez escolhido o livro, pode-se ler ou imprimir as páginas através de uma aplicação muito fácil de usar. Embora nem todos os livros possam ser imediatamente apelativos é possível encontrar alguns títulos muito interessantes. Os conteúdos deste site começam já a ser

usados por outros, como é o caso de Online Science Books (www.sc.edu/library/science/scibooks.html). Neste site, da responsabilidade da biblioteca da Universidade da Carolina do Sul, para além dos livros localizados na NAP, são ainda apresentados alguns outros, de diferentes editoras, de acesso igualmente gratuito (sugestão enviada por José Richard Baptista Gomes).



Chemistry: WebElements Periodic Table

www.webelements.com

Existem disponíveis na Internet variadas tabelas periódicas. Uma das melhores, e seguramente uma das primeiras, é a apresentada por Mark Winter, da Universidade de Sheffield, Inglaterra. Esta tabela periódica contém uma quantidade, e qualidade, impressionante de informação. Para cada elemento é possível ouvir uma breve descrição, conhecer as propriedades físicas, electrónicas e nucleares, dados históricos, utilizações ou compostos que esse elemento forma. Para cada uma destas secções existem links que a documentam exaustivamente. Tudo isto é acompanhado com fotografias e figuras de modo a tornar a consulta mais agradável. Para os adeptos da mobilidade, o autor desenvolveu esta tabela periódica para outros formatos, nomeadamente para dispositivos Palm e tecnologia Wap, designados PalmElements e WapElements, respectivamente.

NIST Data Gateway

srdata.nist.gov/gateway

O NIST, National Institute of Standards and Technology, há muito que se dedica à construção de bases de dados sobre as mais variadas propriedades e subs-



tâncias. Este site pretende fornecer um acesso imediato a essas bases de dados. Pode-se pesquisar por palavra-chave, propriedade ou substância ou, então, aceder directamente a uma lista descritiva das bases de dados disponíveis. Especialmente interessantes são as de acesso gratuito que podem ser acedidas directamente através de um link fornecido. Das mais de 60 disponíveis, destaca-se, apenas a título de curiosidade, as relativas a Cinética Química (*kinetics.nist.gov*), Constantes, Unidades e Incerteza (*physics.nist.gov/cuu*) e propriedades termoquímicas, espectros de infravermelho e ultravioleta-visível (*webbook.nist.gov/chemistry*).

gov/cuu) e propriedades termoquímicas, espectros de infravermelho e ultravioleta-visível (*webbook.nist.gov/chemistry*).



Where to Find MSDS on the Internet

www.ilpi.com/msds

As fichas MSDS fornecem informações preciosas para aqueles que trabalham em laboratórios de Química. Hoje é possível encontrar estas fichas praticamen-

te para todos os compostos, mas nem sempre se encontram disponíveis quando são precisas. Neste site são fornecidos links, cada um com uma breve descrição, para cerca de cem fontes gratuitas de informação sobre fichas MSDS, divididas em várias categorias. Duas das secções mais interessantes são o glossário e o MS-Demystifier, uma espécie de tradutor das fichas MSDS, que usa o glossário para explicar os termos menos acessíveis destas fichas. Geralmente, a informação constante nestas fichas é fornecida em inglês. No entanto, a Merck incorporou no seu site ChemDAT (www.chemdat.de) fichas MSDS, em formato pdf, dos seus produtos, com toda a informação em português.

Jorge Marques Gonçalves
jgoncalv@fc.up.pt

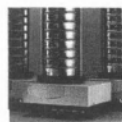
Retsch



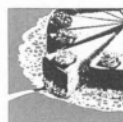
Moinhos



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.es-equipamentos.pt>

Engenharia e Modernidade

Os Engenheiros Portugueses entre as Obras Públicas e a Indústria

MARIA PAULA DIOGO*

A questão da modernidade e da sua relação com a tecnologia percorre a história europeia desde o século XVI, tornando-se particularmente clara através do célebre debate que opôs "modernos" e "antigos", numa tentativa de libertação da nova sociedade emergente do Renascimento dos fantasmas da civilização clássica. Os partidários da superioridade dos modernos apoiam a sua posição em dois pontos básicos: a destruição da concepção clássica do mundo por uma nova imagem espacial formada a partir das descobertas geográficas, em que o conceito tradicional da cidade como unidade fulcral do espaço perde importância em favor de uma ideia de mundialização e, o que nos interessa particularmente, a afirmação do conceito de progresso fundada a partir evolução técnica.

A Querelle des Anciens et des Modernes (1688-97)¹, corolário desta controvérsia, acabou por incorporar na consciência colectiva da Europa todo um conjunto de modificações de posturas mentais que se vinham desenvolvendo ao longo dos últimos cem anos, em especial face aos papéis fundamentais desempenhados pela indústria, ciência e técnica, cristalizando a visão seiscentista da

modernidade e do progresso. Os séculos seguintes² consolidarão esta nova visão, em que o progresso é interpretado como uma função do crescimento técnico e económico, projectando as suas aspirações de felicidade num imaginário tecnológico que se identifica com o próprio exercício do poder.

Um olhar sobre o século XIX português dificilmente poderá ignorar a importância que a questão da modernidade teve para a sociedade oitocentista. Modernizar era sinónimo de recolocar Portugal no contexto das nações verdadeiramente civilizadas, através de uma clara integração na economia industrial europeia, proporcionando à generalidade da população um bem estar e um conforto inerentes a um universo crescentemente povoado de objectos técnicos.

Neste contexto, a figura profissional do engenheiro civil (no sentido de não militar) adquire uma dimensão ímpar na sociedade portuguesa, incorporando na sua acção profissional as aspirações nacionais de uma modernidade há muito adiada.

1. Industrialização e Caminhos de Ferro: a opção fontista

A primeira metade do século XIX em Portugal caracteriza-se por ritmos profundamente assimétricos de implementação de um sector industrial, quer no plano económico, quer em termos tecnológicos, a que não é alheia a instabilidade política das lutas liberais e a perda da grande referência colonial que era o Brasil (as colónias africanas, neste período, constituíam ainda, quer nos pla-

nos mental, económico e político, uma referência nebulosa). O conceito de "surto industrializador"³ cristaliza bem a noção de descontinuidade que marca este período.

Mesmo assim, de um ponto de vista qualitativo, desde o arranque industrial de 1812-26⁴, é possível encontrar com regularidade elementos que apontam para uma transformação no tecido socio-económico e tecnológico do sector industrial português, traduzida, parti-

cularmente, pelo aumento de estabelecimentos industriais, pelas primeiras tentativas de uso da máquina a vapor e pelos trabalhos de ideólogos como José Acúrcio das Neves e Oliveira Marreca⁵.

Em termos da análise do meio técnico a informação sobre o uso e as características das máquinas a vapor é particularmente relevante, uma vez que nos permite aceder a uma imagem real dos ritmos de difusão e apropriação das novas tecnologias associadas ao meio

* Professora Auxiliar da Secção de História e Filosofia da Ciência/Secção Autónoma de Ciências Sociais Aplicadas da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

industrial. O contacto com a máquina a vapor data, em Portugal, de 1742, quando da célebre apresentação à família real, por Bento de Moura, de um engenho deste tipo (concretamente uma máquina a vapor do tipo apresentado por James Savery (1698), destinada a bombear a água das minas e baseada, não na técnica dos pistões, mas sim no princípio da utilização do vácuo criado pela condensação do vapor; cv:1-2 cv, com modificações introduzidas pelo português, no sentido de se assegurar um auto-movimento⁶.

Em 1817, quando José Acúrcio das Neves chama a atenção para a necessidade de renovação técnica, através da introdução de maquinismos a vapor⁷, várias tentativas falhadas tinham sido feitas (por exemplo no Arsenal Real da Fundição e nas minas de carvão de Buarcos); em 1817, apoiado por Acúrcio das Neves, os Ratton (Jacques e Diogo) tentam instalar uma máquina a vapor no sector das moagens; contudo, as fortes pressões e disputa de interesses que então se levantam, parecem tê-lo impedido, uma vez que não há notícia do seu uso.

Finalmente, em 1819⁸ é instalada uma máquina a vapor de 40 a 50 cv, no sítio do Bom Sucesso (Belém), numa fábrica com características polivalentes (moagem, serração, fundição) por António Julião da Costa (negociante, consul geral de Liverpool) e seus sócios João Angelo da Costa e João Pedro Carvalho da Costa. Os mesmos empresários estabelecerão uma outra máquina, na mesma zona, mais ou menos na mesma altura (1819/20), numa serralharia mecânica. Em 1825-27 é fundada uma fábrica de vidros, também no Bom Sucesso, movida a vapor; em 1828, na Margueira, é movida a vapor uma fábrica de produtos químicos.

Será, contudo, sensivelmente a partir de 1835 que se esboçam as condições para a implantação da indústria moderna em Portugal, definida, basicamente, por uma alteração na natureza das condições materiais de produção, introduzida a partir da nova dimensão das células produtivas (as fábricas, apesar do peso da pequena indústria no nosso

país), das novas formas de maquinismo e da utilização de fontes energéticas não musculares (a energia a vapor). São significativos neste percurso de mudança estrutural da indústria, a difusão do emprego da máquina a vapor, apesar da sua potência ser, em regra, bastante reduzida (6 a 10 cv) e o aumento do número estabelecimentos fabris e de operários por fábrica.

O arranque iniciado cerca de 1835 configura uma fase de desenvolvimento industrial que se prolonga até 1850, nos primórdios da Regeneração. A partir de 1850 entramos no período do fontismo, que marca uma modificação sensível na orientação económica portuguesa, favorecendo a esfera da circulação, através do desenvolvimento das vias de comunicação. Esta política assenta na construção de uma rede de transportes ligada, fundamentalmente, ao caminho de ferro, que assume um papel determinante na estruturação das zonas económicas do país, bem como dos seus ritmos desiguais de crescimento, introduzindo Portugal na teia de relações económicas modernas, definindo novos quadros nos planos económico, financeiro, jurídico, populacional, cultural e técnico.

O processo de implementação dos caminhos de ferro é, em Portugal, paradigmático da oposição entre os defensores de uma política industrialista e aqueles que a seu propósito levantavam fortes dúvidas. Quando Costa Cabral, em 1842, lança a ideia de dois troços férreos (Lisboa-Porto e Lisboa-Badajoz) esta é considerada pela oposição como "doidice de um vidente"⁹; em 1844 Benjamim de Oliveira, um cidadão português a viver em Inglaterra (país que inaugurara o seu caminho de ferro em 1825) propõe ao Conde de Tojal, então Ministro da Fazenda, a construção de uma linha férrea entre Lisboa e o Porto, passando por Santarém, Leiria, Coimbra e Aveiro, proposta que não será considerada como de interesse¹⁰; em 1845, a lei de 19 de Abril do Conde de Tomar, incumbe a Companhia das Obras Públicas de Portugal da "construção de um caminho de ferro, pela margem do Tejo, ligando Lisboa à fronteira espanhola"¹¹,

projecto que será suspenso devido à instabilidade política, acabando a própria Companhia por ser extinta em 1848.

Com Fontes Pereira de Melo o caminho de ferro incorpora uma dimensão simbólica: não se trata já apenas de um problema de comunicações; é a própria questão da industrialização e da modernização económica que é discutida; é o conceito de progresso que se funde com o objecto e as estruturas tecnológicas. Na Câmara dos Deputados, Fontes Pereira de Melo é extremamente claro ao expor esta ideia:

não as considero [às linhas férreas] como meio de transporte das populações que viajam por mero recreio ou por utilidade e necessidade dentro do país; não as considero como meio de transporte para os géneros produzidos nas diversas localidades que são atravessadas pelas linhas férreas. Não, senhores, eu considero as linhas férreas como grande instrumento de civilização, como poderoso instrumento do progresso e como excelente meio de desenvolver e aumentar a riqueza publica¹².

Assim, em 28 de Outubro de 1856, é inaugurado o troço entre Lisboa e o Carregado¹³. Posteriormente, a rede de caminhos de ferro continuará a desenvolver-se, acelerando na década de 80 e atingindo, no final do século, os 2358 km¹⁴. No plano tecnológico, esta aposta feita nos caminhos de ferro sustenta o desenvolvimento de uma comunidade especializada ligada ao trabalho técnico. De facto, o fontismo ao objectualizar o conceito de progresso, transferindo-o do plano ideológico para o material (o comboio é a modernidade), identifica os objectos técnicos com as aspirações sociais, modificando, profundamente, o estatuto qualitativo dos engenheiros que, enquanto grupo privilegiado na manipulação do saber tecnológico, assumirá um papel dominante no todo social

Em 1852¹⁵ é, pois, aberto concurso para adjudicação da construção de uma linha entre Lisboa e Santarém e, numa segunda fase, de Santarém até à fronteira. A Companhia Central e Peninsular

dos Caminhos de Ferro em Portugal, liderada por Harry Hislop, encarrega um engenheiro inglês, Thomaz Rumball, do projecto da linha, que será, depois, examinado e ligeiramente alterado pelos engenheiros portugueses João Crisóstomo de Abreu e Sousa e Joaquim Tomás Lobo d'Ávila, ambos membros do Conselho de Obras Públicas e Minas; em 11 de Maio de 1853 é firmado o contrato para a construção do primeiro troço da linha, que virá a ser inaugurado em 28 de Outubro de 1856, entre Lisboa e o Carregado. Ligados aos trabalhos das linhas do Norte e do Leste são referidos outros engenheiros portugueses: José Anselmo Gromicho Couceiro, Sousa Brandão, Miguel Queriol, José Vitorino Damásio, Sebastião de Couto e Castro Mascarenhas e Joaquim Nunes de Aguiar.

Mais tarde surge, como responsável da direcção daquelas linhas, João Evangelista de Abreu, que cursara na Escola de Pontes e Calçadas de Paris, sendo por esta instituição indicado para o referido lugar. A direcção da linha do Norte e Leste fora confiada a D. José de Salamanca, que se havia celebrizado pelos seus trabalhos nos caminhos de ferro espanhóis, que, por sua vez, transferira esta responsabilidade para D. Eusébio Page; este separou as duas linhas, encarregando D. Adolfo Ibarreta da primeira e procurando na Escola de Pontes e Calçadas de Paris um responsável para a segunda, sendo-lhe indicado João Evangelista de Abreu; ao fim de um ano Adolfo Ibarreta retira-se, ficando o engenheiro português à frente da direcção de ambas as linhas.

2. Os engenheiros e os caminhos de ferro

A participação dos engenheiros portugueses na arquitectura dos caminhos de ferro nacionais representa um momento fulcral na sedimentação do seu estatuto enquanto grupo profissional; a consciência da importância do momento é, aliás, percebida pelos próprios: numa apreciação aos trabalhos das linhas de Norte e Leste encomendada pelo governo em 1855, o redactor, o engenheiro inglês Watier comenta:

Os empreiteiros ingleses eram homens hábeis e experimentados, que tiraram o melhor partido possível dos recursos do país; depois deles, os engenheiros portugueses lançaram mão com grande ardor da ocasião que se lhes oferecia de pôr em evidência o seu talento e a sua experiência¹⁶.

Em 1859 é fundada a Companhia Real dos Caminhos de Ferro Portugueses, encarregue de prosseguir a construção das linhas do Norte e de Leste; à sua frente, no cargo de director geral, está um engenheiro português, Manuel Afonso Espregueira.

O papel dos engenheiros altera-se em função da sua participação na construção dos caminhos de ferro: o contacto com comunidades tecnológicas estrangeiras e, fundamentalmente, a oportunidade de evidenciar a importância dos seus conhecimentos específicos e a sua manipulação num plano de igualdade face aos seus pares europeus, possibilita aos engenheiros portugueses consciencializarem de forma integrada o seu "eu" profissional. Ao engenheiro exige-se (e podemos comprová-lo pelas palavras dos próprios engenheiros, paradoxalmente num documento de protesto contra a extinção do Corpo de Engenharia Civil e Auxiliares, criado em 1864 e extinto em 1868) "habilitações scientificas e (...) provada aptidão pratica (...)", capaz de responder às novas exigências de "uma epocha de florescencia para os nossos melhoramentos materiaes"¹⁷.

A formação destes homens passara por uma especialização em engenharia civil e consequente domínio do *saber fazer*, num plano de igualdade com os engenheiros estrangeiros

Com effeito, crear um pessoal habilitado n'este ramo especial, ao qual se dedicaram muitos dos officiaes de maior merito das nossas armas scientificas; enviar parte d'esse pessoal a estudar theorica e praticamente nos paizes estrangeiros, onde deu provas cabaes da sua illustração e zelo no atinente ás construcções civis; e quando pela diuturnidade das applicações esse pessoal está no

caso de livrar o paiz da tutela dos estrangeiros para projectar quaesquer obras e realizar a sua construcção, acabar com essa instituição tres vezes util, annullando o capital com tanto custo e por tanto tempo grangeado, dispersar esse grupo de homens de sciencia e de trabalho (...) é medida impossivel de comprehender.¹⁸

E é essa impossibilidade de compreender a extinção de um corpo autónomo de engenheiros civis (o Corpo de Engenharia Civil e Auxiliares, criado em 1864 e extinto em 1868) que serve de base à Associação dos Engenheiros Civis Portuguezes que nasce em 1869, com um número de 102 sócios fundadores, nos quais se incluem os grandes nomes das obras ligadas ao fontismo, e, particularmente aos caminhos de ferro, nomeadamente, e a título de exemplo, João Crisóstomo de Abreu e Sousa, Joaquim Tomás Lobo d'Ávila, José Anselmo Gromicho Couceiro, Francisco Maria de Sousa Brandão, José Vitorino Damásio, Manuel Espregueira, Pedro Inácio Lopes. Presentes na mesma lista estão nomes ligados à área industrial, como os de José Vitorino Damásio, José Guilherme da Parada Silva Leitão e Joaquim Henriques Fradesso da Silveira.

A *Revista de Obras Públicas e Minas*, órgão central da Associação dá-nos a possibilidade de entrever a maturidade técnica da comunidade de engenheiros civis portugueses, onde é bem visível o domínio claro e actualizado do seu *métier*.

3. Os engenheiros e a indústria

Embora as obras públicas e, particularmente, o caminho de ferro e as obras de arte a ele associadas (como por exemplo as pontes) sejam identificadoras do espaço da própria engenharia portuguesa, o mundo produtivo não está ausente das suas preocupações. Os engenheiros portugueses são, de facto, sobretudo funcionários públicos, muitos deles homens políticos que participam em inúmeras comissões e governos. Por seu lado, o frágil tecido económico português, envolto em rotinas técnicas, não acolhe favoravelmente a intervenção de

um corpo especializado no manuseamento da inovação técnica. Modernizar implica inovar o que, por sua vez, implica investir em máquinas e em formação de profissionais; implica um corpo técnico intermédio preparado para gerir essa inovação nos planos tecnológico e económico; implica um operariado especializado. Nenhuma destas condições estava presente em Portugal no final do século XIX¹⁹.

Os engenheiros portugueses estavam disso mesmo conscientes. Em 1872, num artigo comparativo sobre a Escola Politécnica de Zurique e o ensino técnico em Portugal, as insuficiências de diálogo entre a engenharia nacional e a indústria, bem como a falta de dinamismo das estruturas económicas, são referidas de forma explícita e contundente pelo seu autor, João Crisóstomo de Abreu e Sousa

Poderão dizer-nos que onde não ha industria não pode haver engenheiros civis, e que onde não ha necessidade d'elles são uma superfluidade as escolas de engenharia. Em primeiro logar nós poderíamos responder que a preposição não é verdadeira, nem as consequencias que d'ella se pretendem tirar; (...) e finalmente poderíamos inverter o argumento e dizer que onde não houver engenheiros não pôde haver industria, industria remunerativa, industria que possa competir com a dos outros paizes. Reconhecendo o facto que a engenharia civil, como profissão industrial, se conserva por ora no nosso paiz no estado embrionário, e admittindo, por um pouco, que esse facto é apenas um symptoma, perguntaremos se esse syntoma não é assaz expressivo e característico do estado economico do nosso paiz e de certas tendencias, que não são muito no sentido do progresso verdadeiro? O vício não está só nas leis e na deficiência dos estudos; está talvez mais nos costumes e no dominio de certas ideias.²⁰

Já quando fora eleito para a presidência desse ano, no seu discurso, em nota de rodapé, João Crisóstomo lançara a mesma ideia, a propósito do número de engenheiros

Por esta conta e na devida proporção [a comparação é com Itália] caberiam a Portugal mais de 100 engenheiros habilitados annualmente. O facto é porém que o numero dos habilitados para esta profissão não sae da ordem dos digitos, emquanto que os diplomas de bachareis em direito conferidos annualmente podem contar-se por dezenas. Não indicará isto uma viciosa tendencia social ou um lastimoso atrazo industrial que carece remedio? Talvez uma cousa e outra.²¹

No final do século, em 1898, a 6ª classe da Associação dos Engenheiros Civis Portuguezes, elaborará um relatório²², a meu ver extremamente importante, em que se faz o ponto da situação das relações existentes entre a classe dos engenheiros e a indústria nacional, focando três aspectos fundamentais: primeiro, as exigências de formação de pessoal técnico superior capaz de responder às necessidades de uma indústria cada vez mais dependente de um saber teórico-prático especializado; segundo, as potencialidades do sector industrial na perspectiva de mercado de trabalho aberto aos novos formados em engenharia; terceiro, as reformas necessárias, em termos da estrutura de ensino, para adequar os conteúdos didáticos dos diversos cursos às expectativas do meio industrial

Nas suas linhas ficam expostos os principais pontos de fricção entre a comunidade de engenheiros e o meio industrial, bem como as dificuldades sentidas por aqueles em consolidar, fora da área tradicional das obras públicas, e quer no plano interno (entre os restantes engenheiros) como externo (nomeadamente para os agentes económicos ligados à indústria), um estatuto de especialista.

Subjacentes a toda a exposição estão dois elementos cruciais - a formação de engenheiros industriais e a definição de um espaço de trabalho para esta área. É neste sentido que o projecto propõe a criação de um curso de engenharia industrial e define um conjunto de medidas proteccionistas dos engenheiros industriais centradas na obrigatoriedade

de contratação de pelo menos um engenheiro nacional nas principais indústrias portuguesas e na criação de um quadro autónomo para este ramo da engenharia no corpo de engenheiros do Ministério das Obras Públicas.

No plano da integração dos engenheiros industriais no sector produtivo, a comissão aponta a tendência para as empresas que empregam técnicos superiores e médios da área da engenharia preferirem estrangeiros

É de suppor que a indústria nacional, tão desconfiada para a competência dos nossos engenheiros, que só julga idoneos para estradas, caminhos de ferro e pontes ou edificios, começasse a olhar menos suspicaz para os engenheiros industriaes, com a respectiva carta, que dirigiam para a actividade fabril os seus estudos e se prestavam a trabalhar ao lado dos seus operários. (...) Haveria, do mesmo passo, menos desculpas para a importação de engenheiros e mestres estrangeiros²³.

4. Algumas reflexões finais

Destas notas sobre a intervenção dos engenheiros portugueses, no século XIX, em duas áreas, as obras públicas e a indústria, algumas reflexões podem ser feitas, no âmbito da questão da modernização. Neste sentido, a Associação dos Engenheiros Civis Portuguezes pode ser entendida como paradigmática das relações entre engenheiros e modernidade em Portugal.

A inovação e a difusão do novo, subjacentes à modernização, são processos de características eminentemente sociais, englobando componentes económicos, sociais e culturais. Do ponto de vista económico correspondem, fundamentalmente, a uma resposta a modificações das condições do mercado capaz de produzir mudanças na combinação dos factores produtivos. No plano social e cultural, a inovação e a difusão associam-se à existência de grupos activos de agentes do progresso tecnológico, estimulados por um meio receptivo à mudança.

O que parece acontecer no caso português, pelo menos até ao final do século XIX, é, precisamente, uma assimetria de desenvolvimento desses agentes e canais de difusão. Assim, o conceito de mudança e de modernização, associado ao universo técnico, constituiu, de facto, um dos principais *leit-motif* da classe política oitocentista, ao qual os engenheiros responderam positivamente, funcionando como agentes dinâmicos, capazes de gerir o novo e reintroduzi-lo, devidamente adaptado, no meio técnico português. A contrapartida dessas competências exclusivas foram a clara identificação e afirmação profissional do engenheiro na sociedade portuguesa, como um grupo crucial no plano da modernidade nacional. Neste sentido a história da Associação dos Engenheiros Cívicos Portugueses, as suas preocupações e debates internos, revelam esse protagonismo dos engenheiros no esforço de modernização. Mas, por detrás deste quadro de vontades de mudança, permaneceram áreas, também elas fundamentais ao sucesso de uma estratégia de inovação, envoltas em rotinas de fraca competitividade, cujos ritmos lentos de assimilação do novo, impediram o nosso país de responder eficazmente aos desafios de uma nova Europa industrial.

Notas

¹ Para bibliografia sobre a *Querelle des Anciens et des Modernes* cf. Paolo Rossi, *Os filósofos e as máquinas 1400-1700*, São Paulo, 1989, p.163, nota 55.

² De lembrar as múltiplas contribuições para esta nova noção de progresso: desde Bacon, Descartes, Leibniz, passando pelos decisivos enciclopedistas (de D'Alembert, Montesquieu, Voltaire, Helvétius, Condillac e do Barão d'Holbach) e terminando em Kant, Condorcet, Saint-Simon e, em termos globais, em todo o século XIX, com a sua total fé na tecnologia.

³ Cf. David Justino, *A FORMAÇÃO DO ESPAÇO ECONÓMICO NACIONAL – Portugal 1810-1913*, Lisboa, s.d., Vol.2, p. 122.

⁴ Cf. Vitorino Magalhães Godinho, "Depressões comerciais e arranques industriais", in Joel Serrão e Gabriela Martins (eds), *Da Indústria portuguesa do Antigo Regimen ao Capitalismo*, Lisboa, 1978, pp.310-324.

⁵ Particularmente nas obras, respectivamente, *Memória sobre os meios de melhorar a indústria portugues, considerada nos seus diferentes ramos* (1820) e *Noções elementares de Economia Política* (1838).

⁶ A demonstração da máquina perante a família real é noticiada na Gazeta de Lisboa de 6 de Fevereiro de 1742. Também nas *Philosophical Transactions* a mesma máquina de Bento de Moura é referida pelo engenheiro John Smeaton, no artigo "An Engine for raising water by fire: being an improvement to Savery's construction, to render it capable of working itself, invented by Mr. De Moura of Portugal" (cf. Joel Serrão, "Portugal nas "Philosophical Transactions" nos séculos XVII e XVIII", in Joel Serrão, *Temas Oitocentistas*, Vol.1.s.l., Lisboa, 1980, p.7). Jorge Custódio, no Prefácio à reedição da obra de José Acúrcio das Neves, *Memória sobre os meios de melhorar a indústria portuguesa, considerada nos seus diferentes ramos* (Lisboa, 1980) refere igualmente esta máquina, apresentando uma sua gravura na capa da referida edição.

⁷ "Digressão sobre a máquina a vapor", *Varietades sobre as artes*, Lisboa, 1817.

⁸ Cf. Jorge Custódio, *op.cit.*, ref.º 6, pp.67-68.

⁹ Oliveira Martins, *Portugal Contemporâneo*, Lisboa, 1979 (2ªedição), p.135.

¹⁰ Frederico Abragão, *Caminhos de Ferro Portugueses - Esboço de uma história*, Lisboa, 1956, pp.120-124.

¹¹ Frederico Abragão, *op.cit.*,ref.º 10 p.124.

¹² Fontes Pereira de Melo, *Discursos na Câmara dos Deputados*, sessão de 6 de Dezembro de 1865.

¹³ Sobre precisamente este troço de caminho de ferro, e no âmbito das fortes resistências que a sua implantação gerou (que incluem pareceres de várias Academias Médicas, como por exemplo a da Baviera, que alertam para os perigos para a saúde pública (doenças cerebrais, pleurisias, catarros, etc) derivados das carruagens a vapor e abrangendo quer os seus utilizadores quer o público), não resisto a relembrar aqui um

trecho de Eça de Queirós em *Os Maias*: "O Vilaça já viera no comboio até ao Carregado. "De causar horror, hein? - perguntou o abade, suspendendo a colher que ia levar à boca. (...) - "Faz arrepiar um bocado - afirmou com experiência Vilaça. Digam o que disserem, faz arrepiar!"

¹⁴ Quando Fontes Pereira de Melo morre, em 1887, estavam já em exploração 1600 km de vias férreas, ou seja, cerca de 45% da rede existente em 1956, um século depois da inauguração do primeiro troço.

¹⁵ Os primeiros passos para a construção do caminho de ferro, foram dados por Costa Cabral, que, nesse sentido, fundou a Companhia das Obras Públicas de Portugal que seria responsável (lei de 19 de Abril de 1845) pela futura linha de caminhos de ferro, que ligaria Lisboa à fronteira espanhola, caminhando ao longo da margem do Tejo. Para dirigir os trabalhos foi chamado um engenheiro belga, Dupré. Contudo, como já se referiu, o projecto, gizado num contexto político de grande instabilidade, nunca será concretizado, sendo a companhia dissolvida três anos depois (1848).

¹⁶ Frederico Abragão, *op.cit.*, ref.º 10, p.241.

¹⁷ Representação dirigida aos Senhores Deputados da Nação Portuguesa pelos Engenheiros e Conductores do Extincto Corpo d'Engenharia Civil e seus Auxiliares, Lisboa, Maio de 1869, pp.6-7.

¹⁸ *Op.cit.*, ref.º 17, pp.9-10.

¹⁹ Recorde-se o *Inquérito Industrial de 1881- Visita às Fábricas*, em que, das 45 fábricas directamente inquiridas (cerca de 7000 operários), a percentagem de operários analfabetos era elevadíssima (a resposta tipo era de "quase todos/a maior parte) chegando-se a índices de 100%; destas fábricas apenas 9 declararam a existência de um engenheiro nos seus quadros, sendo 6 estrangeiros, 2 sem referência de nacionalidade e 1, o português, apenas tinha, efectivamente, cadeiras do Instituto Industrial de Lisboa.

²⁰ *R.O.P.M.*, Ano III, Tomo III, ns.35/36, Nov./Dez. 1872, pp.407-408.

²¹ *R.O.P.M.*, Ano III, Tomo III, ns.26/27, Fev./Março. 1872, p.58, nota de rodapé 1.

²² *R.O.P.M.*, Actas da sessão de 6 de Maio de 1899, Ano XXX, Tomo XXX, ns.353/354, Maio/Junho 1899, pp.377-388.

²³ *R.O.P.M.*, Actas da sessão de 6 de Maio de 1899, Ano XXX, Tomo XXX, ns.353/354, Maio/Junho 1899, p.38

Agora em Português!

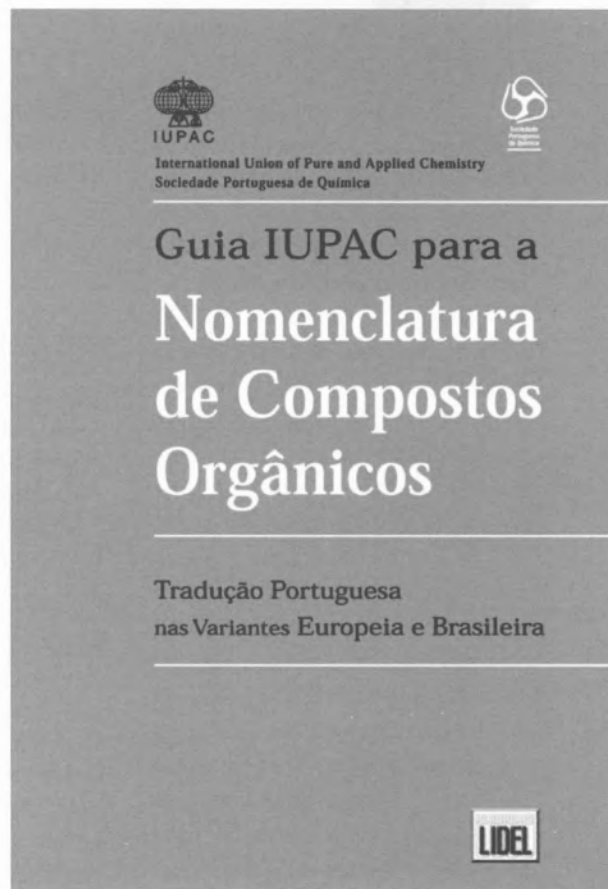
Um livro de referência para todos os Químicos!

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 INÚMERO
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

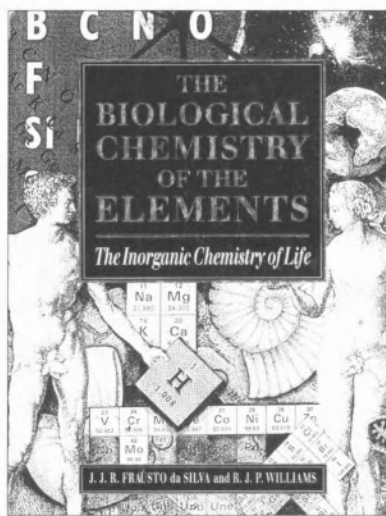
Inclui referência à variante brasileira sempre que esta seja diferente da europeia

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



Os "clássicos" que estão na prateleira religiosamente guardados.

JOSÉ J. G. MOURA*



C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams
"Inorganic Chemistry"

Clarendon Press, Oxford, Vol. I and II, 1966

O livro que transformou a ideia de que a Química Inorgânica é um catálogo de propriedades num desafio intelectual. Inovador na altura, exaustivo, com uma representação de dados original. Um livro único.

F. J. C. Rossotti and H. Rossotti
"The Determination of Stability Constants"

Mac Graw-Hill Series in Advanced Chemistry, 1964

O livro que introduziu um estudo compreensivo sobre a formação de complexos em solução. Um dos aspectos mais interessantes é o de ser a primeira apresentação unificada do tratamento detalhado de equilíbrios sequenciais em solução. Uma revisão muito completa de

métodos usados em cálculos de equilíbrios que envolvem etapas múltiplas.

As outras leituras

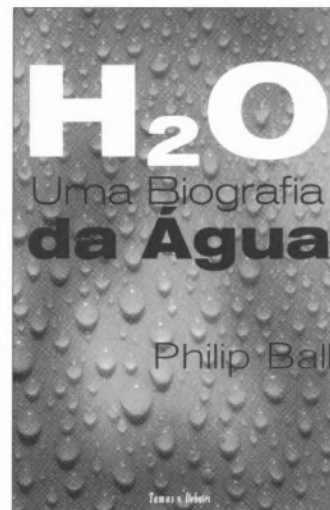
Podem ser considerados como desafios para "mentes brilhantes".

J. J. R. Fraústo da Silva and R. J. P. Williams

"The Biological Chemistry of the Elements"

Clarendon Press, Oxford, 1991

Os dois fundadores da Química Bioinorgânica em Portugal e no RU juntam-se para nos deliciar com um texto sobre a Química e a Vida. O papel dos elementos químicos na "química que é vida" ou na "química da vida" é abordado de uma forma exemplar. Esta aproximação ao problema é fascinante e o leitor sentir-se-á aliciado pelo texto escrito com clareza e simplicidade, discutindo problemas de extrema importância e demonstrando que o problema da com-



preensão da vida só pode ser feita, em plenitude, fazendo intervir disciplinas adequadas e complementares de índole fundamental (da Química à Biologia, da Física à Genética).

Philip Ball

"H₂O - a Biography of Water"

Phoenix Paperback, London, 2002

A água como solvente, a água à nossa volta, a água surpreendente, a água como meio único, a água como "berço" da vida... Uma leitura fácil para as noites de Inverno.

James D. Watson

"A Dupla Helix"

Gradiva, Lisboa, 1987

Absolutamente a ler, para quem não leu. Como se chegou à estrutura da dupla hélice, como a convergência de conhecimentos pode levar a uma descoberta única de implicações não espe-

*Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

radas, como alguns conseguem revelar o segredo. Um cheirinho sobre os bastidores da ciência...afinal os cientistas são "humanos"...como os outros.

June Goodfield

"Um Mundo Imaginário"

Gradiva, Lisboa, 1985

Uma epistemologista acompanha um grupo de investigação científica no dia a

dia. Objectivo: compreender como se faz uma descoberta científica. Para além disto uma análise do quotidiano de um grupo de investigação. Quem não conhece as dificuldades em obter financiamento, a competição, as alegrias e desespero da rotina diária, os barulhos nocturnos inesperados da centrífuga às 3 horas da manhã... ???

Primo Levi

"The Periodic Table"

Shocken Books, New York, 1984

Uma visão bem humorada da Tabela Periódica e dos elementos químicos, falando das pessoas e dos seus problemas. Afinal a Tabela Periódica pode ser muito mais...a não perder.

Pequena nota sobre Philip Ball

Chemistry is badly in need of a new image. The discipline which was held up as a symbol of progress for many years is now being blamed for the pollution problems caused by undisciplined industrialists. At times like these, sensitive and accurate presentation of the essential chemistry within and around us all, can go a long way in changing the public perception of our subject. The same overall goal is addressed when the public is reminded that chemists are creative human beings who work at frontiers every bit as challenging and worthwhile as those faced by any other explorer. However,

these messages are extremely difficult to convey in a lucid and interesting manner. So it is no wonder that such presenters - our new image makers - are few and far between. Philip Ball is certainly one of these gifted few.

With his years of service as an editor of the magazine 'Nature', Dr Ball knows what it is to have his finger on the pulse of the best current science. His university training in Physics as well as Chemistry provides the background. His playwriting, acting and musical pursuits gives him the artistic edge. Put all this together, and out come the

science bestsellers like 'Designing the Molecular World', 'H₂O: A Biography of Water', 'Bright Earth' and 'Stories of the Invisible'. The presentational needs mentioned above are satisfyingly met in these books. We can only wish that these books would fall into the hands of the young, especially those on the brink of decisions about study paths and careers. They just may become the next generation who will save our subject.

AP de Silva (Queen's University, Belfast)

A Química precisa urgentemente de uma nova imagem. A disciplina que foi vista, por tantos anos, como um símbolo de progresso está agora a ser condenada pelos problemas de poluição causados por industriais indisciplinados. Em tempos como estes, uma apresentação, feita com sensibilidade e rigor, da química essencial que se encontra dentro de nós e à nossa volta, pode contribuir em muito para mudar a percepção do público sobre a nossa disciplina. O mesmo objectivo fundamental é atingido quando se relembra ao público que os químicos são seres humanos criativos que trabalham em áreas de fronteira tão estimulantes e importantes como as enfrentadas por qualquer outro ex-

plorador. Contudo, estas são mensagens muito difíceis de transmitir de uma forma lúcida e interessante. Por isso não é surpreendente que estes apresentadores - os nossos modernos "image makers" - sejam uma raridade. Philip Ball pertence sem dúvida ao pequeno número desses eleitos.

Os anos de serviço como editor da revista Nature, permitem-lhe saber o que é ter em mãos o pulsar da melhor Ciência. A sua formação universitária em Física bem como em Química fornecem as bases. A escrita de peças de teatro, o seu desempenho como actor e a sua actividade musical compõem-lhe a faceta artística. Reúnam-se todos estes ingredientes e como resultado teremos best-

sellers científicos como 'Designing the Molecular World', 'H₂O: A Biography of Water', 'Bright Earth' e 'Stories of the Invisible'. As necessidades de apresentação acima mencionadas são plenamente atingidas nestes livros. Resta-nos esperar que estes livros possam cair nas mãos dos jovens, particularmente dos que se encontram no limiar de uma encruzilhada, hesitantes sobre qual o caminho a seguir nos seus estudos e carreira. Eles poderão muito bem vir a ser a geração que resgatará a nossa disciplina.

AP de Silva (Queen's University, Belfast) tradução M. J. Melo, revisão A. J. Parola

Prof. Júlio Pedrosa

CONDUZIDA POR F. PINA E MARIA JOÃO MELO



Ao longo da sua vida houve decerto o momento da revelação, isto é aquele momento em que percebeu que a sua vida iria estar inevitavelmente ligada à Química. Quando se deu e porquê?

Eu creio que terá sido depois de regressar de cumprir o serviço militar, em 1971. A minha primeira experiência de contacto mais aprofundado com a Química aconteceu na sequência de um convite, feito pelo professor Manuel Alves da Silva, para ser monitor no Departamento de Química, associado à Química Orgânica e à Química Têxtil, quando estava no meu segundo ano de Engenharia Química. Mudei de curso para Físico-Químicas mas, ao licenciarme, em 1967, não estava ainda claro que a Química e a docência universitária

viesses a constituir a minha profissão. Fiquei um ano como assistente eventual, por convite do Professor Fernando Pinto Coelho, depois fui fazer três anos de serviço militar na Marinha e, quando regresssei, e me propuseram que continuasse em Coimbra, resolvi matricular-me na nova licenciatura em Química (ramo científico) que entretanto tinha sido criada. Esta decisão resultou de ter confirmado o meu interesse pela Química e resolvido que iria continuar na universidade.

Mas já tinha cinco anos de licenciatura?

Tinha feito a licenciatura em Ciências Físico-Químicas, de quatro anos, de 1963 a 1967 e trabalhado como assistente

eventual, no Laboratório *Chimico*, em 1967/1968.

Mas voltando um pouco atrás ao seu ensino secundário, porque é que se matriculou em engenharia química. Houve algum motivo?

Sou natural de uma pequena aldeia, Cadima, a vinte e poucos quilómetros de Coimbra e filho de famílias que não podiam dar uma pista com fundamento nas suas próprias experiências. Os meus pais não quiseram influenciar-me e só soube mais tarde, muito depois de ter entrado na Universidade, que o meu pai gostaria que tivesse feito Economia.

Foi um amigo meu e vizinho, que tinha iniciado Engenharia Química, que, conversando comigo, me falou sobre essa hipótese, levando-me a escolher Engenharia Química, como poderia ter escolhido um outro curso de ciências ou engenharia.

É curioso que o seu primeiro artigo científico é em colaboração com o Prof. Hugh Burrows, um conhecido fotoquímico, professor na Universidade de Coimbra. Em que circunstâncias iniciou essa colaboração?

Como lhes disse, fiz dois anos da licenciatura em Química, para concluir o novo curso. Como os responsáveis pelo Departamento de Química da Universidade de Coimbra não me abriram, então, o caminho para sair e doutorar-me em Inglaterra, como era normal na altura, decidi procurar fazê-lo no País. O meu primeiro artigo, porém, resultou do trabalho de projecto de licenciatura feito com o professor Victor Gil, sobre complexos de ácido málico com o ião urani-

lo. O artigo com o Prof. Hugh Burrows aconteceu porque me inclinava, então, para fazer o doutoramento em fotoquímica com a supervisão do Hugh e do Sebastião Formosinho Sanches. A minha ligação ao estudo do urânio teve, na sua origem, a influência do Prof. Pinto Coelho, com quem fiz alguns estudos em solução, usando condutimetria. O interesse do Hugh Burrows pela fotoquímica do ião urânio vinha, concretamente, do seu trabalho com o Kemp, em Warwick, que originara um artigo de revisão, precioso para quem se iniciava na área. Este trabalho poderia ter sido o início do meu doutoramento em Coimbra, não fosse o convite do Prof. Victor Gil, em Setembro ou Outubro de 1973, para ir com ele para Aveiro, onde ele iniciaria, em Dezembro, as suas funções de primeiro Reitor e Presidente da Comissão Instaladora da Universidade. Foi então que eu pensei que talvez fizesse sentido pensar noutra área de doutoramento e realizá-lo fora do País.

E a decisão de ir para Inglaterra, que influências é que teve? Foi decisão sua? Já conhecia o Professor com quem foi trabalhar?

A Escola de Química-Física de Coimbra, a que eu estava ligado, passava por um grande desenvolvimento na Espectroscopia. O Prof. Jorge Veiga estudara EPR, o Prof. Victor Gil, especializara-se em RMN, o Prof. Sebastião Formosinho doutorara-se em Fotoquímica e o Prof. Teixeira Dias em Raman. Aveiro inscrevera a Bioquímica como área a desenvolver e eu criei interesse pela química bioinorgânica e pela actividade óptica. Escolhi o Bob Gillard para supervisor de doutoramento, quando ainda estava na Universidade de Kent, pela consulta da literatura e com o apoio do Prof. Victor Gil. O Bob Gillard trabalhava em química de coordenação com aminoácidos e em actividade óptica de compostos inorgânicos e escrevi-lhe a solicitar se me aceitava no seu laboratório. Quando escrevi não sabia que o Luís Vilas-Boas estava lá com ele, em fase de conclusão do doutoramento, de modo que fui surpreendido com uma carta simpática do Bob, escrita em português, aceitando-me no grupo e propondo-me um projec-

to com um título interessantíssimo: *Is God left handed? ...risos*. A ideia era encontrar evidência para a catálise assimétrica da síntese de moléculas biológicas como os aminoácidos e açúcares, que era sugerida por algumas correntes sobre a origem da vida e das moléculas naturais, que viam no quartzo natural, opticamente activo, um dos possíveis catalisadores. Propunha que eu sintetizasse uma série de materiais inorgânicos assimétricos e que depois os usasse para demonstrar que eles poderiam induzir a actividade óptica catalizando a formação de centros assimétricos. Essa foi a ideia inicial, que deu origem ao trabalho de um ano... depois acabei numa coisa completamente diferente. Ao fim do primeiro ano verificámos que não iríamos ter grandes resultados e foi-me sugerido que escrevesse um artigo para submeter à Dalton Transactions... e esse foi, na realidade, o meu primeiro artigo, que deu um anexo na minha tese de doutoramento. Depois derivámos para coisas completamente diferentes.

Estamos em que ano?

1974/75 é esse primeiro ano, em que desenvolvi esse tema. Quando vim de férias o Bob Gillard disse-me que escrevesse os resultados do trabalho para publicar, que acabou por ser publicado em 1978.

Quando foi para Inglaterra, digamos que o País era bastante atrasado, sobre todos os pontos de vista, e é provável que o Júlio Pedrosa tenha tido um choque cultural ao comparar o ambiente universitário que se vivia em Portugal e o que foi encontrar nessa altura.

Senti uma enormíssima diferença. Senti sobretudo a diferença resultante do convívio com diferentes nacionalidades. Outro dia estive a rever algumas das cartas que escrevi para amigos de cá e noto que uma das coisas que refiro é a internacionalização do centro de investigação onde estava e da possibilidade de ter um contacto diário com outras visões e culturas. Não foi, pois, apenas a ciência o que me impressionou. Há uma outra surpresa que mantenho presente e que refiro muitas vezes às pessoas que têm trabalhado comigo: a importân-

cia que as pessoas davam às ideias novas. Não senti especial fixação nas condições laboratoriais mas deu-me especial prazer o estímulo sentido para gerar boas ideias

Provavelmente porque as condições laboratoriais já existiam?

Eu acho que, para mim, foi uma excelente escola trabalhar com o Bob Gillard na altura em que ele tinha acabado de se mudar para Cardiff para assumir o cargo de Professor de Química Inorgânica. Usávamos um laboratório no último andar do edifício, o qual fora adaptado para a sua nova função e onde convivíamos com o equipamento mais corrente e com as mesas onde escrevamos as nossas notas. Realmente, as condições não eram nada daquilo que às vezes as pessoas imaginavam, quando pensavam na investigação naquele tipo de universidades. É claro que todos tínhamos acesso a uma excelente biblioteca, à experimentação e ao equipamento científico necessários à realização dos programas que nos cabiam.

De que modo é que essa vivência acabou por influenciar a sua carreira?

Antes de regressar a Aveiro tive uma conversa final com o Bob Gillard, em que quis saber como é que ele via uma vida académica numa universidade que estava a iniciar a sua actividade, com muitos poucos recursos. O Bob disse-me, então uma coisa que nunca esqueci e que esteve sempre presente na minha vida profissional, na Universidade de Aveiro: *tu podes fazer química de excelente qualidade até num tubo de ensaio; o que é importante é decidires o que queres fazer quando chegares lá, teres boas ideias e trabalhares para que essas coisas aconteçam, a partir das condições que tiveres*.

Voltamos à cultura que já referi: o que é fundamental, não são as condições; o que era fundamental era a escola das boas ideias.

Essa visão sobre o que é realmente importante em ciência, acabou por ser o que mais me influenciou.

Como era Aveiro quando regressou do seu doutoramento em Inglaterra?

Quando eu regresssei tive conhecimento de um episódio que é oportuno recordar. O Professor Victor Gil, então Reitor, tivera condições para avançar muitíssimo na criação de condições para se fazer trabalho experimental em química, que tinha três docentes doutorados, o que era significativo. Mas ele, um homem de grande honestidade intelectual e cívica, achou que, num momento em que o País atravessava grandes dificuldades económicas, existiriam certamente outras prioridades a ser consideradas. Por isso devolveu ao Ministério da Educação um saldo final importante, fazendo apenas os investimentos estritamente necessários para iniciarmos algumas actividades. Quando eu regresssei estavam cá doutorados o Aristides Hall, o Victor Gil, ainda na Reitoria, o Ferrer Correia e o José Cavaleiro. A Ana Cavaleiro estava a preparar-se para iniciar o doutoramento. Tinha-se comprado um pequeno espectrómetro de ressonância magnética de 60 MHz, uma absorção atómica, um equipamento de cromatografia gasosa e um espectrofotómetro de uv/visível. Estes eram os grandes equipamentos para apoio à investigação e para o ensino dos cursos existentes, de Electrónica e Telecomunicações, de Cerâmica e Vidro, de Ciências do Ambiente e de Formação de Professores. Naquela altura pensava-se em arrancar com uma centro de investigação do INIC, que substituisse a proposta de um centro interdisciplinar de ciências do ambiente, que fora reprovado porque se achou, no INIC, que não se compreendia muito bem o que seriam as ciências do ambiente.

Havia ainda a competência associada ao Professor Victor Gil e ao grupo dele, em Coimbra, trabalhando em ressonância magnética nuclear, com alguma atenção à complexação de oxo-íões de metais de transição. Compreende-se que neste contexto se tenha desenhado um programa para doutoramento da Ana Cavaleiro que tinha em vista estudar a química de coordenação de hidroxí-ácidos e o oxo-íões metálicos, usando o RMN como técnica fundamental. O António Xavier, que pouco tempo depois adquiriria um espectrómetro de 300 MHz, que era um "Rolls Royce" da es-

pectroscopia de RMN, deu-nos uma excelente colaboração, permitindo que o projecto da Ana, apoiado em Coimbra e no Técnico, se desenvolvesse para fazer especiação de íões metálicos em soluções de ligandos naturais.

Foi um longo caminho e quando vemos as excelentes condições e a excelente ciência que se faz no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, é inevitável a pergunta sobre quais as etapas cruciais, e como foi possível que este desenvolvimento se desse?

Foi, desde logo, ter consciência de que não se faz um projecto universitário em pouco tempo. E ter consciência de que o que estava em causa era fazer em Aveiro um projecto universitário excelente. Quando viemos para Aveiro, o primeiro grupo oriundo da Universidade de Coimbra, e fomos recebidos na Câmara Municipal de Aveiro pela Comissão Administrativa, a primeira pergunta que eles fizeram ao Prof. Victor Gil foi: - *mas os senhores acham mesmo que é possível fazer uma Universidade em Aveiro, a sessenta quilómetros de Coimbra e a sessenta do Porto?*

Esta era uma dúvida pertinente, suscitada pelas forças vivas locais, que não faziam mais do que veicular uma certa opinião pública da época.

Eu sempre defendi que Universidade de Aveiro só fazia sentido se fosse um projecto excelente, que se pudesse afirmar por essa via, perante as grandes universidades vizinhas. Havia nessa altura a ideia de que seria muito difícil, ou mesmo impossível, fazer um Departamento de Química em Aveiro que fosse competitivo, nomeadamente perante o óptimo Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Sabia-se quanto é que custava equipar um Departamento de Química para fazer boa ciência e, por isso, houve, durante algum tempo, a ideia de que nós devíamos ter aqui um bom grupo de químicos que apoiasse as licenciaturas existentes, isto é um departamento de serviços, sem cursos próprios.

Venceu a visão de que, se nós trabalhássemos em termos de longo prazo e

se apostássemos em gente de qualidade, talvez fosse possível fazer coisas que se sabia estarem a acontecer por outros lados, que faziam sentido e que não estavam a acontecer noutros sítios em Portugal. Criar em Aveiro condições para isso acontecer implicava uma certa estratégia de formação de recursos humanos. Na Química Inorgânica, optei por não pegar nas ideias do meu doutoramento, que me poderiam dar um bom número de artigos se pusesse as pessoas a fazer o "trabalho futuro" que a minha tese sugeria. Em vez disso, tomei a opção de criar linhas de desenvolvimento que fizessem sentido em Aveiro, à luz daquela estratégia de cobrir nichos. A Ana Cavaleiro estava já na área de Química Inorgânica por ter feito um mestrado em Liverpool e ter feito a opção de continuar em domínio afim. A seguir veio a Clara Magalhães e sugeri que ela fizesse uma tese com o Peter Williams, sobre Química Inorgânica Ambiental, voltada para a compreensão da formação de minerais secundários, porque me parecia que era relevante atacar, não a questão analítica ambiental, mas a questão da compreensão da química dos processos ambientais. À Teresa Margarida Santos sugeri que fizesse química bio-inorgânica e quando apareceu o João Rocha, desafiámo-lo a ir fazer ressonância magnética nuclear de sólidos, em Cambridge. Também iniciámos o Tito Trindade no estudo do controle do tamanho e forma de sólidos e encorajámos a Helena Nogueira a estudar química de oxo-íões, estabelecendo as pontes para que ambos se doutorassem em Londres.

Como surgiu a ideia de instalar a espectroscopia de RMN de sólidos?

No caso do João Rocha, a sugestão para ele fazer RMN de sólidos resultou de me ter apercebido do potencial da técnica quando estive em Inglaterra, em licença sabática, em 1986. Conversei, com o Bob Gillard, que não só reforçou a minha percepção como me sugeriu o nome do seu supervisor, o Dr. Klinowski, dizendo-me: *"sim senhor, acho que tens razão; essa técnica tem um enorme potencial; ainda agora tive uma contribuição excelente de um colega de*

Cambridge, Jack Klinowski, nos meus interesses sobre a química biológica do alumínio"... e, assim, deu-me, de novo, pistas fundamentais para o desenvolvimento do Departamento. Note-se que já fora o Bob Gillard quem me sugerira o Food Research Institute, em Norwich, para nosso parceiro fundamental para o lançamento da Química dos Alimentos.

Tem sido considerado um dos Reitores mais influentes e que mais contribuíram para o indiscutível êxito da Universidade de Aveiro. De certo maneira já resumiu as suas linhas de orientação, mas há ainda algo que não tenha dito sobre o que é que o norteou?

Repare, creio que isso é injusto, porque eu fui apenas um de entre vários reitores da Universidade de Aveiro. A Universidade de Aveiro teve um conjunto de reitores que não se desviaram muito daquilo que foram as escolhas estratégicas da primeira comissão instaladora. Quando celebrámos 25 anos eu li no meu discurso alguns extractos do primeiro Boletim da Universidade, onde se apresentava o projecto da Universidade e disse que subscrevia totalmente todas as opções estratégicas aí contidas.

Também é verdade que alguns dos Reitores estavam cá nessa altura, foram parte envolvida na construção desse projecto de Universidade e, portanto, quer o Renato Araújo, quer a Isabel Alarcão, quer eu próprio, não sentimos dificuldades em nos identificarmos com essas linhas. Tínhamos participado na sua formulação, naqueles concelhos científicos que o Victor Gil promovia para discutir essas questões, já que fomos parte de um grupo de docentes da Universidade que muito cedo se deslocaram para cá e cá ficaram.

Muito curioso foi que, quando se pensou na Universidade de Aveiro, uma das primeiras interrogações foi: mas é possível mobilizar gente para ir para Aveiro, sobretudo gente preparada? O Victor Gil convidou-me por volta de Setembro ou Outubro de 1973 e dei-me conta de que desde essa altura até ao 25 de Abril, tivemos um significativo conjunto de pessoas que se sentiam muito mal nos sítios onde estavam e se mostraram muito

interessadas pelo projecto de Aveiro. E tratava-se de pessoas de grande qualidade, residentes no País e no estrangeiro. Com o 25 de Abril muda completamente o panorama do País e um grupo dessas pessoas, significativamente, já não quis vir para a "provincia", nomeadamente porque se ofereciam oportunidades novas para fazer coisas estimulantes nas suas próprias Universidades. Portanto o grupo reduziu-se, mas, reduzindo-se, manteve um núcleo duro muito sólido e coeso a que se juntou um grupo, sobretudo vindo de Moçambique, de gente doutorada de grande qualidade, que o reforçou e se instalou em Aveiro para ficar. A conjugação desses dois factores, a questão do debate estratégico e do resultado dele, geraram uma ideia orientadora que, assumida por um grupo de pessoas que permaneceram em Aveiro permitiu depois que os Reitores contribuissem para que o projecto vingasse.

Há opções estratégicas que a Universidade de Aveiro fez e as outras não fazem. Por exemplo, não há Medicina em Aveiro. Isso é uma opção estratégica antiga ou é da sua responsabilidade?

Ora bem. Há três fases bem distintas na Universidade. Numa fase inicial, tivemos a aposta em coisas que não existiam no País: a Electrónica de Telecomunicações, o Ambiente, a Cerâmica, a Educação e Formação (integrada) de Professores, que são exemplares, de uma estratégia própria. A formação de professores surgiu naquela altura, em 1977, numa maneira muito forte, porque há aquele célebre relatório do Banco Mundial, sobre a situação no País, em que é dito que a primeira prioridade absoluta, para promover o nosso desenvolvimento, deve ser a formação de professores, para expandir o sistema educativo, em todos os graus de ensino. A Universidade de Aveiro é convidada a envolver-se nesse projecto e a criar um Centro Integrado de Formação de Professores, o que originou um grande debate interno, visto que alguns docentes achavam que não devíamos aceitar a formação de professores porque isso significaria atrofiar as outras áreas. Mas

optou-se por aceitar essa opção. E houve um grande período em que foi patente a nossa preocupação por afirmar essa novidade.

Mas há uma segunda fase, com o Professor Renato Araújo como reitor, que corresponde à altura em que ele é eleito, em que se resolve expandir para outras áreas, ainda novas no nosso País; é quando se criam as licenciaturas em Engenharia e Gestão Industrial, em Gestão e Planeamento de Turismo, em Ensino da Música e em Ensino de Electrónica, preenchendo nichos de oportunidade.

Eu próprio, quando fui para a Reitoria, como Reitor, em 1994, resolvo expandir para áreas bem estabelecidas, como a Engenharia Mecânica, a Engenharia Civil, a Engenharia Química, a Economia. Pareceu, então, que havia espaço para responder a manifestações de interesse por cursos de espectro mais largo e a que a Universidade já tinha condições para responder com qualidade.

A Medicina nunca esteve no nosso programa. Até porque a Medicina é uma área extremamente exigente...É muito curioso que, quando estive a fazer o doutoramento, um amigo chileno, Professor sénior da Universidade de Santiago, que foi para Inglaterra quando houve o derrube do governo de Allende pelo Pinochet, sabendo que eu estava numa universidade nova, disse-me isto - *nunca faças Medicina na tua universidade*. Este conselho não pesou nada na opção tomada quando a sugestão de se criar Medicina em Aveiro surgiu, vinda de forças políticas locais, sendo eu reitor da U.A.. Recusámos considerar essa possibilidade porque, entre um projecto de Medicina, com extrema dificuldade para ser ganhador, e um projecto quase ganhador de Escola Superior de Saúde, que fazia muita falta, decidimos optar por este e inseri-lo no programa de desenvolvimento do Ensino Politécnico. Quando as decisões foram conhecidas e vimos um dos projectos de escolas de Medicina ir para Braga e outro para a Beira Interior as pessoas perceberam o alcance de termos apostado na Escola de Saúde.

A Declaração de Bolonha, ao ser aceite pelos estados membro, foi divulgada como um objectivo para o qual era necessário convergir sem perda da diversidade que caracteriza o Sistema Superior Europeu. No caso particular do Ensino Superior da Química, como se poderá traduzir na prática essa afirmação?

Deixe-me divergir um bocadinho da sua primeira frase. Eu acho que a Declaração de Bolonha deve ser vista como uma declaração de orientações de política e que não faz sentido dizer – “a gente tem que ir fazer aquilo”.

Mas em princípio deveríamos convergir.

A declaração de Bolonha diz, basicamente, em relação à matéria que está agora a propor-me para conversa, que deve convergir-se para um primeiro grau de ensino superior nos países da União Europeia e que esse grau deve ter uma duração mínima de três e máxima de quatro anos. O que corresponde a 6x30 ou 8x30 unidades de crédito ECTS, respectivamente. Houve uma primeira fase em que se falou que esse primeiro grau devia ter uma preocupação de inserção no mercado de trabalho, mas, depois da reunião de Praga, isso foi diluído e desapareceu da orientação.

No primeiro ciclo forma-se um pré-graduado?

O primeiro ciclo corresponde ao 1º grau de ensino superior, apontando-se para que dure três a quatro anos, que é o que se passa já em Portugal com as licenciaturas em Química, de quatro anos. O segundo ciclo deve ser um programa que dá origem a um diploma de pós-graduação de mestrado ou de doutoramento. O que é que isso traz de novo para a área da Química?

Ao nível de mestrado há algum debate a fazer. Nós temos defendido mal o emprego de diplomados em Química, em Portugal, do meu ponto de vista, e acho que este é um tema para a Sociedade Portuguesa de Química considerar em próximas discussões. A preparação em Química é uma excelente base para fazer muitas coisas diferentes na vida

profissional. Eu fiz muitas actividades e funções e acho que a minha formação em Química me ajudou nisso. A Química estrutura a pessoa do ponto de vista mental, desenvolve conhecimentos e capacidades de percepção da realidade que nos cerca. Portanto fazia sentido considerarmos a licenciatura em Química como um primeiro patamar de formação a que se poderiam seguir pós-graduações que abrissem caminho para múltiplas áreas e formas de inserção na vida activa. Estou a pensar em formas diversas de exercício da profissão química e em áreas profissionais distintas da química mas com requisitos para os quais aquela formação é relevante.

Pensemos, por exemplo, nos sectores comerciais das empresas e da sua relevância para uma economia que tem que competir cada vez mais em mercados internacionais. Quando há uma clara diminuição da procura de cursos de engenharia, espanto-me como é que não houve maior flexibilidade dos nossos colegas das escolas de engenharia para perceberem que a engenharia pode ser uma formação de 2º ciclo, em cima da formação científica de base, de natureza diferente da que está incluída nos currículos normais, como fazem as Grandes Écoles, em França, por exemplo. Outra vez a Química pode ser uma formação de base para algumas pessoas, nesse sentido. A investigação hoje exige grandes competências interdisciplinares. As profissões e a investigação ambiental, biomédica e alimentar ganhariam se fossem feitas por pessoas com uma forte formação química de base. Porque é que não se desenham mais formações de segundo ciclo com esta estrutura?

Bolonha é uma excelente oportunidade, ainda, para debatermos o que é educação superior e tomarmos algumas medidas de fundo sobre a missão das instituições e do sistema.

Afirmou recentemente que a introdução do ECTS (Sistema Europeu de Transferencia de Creditos), que acompanha a declaração de Bolonha, necessita de “uma nova cultura e prática na concepção, desenvolvimento e gestão dos novos currícula”. Não estará esta

última afirmação em contradição com a diversidade publicitada? Não será a filosofia que enquadra esta mudança no Ensino Superior Europeu igual para todos?

Não, não. A partir da altura em que nós dizemos que o 1º grau é um grau que tem basicamente este valor, em créditos.

Prefere chamar-lhe 1º grau e não pré-graduação?

Sim. A convergência aí é pormo-nos de acordo que o nosso primeiro diploma, que corresponde ao 1º grau do ensino superior, tem esse valor. Significa que a pessoa foi sujeita a um programa de educação superior naquele domínio a que estão associados esses créditos. E agora começa-se a aprofundar as condições para concordarmos com o significado de um crédito, em termos de competências e conhecimentos em áreas chave, o que significa ir um bocadinho mais longe na convergência. É o debate que está a ocorrer, no momento, no qual se deve defender a não uniformização.

Mas se a filosofia que o enquadra vai ser a mesma?

Em relação à duração do primeiro grau creio ser fácil a convergência. O que eu estou a dizer a seguir é que existirá ainda muito debate e trabalho a fazer sobre o significado do segundo. O segundo diploma pode ser um desenvolvimento na mesma área em que a pessoa fez o primeiro diploma, e isso significa aprofundamento daquela área, mas pode ser também fazer-se, a esse nível, um programa avançado em domínios muito distintos dos da formação inicial, o que significa alargamento com aprofundamento. É óbvio que estudar Química sobre Química tem um significado e alcance diferentes dos que atingem com um mestrado em Negócios Internacionais. São mestrados com objectivos diferentes mas devem visar o mesmo nível de conhecimento, de exigência, de compreensão do que está em causa.

E acha que podemos fazer esta mudança no nosso sistema superior de ensino, mantendo o sistema de ensino secundário tal qual como está?

Quando entrei na Universidade em 1963, ou quando saí de Coimbra em 1973, há 30 anos, entravam nas universidades portuguesas, nas quatro que estavam a funcionar, provavelmente um número de alunos que correspondia a 7 ou 8 % do grupo etário dos 18-23 anos. Isso significa que entrava nas universidades uma elite de jovens, relativamente homogénea. Todos eles eram treinados em escolas apetrechadas com professores de altíssima qualidade e tinham feito um percurso de vida extremamente selectivo. É essa a imagem de qualidade dos alunos que ainda hoje está na cabeça de muitas pessoas, que conviveram com essa realidade quando dizem que a qualidade dos estudantes diminuiu muito.

O que acontece agora, na realidade, é que entram nas universidades mais alunos com essa qualificação e treino do que entravam nessa altura, mas estão dispersos numa mole muito maior, em que há, claramente, também, muitos alunos com preparações, percursos e projectos de vida muito diferenciados desse padrão. Quando temos 400 mil estudantes em cursos superiores, em vez dos 40 mil de 1963, temos certamente muitos mais estudantes com preparação e condições de sucesso superiores às daqueles, mas não os vemos tanto. Admita que são 200 mil em 400 mil, distribuídos, não por 4 universidades, mas por cerca de duas dezenas de Escolas Universitárias e centenas de Escolas Politécnicas. Será fácil concordar que podemos olhar para bem diferenciadas amostras de estudantes! Há, pois, uma discussão séria a fazer sobre a questão da "qualidade" dos estudantes.

Pensa que em Inglaterra, por exemplo, o nível de exigência no liceu se compara com o nosso?

Não sei se há assim uma diferença tão grande como às vezes nós pensamos. O que há é uma focagem sobre certo tipo de objectivos, que são aqueles a que é dada grande prioridade, que até, depois, são avaliados nos exercícios internacionais.

Eu creio que há um debate a fazer sobre duas coisas que têm a ver com a pergunta que me fez. Uma é a questão dos objectivos da formação e educação secundárias, a outra é se deve ser muito diversificada ou não. E, devendo ser diversificada, em que termos o devemos fazer para se garantir um ensino secundário de grande qualidade.

Sempre uma formação de qualidade, mesmo que tenhamos de lidar com massas de alunos?

Exactamente. É aí que a diversificação dos percursos educativos surge como resposta à diversidade que sempre se observa quando lidamos com grandes números. Os alunos não têm, naturalmente, os mesmos interesses, nem naquela altura que frequentam as escolas, nem em relação ao seu futuro. Têm percursos diferenciados na vida, origens sociais diferentes, objectivos de vida que não serão coincidentes e, por isso, não se deve oferecer ensino limitador de caminhos futuros (como o que leva ao abandono), mas sim libertador e potenciador de ganhos.

Não pode haver qualidade sem exigência...

Exactamente ... sabendo que tanto se pode ser exigente em vias mais académicas como em opções tecnológicas ou vocacionais, desde que elas sejam pensadas para potenciar, e não para fechar os horizontes às pessoas. Pode ser-se exigente, pode ter-se qualidade e pode abrir-se caminho às pessoas, como uma ou outra via.

Em Portugal nós não temos o hábito de fazer a pergunta que é, nestas coisas, decisiva: *Qual é o problema?* E depois trabalhar sobre o problema para o resolver. Ora, a meu ver, no secundário há um problema, como há no superior e na educação básica que resulta de, em qualquer destes ciclos de estudos, termos tido um enorme aumento da frequência em poucos anos. Por isso, o problema, ou problemas, é que não nos habituámos, nem nos preparámos, para lidar com as consequências desta mudança. É que termos muito mais meninos e jovens é termos meninos e meninas, e jovens, que são diferentes e,

portanto, que têm que ser acompanhados nessas diferenças, sem os limitar, sem os fechar em ghetos, mas abrindo-lhes perspectivas. Isso deve-se fazer no básico, no secundário e no superior.

Na reforma do ensino secundário em discussão, a disciplina "Física-Química A" (nova designação para a disciplina de "Ciências Físico-Químicas") passa a ser opcional a partir do 10º ano, no agrupamento de Ciências e Tecnologias que dá acesso aos cursos superiores de Medicina, ciências e engenharia. Quer comentar esta proposta?

Eu acho que isso vai ser corrigido.

Mas alguém a propôs, qual a sua opinião?

Eu não estou em condições de saber o que está na origem, e não me permito sequer julgar a razão de ser disto, mas há certamente um desconhecimento de que Portugal tem ainda alguma vantagem sobre outros países, que é o interesse dos jovens pelas ciências. O interesse pelas ciências, quer no nível secundário, quer no nível superior, em Portugal, ainda é alto. E não valorizar isso só significa um grande desconhecimento de um valor que só deve procurar reforçar-se. Portanto, tendo visto as posições das Sociedades de Química, de Física e de Matemática, e de várias pessoas qualificadas, sobre essa "distracção", a minha única expectativa é que isso seja corrigido. E se o não for as Sociedades Científicas, dessas áreas e afins, têm que manter essa voz activa.

Repare que a nossa tradição de ter pares de disciplinas nos currículos do ensino básico e secundário é uma excelente opção: biologia e geologia, física e química, como podíamos ter matemática associada a outro domínio do saber. Mas a nossa situação só pode ambicionar a ser excelente se permitir que as pessoas façam o ensino secundário de ciências com uma formação sólida nas várias disciplinas científicas. Abolir disciplinas fundamentais dos currículos é um erro grave.

Temos cientistas portugueses de renome, que não acreditam ser possível fazer investigação de topo de gama no

nosso País, o que justificaria em certa medida o desfasamento entre o orçamento nacional para actividades de I&D e o de outros países europeus, como a Alemanha e a França. Quer comentar.

Não, repare...são opiniões. E as pessoas são livres de terem opiniões. O que me parece é que não vamos, com certeza, ter condições que poderão existir noutros sítios, mas é bom que nos habituemos a ver Portugal como parte da União Europeia. Essa é uma mudança decisiva, para que a Ciência em Portugal passe também a ser vista nesse espaço. Mas faz sentido interrogarmo-nos sobre o que é que é preciso fazermos para que esses juízos não sejam frequentes. Se calhar não vamos poder ter 50 centros de investigação excelentes. Possivelmente, não podemos ambicionar a ter 10 em Química, com condições para os seus investigadores poderem ser competitivos com os seus pares mais qualificados.

É uma questão de número?

É uma questão de sabermos quais são as condições para que essa falta de confiança nessa possibilidade de serem competitivos internacionalmente deixe de existir...é, como disse há bocado fazer a pergunta: *qual é o problema?*

Mas acha que é possível ter uma universidade sem investigação de qualidade e sem mais investimento público?

É preciso sabermos de que estamos a falar quando falamos de Universidade.

Então o que é que estamos a dizer?

Como sabe, sobre isso há várias opiniões. De resto, se formos ver aos Estados Unidos, a Universidade pode ser uma Research University, ou pode ser uma Universidade que se preza muito, sobretudo, pela qualidade do ensino que faz. Há essas duas possibilidades, e chamo Universidade a ambas. Se for à Finlândia encontra formação superior em politécnicos e em Universidades. Se for realmente às origens, a Universidade era uma Universidade de Ensino. É sobretudo a Universidade Alemã que estimula a Universidade de Investigação,

sendo este um conceito que prevalece, como a missão da Universidade, na mente de muitos universitários. O que acontece hoje é que à Universidade foram solicitadas múltiplas missões e outras funções. Se for ver nos EUA, por exemplo, creio que foi o presidente da Universidade de Berkeley, Clark Kerr, quem, nos anos sessenta, introduziu a ideia de *multiversity*, para precisamente significar a multiplicidade de funções que foram atribuídas à Universidade.

Mas o modelo alemão nasce com isso, os professores investigadores aplicavam directamente e foram responsáveis pelo florescimento económico da Alemanha.

Aquilo a que quero chegar é que têm existido várias formas de entender a Universidade e a sua missão. Numas alturas, a missão foi mais centrada sobre a função ensino, depois dá-se grande valor à investigação, a universidade deve fazer obrigatoriamente investigação, mas sem se preocupar muito com as aplicações, pensam alguns.

Eu acho que não há ensino superior sem investigação, não só na universidade; é a tal pergunta sobre o que é educação superior... Ela deve desenvolver o pensamento liberto de constrangimentos; deve estimular a capacidade de fazer perguntas e ir buscar respostas para as perguntas, ou não é? Se isto for educação superior, não pode falar-se em ensino superior sem ter a ele associada uma função de investigação. Investigação sobre o que quer que seja. Para mim, é verdade que falar de educação superior é falar deste tipo de educação. A educação centrada na capacidade de se interrogar, para ser capaz de pensar com um certo grau de liberdade, para conhecer coisas que não têm imediata relevância para aquilo que está ali a acontecer, isso é educação superior.

Depois temos uma outra coisa, que é treinar as pessoas para uma actividade e para a vida profissional. E também a universidade está a fazer isso. O que me parece é que está a ser difícil, hoje, nós sabermos que instituição é que pode fazer isto tudo ao mesmo tempo. E se é possível, ou não, compatibilizar tão di-

versas funções. Houve países em que as funções se distribuíram por dois subsistemas. São aqueles em que há uma nítida diferenciação nas missões específicas dos sistemas do tipo politécnico e do tipo universitário.

E, no nosso país, qual será o modelo mais útil?

Eu mantenho que Portugal precisa de ter um sistema com esta diferenciação. Mas temos uma dificuldade que resulta da nossa minimização do saber fazer. O País não dá o devido relevo social ao saber fazer e, portanto, temos tido uma grande dificuldade em valorizar essa componente, mesmo no ensino secundário. Se virmos bem, as transformações das antigas Escolas Politécnicas em Universidades, em Lisboa no Porto e, mais recentemente, as transformações de escolas médias em superiores, não foram seguidas por uma substituição e uma dinâmica de desenvolvimento dessas formações, como aconteceu noutros países, nas mesmas alturas. Mas temos ainda hoje um défice de apreço pelas formações e profissões mais aplicadas.

O seu percurso é de um percurso de grande empenho para a promoção de qualidade da Universidade. Quais foram as suas motivações?

As motivações de cidadão e de português, se quiser considerar. Eu acho que o nosso País só pode ultrapassar o seu estado de desenvolvimento, de afirmação e de destino como País, se se apetrechar para utilizar os mesmos argumentos que os países com os quais se quer comparar. E esses são argumentos de grande grau de exigência em todos os domínios, de qualidade naquilo que faz, de elevados padrões de referência, que estão acima daqueles que têm sido típicos da nossa sociedade. Não é apenas no plano universitário que devemos ter padrões de exigência de alto nível mas em todas as dimensões da vida da sociedade portuguesa. E se não for assim não vale a pena. A nossa história futura tem de ser feita neste patamar, também porque temos direito à auto-estima.

Que parece estar em grande défice também.

Exactamente. Mas não é só por causa dos acontecimentos recentes. É um problema que eu gostava de ser historiador para perceber; e até ser sociólogo e psicólogo ajudava...risos...gostava de ter as competências para perceber as razões históricas e sociológicas para nós sermos tão dados a euforias com coisas que são grandes sucessos, como, de repente, cairmos em depressão por coisas que correm mal. E não conseguimos ainda ter uma base de estabilidade na apreciação daquilo que nos acontece que dê uma outra normalidade à nossa forma de reagir perante as coisas. Nós estivemos a fazer mudanças nos últimos 30 ou 40 anos que, em outros países, ocorreram em vários séculos. E isso cria essa dificuldade de nos adaptarmos, de nos sentirmos bem com coisas que estão bem e de reagirmos construtivamente com coisas que correm mal. Temos ainda que arranjar capacidade para reforçarmos a nossa cultura e identidade. Isto não é apenas a minha preocupação universitária, é a minha preocupação como cidadão.

Gostaríamos agora de fazer uma breve passagem pela sua actividade política. Foi ministro da educação no último Governo do Eng. Guterres. Há quem afirme que as actividades de cientista e de político são incompatíveis, o que é que o Prof. Júlio Pedrosa acha disso?

Eu acho que a actividade de cientista dá uma preparação e uma forma de estar e de reagir perante os acontecimentos que é muito diferente daquela que um político terá. E, talvez por isso, não me tenham visto na vida política, do ponto de vista da política executiva, senão depois de ter uma outra experiência noutras funções políticas. A função de Reitor é uma função política. Os instrumentos para tomar decisões, num caso e noutro, não são muito diferentes. O que não significa que uma pessoa que trabalha como cientista não possa, também, formar-se e treinar-se para exercer actividade política. Eu devo dizer que talvez o meu treino como cientista não me levasse a considerar a actividade política como uma coisa que de-

sejasse fazer. Fiz as funções políticas que referiu, em certo momento, porque achei que o devia fazer como cidadão, mas não creio que seja coisa que gostasse de repetir no futuro.

Acha que valeu a pena o esforço, foi compensador a sua passagem pelo Governo?

Do ponto de vista pessoal não estou arrependido de o ter feito. Porque há momentos tão difíceis do ponto de vista da nossa vida colectiva, que nos interpelam de uma maneira tal, que não me sinto, nessas circunstâncias, em condições de dizer não, que não vou dar o meu contributo, quando ele me é solicitado. E foi isso que se passou.

Parece-me que, se o Governo tivesse tido os 2 anos que estavam previstos, poderia ter feito e concluído um conjunto de iniciativas que poderiam ter algum impacto. Nós estávamos, por exemplo, empenhados em avaliar e mudar profundamente a organização e o modo de funcionamento interno do ministério. E tinha três estudos a decorrer para fundamentar essa decisão. Poderiam perfeitamente ter sido feitos a tempo de poder depois ter algum impacto.

Estávamos também empenhados num trabalho fundamental de preparação do lançamento da revisão do secundário. É preciso ver que nós trabalhámos num governo de minoria. Quando entrei, tive a decisão de cumprir o programa do Governo e isso estava a acontecer. Eu acho que vamos perder tempo com esta alteração na revisão do ensino secundário, que era completamente desnecessária. As mudanças e as reformas nunca são à prova de julgamentos negativos por parte das pessoas. A que havíamos preparado tinha, do meu ponto de vista, algumas coisas que precisavam de ser revistas, na sua execução. Os problemas que nós temos com o ensino secundário são tão importantes que quanto mais cedo se trabalhar sobre eles melhor. E havia motivação dos professores para pegar na reforma em cuja preparação tinham sido envolvidos. Íamos avançar com as duas reformas que estavam a acontecer, no básico e no secundário, porque era uma oportunidade decisiva

para aproveitar a vontade de mudar as situações. É que temos actores críticos e com motivação e empenho para as fazer. Isto para dizer que naqueles dois anos era possível fazer um conjunto de iniciativas interessantes. Mas isso pouco importa, não aconteceu, não aconteceu.

Foi uma oportunidade para eu ver por dentro o que é ter responsabilidades políticas daquele tipo e observar o País, nesta área de educação, de uma outra janela. E compreender aspectos da nossa vida colectiva, que não teria compreendido não estando lá. E isso, para mim, foi a maior recompensa, se quiser. E costumo referir a minha ida a Timor como a experiência mais marcante desse período da minha vida. O trabalho que os professores lá estão a fazer e a maneira como os timorenses vêm a sua relação com Portugal vão ficar registadas para a vida toda e reforçar a ideia que tenho de que nós temos cuidado mal da nossa relação com as antigas Colónias, com os países e com as comunidades que falam Português e que têm ligações com Portugal. Esta era uma frente a que estava, também, a dar alguma atenção.

Deixou de ser Reitor, deixou de ser Ministro e finalmente vai ter mais tempo para a ciência. Quais os seus planos? Ainda tem motivação para fazer Ciência?

Bom, é preciso ver tive funções como Vice-Reitor a partir de 1987, interrompidas dois anos, assumi as funções de Reitor de 1994 até 2001 e, depois, as de Ministro da Educação, no Governo. Foram realmente muitos anos de uma actividade intensíssima, fora da investigação. A pessoa até só se dá conta do que isso realmente representa, depois de deixar essas funções. E, portanto, tive um período em que precisei mesmo de trazer a vida a um ambiente normal. Isto leva um pouco mais de tempo do que nós imaginamos. Depois há uma outra dificuldade. A pessoa, naquelas funções, adquire uma relação com tantos centros de interesse que, depois, leva tempo a decidir sobre qual, ou quais, se quer concentrar. Este último período tem sido usado para fazer este percurso. E tenho-me concentrado basi-

camente sobre duas coisas. Pensar as relações da Universidade com o mundo empresarial, por razões de interesse próprio e também por a Fundação Elídio de Pinho estar interessada nisso e ter-me proposto que visse com eles o que há a fazer. Aqui, na UA, o Vice-Reitor Fernando Marques, que tem esse pelouro, também está interessado na experiência que temos nessa área.

A segunda área em que estou a trabalhar, por solicitação da Reitora Helena Nazaré, é um programa de administração e políticas públicas, para a Universidade de Aveiro, partindo de coisas que já tinham começado há uns tempos e onde insiro o meu interesse em trabalhar sobre questões do ensino superior. Este último interesse comporta o que estou a fazer com o CIPES, no Porto e os trabalhos que temos, aqui em Aveiro, num pequeno núcleo de investigação sobre o ensino superior. Aquilo que me interessa mais neste domínio é a organização e o governo das instituições do ensino superior e pensar a gestão da investigação e a sua relação com as empresas.

Na área da Química, tenho sido um pouco cauteloso, porque é óbvio que as pessoas fizeram o seu caminho, têm as

suas bases de interesses criadas e eu acho que não devo, neste retorno, precipitar-me e entrar de qualquer maneira. Tenho estado a conversar com as pessoas mais próximas daquilo que fazia e tenho estado a ajudar o Laboratório Associado, o CICECO, a definir também a sua estratégia para a área de colaboração com as empresas. Mas o meu contributo na investigação em Química vai ser, sobretudo, do mesmo tipo que tive ao princípio. Ajudar as pessoas a pensar para a frente, prospectivamente, por me parecer que essa é uma dificuldade óbvia de quem está excessivamente embebido e ocupado com o seu dia a dia de trabalho.

Vai por à prova a sua capacidade de previsão, mais uma vez?

Risos...Tem de ser algo que me dê algum gozo, e onde possa acrescentar alguma coisa ao que as pessoas estão a fazer. E comecei já a conversar com várias pessoas.

Uma última questão. Será que a Química é assim tão importante como os Químicos clamam?

Nada daquilo que cada um de nós faz na sua esfera é tão importante como cada um acha que é. Mas é bom que as

duas coisas sejam verdade. É bom que quem está empenhado com a investigação em Química ache que isso é muito importante e é bom que não seja assim tão importante como as pessoas pensam.

Embora me pareça que há aqui uma questão sobre que faz sentido reflectirmos um pouco. Há dimensões da vida das pessoas que devem ser tão importantes como essa fixação no que é mais estritamente profissional. Estou a falar da Química como o estritamente profissional. É muito importante fazer Química ao mais alto nível, criar as condições para os nossos melhores investigadores dizerem: *sim senhor, eu aqui posso fazer Química que me satisfaz*. Mas há outras dimensões: as relações das pessoas umas com as outras, as relações dos Químicos seniores com os mais novos, a preocupação pela vida dos jovens que estão a iniciar o seu trabalho, seja como estudantes de licenciatura, seja como estudantes de doutoramento; e isto não passa só pela Química. É importante pensar um bocadinho para fora do laboratório. E às vezes parece-me que não se pensa o suficiente para fora do laboratório!

Perfil do Prof. Júlio Pedrosa

O Professor Júlio Domingos Pedrosa da Luz de Jesus licencia-se em Ciências Físico-Químicas, em 1967, e em Química, Ramo Científico, em 1973, pela Universidade de Coimbra. Inicia a sua carreira académica em Dezembro de 1967 como assistente eventual além do quadro da Faculdade de Ciências desta Universidade. Em Junho de 1974 é já Assistente da Universidade de Aveiro integrando, assim, o pequeno núcleo de intrépidos aventureiros que dão azo à saga da Química nesta pequena cidade, algures entre Coimbra e Porto. Quase de imediato, parte para o University College de Cardiff, País de Gales, onde, em 1977, conclui o doutoramento com uma tese intitulada "Stereo-chemical Aspects

and Photochemistry of Compounds of Rhodium (III)". O doutoramento foi orientado pelo Professor Richard (Bob) Gillard, um Químico Inorgânico enciclopédico e um notável ser humano que, sem dúvida, terá constituído uma referência importante na vida de Júlio Pedrosa.

Em 1977 está de volta a Aveiro como Prof. Auxiliar. Só quem, como eu, conheceu as difíceis condições de trabalho e as enormes limitações que então enfrentavam os Químicos na Universidade de Aveiro poderá compreender como seria quase natural para um jovem doutorado regressado do estrangeiro esquecer a investigação e acomodar-se. As barreiras não eram só de ordem física, eram também mentais e

culturais: muito boa gente, por aqui e por ali, acreditava que a Universidade de Aveiro era uma excentricidade política sem qualquer viabilidade, espartilhada que estava entre dois pólos universitários antigos e prestigiados.

Curiosamente, amiúde, os tempos difíceis e as águas revoltas engendram visionários; assim parece ter acontecido com Júlio Pedrosa. Reconhecendo a enorme dificuldade, mesmo impossibilidade, de criar um sólido grupo de Químicos Inorgânicos formados inteiramente em Aveiro, soube definir uma estratégia de investigação de longo prazo que passou por estabelecer colaborações com bons laboratórios nacionais e estrangeiros, particularmente ingleses. Cuidou, também, de escolher

com enorme minúcia e atenção redobrada os seus colaboradores directos, qual olheiro seleccionando jogadores de futebol. Assim foi comigo, com a Ana Cavaleiro, Clara Magalhães, Teresa Santos, Carlos Pascoal Neto, Tito Trindade e Helena Nogueira, entre outros que mais tarde se viriam a juntar ao grupo. Para cada um de nós teve um plano que considerou sempre quer as nossas capacidades específicas e motivações pessoais, quer a linha de rumo traçada para o grupo. Um dia, algures em 1987, pouco antes de se tornar Prof. Catedrático, colocou-me uma das mais intrigantes questões da minha vida: se gostaria de me doutorar em ressonância magnética nuclear (RMN) do estado sólido. A maior parte dos Químicos, não só em Aveiro mas no resto da Europa, não fazia sequer a mínima ideia de que tal coisa existisse. Como era possível, nesta altura, que um Químico Inorgânico de um dos mais obscuros Departamentos de Química do Mundo pudesse ter a percepção do potencial que esta técnica encerrava? Este mesmo comentário ouvi-o, com igual admiração, ao meu orientador de doutoramento em Cam-

bridge. Eis aqui outra faceta preciosa de Júlio Pedrosa: a invulgar capacidade de, lendo os sinais do presente, antever a futura importância das coisas.

Quando, no final da década de oitenta, se torna Vice-Reitor já a Química Inorgânica está bem alicerçada em Aveiro. No início da década de noventa, com o programa CIENCIA, esta Universidade adquire, finalmente, infraestruturas científicas que lhe permitem desenvolver investigação em pé de igualdade com outros centros do País. A formação, cuidadosamente planeada, de jovens cientistas permitirá tirar o máximo proveito do novo equipamento. Por exemplo, o meu regresso de Inglaterra acontece em 1991, exactamente quando se inicia a compra do espectrómetro de RMN de sólidos que ficará operacional em Agosto de 1992.

O resto da história é bem conhecido: a investigação floresce rapidamente em Aveiro, afirmando-se nacional e internacionalmente. Deixando mar largo aos investigadores que viu crescer, Júlio Pedrosa compreende então que uma nova era se inicia, sendo chegada a hora de

maiores desafios: depois da cabotagem pela Costa Africana, e dobrado que estava o Cabo da Boa Esperança, leva a Índia pela proa. Em Março de 1994 é eleito Reitor e, em apenas sete anos, muda a face da Universidade: expande o campus, introduz o rigor académico e financeiro, dá um notável incremento à investigação científica. Quando abandona o cargo deixa uma Universidade moderna, fresca, preparada para enfrentar o novo século. E tudo isto sem nunca ter deixado de piscar um olho à Química, como o atestam as mais de seis dezenas de artigos científicos que publicou.

Em 2001 é convidado para ocupar o cargo de Ministro da Educação. Sabe, certamente, que o então governo poderá ter os dias contados. Contudo, o cidadão Júlio Pedrosa não tem por hábito a fuga e não pode esquivar-se a mais este desafio. Um Homem inteiro faz aquilo que tem de fazer.

3 de Fevereiro de 2003.

João Rocha



2nd Mediterranean Meeting on Photochemistry

<http://gif.clun.unipg.it/medweb/entry.htm>

Caesar Palace Hotel****, Giardini Naxos, Sicily, 28 June – 2 July 2003

Duas Décadas de Química Inorgânica em Aveiro: Uma visão pessoal

ANA M. V. CAVALEIRO*

Introdução

Apresenta-se neste texto uma visão essencialmente pessoal "à vol d'oiseau" do desenvolvimento da investigação em Química Inorgânica, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, desde o início, pouco tempo após a criação da Universidade, até finais dos anos noventa. Durante cerca de duas décadas a liderança do grupo de Química Inorgânica esteve nas mãos do Professor Júlio Pedrosa, que imprimiu aos trabalhos de investigação a orientação que conduziu ao desenvolvimento actual de um forte centro de investigação activo em Ciências de Materiais, onde a componente de Química Inorgânica tem um papel relevante.

O relato aqui apresentado não tem a preocupação de ser exaustivo (seria impossível no âmbito de um artigo deste tipo) ou de seguir rigidamente qualquer ordem cronológica. Procura-se, antes, identificar os temas dos primeiros estudos realizados e seguir a sua evolução até alguns dos trabalhos actualmente em curso. Iniciado num tempo em que a actividade laboratorial de investigação científica nas universidades portuguesas era realizada quase exclusivamente pelos seus docentes (assistentes e assistentes estagiários), relaciona-se, necessariamente, com o início e progresso da carreira de alguns dos actuais Professores da Universidade de Aveiro. A informação apresentada é com certeza parcelar, sem que isso implique que os factos ou nomes omitidos sejam menos relevantes.

O início da Química Inorgânica em Aveiro

Difícil será perceber ou avaliar agora o que pensaria um recém-doutorado ao chegar à Universidade de Aveiro nos anos de 1974-1979. À sua frente estava a estimulante tarefa de organizar aulas e investigação de uma "instituição" (o Departamento de Química, DQUA) a partir de quase nada. É "como caderno novo, quando a gente o principia", como diz o poeta [1]. O desafio e o entusiasmo só poderão agora ser recordados, não serão repetidos.

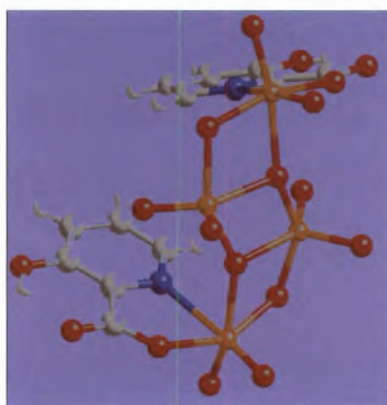
No início, portanto, não havia balizas. Haveria ideias directoras, sem dúvida. Os primeiros projectos surgiram norteados pelo interesse despertado pelas Ciências do Ambiente, que conduziram à abertura de um curso em Ciências do Ambiente (em 1975), quase meia década antes de haver uma Licenciatura em Química em Aveiro. Assim, em 1982, todo o Departamento se juntou para formar um Centro do INIC a que se chamou "Centro de Química do Meio Aquático" (CEQMA). O INIC, Instituto Nacional de Investigação Científica, era, à época, a entidade financiadora da investigação científica nacional, convém lembrar para benefício dos mais novos. Quatro doutorados, quatro linhas de investigação, naturalmente. Para lançar a semente dos estudos em Química Inorgânica estava o então Professor Auxiliar Júlio Pedrosa (JP).

Esta minha crónica inicia-se, mais propriamente, em Outubro de 1979. O Departamento de Química mudara-se para

edifício próprio, um "luxo". Três laboratórios de aulas e dois de investigação, bem separados, gabinetes ocupados, cada um, por duas pessoas (mais tarde alguns acomodariam até quatro docentes), alguns instrumentos e o primeiro "estudante" de doutoramento, ou seja, eu. Como meus orientadores, JP e o Professor Vítor Gil (VG). Tema: estudo de compostos de coordenação de molibdénio e tungsténio com ligandos naturais em solução. Este tema surgia naturalmente dos interesses científicos de JP, com um doutoramento em Química de Coordenação, e de VG, que se debruçava sobre o estudo de complexos metálicos por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. Trocado por miúdos, o meu trabalho de doutoramento consistiu essencialmente no estudo de complexos derivados de aminoácidos e hidroxiácidos com Mo(VI) e W(VI), por meio de técnicas espectroscópicas (RMN, UV, dicroísmo circular), envolvendo, nomeadamente, caracterização das espécies formadas em solução aquosa, determinação de constantes de equilíbrio e síntese de alguns sólidos. Claro que o Departamento de Química de Aveiro não tinha espectrómetro de RMN que permitisse este tipo de estudos. A investigação desenvolveu-se, então, apoiada no equipamento existente em Coimbra, de 100 MHz, da responsabilidade de VG, e no de Lisboa, instalado no IST (300 MHz), ao cuidado do Prof. António Xavier. Os espectros de dicroísmo circular faziam-se no University College, em Cardiff, UK, com o apoio dos Professores R. Gillard e P. Williams.

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, ana@dq.ua.pt

figura 1 Estrutura molecular do complexo $[Mo_4O_{12}(picOH)_2]^{2-}$, HpicOH = ácido 3-hidroxipicolínico, $C_6H_5NO_3$.



O molibdénio e tungsténio são elementos de transição do grupo 6. A sua química de coordenação, extensa e variada, foi um tema aliciante. Qualquer um destes elementos pode ocorrer numa larga gama de estados de oxidação (de -2 a +6), em geometrias de coordenação variadas. É difícil abarcar de uma maneira global o comportamento químico destes elementos, tal a sua diversidade [2]. Os estudiosos dos estados de oxidação mais elevados (+4 a +6), com grande predominância de compostos com oxigénio e enxofre, poderão não conhecer senão imperfeitamente a química dos estados de oxidação mais baixos. A atracção por estes elementos foi tão intensa, no meu caso, que dura até hoje.

No estado de oxidação +6, molibdénio e tungsténio ocorrem em soluções aquosas alcalinas na forma de aniões MO_4^{2-} , $M = Mo, W$, que originam espécies condensadas aniónicas por acidificação. A pH suficientemente baixo dá-se a preci-

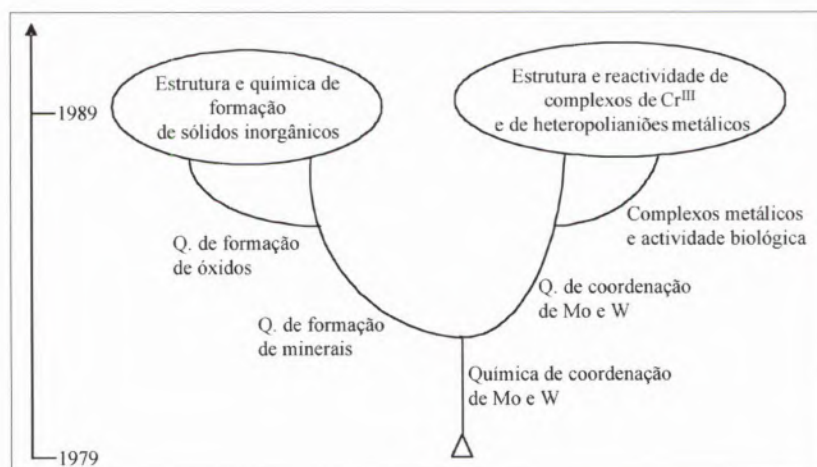
pitação de óxidos hidratados, um comportamento diferente do da maioria dos metais de transição, que ocorrem em solução aquosa na forma catiónica e originam óxidos e hidróxidos por adição de base. Apesar da sua carga, o molibdato e o tungstato reagem facilmente com ligandos orgânicos, mesmo carregados negativamente, formando complexos estáveis. O meu estudo ligava-se ao facto de haver pouca informação sobre a interacção do Mo(VI) com moléculas naturais pequenas, as quais poderiam estar associadas ao seu transporte em águas naturais. O interesse pela identificação e caracterização das espécies químicas em soluções aquosas justificava-se pela relevância ambiental e biológica destas. O estudo de complexos destes metais encontra ainda hoje razões muito variadas que o justifiquem, relacionadas, por exemplo, com a sua importância bioquímica (mais no caso do Mo que do W), aplicações em catálise, desenvolvimento de materiais, etc. Outros investigadores (HN, IG, VF*) con-

tinuam hoje, em Aveiro, interessados em complexos de molibdénio, como o representado na figura 1 [3].

A segunda pessoa a preparar o seu doutoramento na área da Química Inorgânica em Aveiro foi Clara Magalhães (CM), que iniciou os trabalhos em 1982, sob a orientação de JP e P. Williams. O seu tema versava a química de formação de minerais secundários contendo arsenatos e fosfatos. Abria-se assim uma nova área de estudo, relacionada com a compreensão da termodinâmica de formação e solubilização de minerais em meios aquosos naturais (figura 2). Enquanto que a formação da maior parte dos minerais primários (quartzo e outros óxidos, silicatos, sulfuretos) é de reprodução laboratorial difícil, devido às condições de pressão, temperatura e complexidade dos meios onde se desenvolvem, tal não acontece para muitos minerais secundários, formados por alteração química a partir dos primários e de outros secundários. Na sua tese de doutoramento, CM estudava um largo conjunto destes minerais, elaborando, a partir de estudos de solubilidade, diagramas de equilíbrio de fases como o representado na figura 3 [4].

O estudo de minerais teve continuação no seguimento deste trabalho de doutoramento, prolongando-se até aos dias de hoje. Os projectos mais recentes orientaram-se para o controlo da dispersão de poluentes por meio da formação de minerais secundários pouco solúveis. Como exemplo pode-se citar o uso da precipitação de arsenatos de chum-

figura 2 Áreas de investigação desenvolvidas pelo grupo de Química Inorgânica do DQUA .



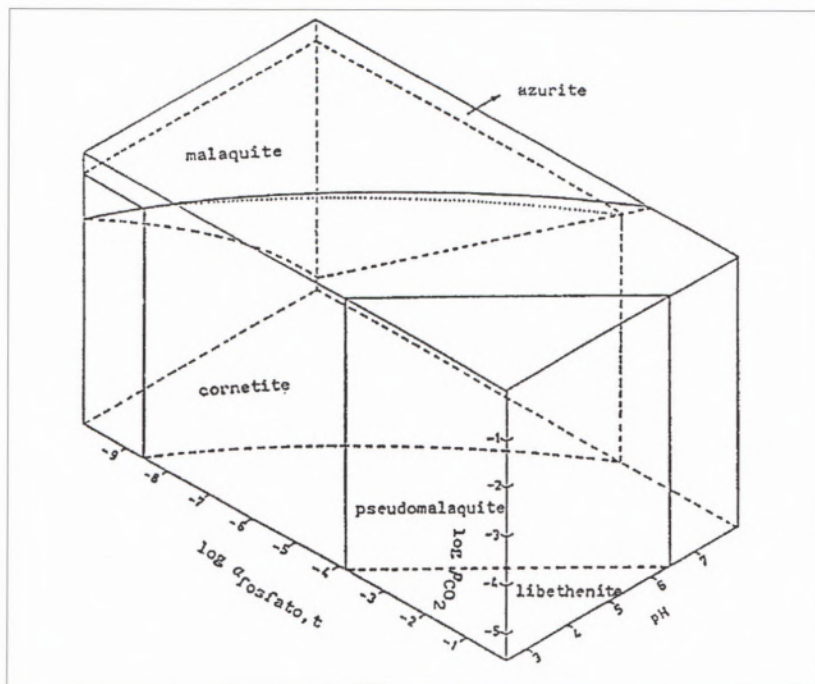


figura 3 Diagrama de campos de estabilidade para os minerais azurite, malaquite, cornetite, libethenite e pseudomalaquite.

bo como processo de imobilização de Pb e As [5]. Introduziu-se, entretanto, o estudo de biomateriais como nova área de investigação. Esta centra-se no estudo de hidroxiapatites substituídas, nomeadamente nas condições de precipitação e dissolução destas [6].

A primeira viragem

Em meados dos anos oitenta o grupo de investigadores de Química Inorgânica estava já envolvido num conjunto alargado de actividades bem programadas. Consul-

tando, por exemplo, um relatório de progresso do CEQMA referente a 1987, encontramos listados sete docentes/investigadores, liderados por JP, e quatro projectos, dos quais dois no âmbito da química de coordenação e dois no campo do estudo da formação de minerais e óxidos metálicos. Estes projectos foram posteriormente agrupados em dois temas: "Estrutura e reactividade de compostos de coordenação de Cr(III) e de heteropolianiões metálicos" e "Estrutura e química de formação de sólidos inorgânicos" (figura 2). Os anos dos finais da década de oiten-

figura 4 (A) Estrutura do $Ru[9ano]S_3(dppz)Cl]^+$ ($dppz$ = dipiridofenazina, ligando plano, capaz de intercalar entre as bases do ADN); (B) empacotamento do complexo no cristal.

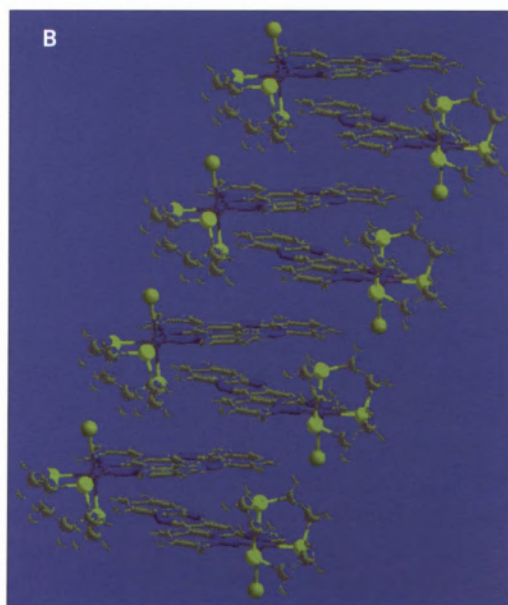
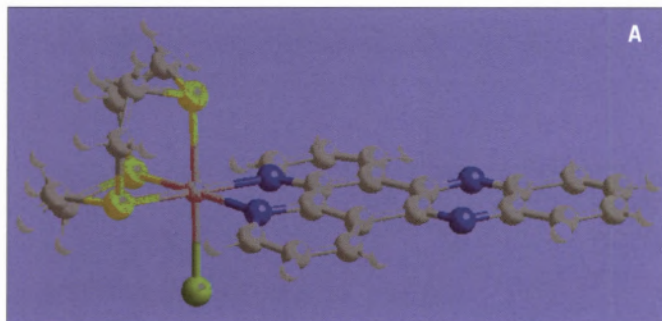
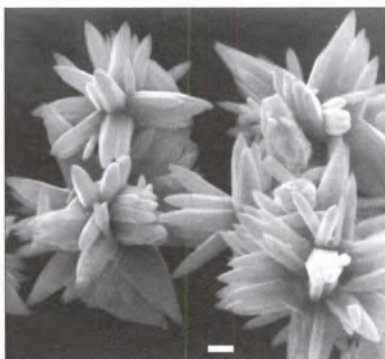


figura 5 Imagem de microscopia electrónica de varrimento de pós de ZnO obtido a 100°C na presença de etilenodiamina (barra = 1 µm).



ta foram particularmente importantes na definição dos trabalhos que vieram a ser desenvolvidos, pois assiste-se aqui à primeira viragem que imprimirá à investigação que decorria uma orientação que teve consequências decisivas nos trabalhos futuros. A linha de investigação do INIC, que inicialmente desenvolvia estudos em Química Inorgânica com uma vertente essencialmente ambiental, foi redireccionada para o estudo da Química de Materiais. Esta aposta vê-se hoje reflectida na participação do grupo de Química Inorgânica no novo Laboratório Associado constituído recentemente.

Podemos notar hoje, ao reler o título dos projectos acima indicados, alguns aspectos curiosamente relevantes para o desenvolvimento do grupo de Química Inorgânica em Aveiro. Em primeiro lugar, encontramos os estudos de complexos de Cr(III) relacionados com a actividade biológica de metais. Estes estão na origem do trabalho mais tarde apresentado para obtenção de doutoramento, em 1995, por um dos docentes do

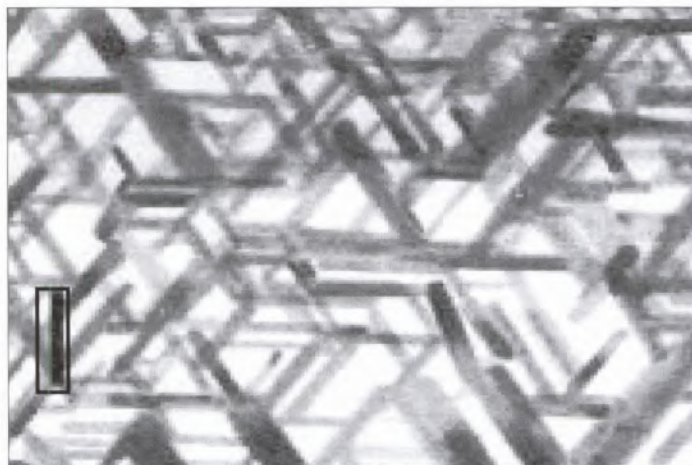
DQUA (TS*), envolvendo já compostos de Cr(III) e Cr(VI) e incluindo estudos da interacção de complexos de Cr(III) com núcleos celulares. Esta linha de trabalho, que se prolongou até finais dos anos noventa, considerava o estudo de modelos de complexos de Cr(III) intracelulares e a sua obtenção a partir da redução de Cr(VI). Se a toxicidade do crómio no estado de oxidação +6 se encontrava já devidamente provada, questionava-se o papel dos compostos de Cr(III) nos mecanismos de toxicidade deste elemento, dado haver evidência de interacção de Cr(III) com núcleos de células e com o ADN. Este interesse pela Química Bioinorgânica não foi ainda posto de parte em Aveiro, embora os sistemas objecto de estudo se tenham diversificado e afastado do crómio. Os trabalhos mais recentes incidem em compostos de Ru(II) com grupos polipiridilos (que intercalam no ADN) e ligandos macrociclos, como o apresentado na figura 4 [7]

Em segundo lugar notamos o aparecimento das palavras "heteropolianióes

metálicos" no título dos projectos. Marca o início do trabalho que tem sido desenvolvido em Aveiro na química de polioxometalatos de Mo, W e Nb, em que têm estado directamente envolvidos vários docentes do DQUA. Uma parte significativa da investigação até hoje desenvolvida centra-se nos chamados aniões do tipo Keggin [8,9]. Estes incluem espécies de fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, M = Mo, W e X = P, Si, B, etc., e um conjunto de outros iões que se podem considerar derivados destes, como, por exemplo, os iões substituídos por metais de transição $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$, M' = catião da 1ª série de transição [10]. Nestes estudos tem-se abordado diversos aspectos da química destes iões, envolvendo a síntese e caracterização de novos compostos com diversos catiões orgânicos, o estudo das suas propriedades e as aplicações em catálise [11] e em ciência de materiais [12]. Mais recentemente o interesse na química de polioxometalatos alargou-se a outros tipos de iões, nomeadamente espécies contendo lantanídeos, com vista ao estudo das suas propriedades luminescentes. A aplicação de polioxometalatos em estudos de branqueamento da pasta de papel desenvolvidos no âmbito da investigação em materiais lenhocelulósicos será referido noutra artigo desta revista [13].

No campo da formação de sólidos inorgânicos iniciaram-se trabalhos que reflectiam a conjugação da Ciência de Materiais e da Química que se desenvolvia à época. Este tipo de abordagem, que não era, com certeza, novo, come-

figura 6 Imagem de microscopia electrónica de transmissão de nanofibras de sulfureto de bismuto (barra = 70 nm).



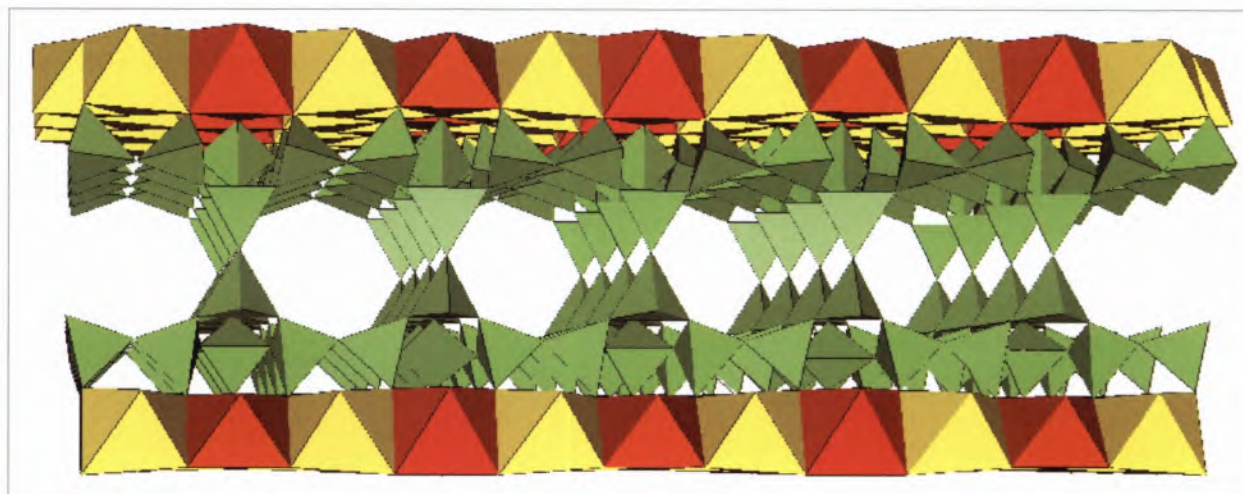


figura 7 AV-9 Silicato de lantanídeo (Tb, Eu, Er,...), microporoso e luminescente. Omitem-se os catiões e as moléculas de água residentes nos poros (verde [SiO₄], vermelho [LnO₆], amarelo [NaO₆]).

çava a ser reconhecido, tendo-se traduzido no aparecimento de duas importantes publicações periódicas, *Chemistry of Materials* (1989) e *J. of Materials Chemistry* (1991). A preparação de pós cerâmicos (em particular, óxidos) por métodos não convencionais era assunto de vários artigos de revisão [14]. Os trabalhos que se iniciaram no DQUA na década de oitenta, em cooperação com o Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, debruçaram-se sobre os métodos de síntese controlada de pós cerâmicos. Estudando-se a influência das condições de síntese nas propriedades de óxidos (ZnO e WO₃), obtidos a partir de precursores e condições diversos, procurava-se influir na forma e tamanho das partículas obtidas (figura 5 [15]). Os estudos de síntese controlada de pós deram origem a duas teses de Mestrado (HN e TT*)

As metodologias estudadas e desenvolvidas nestes primeiros trabalhos e em outros que se lhe seguiram vieram mais tarde a ter influência numa interessante linha de investigação que se desenvolve actualmente na temática de síntese e estudo de nanopartículas (figura 6 [16]).

A Química Inorgânica e de Materiais em Aveiro

Por alturas de 1990 ocorreram grandes transformações na investigação científica a nível do País. Vários programas de

financiamento contribuíram quer para criar um corpo de estudantes de pós-graduação (o estatuto de bolseiro de investigação data de Dezembro de 1989 [17]) quer para apetrechar as universidades e centros de investigação com novo e actualizado equipamento. Num documento datado de finais de 1991 afirma-se que a Química Inorgânica na UA apresenta um pendor fortemente interdisciplinar, aliando estudos de Química de Coordenação, Bioinorgânica, Ambiental e de Materiais, sendo indicadas as seguintes áreas de estudo:

- Polioxometalatos e óxidos metálicos: precursores em solução, formação e morfologia de sólidos (tungstatos, niobatos, óxidos de zinco e tungsténio), aplicações catalíticas e na produção de materiais avançados.
- Química de coordenação e bioinorgânica: especiação de soluções, química de coordenação de crómio e ruténio, biomateriais.
- Desenvolvimento e aplicação de métodos espectroscópicos avançados ao estudo de materiais complexos: RMN de silicatos, aluminossilicatos, aluminofosfatos e de materiais biológicos; estudo de interacções de metais com biopolímeros.
- Química de minerais: síntese, caracterização e estudo termodinâmico da formação de arsenatos, carbonatos e fosfatos.

Identificamos nesta lista uma nova área de intervenção, lançada em Aveiro em consequência do regresso de Inglaterra do hoje Professor João Rocha (JR) (com um doutoramento centrado no estudo da caulinite e materiais relacionados por RMN do estado sólido) e de ter a Universidade adquirido um espectrómetro de RMN multinuclear de 400 MHz, totalmente dedicado a RMN do estado sólido, ao abrigo do programa CIENCIA. A preparação e caracterização de novos materiais, incluindo a caracterização de sólidos por RMN, e o estudo das suas aplicações têm hoje uma importância fundamental dentro da investigação realizada em Aveiro.

Os novos projectos desenvolvidos contemplavam a síntese e caracterização de materiais microporosos, como aluminofosfatos ou titanossilicatos. Um número alargado de novos materiais foi aqui preparado, explorando-se os métodos de síntese hidrotérmica e o fenómeno de substituição isomórfica. Um interessante relato do desenvolvimento destes estudos pode encontrar-se nas referências [18] e [19]. Posteriormente este domínio de estudos foi alargado às sílicas mesoporosas (com poros de cerca de 50Å) e, com a colaboração de IG*, à sua derivatização com complexos inorgânicos e organometálicos [20].

Os últimos anos

Em 1994 tem lugar nova reorganização da investigação científica no País com a criação das Unidades de Investigação da JNICT. Sob a direcção de JP, os docentes/investigadores da área da Química Inorgânica do DQUA passaram a integrar o Centro de Química Inorgânica e de Materiais, que compreendia agora diversos domínios de investigação, contando com a colaboração, no seu início, de 14 doutorados entre os quais um especialista em materiais lenhocelulósicos e três doutorados em Bioquímica. Com o passar dos anos, à medida que o número de investigadores aumentava e os projectos de investigação se diversificavam, cresceu o interesse pela Química de Materiais. Esta vertente acentuou-se particularmente a partir de 1999 (a segunda viragem), com a liderança do Centro confiada a JR e veio a culminar com a formação de uma Unidade de Investigação mais alargada que, em 2001, passou a constituir um Laboratório Associado, o CICECO (Centro de Investigação de Materiais Cerâmicos e Compósitos).

Nesta pequena crónica pretendi apresentar o desenvolvimento da investigação em Química Inorgânica na Universidade de Aveiro, desde o seu início até meados dos anos noventa. Estes foram os anos em que a investigação se desenvolveu sob a orientação de Júlio Pedrosa, que imprimiu a sua visão ao conjunto de trabalhos que se referiram e que se empenhou esforçadamente no desenvolvimento que conduziu ao que hoje existe. Foquei essencialmente o trabalho feito em Aveiro, muitas vezes em colaboração com outros centros de investigação no País e no estrangeiro, procurando dar uma visão, necessariamente pessoal, de como se criaram as condições que levaram ao que hoje aqui existe. A descrição do que actualmente se faz na área da Química de Materiais não é feita na resenha que aqui se apresenta.

Agradecimentos

A elaboração deste artigo contou com a colaboração benévola dos docentes do Grupo de Química Inorgânica que acederam a ler o texto, ajudando-me com as suas sugestões e me disponibilizaram informação importante, a quem apresento os meus agradecimentos.

Referências

- [1] J.C. de Melo Neto, *Morte e vida Severina e outros poemas em voz alta*, Rio de Janeiro, José Olympio, 1983.
- [2] M.L.H. Green, in *Molybdenum: an outline of its chemistry and uses*, E. R. Braithwaite, J. Haber (eds), Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [3] S.M.O. Quintal, H.I.S. Nogueira, H.M. Carapuça, V. Félix e M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 3196-3201.
- [4] M. C. F. Magalhães, *Geociências; Rev. Univ. Aveiro*, 1991, **6**, 123-131.
- [5] M. C. M. Magalhães, M. C. M. Silva, *Monatsh. Chemie*, submetido.
- [6] P.A.A.P. Marques, M.C.F. Magalhães; R.N. Correia, *Biomaterials*, 2003, **24**, 1541-1548.
- [7] J. Madureira, T.M. Santos, B. J. Goodfellow, M. Lucena, J. Pedrosa de Jesus, M. G. Santana-Marques; M. G. B. Drew, V. Félix, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 4422-4431.
- [8] M. T. Pope, *A. Muller, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 34-48
- [9] J.A.F. Gamelas, I.C.M.S. Santos, M.S.S. Balula, A.M.V. Cavaleiro, *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, submetido.
- [10] A.M.V. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesus, H.I.S. Nogueira, in *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithbay (Eds), VCH, 1999, vol. 1, p. 444-458.
- [11] I.C.M.S. Santos, M.M.Q. Simões, M.M.M.S. Pereira, R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A*, 2003, **195**, 253-262.
- [12] J.A.F. Gamelas, A.M.V. Cavaleiro, E. de Matos Gomes, M. Belsley, E. Herdtweck, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2537-2545.
- [13] C. P. Neto, D. Evtuguin, *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, nesta revista.
- [14] D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, vol 1 da série Chemistry of Solid State Materials, Ed. A.R. West, H. Baxter; Cambridge University Press, 1989.
- [15] T. Trindade, J. Pedrosa de Jesus, P.O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 1611-1617.
- [16] O. C. Monteiro, H.I.S. Nogueira, M. Motavalli, T. Trindade, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2103-2111.
- [17] Decreto-lei nº 437/89, Diário da República nº 290, I série, de 19 de Dezembro. Documento de leitura obrigatória. Nele se define, por exemplo, *bolseiro de investigação, bolsa de estudo e projecto de investigação*.
- [18] J. Rocha, V. Félix, M. W. Anderson, *Revista Portuguesa de Química*, 1996, 35-46.
- [19] J. Rocha, M.W. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2000, 801-818.
- [20] M. Pillinger, I.S. Gonçalves, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. Rocha, G. Zhang, Schafer, O. Nuyken, F. Kuhn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 696-701.

*Abreviaturas de nomes usadas neste texto:

CM = Clara Magalhães

HN = Helena Nogueira

IG = Isabel Gonçalves

JP = Júlio Pedrosa

JR = João Rocha

TS = Teresa Santos

TT = Tito Trindade

VF = Vítor Félix

VG = Vítor Gil.

Química de Materiais Lenhocelulósicos na Universidade de Aveiro:

Breve revisão de uma década de investigação

CARLOS PASCOAL NETO¹ E DMITRY EVTUGUIN²

OS PRIMÓRDIOS DA INVESTIGAÇÃO EM Materiais Lenhocelulósicos no Departamento de Química da Universidade de Aveiro remontam a meados da década de oitenta. Constatando-se, por um lado, a relevância do sector florestal na economia nacional, a concentração de indústrias florestais e dos respectivos Centros Tecnológicos na Região Centro e, por outro, a falta de investigação de carácter fundamental e aplicada sobre os materiais provenientes da floresta Portuguesa, esta área tornou-se numa linha estratégica no desenvolvimento do Departamento de Química. Um dos principais impulsionadores e promotores activos desta área foi o Prof. Júlio Pedrosa. A sua intervenção foi decisiva na promoção da formação pós-graduada especializada, no estrangeiro, de estudantes recém licenciados em Aveiro, na angariação de financiamentos para consolidar a infra-estrutura de investigação, no estabelecimento de uma rede de cooperação com indústrias do sector e, posteriormente, no arranque da formação especializada, na área dos materiais provenientes da floresta, integrada no Curso de Engenharia Química.

A consolidação da actividade de investigação em Materiais Lenhocelulósicos ocorreu no início dos anos noventa, com o regresso do estrangeiro de jovens doutorados nesta e noutras áreas relacionadas com a Química de Materiais. A investigação inicial orientou-se essencialmente para um material em que Portugal é, a nível mundial, primeiro produtor: a cortiça. Paralelamente, ini-

ciaram-se estudos de caracterização química e estrutural de plantas de crescimento rápido, potenciais fontes de fibra celulósica, nomeadamente *Hibiscus cannabinus* (kenaf) e *Arundo donax* (cana), bem como estudos de aplicação da fracção de taninos da casca do pinheiro na preparação de adesivos para aglomerados de madeira. No segundo quinquénio da década de noventa, não abandonando os interesses iniciais, os esforços de investigação orientaram-se para a madeira de *Eucalyptus globulus* e para os processos da sua transformação em pasta celulósica. O conhecimento fundamental destes materiais, na perspectiva do estabelecimento de relações estrutura/propriedades/comportamento processual, bem como o conhecimento dos mecanismos da sua transformação, visando a melhoria de produtos e processos, desenvolvimento de novas aplicações e processos de transformação e a diminuição do impacto ambiental associado, têm constituído linhas directrizes desta área. Neste artigo faz-se uma breve síntese dos resultados mais relevantes obtidos na investigação realizada em Química de Materiais Lenhocelulósicos na Universidade de Aveiro nesta última década, centrada essencialmente nos materiais de maior relevância económica: a cortiça e a madeira de *Eucalyptus globulus*. Esta actividade desenvolveu-se essencialmente no Centro de Química Inorgânica e de Materiais (recentemente integrado no Laboratório Associado CICECO), coordenado na sua fase inicial

pelo Prof. Júlio Pedrosa, com frequente cooperação com outros grupos de investigação do Departamento de Química desta Universidade e vários laboratórios nacionais e estrangeiros.

Química, estrutura e novas aplicações dos componentes da cortiça

Tudo começou numa mesa de almoço. A garrafa de vinho veio aberta para a mesa. "Porque será que a cortiça tem uma combinação singular de propriedades, nomeadamente, elasticidade, baixa densidade e hidrofobicidade, que a tornam um excelente material isolante e possibilitam o seu uso como o vedante de excelência de garrafas de vinho? Será a sua composição química e estrutura molecular determinante destas propriedades? Fará grande sentido enviar para o lixo a rolha que acabou de ser retirada desta garrafa, sabendo-se que, certamente, o sobreiro de onde ela foi retirada só ao fim de cerca de 40 anos começou a produzir cortiça com qualidade suficiente para rolhas?" A aflição e desconfiança da empregada do restaurante foram visíveis quando lhe pedimos a rolha daquela garrafa. "Mas...o vinho acabou de ser aberto..." "Não se preocupe. Queremos apenas fazer umas análises com essa rolha." Obviamente, se desconfiava estava, mais desconfiada ficou a senhora depois desta explicação. Nessa tarde, uma amostra de cortiça de *Quercus suber* L. foi pela primeira vez colocada a rodar num espectróme-

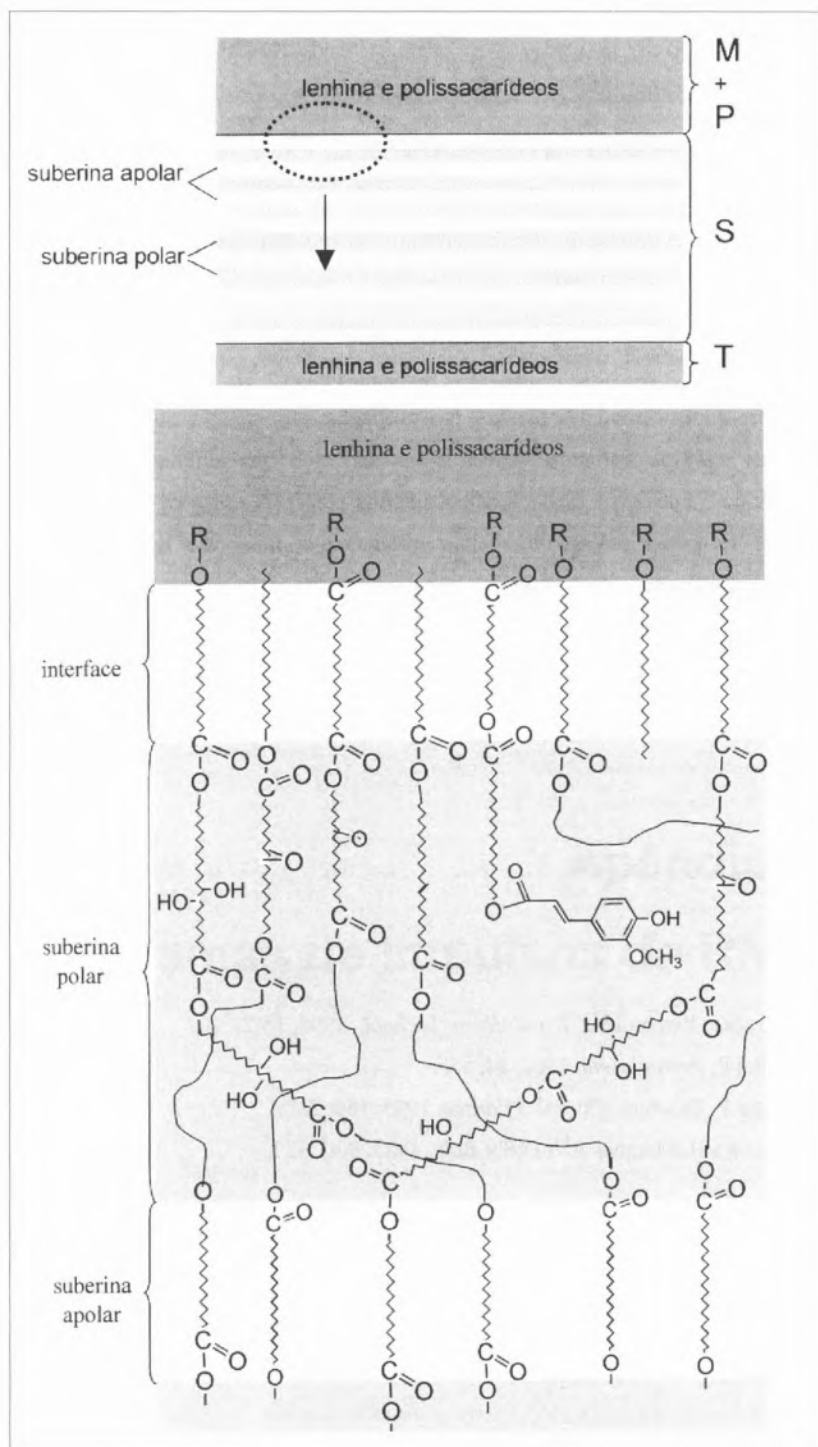


figura 1 Modelo proposto para a estrutura das paredes celulares de cortiça [1]. Em cima: modelo global da parede celular (M: lamela média, P: parede primária, S: parede primária, T: parede terciária). Em baixo: detalhe da parede celular, evidenciando a organização macromolecular da suberina em camadas e sua ligação à lenhina e polissacarídeos.

tro de RMN de sólidos de 400 MHz. A aventura tinha começado.

Um dos primeiros temas investigados prendeu-se com a estrutura da suberina, componente maioritário da cortiça (40%, m/m), a sua eventual ligação com os outros componentes das paredes ce-

lulares, nomeadamente a lenhina (22%, m/m) e os polissacarídeos (20%, m/m), e sua organização na parede celular. Os modelos organizacionais propostos até então para as paredes das células de cortiça eram pouco consistentes com a química, estrutura e abundância relativa dos seus componentes.

Do ponto de vista da composição química, recorrendo à despolimerização por hidrólise ou metanólise alcalina, seguida da análise dos monómeros por GC-MS, a suberina mostrou ser um biopoliéster constituído por ácidos alcanóicos, ácidos α,ω -alcanedióicos, ácidos ω -hidroxialcanóicos e seus derivados hidroxilados a meio da cadeia, alcanóis e ácido ferúlico [1]. A natureza polimérica do biopoliéster foi igualmente evidenciada através do isolamento da suberina por via enzimática [2]. Os resultados obtidos em Aveiro mostraram ainda a existência, na suberina da cortiça, de uma fracção alifática de elevada massa molecular (750-1500), não hidrolisável ou trans-esterificável em meio fortemente alcalino [3]. Uma fracção significativa da suberina extraída da cortiça por metanólise alcalina apresentou carácter cristalino [4]. Recorrendo à RMN de sólidos, através de estudos de dinâmica molecular, mostrou-se que a suberina nas paredes celulares está espacialmente segregada da matriz de lenhina e polissacarídeos, ligando-se, no entanto, covalentemente, a estas duas famílias de macromoléculas (figura 1) [1,5]. No espaço ocupado pela suberina foi igualmente possível distinguir zonas de elevada organização molecular, de carácter apolar, constituídas por cadeias alifáticas, alternando com zonas desorganizadas, mais polares, compostas por estruturas alifáticas esterificadas com ácido ferúlico (figura 1). Quando a cortiça foi submetida a tratamento térmico (figura 2), a suberina foi o último componente a degradar-se [6], explicando a relativamente elevada resistência à degradação da cortiça pelo calor, quando comparada com outros materiais lenhocelulósicos. Este biopolímero, pela sua abundância relativa, natureza química e estrutura supramolecular, mostrou, juntamente com a estrutura e organização celular da cortiça, ter um papel determinante nas propriedades deste material. No que concerne a lenhina da cortiça [7,8], esta apresenta uma estrutura peculiar. É constituída essencialmente por unidades derivadas do guaiacilpropano (ao contrário do que seria de esperar de uma folhosa, onde, tipicamente, as lenhinas são constituídas maioritariamen-

te por unidades derivadas do seringilpropano) e apresenta um elevado grau de condensação (entrecruzamento). A ligação covalente desta lenhina à suberina foi igualmente evidenciada [7].

Numa colaboração muito profícua com o Prof. Alessandro Gandini do Laboratoire Matériaux Polymères da EFGP/INPG, Grenoble, realizaram-se estudos de novas aplicações da suberina, numa perspectiva de potencial valorização dos sub-produtos da indústria corticeira. A suberina isolada da cortiça foi utilizada com sucesso como polioli na síntese de poliuretanos [9,10] e testada como aditivo em tintas de impressão *offset* [11]. Mais recentemente, está a estudar-se a transformação integral da cortiça em polióis [12,13]. O pó de cortiça industrial, por reacção com óxido de propileno em presença de uma base, transforma-se, praticamente na sua totalidade, num polioli líquido, que, posteriormente, por reacção com poliisocianatos convencionais, pode originar uma espuma de poliuretano.

Química e estrutura da madeira de *Eucalyptus globulus*

O *Eucalyptus globulus* Labill (*E. globulus*), uma folhosa do género *Eucalyptus*, constitui a principal matéria-prima da indústria nacional de pasta e papel, sector que representa um peso significativo na economia Portuguesa. Apesar da relevância desta fileira industrial, o conhecimento fundamental desta matéria-prima e do seu comportamento durante os processos industriais era, até há bem poucos anos, bastante escasso. De facto, o número de publicações científicas sobre a química da madeira de *E. globulus*, referidas no *Science Citation Index* até meados dos anos 90, era bastante reduzido, sendo os estudos relacionados com os componentes macromoleculares (lenhina e polissacarídeos) praticamente inexistentes. A implementação, em meados de noventa, do Programa PRAXIS XXI, com uma linha orientada especificamente para a floresta e o papel, bem como a criação do RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, instituição com quem a Universidade de Aveiro estabeleceu uma

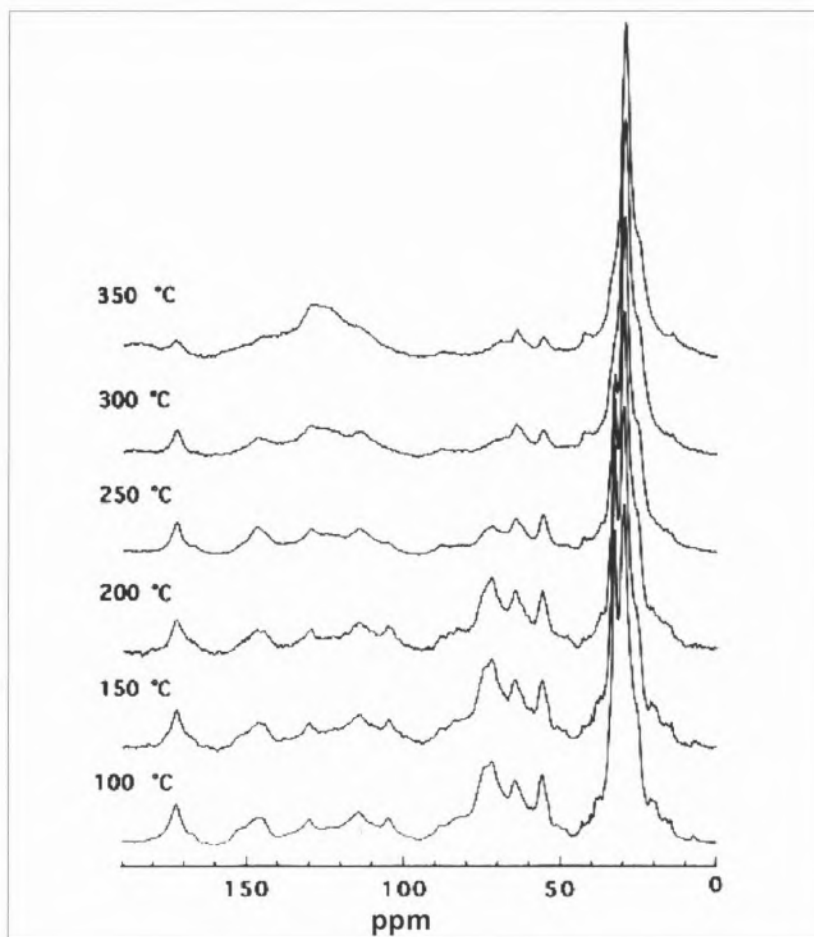


figura 2 Espectros de RMN de sólidos (^1H - ^{13}C CP-MAS, 100.6 MHz, tempo de contacto: 1.5 ms, velocidade de rotação: 5.9 KHz) de cortiça calcinada em mufla, durante 20 minutos, a diferentes temperaturas [6]

forte cooperação, com sede perto de Aveiro, constituíram factores decisivos na implementação e consolidação de uma actividade de investigação orientada para a química da madeira de *E. globulus* bem como dos processos da sua transformação em pasta.

A investigação incidiu sobre os componentes macromoleculares (lenhina e hemiceluloses, particularmente) e os componentes de baixo peso molecular, genericamente designados de extractáveis.

Os estudos estruturais realizados sobre a lenhina [14] recorreram a um conjunto de técnicas que cobre o leque de metodologias analíticas mais avançadas e actualmente utilizadas na caracterização de lenhinas, nomeadamente, RMN de ^1H e de ^{13}C , espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-MS) e técnicas degradativas, como a oxidação com permanganato de potás-

sio, a oxidação com nitrobenzeno, a tioacidólise e a pirólise acoplada com cromatografia de gases e espectrometria de massa (Py-GC-MS). Os resultados obtidos mostraram que a madeira de *E. globulus* possui uma lenhina do tipo S/G (S: unidades derivadas do seringilpropano; G: unidades derivadas do guaiacilpropano), incluindo uma pequena fracção de unidades H (derivadas do *p*-hidroxifenilpropano). A proporção de unidades S é claramente superior à média das outras folhosas. A combinação dos resultados obtidos por RMN, técnicas degradativas e técnicas de "química molhada", permitiu identificar e quantificar as principais estruturas e tipos de ligações na lenhina (figura 3). A análise por ESI-MS, técnica pela primeira vez utilizada em Aveiro na caracterização de lenhinas [15], em cooperação com o grupo de Espectrometria de Massa, coordenado pelo Prof. Ferrer Correia, revelou que a lenhina isolada

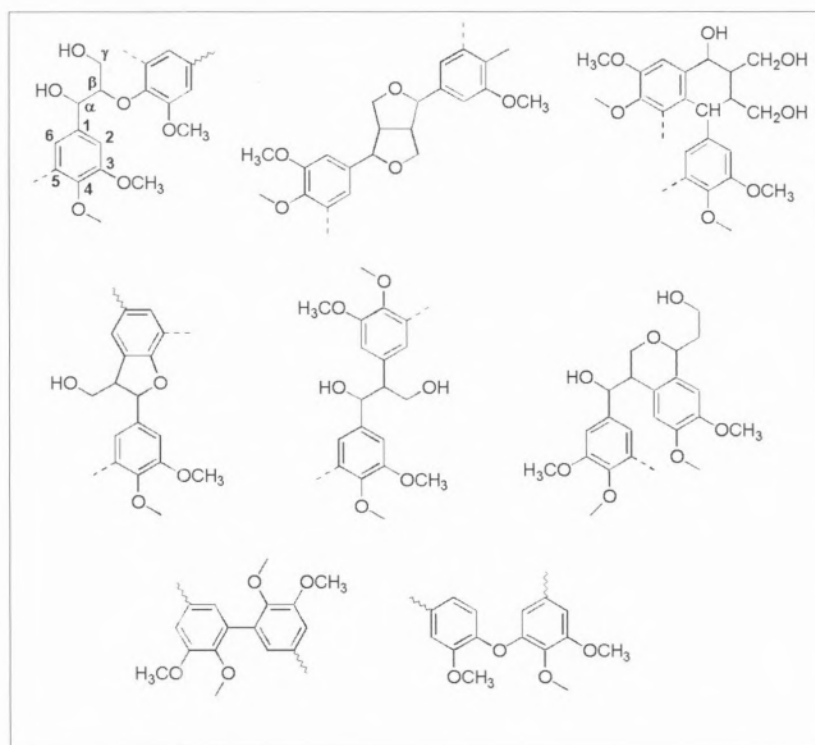


figura 3 Principais tipos de estruturas e ligações entre monómeros identificados na lenhina de *E. globulus* isolada por acidólise [14].

possui uma distribuição de massas moleculares centrada a valores de m/z de cerca de 2400-2600, indicando a predominância de dodecameros na estrutura macromolecular.

Amostras ricas em lenhina e polissacarídeos (LCC), com ligações covalentes entre os dois tipos de biopolímeros, foram isoladas da madeira de *E. globulus* e caracterizadas por metilação e hidrólise ácida dos polissacarídeos, por RMN de ¹³C e RMN bidimensional (HMQC e HMBC) [16,17]. A ligação do tipo éter benzílico, envolvendo o carbono benzílico em estruturas do tipo β-O-4 e o O-3 nas unidades de xilose das xilanas, é a mais abundante. A presença da ligação do tipo fenilglicosídica foi evidenciada. Tanto quanto conseguimos apurar, esta constituiu a primeira evi-

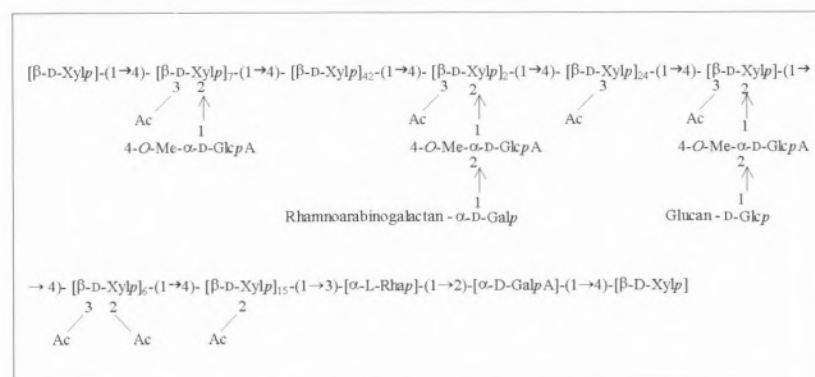
dência experimental para este tipo de ligações, obtida a partir de amostras reais de LCC.

A estrutura da glucuronoxilana de *E. globulus*, hemicelulose predominante nesta madeira (cerca de 20%, m/m) foi igualmente elucidada [18,19]. Os resultados obtidos por metilação e hidrólise ácida, cromatografia de permeação por gel (GPC) bem como por RMN de ¹³C e de ¹H-¹H ²D (COSY, TOCSY) mostraram tratar-se de uma 4-O-metil-α-D-glucuro-*n*-D-xilana acetilada, uma estrutura claramente distinta das xilanas convencionais (figura 4), em que parte dos grupos de ácido 4-O-metil-α-D-glucurónico estão substituídos em O-2 por unidades de galactose e de glucose. Estas unidades poderão constituir pontos de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos

na madeira, nomeadamente ramnoarabinogalactanas e glucanas. O terminal redutor desta xilana é constituído, como no caso de outras folhosas, por unidades com estrutura -(1→3)-α-L-Rhap-(1→2)-α-D-GalpA-(1→4)-β-D-Xylp.

Os compostos de baixo peso molecular e de natureza lipofílica (extractáveis), extraídos tipicamente com solventes apolares como o diclorometano, representam 0.2-0.3% em peso de madeira. Esta família de compostos, devido ao seu interesse tecnológico, pelos problemas que causa, nomeadamente na formação de precipitados ("pitch") no equipamento industrial e na fibra celulósica, foi detalhadamente estudada em Aveiro, em cooperação com o grupo de Química Orgânica do Prof. José Cavaleiro. É composta essencialmente por ácidos

figura 4 Estrutura da galactoglucuronoxilana acetilada da madeira de *E. globulus* [18,19].



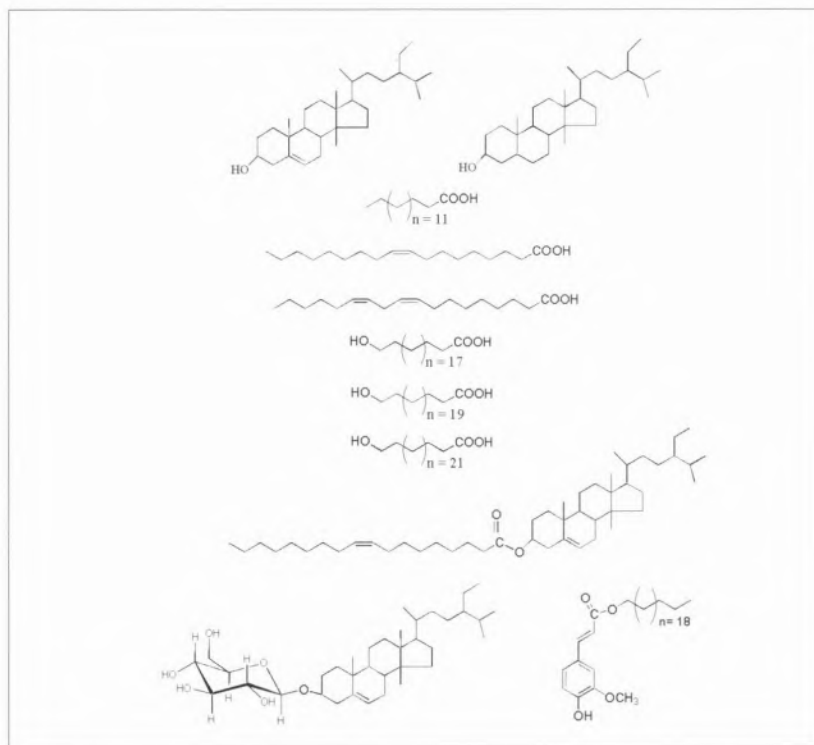


figura 5 Extractáveis de natureza lipofílica mais relevantes identificados na madeira de *E. globulus*, incluindo novas estruturas minoritárias (ácidos gordos ω -hidroxilados e ésteres de ácido ferúlico) recentemente identificadas [20].

gordos, esteróis e ésteres, incluindo ésteres de esterilo, glicosídeos de esterilo, glicerídeos e ceras (figura 5) [20].

Comportamento da madeira de *Eucalyptus globulus* durante o processo kraft

Quando a madeira de *E. globulus* é submetida ao processo de cozimento kraft (solução aquosa de NaOH e Na₂S, 150-160 °C), a nível industrial ou laboratorial, com o objectivo de se obter uma pasta celulósica crua, aproximadamente 95% da lenhina e 35% dos polissacarídeos são dissolvidos (figura 6). As condições de tratamento utilizadas a nível industrial são mais suaves do que aquelas praticadas para madeiras de outras folhosas. Este comportamento pode ser, essencialmente, atribuído à estrutura particular da sua lenhina, com um elevado teor de estruturas β -O-4 e uma anormalmente elevada proporção de unidades derivadas do seringilpropano [14], facilitando a cinética da sua degradação e dissolução.

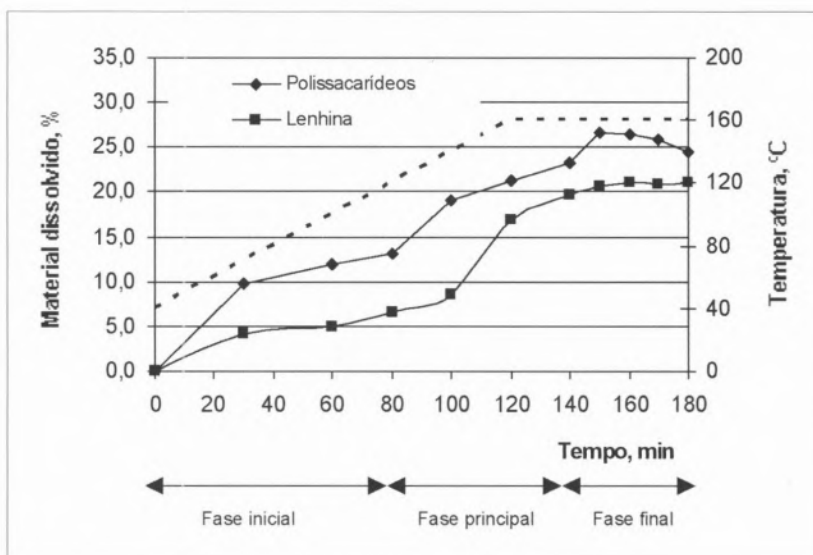
As lenhinas residuais nas pastas e as lenhinas dissolvidas, correspondentes a diferentes fases do cozimento kraft de *E. globulus* (figura 6) foram isoladas e caracterizadas [21,22] por técnicas de degradação química (oxidação com

permanganato ou nitrobenzeno, tioacidoólise) e RMN de ¹H. Na fase inicial do cozimento, é extraída da madeira, lenhina rica em unidades H e G, com elevado grau de condensação e ligada a açúcares, predominantemente a unidades de xilose. Na fase principal e na fase residual a lenhina removida da madeira (dissolvida) é progressivamente mais rica em unidades S. As características da lenhina dissolvida na fase inicial sugerem que os reagentes de cozimento (licor branco) penetram e actuam, inicialmente, nas paredes dos vasos, bem como na lamela média das fibras libri-formes (zonas conhecidas por possuírem lenhinas ricas em unidades G e H condensadas), penetrando apenas, posteriormente, na parede secundária das fibras (zonas com lenhina rica em unidades S). Ao longo do cozimento, o grau de condensação da lenhina residual remanescente na pasta vai aumentando gradualmente, característica visível pelo aumento do teor de estruturas do tipo α -5', 5-5' e 4-O-5' (figura 3), enquanto que o teor de ligações β -O-4 diminui, essencialmente, na fase residual. Estas alterações estruturais da lenhina residual contribuem significativamente para a diminuição da reactividade da lenhina na fase final do cozimento. O número de grupos hidroxilo fenólicos em

unidades resultantes essencialmente da clivagem de ligações β -O-4, aumenta na fase final do cozimento. Nas fases principal e residual, ocorrem reacções de desmetilação da lenhina residual e lenhina dissolvida no licor negro, levando à formação de mercaptanos.

Na fase inicial do cozimento kraft, as principais perdas em polissacarídeos estão associadas à eliminação de glucose; assim, ao contrário do que seria de esperar, estas perdas iniciais não são atribuídas à dissolução de xilana mas sim a uma fracção de polissacarídeos do tipo glucana, de natureza ainda desconhecida ou, eventualmente, a celulose amorfa de baixo peso molecular e de fácil acessibilidade na parede celular. A xilana é eliminada gradualmente ao longo do processo de deslenhificação, atingindo uma extensão de eliminação inferior a 50%, no final do cozimento. Este valor é significativamente inferior àquele observado para outras folhosas, podendo atribuir-se este facto à ligação da galactoglucuronoxilana do *E. globulus* a outros polissacarídeos na madeira. As grandes alterações estruturais da xilana de *E. globulus*, ao longo do processo de cozimento, ocorrem essencialmente nas fases principal e final da deslenhificação: cerca de 40-50% dos grupos de ácido urónico são eliminados

figura 6 Evolução da remoção de polissacarídeos e lenhina (% m/m(madeira)) ao longo do cozimento kraft laboratorial da madeira de *E. globulus* (alcali activo: 15%, sulfidez: 28 %, razão licor/madeira: 4 L/kg; perfil de temperatura indicado a tracejado) [21].



das cadeias de xilana remanescente na pasta, sendo a ligação (1→2) entre o ácido 4-*O*-metil-glucurónico, substituído em *O*-2, e a galactose (Gal-GlcA), particularmente lábil. O teor de ácido hexenurónico (HexA) na xilana, formado no meio alcalino a partir do ácido 4-*O*-metil-glucurónico, contrariamente àquilo que era conhecido para outras madeiras, no caso de *E. globulus* aumenta ao longo das diferentes fases do processo kraft [23], podendo diminuir apenas na fase final, se a alcalinidade for suficientemente elevada.

Durante o cozimento kraft do *E. globulus*, 50% dos componentes lipofílicos de baixo peso molecular presentes na madeira são removidos com o licor negro [24]. Os ácidos gordos são a fracção dissolvida em maior extensão (60 %) enquanto que a maior parte dos esteróis são retidos (70%). Os componentes li-

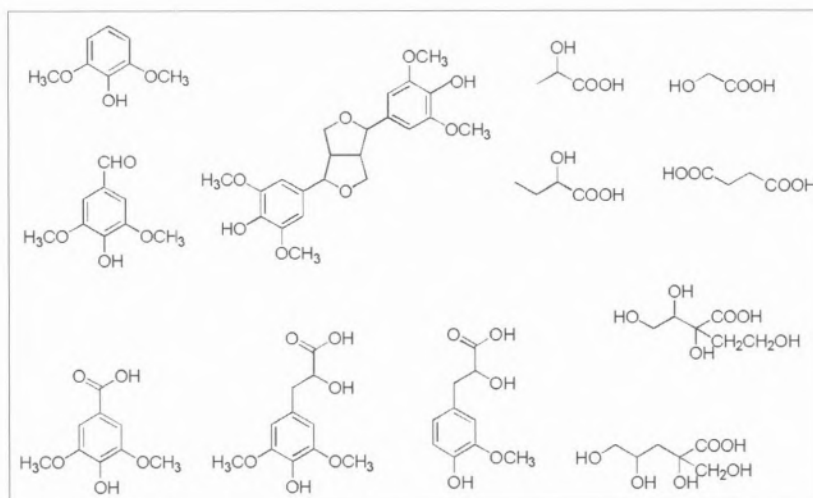
pofílicos retidos na pasta são transportados posteriormente para o processo de branqueamento, causando, por acumulação pontual, problemas de deposição de "pitch" na pasta branca e no equipamento fabril. α - e ω -Hidroxiácidos e esteróis, bem como seus derivados oxidados, foram identificados, alguns deles pela primeira vez em Aveiro, em depósitos de "pitch" de fábricas de pasta kraft de *E. globulus* [25,26].

Os licores negros de *E. globulus*, contendo, para além dos componentes inorgânicos, os sub-produtos resultantes, essencialmente, da degradação da lenhina e dos polissacarídeos, foram detalhadamente caracterizados (figura 7) [27,28].

As condições utilizadas no cozimento kraft afectam significativamente o rendimento do processo bem como o posterior comportamento da pasta crua no branqueamento. Num estudo realizado

em cooperação com o RAIZ, no âmbito de um projecto Europeu, com coordenação do Royal Institute of Technology (KTH, Estocolmo) e com a participação de vários laboratórios Europeus, nomeadamente KCL (Helsínquia), STFI (Estocolmo), EFPG (Grenoble), HUT e UH (Helsínquia), foram identificadas as condições processuais que maximizam o rendimento de produção de pasta e a branqueabilidade (minimização do consumo de dióxido de cloro no processo de branqueamento posterior) [29]. Na tentativa de correlacionar o diferente comportamento das pastas kraft de *E. globulus* no branqueamento com a sua composição e estrutura [30], caracterizaram-se detalhadamente as pastas resultantes do estudo anterior, dando-se particular ênfase aos componentes que, potencialmente, contribuem para o consumo de dióxido de cloro durante o branqueamento: lenhina, ácido hexenu-

figura 7 Compostos orgânicos de baixo peso molecular predominantes no licor negro do cozimento kraft de *E. globulus* [27, 28].



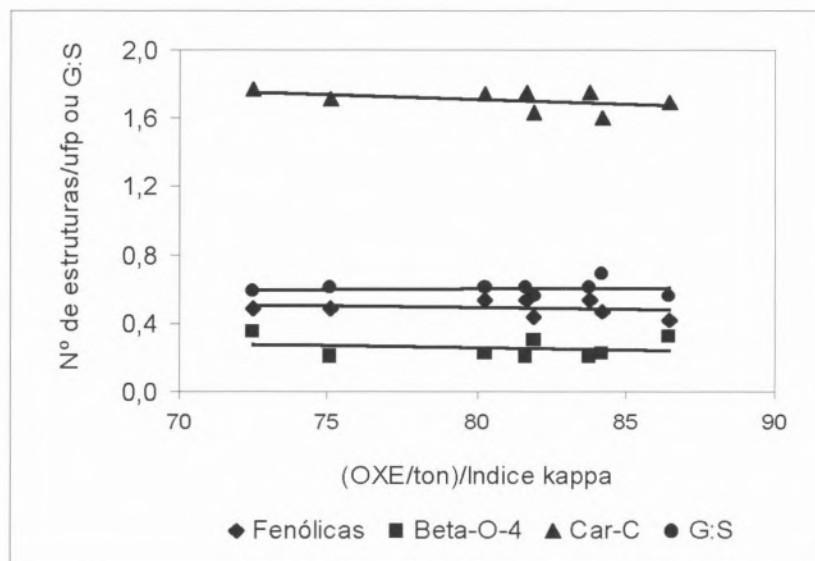


figura 8 Relação da composição e estrutura da lenhina residual de pastas kraft de *E. globulus* (produzidas com diferentes condições de cozimento) com a sua branqueabilidade, expressa na forma de (OXE/ton)/Índice kappa (quanto maior o consumo de equivalentes de oxidação (OXE) por unidade de índice kappa (indicação do teor de lenhina na pasta), menor a branqueabilidade) [30].

rónico e esteróis. Verificou-se que, genericamente, para pastas com graus de deslenhificação próximos, a branqueabilidade diminui à medida que a razão lenhina /ácido hexenurónico aumenta. Não se observou nenhuma correlação clara entre o teor de esteróis na pasta e a sua branqueabilidade. De igual modo, não foi possível estabelecer uma relação entre a estrutura da lenhina da pasta kraft e o seu comportamento no branqueamento (figura 8). Uma possibilidade de explicação poderá residir na frequência e natureza das ligações lenhina-polissacarídeo, existentes inicialmente na madeira ou, eventualmente, formadas durante o processo de cozimento. Este assunto está actualmente a ser investigado em Aveiro.

Uma das estratégias actuais para a redução dos consumos de água e impacto ambiental das fábricas de pasta kraft

branqueada, passa pelo aumento da recirculação de correntes processuais líquidas. O aumento do grau de "fecho" das fábricas de pasta tem como consequência a acumulação de "elementos não processuais", introduzidos no processo com a madeira (metais e "extractáveis", essencialmente), nas linhas de fabrico e no produto final. No caso das fábricas de pasta de *E. globulus*, atendendo à especificidade da sua composição e estrutura, a implementação de uma situação de fecho gradual, necessitou de um conhecimento aprofundado da composição das correntes processuais líquidas. Num projecto realizado com a colaboração dos grupos do Prof. José Cavaleiro (Química Orgânica) e do Prof. Armando Duarte (Química Analítica), e, envolvendo o RAIZ e empresas do sector, foram detalhadamente caracterizadas duas fábricas de pasta kraft

nacionais e identificadas as potenciais "áreas problema" numa situação de fecho gradual. Os resultados obtidos contribuíram para a implementação de medidas internas nas fábricas, conducentes à diminuição do impacto do fecho de circuitos. Paralelamente, desenvolveram-se estudos de aplicação de adsorventes, nomeadamente zeólitos e carvões activados, na remoção de metais e de extractáveis dos efluentes de branqueamento, na perspectiva da sua recirculação [31].

Desenvolvimento de novos processos de deslenhificação e branqueamento amigos do ambiente

O oxigénio em meio aquoso alcalino foi introduzido industrialmente nos anos oitenta como agente de deslenhificação

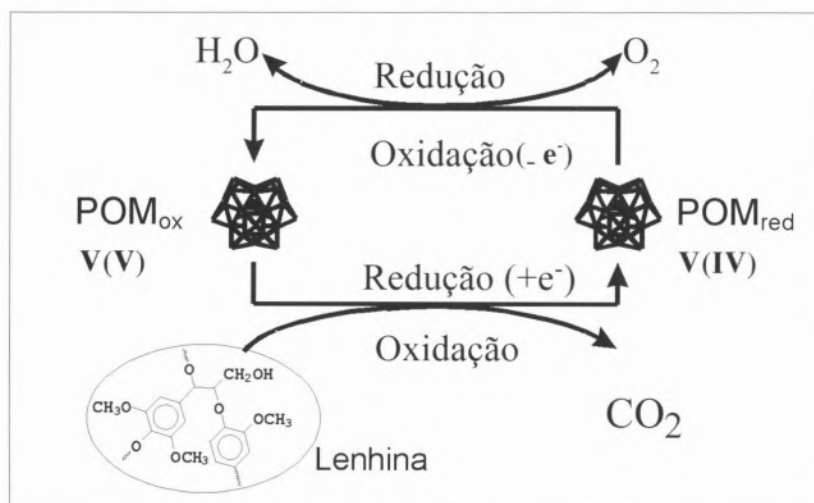
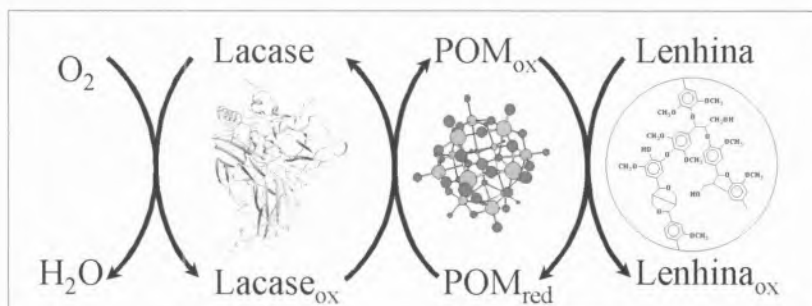


figura 9 Esquema simplificado do princípio da deslenhificação por oxigénio catalisada por polioxometalatos (neste caso, molibdovanadofosfatos da série $\text{PMo}_{(12-n)}\text{V}_n\text{O}_{40}^{(3+n)}$).

figura 10 Esquema simplificado do princípio da deslenhificação por lacase com mediação por polioxometalatos, em presença de oxigénio [46].



de pastas celulósicas. Sendo um reagente barato, amplamente disponível e "amigo do ambiente", o seu uso rapidamente se propagou, substituindo, total ou parcialmente o uso do cloro ou dióxido de cloro. No entanto, o sucesso deste reagente tem sido limitado, nomeadamente pela sua falta de selectividade para a oxidação da lenhina. Os mecanismos de autooxidação envolvidos na degradação da lenhina geram espécies radiculares, nomeadamente radicais hidroxilo e hidroperóxido que atacam também os polissacarídeos, limitando assim a deslenhificação e reduzindo as propriedades físico-mecânicas das fibras celulósicas. Este problema foi parcialmente ultrapassado utilizando solventes orgânicos como meio reaccional, na ausência de base [32].

Em meados de noventa, foi desenvolvido em Aveiro um processo alternativo de deslenhificação por oxigénio, em que a oxidação da lenhina por autooxidação é evitada, utilizando polioxometalatos (POM) como catalisadores [33-36]. O princípio inerente a este processo é o seguinte: o polioxometalato, com uma energia de activação para a oxidação da lenhina inferior à do oxigénio molecular, oxida a lenhina a temperaturas relativamente baixas, sendo, posteriormente, no mesmo estágio processual, reoxidado pelo oxigénio (figura 9). Seleccionando polioxometalatos capazes de sofrer oxidação reversível com oxigénio ($E^\circ(\text{lenhina}) < E^\circ(\text{POM}) < E^\circ(O_2)$), podem atingir-se níveis de deslenhificação elevados sem degradação significativa dos polissacarídeos. Os primeiros candidatos testados foram heteropolianióes do tipo Keggin, molibdovanadofosfatos da série $PMo_{(12-n)}V_nO_{40}^{(3+n)-}$ (HPA-n, $n=1-6$). Os melhores resultados para a deslenhificação de madeira e de pasta kraft

foram obtidos utilizando $PMo_7V_5O_{40}^{8-}$ (HPA-5) [33-35]. A extensão e selectividade da deslenhificação (branqueamento) da pasta kraft catalisada por POM foram superiores àquelas obtidas pelo processo de deslenhificação convencional com oxigénio em meio alcalino [33-36]. A análise dos produtos de reacção em solução mostrou que a lenhina removida da madeira foi convertida, na sua grande maioria, em água e dióxido de carbono. A reutilização da solução de uma experiência anterior numa nova experiência de deslenhificação proporcionou resultados de deslenhificação semelhantes. Resultados obtidos por RMN de ^{31}P e espectrofotometria de UV-Vis mostraram que o catalisador se manteve estável. Estava assim o caminho aberto para um novo processo de deslenhificação catalítico e cíclico, imediatamente patentado [37], em que os principais produtos de reacção são água e dióxido de carbono (figura 9). As condições de branqueamento foram optimizadas em diferentes sequências de branqueamento [34-36]. A reutilização sucessiva do meio líquido de reacção permitiu realizar 10 ensaios de branqueamento, sem perda de eficiência e sem acumulação de matéria orgânica (COD) na solução [36]. O processo mostrou-se assim extremamente promissor e adaptável ao conceito de "fábrica fechada" (sem efluentes), já que, potencialmente, os efluentes produzidos numa etapa de branqueamento, podem ser sucessivamente reutilizados.

Estudos mecanísticos mostraram que o processo catalítico envolve a oxidação da lenhina pelo V(V) (na estrutura do HPA-n ou na forma de iões dioxovanadilo (VO_2^+), produzidos por dissociação do HPA-n), sendo o V(IV) continuamente reoxidado pelo oxigénio molecular (figu-

ra 9) [35]. Estudos de RMN de ^{51}V e de EPR evidenciaram o papel determinante da extensão da dissociação do HPA-n na eficiência e selectividade do processo [38]. Os mecanismos envolvidos na degradação oxidativa da lenhina foram investigados por RMN de ^{13}C , GC-MS, técnicas degradativas e voltametria cíclica, entre outras técnicas, utilizando lenhinas isoladas e compostos modelo de lenhina [39-41].

Apesar dos resultados promissores ao nível da deslenhificação, verificou-se, no entanto, que, durante o processo, a celulose sofria degradação parcial. Esta degradação foi associada essencialmente ao baixo pH do meio (hidrólise ácida) e à oxidação pelos iões dioxovanadilo [42]. As investigações encaminharam-se então para o controlo da dissociação dos HPA-n e para a identificação de novos polioxometalatos, capazes de funcionar a valores de pH mais elevados. Foram testados POMs da família $[XW_{11}Mn^III(H_2O)O_{39}]^{n-}$ ($X = B, Si, P$) [43] na gama de pH 2-5 e da série $[SiW_{12-x}V_xO_{40}]^{(4+x)-}$ ($x=1-4$) para valores de pH compreendidos entre 3 e 5. Com o primeiro grupo de compostos obteve-se um grau de selectividade elevadíssimo (mínima degradação da celulose); no entanto, a deslenhificação foi limitada, devido, sobretudo, à difícil reoxidação destes POMs. No caso dos tungstovanadosilicatos, a presença dos iões dioxovanadilo, provenientes da dissociação do POM, foi determinante na eficiência do processo: apesar do elevado grau de deslenhificação, a degradação oxidativa da celulose, promovida por aquelas espécies de vanádio, foi significativa. A adição de Mn^{II} na fase final da síntese de HPA-5 originou estruturas complexas do tipo HPA-5- Mn^{II} . A presença de Mn^{II} , favoreceu a estabilidade

do HPA-5, diminuindo a extensão da sua dissociação e formação de iões dioxovanadilo. Com este sistema catalítico foram obtidos os melhores resultados de branqueamento, atingindo-se uma deslenhificação de 50-70% e uma baixa degradação da celulose. Atendendo aos resultados promissores, este processo foi testado à escala piloto no Centre Technique du Papier de Grenoble [44]. A sua potencial viabilidade industrial foi evidenciada. Estão neste momento a ser planeados estudos visando a recuperação do catalisador e a remoção de elementos não processuais (metais, essencialmente) introduzidos no processo industrial com a madeira.

Paralelamente aos estudos de deslenhificação por oxigénio em presença de POMs, estes foram testados como mediadores em sistemas de deslenhificação envolvendo enzimas oxidativas, nomeadamente lacases [45,46]. O mecanismo de catálise no sistema lacase-mediador (LMS) envolve uma sequência de ciclos redox onde os electrões retirados do substrato (lenhina) pelo mediador (POM_{ox}) são transferidos, através da lacase, até ao oxigénio molecular (figura 10). POMs com elevado potencial redox e, portanto, difíceis de reoxidar pelo oxigénio, mesmo a temperaturas elevadas, podem assim ser reoxidados pela lacase à temperatura ambiente [46]. Sistemas POM-lacase foram aplicados com sucesso na deslenhificação de pastas cruas [46] e na degradação de corantes têxteis [45]. O mecanismo envolvido na oxidação de substratos fenólicos com este sistema catalítico foi investigado [47].

Agradecimentos

Os nossos agradecimentos vão dirigidos a todos quantos directa ou indirectamente contribuíram para este trabalho:

Ao Professor Júlio Pedrosa, pelo incentivo e acompanhamento; aos colegas do Departamento de Química da UA, nomeadamente, Ana Barros, Ana Gil, Armando Silvestre, Armando Duarte, Artur Silva, Cruz Pinto, Ferrer Correia, Fran-

cisco Amado, Helena Carapuça, Inês Portugal, Ivonne Delgadillo, João Rocha, José Cavaleiro, Manuel António Coimbra, Pedro Domingues, Rosário Domingues e Sílvia Rocha; aos nossos estudantes de pós-graduação; ao colega Artur Cavaco-Paulo da Universidade do Minho; à Universidade de Aveiro, FCT, Comunidade Europeia, RAIZ e empresas associadas e à Champcork.

Bibliografia

- Lopes, M.H., Gil, A.M., Silvestre, A.J. and Pascoal Neto, C. Composition of suberin extracted upon gradual alkaline methanolysis of *Quercus suber* cork. *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 383-391, 2000.
- Rocha, S., Gil, A., Goodfellow, B., Delgadillo, I. and Pascoal Neto, C. Enzymatic isolation and structural characterization of polymeric suberin of cork from *Quercus suber* L. *Int. J. Biol. Macromol.*, 28, 107-119, 2001.
- Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Silvestre, A.J.D., Pascoal Neto, C. and Gandini, A. Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *Int. J. Biol. Macromol.*, 22, 71-80, 1998.
- Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Gandini, A., and Pascoal Neto, C. Cork suberin as a new source of chemicals. 2. Crystallinity, thermal and rheological properties. *Biore-source Technol.*, 63, 153-158, 1998.
- Gil, A.M., Lopes, M., Rocha, J. and Pascoal Neto, C. A ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy study of cork cell wall structure: the effect of suberin removal. *Int. J. Biol. Macromol.*, 20, 293-605, 1997.
- Pascoal Neto, C., Rocha, J., Gil, A.M., Cordeiro, N., Esculcas, A.P., Pedrosa de Jesus, J.P., Rocha, S., Delgadillo, I. and Ferrer Correia, A.J. ¹³C solid state NMR and FTIR studies of the thermal decomposition of cork. *Solid State NMR*, 4, 143-151, 1995.
- Pascoal Neto, C., Cordeiro, N., Seca, A., Domingues, F., Gandini, A. and Robert, D. Isolation and characterization of a lignin-polymer of the cork of *Quercus suber* L. *Holzforchung*, 50(6), 563-568, 1996.
- Lopes, M., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Silvestre, A., Gil, A., Cordeiro, N. and Gandini, A. Products of the permanganate oxidation of cork, desuberized cork, suberin and lignin from *Quercus suber* L. *Holzforchung*, 52(2), 146-148, 1998.
- Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Gandini, A. and Pascoal Neto, C. Urethanes and polyurethanes from suberin: 1. Kinetic study. *Industrial Crops and Products*, 6, 163-167, 1997.
- Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Gandini, A. and Pascoal Neto, C. Urethanes and polyurethanes from suberin: 2. Synthesis and characterization. *Industrial Crops and Products*, 10, 1-10, 1999.
- Cordeiro, N., Blayo, A., Belgacem, N.M., Gandini, A., Pascoal Neto, C. and LeNest, J.F. Cork suberin as an additive in offset lithographic printing inks. *Industrial Crops and Products*, 11, 63-71, 2000.
- Evtiuguina, M., Gandini, A., Pascoal Neto, C. and Belgacem, M.N. Urethanes and polyurethanes based on oxypropylated cork. 1. Appraisal of reactivity of products. *Polymer Int.*, 50, 1150-1155, 2001.
- Evtiuguina, M., Barros-Timmons, A., Cruz-Pinto, J.J., Pascoal Neto, C., Belgacem, M.N. and Gandini, A. The oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations. *Biomacromolecules*, 3(1), 57-62, 2002.
- Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silva, A., Domingues, P.M., Amado, F.M.L., Robert, D., Faix, O. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation *Eucalyptus globulus* wood. *J. Agric. Food. Chem.*, 49, 4252-4261, 2001.
- Evtuguin, D., Domingues, P., Amado, F.L., Pascoal Neto, C. and Ferrer Correia, A.J. Electrospray ionization mass spectrometry as a tool for lignins molecular weight and structural characterization. *Holzforchung*, 53(5), 525-528, 1999.
- Balakshin, M. Yu., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silva, A.M.S., Domingues, P. and Amado, F.M.L. Studies on lignin and lignin-carbohydrate complex by application of advanced spectroscopic techniques. *Proceedings of the 11th ISWPC*, Vol. I, p. 103-106, Nice, France, 2001.
- Balakshin, M.Yu., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto C. and A.M.S. Silva. Lignin-carbohydrate complex in *Eucalyptus globulus* wood and kraft pulps. *Proceedings of 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components - Oral Presentations*, p. 53-60, Belo Horizonte, Brazil, 2001.
- Shatalov, A. A., Evtuguin, D. V. and Pascoal Neto, C. (2-O- α -D-Galactopyranosyl-4-O-methyl-D-glucurono)-D-Xylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, 320, 93-99, 1999.

19. Evtuguin, D.V., Tomás, J.L., Silva, A.M.S. and Pascoal Neto, C. Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, in press, 2003.
20. Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D. and Pascoal Neto, C. Identification of new hydroxy fatty acids and ferulic acid esters in the wood of *Eucalyptus globulus*. *Holzforschung*, 56 (2), 143-149, 2002.
21. Pinto, P.C., Evtuguin, Pascoal Neto, C. and Silvestre, A.J.D. Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. Part 1. Analysis by chemical degradation methods. *J. Wood Chem. Technol.*, 22,(2&3), 93-108, 2002.
22. Pinto, P.C., Evtuguin, Pascoal Neto, C., Silvestre, A.J.D. and Amado, F.M.L. Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. Part 2. Analysis by NMR, ESI/MS and GPC. *J. Wood Chem. Technol.*, 22,(2&3), 109-125, 2002.
23. Daniel, A.I.D.; Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.V.; Silvestre, A.J.D. Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: Variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *Tappi J.*, in press, 2003.
24. Silvestre, A.J.D.; Freire, C.S.R.; Pascoal Neto, C. *Eucalyptus globulus* wood extractives: Composition and fate during pulping and bleaching. *Proceedings of 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components – Oral Presentations*, p. 69-76, Belo Horizonte, Brazil, 2001.
25. Silvestre, A.J.D.; Pereira, C.C.L.; Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.V.; Duarte, A.C.; Cavaleiro, J.A.S.; Furtado, F.P. Chemical composition of pitch deposits from an ECF *Eucalyptus globulus* bleached kraft pulp mill. Its relationship with wood extractives and additives in process streams. *Appita J.*, 52(5), 375-382, 1999.
26. Freire, C.S.R.; Silvestre, A.J.D.; Pereira, C.C.L.; Pascoal Neto, C.; Cavaleiro, J.A.S. New lipophilic components of pitch deposits from an *Eucalyptus globulus* ECF bleached kraft pulp mill. *J. Wood Chem. Technol.*, 22(1), 55-56, 2002.
27. Pascoal Neto, C.; Belino, E.; Evtuguin, D.; Silvestre, A.J.D. Total fractionation and analysis of the organic components of industrial *Eucalyptus globulus* kraft black liquors. *Appita J.*, 52(3), 213- 217, 225, 1999.
28. Silvestre, A.J.D.; Pereira, C.C.L.; Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.V.; Cavaleiro, J.A.S. An easy assessment of the composition of low-molecular-weight organic components of industrial *Eucalyptus globulus* kraft black liquor. *J. Pulp Paper Sci.*, 26(12), 421-427, 2000.
29. Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.; Furtado, F.P.; Mendes Sousa, A.P. Effect of Pulping Conditions on the ECF Bleachability of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6200-6206, 2002.
30. Pascoal Neto, C.; Daniel, A.I.D.; Evtuguin, D.V.; Silvestre, A.J.D. Which chemical features of kraft pulps really determine their ECF bleaching response? *Proceedings of the Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku, Finland, p.95-98, 2002.
31. Sequeira, S., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C. and Portugal, I. Zeolites and activated carbons for the removal of NPE's and dissolved organic compounds from kraft bleaching process streams. *Proceedings of the Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, p.373-376, Turku, Finland, 2002.
32. Evtuguin, D.V., Deineko, I.P. and Pascoal Neto, C. Oxygen delignification in aqueous organic solvents media. *Cell. Chem, Technol.*, 33(1-2), 103-123, 1999.
33. Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. New polyoxometalate promoted method of oxygen delignification. *Holzforschung*, 51(4), 338-342, 1997.
34. Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. Lignin degradation reactions in aerobic delignification catalysed by heteropolianion $(PM_{07}V_5O_{40})^{8-}$. *Oxidative Delignification Chemistry: Fundamentals and Catalysis*, ACS Symposium Series 785, Argyropoulos, D. (Ed.), ACS, Washington, p. 327-341, 2001.
35. Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. Catalytic oxidative delignification with Keggin-type molybdovanadophosphate heteropolianions. *Oxidative Delignification Chemistry: Fundamentals and Catalysis*, ACS Symposium Series 785, Argyropoulos, D. (Ed.), ACS, Washington, p. 342-355, 2001.
36. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. and Pedrosa de Jesus, J.D. Bleaching of kraft pulp by oxygen in the presence of polyoxometalates. *J. Pulp Paper Sci.*, 24(4), 133-140, 1998.
37. Evtuguin, D. e Pascoal Neto, C. Processo de deslenhificação oxidativa de materiais lenhocelulósicos em presença de heteropolianions. Patente de Invenção Portuguesa Nº 101 857, 1996.
38. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Rocha J. and Pedrosa de Jesus, J. Oxidative delignification in the presence of molybdovanadophosphate heteropolianions. Mechanism and kinetic study. *Applied Catalysis, A: General*, 167, 123-139, 1998.
39. Evtuguin, D.V., Daniel, A.I.D., Silvestre, A.J.D., Amado, F.M.L. and Pascoal Neto, C. Lignin aerobic oxidation promoted by molybdopentavanadophosphate polyanion $[PM_{07}V_5O_{40}]^{8-}$. Study on the oxidative cleavage of β -O-4 aryl ether structures using model compounds. *J. Mol. Catalysis*, 154, 217-224, 2000
40. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. and Rocha, J. Lignin degradation in oxygen delignification catalysed by $(PM_{07}V_5O_{40})^{8-}$ polyanion. Part I. Study on wood lignin. *Holzforschung*, 54, 381-389, 2000.
41. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Carapuça, H. and Soares, J. Lignin degradation in oxygen delignification catalysed by $(PM_{07}V_5O_{40})^{8-}$ polyanion. Part II. Study on lignin monomeric model compounds. *Holzforschung*, 54, 511-518, 2000.
42. Shatalov, A.A., Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. Cellulose degradation in the reaction system O₂/heteropolianions of series $(PM_{(12-n)}V_nO_{40})^{(3+n)-}$. *Carbohydrate Polymers*, 43, 23-32, 2000.
43. Gaspar, A., Evtuguin, D. V and Pascoal Neto, C. Oxygen bleaching of kraft pulp catalysed by Mn(III)-substituted polyoxometalates. *Applied Catalysis, A: General*, 239(1-2), 157-168, 2003.
44. Gaspar, A., Evtuguin D.V. and Pascoal Neto, C. Pulp bleaching catalysed by polyoxometalates – First pilot scale experience. *Proceedings of the Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, p.103-106, Turku, Finland, 2002.
45. Carneiro, A., Abreu, A., Evtuguin, D., Pascoal Neto, C., Guebitz, G. and Cavaco-Paulo, A. Polyoxometalates as promoters of laccase-assisted reactions. *J. Mol. Catalysis, B. Enzymatic*, 9, 293-295, 2000.
46. Balakshin, M. Yu., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. and Cavaco-Paulo, A. Polyoxometalates as mediators in the laccase catalyzed delignification. *J. Mol. Catalysis, B. Enzymatic*, 16(3-4), 131-140, 2001.
47. Castro, A.I. R., Evtuguin, D.V., and Xavier, A.B. Degradation of biphenyl lignin model compounds by laccase of *Trametes versicolor* in the presence of 1-hydroxybenzotriazole and heteropolianion $[SiW_{11}VO_{40}]^{5-}$. *J. Mol. Catalysis B: Enzymatic* in press, 2003.

Biogeociclos: Uma visão molecular das enzimas e dos mecanismos envolvidos nos ciclos dos elementos – Parte II

CARLA CARNEIRO¹ E JOSÉ J. G. MOURA

Parte 2: Biogeociclo do Enxofre

Título corrente: Biogeociclos dos elementos

Palavras chave: Ciclos dos elementos, Azoto, Enxofre, Carbono, Hidrogénio

Nota prévia

A circulação dos elementos químicos no planeta é um processo complexo com muitas e variadas vertentes. Os vários ciclos elementares são muito mais do que simples reacções químicas. São em parte biológicos e em parte geoquímicos, pois envolvem a participação de microrganismos e estão associados a grupos de elementos metálicos. Uma variedade de enzimas e múltiplos transportadores electrónicos (que com estas interactuam) asseguram a catálise, passo a passo, por formação de intermediários chave.

Conforme se indicou na Parte I desta série de artigos, é objectivo rever aspectos estruturais dos enzimas envolvidos nos ciclos dos elementos. Os ciclos não são apresentados de modo exaustivo, mas procura-se pôr em evidência as partes dos ciclos para os quais há um conhecimento detalhado da estrutura tridimensional do biocatalisador envolvido. Mais ainda, são apresentadas hipóteses mecanísticas que

resultam, muitas delas, da análise estrutural.

O artigo é dividido em 3 partes:

- 1 - Biogeociclo do AZOTO
- 2- Biogeociclo do ENXOFRE
- 3- Biogeociclo do CARBONO e HIDROGÉNIO

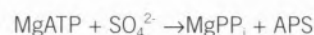
2. O Ciclo do enxofre

2.1. Introdução

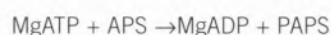
Na natureza, os compostos de azoto e de enxofre são continuamente sintetizados, degradados e convertidos noutras formas. O metabolismo destes compostos tem muito em comum, pois ambos os elementos podem ser utilizados pelos microrganismos em vários estados de valência, desde estados mais reduzidos (amónia/sulfureto de hidrogénio) a estados mais oxidados (nitrato/sulfato). As formas reduzidas (NH_3 e $\text{NO}_2^-/\text{H}_2\text{S}$ e S) podem ser utilizadas como doadores electrónicos na formação aeróbica de energia e na fixação de dióxido de carbono no escuro. As formas oxidadas (NO_3^- , $\text{NO}_2^-/\text{SO}_4^{2-}$, SO_3^{2-}) servem como aceptadores electrónicos na respiração anaeróbia (Schlegel, 1981).

O sulfato, resultante da oxidação de S^2 , S ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, é facilmente assimilável pela maioria dos organismos, contudo é está-

vel e não reactivo, pelo que tem que ser activado antes de ser novamente utilizado, via adenilação, num processo que requer ATP. O passo de activação envolve a transferência da porção adenosina 5-fosforilo da molécula de ATP para o sulfato, formando um intermediário activado, a adenosina 5'-fosfosulfato (APS), de acordo com a equação:



Na maioria dos organismos o intermediário APS é convertido no intermediário adenosina 3'-fosfato 5'-fosfosulfato (PAPS), de acordo com a seguinte equação:



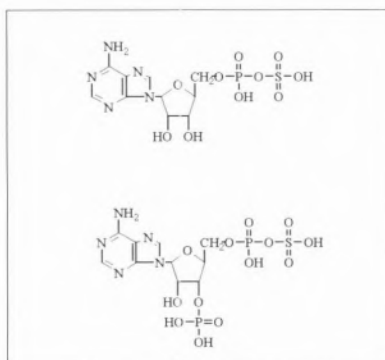
Ambas as formas, APS e PAPS (figura 1), são compostos com elevado potencial de transferência do grupo sulfato, devido à ligação anidrido mista ácido fosfórico-ácido sulfúrico, e disponibilizam assim o sulfato para posteriores reacções de transferência e redução. A importância da PAPS, como doador de grupos sulfidrílo na biossíntese de ésteres sulfurados, é análoga ao da ATP (doador de grupos fosfato) na biossíntese de ésteres fosfatados (Moura *et al.*, 2002).

O ciclo do enxofre (figura 2) evidencia a interconversão do enxofre inorgânico nos vários estados de oxidação. A redu-

REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal
Morada: Professor José J. G. Moura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829 - 516 Monte de Caparica, Portugal. Tel: +351-21-2948382, Fax: +351-21-2948550, e-mail: jose.moura@dq.fct.unl.pt, www.dq.fct.unl.pt/bioin/

¹ Morada presente: Departamento de Sistemas e Informática, Escola Superior de Tecnologia, Instituto Politécnico de Setúbal, Rua Vale de Chaves, Estefanilha, 2910-761 Setúbal

figura 1 Estrutura dos intermediários formados na activação do sulfato, via adenilação, adenosina 5'-fosfosulfato (APS) e adenosina 3'-fosfato 5'-fosfosulfato (PAPS).



ção assimilativa do sulfato a sulfureto é essencial na síntese de aminoácidos, proteínas e outros compostos sulfurados (ácido lipóico, tiamina, biotina, coenzima A) e envolve a formação dos intermediários APS (passo 1) ou PAPS (passo 2). A via APS é comum aos organismos que realizam uma fotossíntese oxigénica (cianobactérias, algas e plantas), enquanto a via PAPS é utilizada por organismos que realizam uma fotossíntese anoxigénica (bactérias como *Escherichia (E.) coli* e fermentos). A redução dissimilativa é semelhante mas envolve apenas a formação do intermediário APS, que é reduzido a sulfito (MacRae *et al.*, 2001; Moura *et al.*, 2002).

O sulfito pode ser directamente reduzido a sulfureto, um processo envolvendo

seis electrões, ou, alternativamente, a redução decorre em três passos, com formação de tritionato ($S_3O_6^{2-}$) e tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), num processo denominado desulfuração (respiração anaeróbia do sulfato) (Schlegel, 1981; Lampreia *et al.*, 1994; Stroupe e Getzoff, 2001; Moura *et al.*, 2002). Contrariamente às bactérias desnitrificantes, os organismos desulfurantes, anaeróbios estritos com um metabolismo fermentativo, são incapazes de oxidar substratos orgânicos (lactato) a CO_2 e H_2O , devido à falta dum ciclo do ácido cítrico (CAC) completo, pelo que excretam acetato (Schlegel, 1981; Lampreia *et al.*, 1994; Stroupe e Getzoff, 2001).

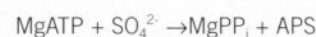
Desulfuração é o processo de mineralização no qual os grupos mercapto, re-

sultantes da decomposição anaeróbica da matéria orgânica, são libertados como sulfito. O sulfito formado pode então ser oxidado a sulfato; dos vários organismos que efectuam esta oxidação, apenas as bactérias quimiossintéticas acoplam a energia libertada à redução do dióxido de carbono (Schiff e Frankhauser, 1981; Schlegel, 1981; Lampreia *et al.*, 1994).

2.2. Caracterização molecular de enzimas envolvidas no ciclo do enxofre

2.2.1. Sulfurilase da adenosina trifosfato (ATPS) (passo 1)

A sulfurilase da adenosina trifosfato (ATPS) catalisa o primeiro passo para assimilação do sulfato, de acordo com a seguinte equação:



Esta família de enzimas, isolada de uma variedade de organismos e com uma distribuição ubíqua, é consideravelmente heterogénea no que diz respeito à sequência de aminoácidos, massa molecular e organização das subunidades (Gavel *et al.*, 1998). Contrariamente a outras ATPS, das quais não existe referência relativa à presença de metais, as

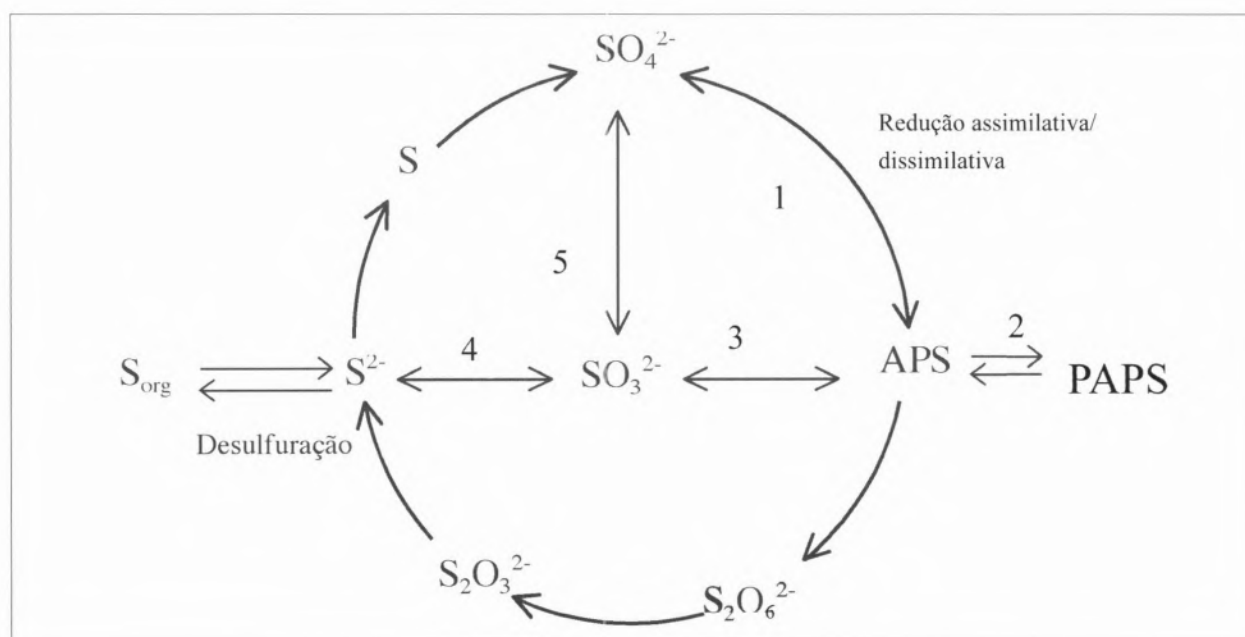


figura 2 Ciclo biogeoquímico do enxofre. A redução assimilativa do sulfato (SO_4^{2-}) a sulfito (SO_3^{2-}) envolve uma acção conjunta da ATPS (passo 1) e da cinase da APS (passo 2). O sulfito formado por catalise da APSR (passo 3) é então reduzido a sulfureto (S^{2-}) por intermédio da aSIR (passo 4). A redução dissimilativa é semelhante, mas não envolve o passo 2. O sulfureto proveniente da hidrólise do enxofre orgânico é oxidado a sulfito e este a sulfato por intermédio da SO (passo 5).

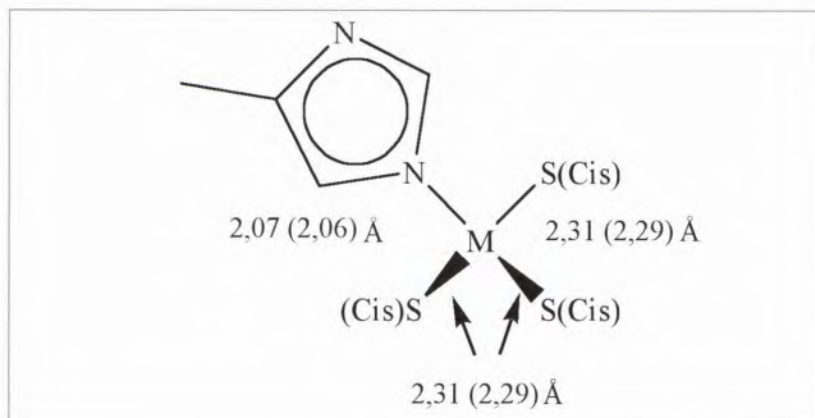


figura 3 Estrutura proposta para o local de coordenação do cobalto e zinco para as ATPS de *D. desulfuricans* ATCC 27774 e de *D. gigas*. M representa o Co ou Zn, os comprimentos de ligação são valores médios, entre parêntesis são apresentados os valores para o Co (Adaptado de Gavel et al., 1998).

de *Desulfovibrio* (*D.*) *desulfuricans* ATCC 27774 e *D. gigas*, isoladas e caracterizadas recentemente, foram consideradas como metaloproteínas. São homotrímeros contendo um centro metálico mononuclear, de cobalto ou zinco, por subunidade, que surge alternativamente. Em ambos os centros, com uma geometria tetraédrica, o metal possui como ligandos três enxofres (cisteína) e um azoto (histidina) (figura 3). A presença do metal foi sugerida como factor essencial na manutenção da conformação cataliticamente activa (Gavel et al., 1998; Gavel et al., 2000).

As estruturas de Raios-X conhecidas para as ATPS de *Penicillium* (*P.*) *chrysogenum* e *Saccharomyces cerevisiae* são idênticas e apresentam muitas semelhanças com transferases de nucleotídeo (em termos de enrolamento e arquitectura do sítio activo), no entanto,

considerando o modo particular como ligam a ATP, estas definem uma nova classe de enzimas (MacRae et al., 2001; Ullrich et al., 2001). A estrutura recentemente publicada para o simbiote do verme hidrotermal *Riftia pachyptila* revela um dímero e não um hexâmero podendo reflectir a forma ancestral das ATPS homo-oligoméricas (Beynon et al., 2001).

A ATPS de *P. chrysogenum* é um oligómero composto por seis subunidades idênticas de 63 kDa e pode ser considerada como um dímero de tríades (figura 4A). Dentro de cada tríade, o domínio alostérico de uma subunidade interacciona com o domínio catalítico de outra subunidade, de modo que cada subunidade interacciona com outras duas, para além de outras interacções adicionais na interface da tríade. A estabilidade do hexâmero é determinada pelas interac-

ções de cada subunidade com outras quatro, particularmente por interacções entre o "dímero do domínio alostérico", que permitem uma transição alostérica concertada. Os resíduos Arg199, His203 e His206 são essenciais para a actividade da sulfurilase (MacRae et al., 2001).

Cada subunidade é composta por três domínios (figura 4B): o N-terminal, cuja função é desconhecida, o central catalítico e o C-terminal alostérico (local de ligação da PAPS, inibidor alostérico). O N-terminal é constituído por um barril parcial de folha β rodeada de hélices α . O domínio central, empacotado com o anterior, apresenta um enrolamento de "Rossmann", tipicamente observado nas hidrogenases. O C-terminal está separado dos anteriores por um pequeno trecho e apresenta uma topologia mista em hélice α /folha β , semelhante à cinase da

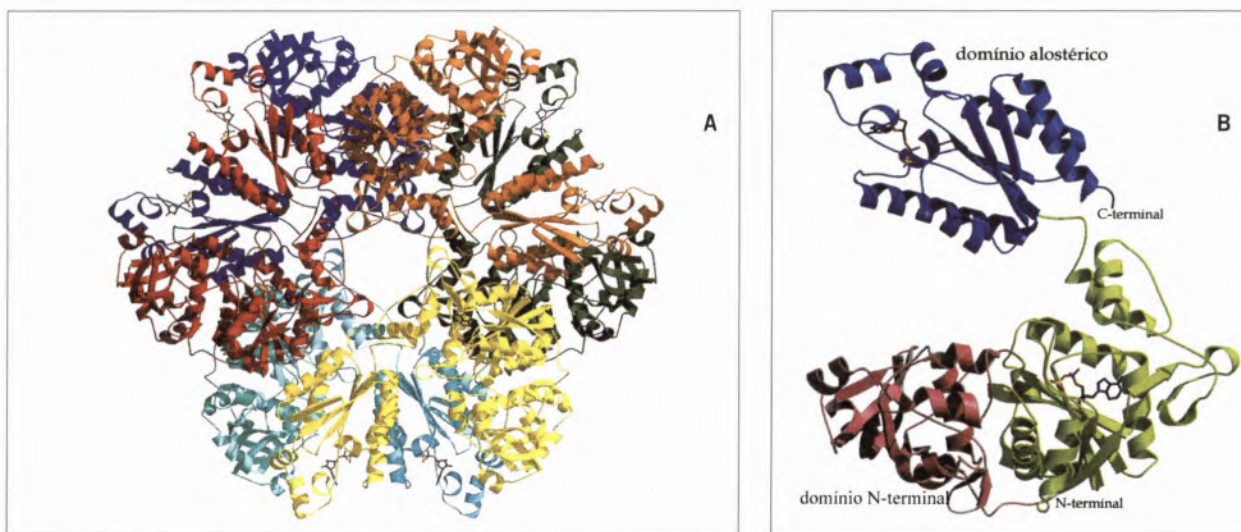
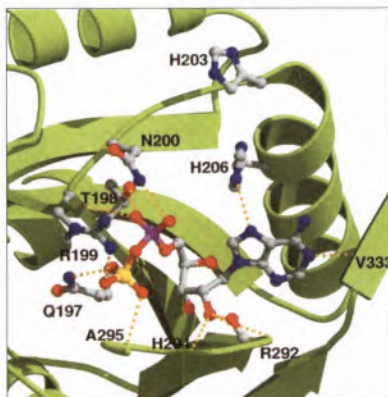


figura 4 (A) Representação esquemática do hexâmero e (B) representação esquemática do monômero da ATPS de *P. chrysogenum* (Adaptado de MacRae et al., 2001).

figura 5 Representação esquemática dos resíduos que interactivam com o substrato na ATPS de *P. chrysogenum* (Adaptado de MacRae *et al.*, 2001).



APS; no entanto, não apresenta actividade de cinase, provavelmente pelas alterações na região do "loop P" e substituição de uma leucina por um aspartato (Asp61), que interactiva com o complexo MgATP (MacRae *et al.*, 2001).

O domínio catalítico liga uma única molécula de APS no topo da região em folha β (figura 5). O sítio catalítico está acessível apenas a partir do meio exterior, localiza-se numa cavidade contígua ao solvente exterior e não da cavidade central. O substrato é estabilizado por ligações por pontes de hidrogénio com vários resíduos da cadeia polipeptídica, definindo um padrão 197QXRN200, na ligação da porção fosfosulfato e um padrão 203HXXH206, na ligação do nucleosídeo (porção adenilil). Uma valina (Val333) funciona como doador protónico (MacRae *et al.*, 2001)

A existência de um fosso que liga o domínio catalítico de uma tríade ao domínio alostérico da outra tríade pode ser reminiscência de uma actividade bifuncional como sintetase da PAPS. A disposição de cada monómero de tríades na formação do hexâmero permite definir dois tipos de dímeros (figura 6): o dímero do domínio alostérico e o dímero do domínio catalítico, com uma rotação de cerca de 35º entre si. A interface do dímero do domínio alostérico é estabilizada por uma ligação salina (Arg457 e Glu443) e vários resíduos hidrofóbicos. A transição alostérica pode ser transmitida por uma arginina (Arg515) de um dos domínios alostéricos que interactiva com um aspartato (Asp111) do N-terminal adjacente. O dímero do domínio catalítico, menos extenso, é estabilizado por empacotamento das hélices α . Deste modo, cada subunidade está em contacto com quatro das subunidades

do hexâmero, favorecendo a transmissão das alterações introduzidas por ligação do substrato, essencial no funcionamento de enzimas alostéricas (MacRae *et al.*, 2001).

Recentemente, a obtenção de uma estrutura de Raios-X para a ATPS de levedura revelou que, apesar desta não apresentar propriedades alostéricas, as características multidomínio são muito semelhantes, mesmo relativamente à topologia do sítio activo e dos resíduos "activos". Porém, o desconhecimento, até ao momento, das coordenadas impede comparações adicionais (MacRae *et al.*, 2001).

2.2.2. Redutase da adenosina 5'-fosfosulfato (APSR) (passo 3)

A redutase da adenosina 5'-fosfosulfato (APSR) catalisa a reacção reversível de redução de APS a sulfito, de acordo com a seguinte equação:



Esta enzima encontra-se largamente distribuída em bactérias redutoras de sulfato e outros organismos relacionados. Um estudo detalhado das propriedades bioquímicas e espectroscópicas de várias APSRs foi apresentado e revisito por Lamprea *et al.*, 1994). Estes estudos conduzidos por RPE em particular permitiram antecipar muitas das propriedades estruturais posteriormente revela-

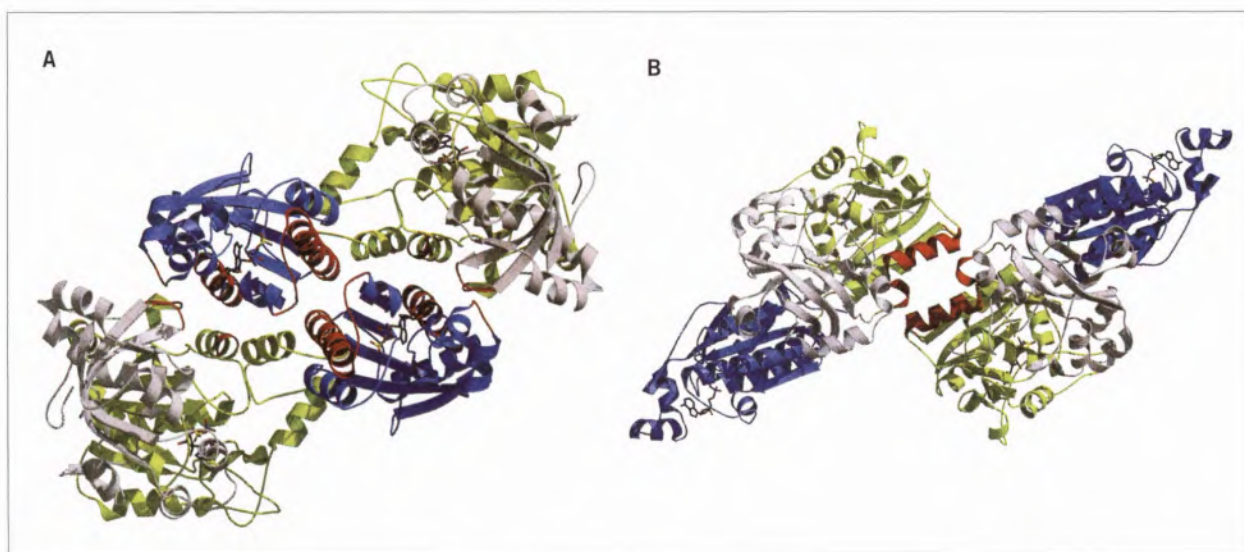


figura 6 (A) Representação do dímero do domínio alostérico e (B) representação esquemática do dímero do domínio catalítico da ATPS de *P. chrysogenum* (Adaptado de MacRae *et al.*, 2001).

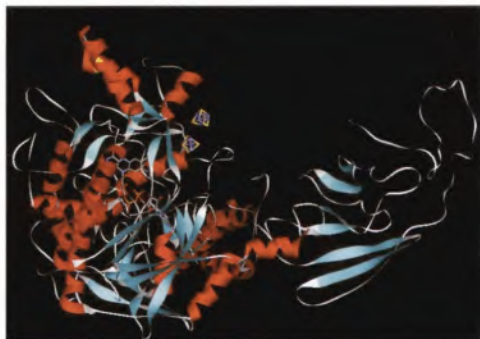


figura 7 Representação esquemática da APSR de *Arch. fulgidus* (Adaptado de Fritz et al., 2002).

das. Estas enzimas contêm em geral um grupo FAD (que participa directamente na interacção com o substrato) e dois centros ferro-enxofre.

A APSR de *Archaeoglobus (Arch.) fulgidus* (figura 7) é um heterodímero $\alpha\beta$ com uma massa molecular de 95 kDa; a subunidade α (75 kDa) possui uma molécula de FAD não covalentemente ligada e a subunidade β (20 kDa) contém dois centros de [4Fe-4S], semelhantes aos das ferredoxinas (Roth et al., 2000; Fritz et al., 2002). É semelhante à enzima de *D. desulfuricans* ATCC 27774, ambas citoplasmáticas; enquanto a de *D. termophilus* está associada à membrana (Lampreia et al., 1994; Fritz et al., 2002).

As estruturas de Raios-X obtidas para a APSR de *Arch. fulgidus*, para o estado reduzido e com o sulfito ligado, permitiram estabelecer, por formação do aducto FAD-sulfito, que a molécula de FAD é o sítio activo. Os centros de ferro-enxofre participam na transferência electrónica (de dois electrões), a partir dum doador ainda desconhecido; um triptofano (Trp β 48) facilita a transferência electrónica entre o agregado I e a molécula de FAD. O heterodímero, com uma forma elipsoidal compacta, revela que a parte globular da subunidade β está inserida numa cavidade superficial da subunidade α . A sua longa cauda envolve a subunidade α , contribuindo para a estabilidade do dímero (Fritz et al., 2002).

A subunidade α , a subunidade catalítica, pode ser dividida em três domínios: o de ligação da molécula de FAD e os domínios helicoidal e "em chapéu", num arranjo semelhante ao encontrado na família das redutases do fumarato. A molécula de FAD, localizada no interior

da molécula (a cerca de 30 Å da superfície), expõe apenas o átomo de azoto N5 do anel de isoaloxazina ao solvente. O anel de isoaloxazina é estabilizado por vários resíduos (Asn74, Trp234, Leu70), numa conformação em borboleta, que favorece os estados reduzido e com o sulfito ligado (Fritz et al., 2002).

O canal que dá acesso ao sítio activo é definido pela interface entre os domínios de ligação do FAD e "em chapéu" e alberga resíduos carregados (Arg α 83, Lys α 281, Lys α 283, Arg α 317), envolvidos na selecção de iões que funcionam como substrato. Adicionalmente, o substrato é estabilizado por ligações por pontes de hidrogénio com um resíduo de asparagina (Asn α 74) e interacções salinas com outros resíduos carregados (Trp α 234, Arg α 265, His α 398).

A subunidade β pode ser também dividida em três domínios: a topologia do primeiro é semelhante à das ferredoxinas bacterianas e alberga os dois centros de [4Fe-4S] que distam cerca de

9,7 Å. Estes agregados (figura 8), cubanos distorcidos, estão coordenados por quatro cisteínas e exibem potenciais redox significativamente distintos, em consequência do diferente ambiente proteico que os rodeia; o aumento considerável do número de interacções polares no agregado I e a matriz proteica, comparativamente com o agregado II, pode ser o factor de modelação destes potenciais. O segundo domínio, que constitui a interface das subunidades, é composto por três folhas β antiparalelas e o terceiro domínio, o C-terminal, forma uma cauda que envolve a subunidade α , aumentando desde modo a área de contacto entre as duas subunidades (Fritz et al., 2002).

O ciclo catalítico (figura 9) tem início com a redução da molécula de FAD (a FADH₂), a partir do doador fisiológico desconhecido, via agregado II (adjacente à superfície) e agregado I. A subsequente ligação da molécula de APS, por ataque nucleofílico do átomo de azoto N5 da molécula de FADH₂ ao enxofre da

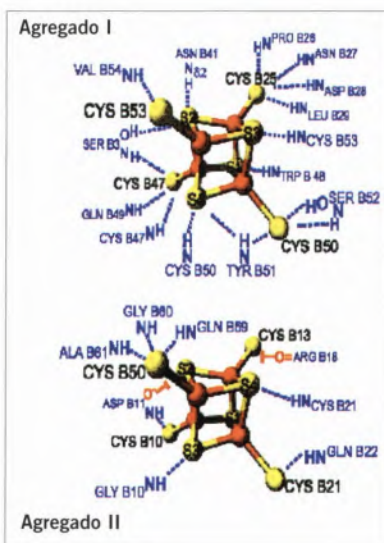


figura 8 Representação esquemática dos centros de [4Fe-4S] da APSR de *Arch. Fulgidus* (Adaptado de Fritz et al., 2002).

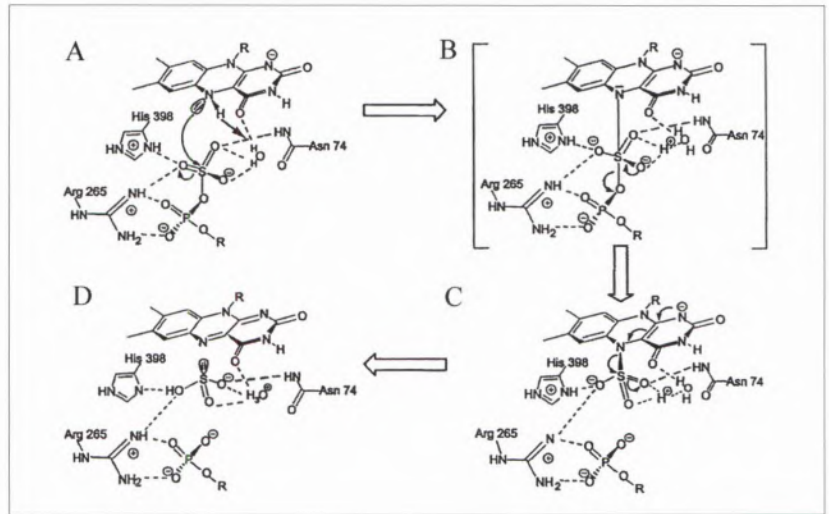
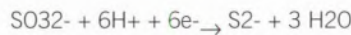


figura 9 Mecanismo de catálise da APSR de *Arch. fulgidus* (Adaptado de Fritz et al., 2002).

APS (A) forma o aduto FAD-APS (B), estabilizado por interações eletrostáticas com a cadeia polipeptídica. Uma molécula de água da vizinhança, que actua como aceitador de prótons do N5, favorece a formação deste intermediário covalente, que se decompõe espontaneamente em adenosina monofosfato (AMP) e o sulfato é libertado. Dois resíduos carregados positivamente desempenham um papel fundamental neste ciclo: a Arg α 265 na ligação de ambos os grupos, fosfato e sulfato, da molécula de APS e a His α 398 que, para além da estabilização do substrato, por ligação por ponte de hidrogénio, pode funcionar como doador de prótons durante a clivagem (Fritz et al., 2002).

2.2.3. Redutase do Sulfito (SiR) (passo 4)

A redutase do sulfito (SiR) catalisa a reacção de redução do sulfito a sulfureto, de acordo com a seguinte equação:



Reduz igualmente o nitrito a amónia, utilizando electrões provenientes do NADPH dissociável ou de flavinas coordenadas (Stroupe e Getzoff, 2001).

Existem duas classes de redutases do sulfito que diferem na sua função e composição, mas ambas possuem um sirohemo acoplado a um centro de [4Fe-4S], por uma cisteína endógena. A redutase do sulfito dissimilativa (dSiR) é um heterotetrâmero ($\alpha_2\beta_2$) que catalisa

o último passo da respiração anaeróbia, convertendo o sulfito em sulfureto ou alternativamente via tritionato. A redutase do sulfito assimilativa (aSiR) incorpora o enxofre em aminoácidos (Stroupe e Getzoff, 2001).

A aSiR de *E. coli* é um complexo $\alpha\beta_4$ de 784 kDa e cada subunidade da holoenzima possui uma função única. Cada subunidade maior (SiRFP), de 66 kDa, liga uma molécula de FAD, uma molécula de FMN e uma molécula dissociável de NADPH e funciona como doador electrónico. A SiRFP é semelhante à redutase do P₄₅₀. Na subunidade menor (SiRHP), de 64 kDa, o sítio catalítico, localizado no lado distal do sirohemo, está acoplado por uma cisteína, a um centro de [4Fe-4S]. Alguns re-

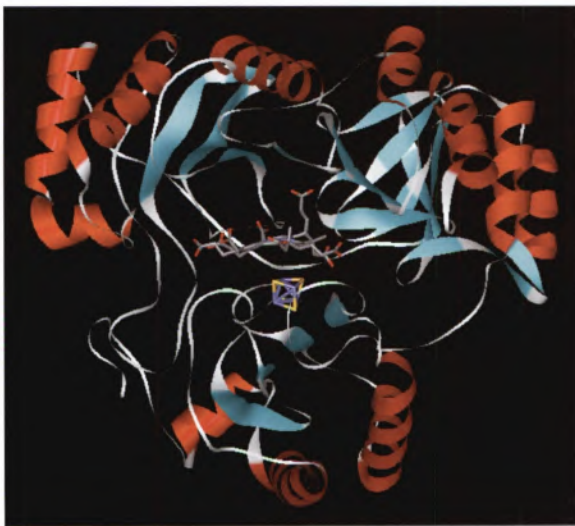


figura 10 Representação esquemática da SiRHP da aSiR de *E. coli*. Os co-factores estão representados por modelos "stick and ball" (Adaptado de Stroupe e Getzoff, 2001).

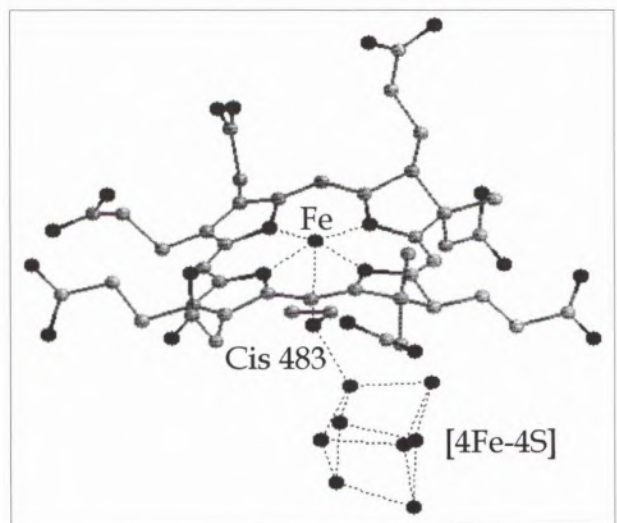


figura 11 Representação esquemática dos co-factores da SiRHP de *E. coli* (Stroupe e Getzoff, 2001).

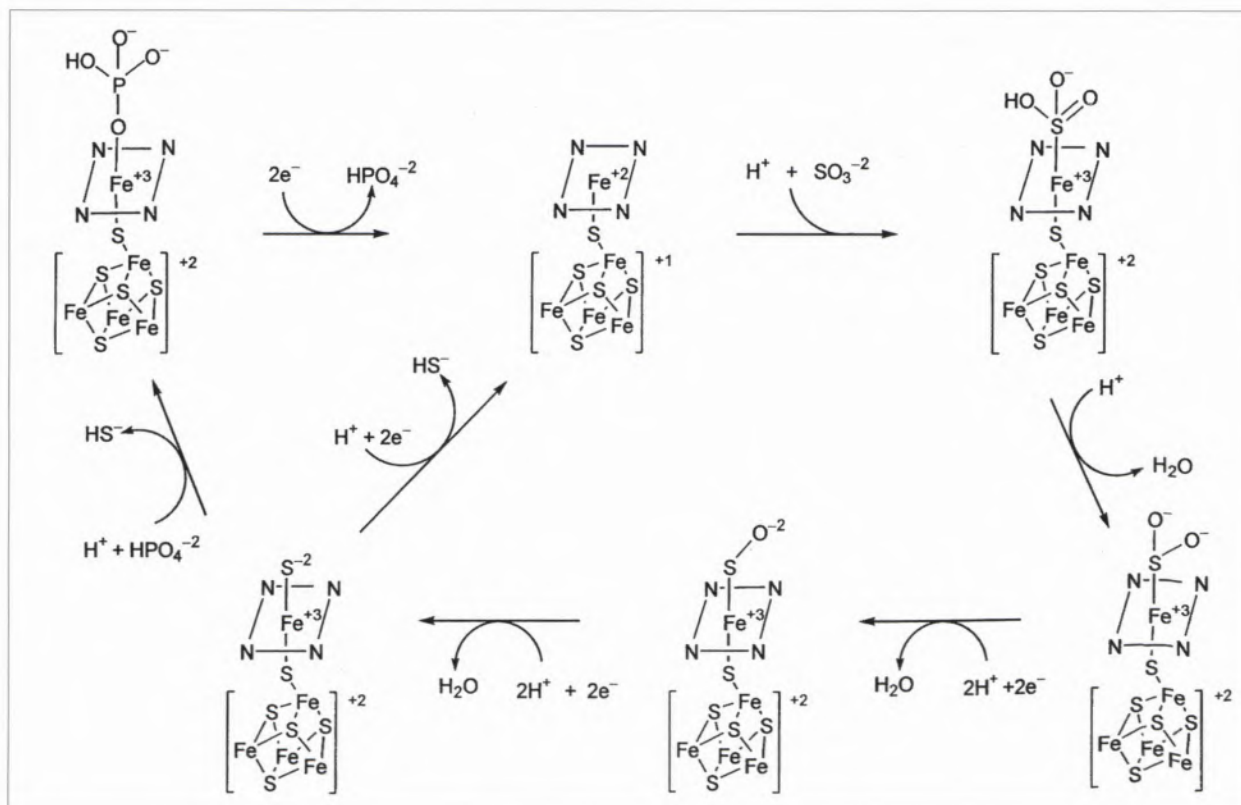


figura 12 Mecanismo de catálise proposto para a SiR de *E. coli* (Stroupe e Getzoff, 2001).

síduos carregados (Arg83, Arg153, Lis215, Lis217) conferem uma densidade positiva ao sítio activo, favorecendo a ligação do substrato (Stroupe e Getzoff, 2001).

A subunidade catalítica da SiRHP

A SiRHP (figura 10) é uma proteína trilobular com os co-factores ligados na interface dos três domínios. O domínio 1, em forma de paraquedas, é composto por duas folhas β antiparalelas, que ligam uma capota de hélices α , expostas ao solvente, a um "loop" em forma de gancho de cabelo. Os domínios 2 e 3 são compostos por cinco folhas β , rodeadas por três hélices α , em contacto com o solvente. A interface dos domínios é formada essencialmente por ligações salinas (Stroupe e Getzoff, 2001).

Os resíduos do domínio 2, carregados positivamente, criam uma cavidade que permite a ligação do substrato, no lado distal do sirohemo, e que na sua ausência, coordena uma molécula de fosfato por um dos oxigénios. Dois "loops" do domínio 3 fornecem as cisteínas que

coordenam o centro de [4Fe-4S], protegendo-o simultaneamente do contacto com o solvente. O segundo "loop" fornece a cisteína (Cis483) que liga em ponte o centro de ferro-enzofre (Fe₄) e o sirohemo, pelo que os co-factores se encontram relativamente próximos (cerca de 5 Å) (figura 11). O sirohemo está ligeiramente dobrado, sugerindo que existe mais do que um percurso electrónico ou esta distorção favorece a aproximação dos dois co-factores. Adicionalmente, estes "loops" têm duas funções: permitem o acoplamento da flavoproteína e ajustam o potencial redox do centro de ferro-enzofre (Stroupe e Getzoff, 2001).

A redução do sulfito (figura 12), que envolve seis electrões, decorre sem libertação de intermediários, apesar das grandes alterações na geometria do substrato. Dois electrões, provenientes da flavoproteína, reduzem ambos os co-factores, com consequente libertação do fosfato (que ocupa o sítio activo na ausência do substrato). O sulfito, com um dos seus oxigénios protonados, liga-se ao lado distal do sirohemo através do

enzofre, enquanto que a Arg153 é deslocada da sua posição original. Ligações por pontes de hidrogénio, com uma molécula de água existentes na cavidade, estabilizam o substrato ligado. Um segundo protão é doado por uma cadeia lateral da proteína (ou por moléculas de água), sai uma molécula de água, mas o intermediário sulfurado reduzido permanece ligado à SiRHP. Por repetição do ciclo anterior, a Arg153 retorna à sua posição original e o intermediário sulfurado reduzido continua ligado; o seu oxigénio estabelece uma ligação, por ponte de hidrogénio, com uma molécula de água. Um novo ciclo (de dois electrões e dois protões) sem alterações na arginina, origina a saída da terceira molécula de água e o intermediário reduzido mantém-se ligado; finalmente, a entrada de um protão origina a libertação do produto final (SH⁻) ou um fosfato liga-se, deslocando-o. A flexibilidade do sítio activo, por participação activa da Arg153, e as alterações conformacionais no "loop", induzidas pela ligação do substrato, sugerem que a catálise, rápida e eficiente, está relacionada com a ordem

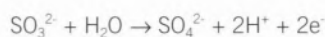
figura 13 Representação esquemática da SO de fígado de galinha. Os co-factores estão apresentados por modelos "stick and ball" (Adaptado de Kisker, 2001).



que se gera no sítio activo por ligação do substrato (Stroupe e Getzoff, 2001).

2.2.4. Oxidase do sulfito (SO) (passo 5)

A oxidase do sulfito (SO) catalisa a oxidação do sulfito a sulfato, a reacção terminal na degradação dos aminoácidos sulfurados (cisteína e metionina), de acordo com a seguinte equação:



Desempenha igualmente um papel importante na detoxificação do sulfito e do dióxido de enxofre fornecido exogenamente (Kisker, 2001).

As enzimas de molibdénio podem ser genericamente agrupadas em duas classes: a primeira das nitrogenases, nas quais o molibdénio incorpora um centro multinuclear, e a das enzimas de molibdénio mononucleares, tais como a oxidase da xantina, a redutase do dime-

tilo sulfóxido (DMSO), a desidrogenase do formato e a oxidase do sulfito. No entanto, com base em dados cristalográficos, e tendo em conta a estrutura do centro de molibdénio, podem considerar-se três famílias: (1) a família da oxidase da xantina, (2) a família da redutase do DMSO e (3) a família da oxidase do sulfito. Actualmente, são conhecidas estruturas de Raios-X para cada uma das famílias: a oxidoreductase do aldeído de *D. gigas* pertence à família da oxidase da xantina; as redutases do DMSO de *Rhodobacter (R.) capsulatus* e de *R. sphaeroides* e a desidrogenase do formato de *E. coli* pertencem à segunda família e a oxidase do sulfito de fígado de galinha à família da oxidase do sulfito (Romão *et al.*, 1997).

A oxidase do sulfito (SO) de fígado de galinha, é um homodímero localizado no espaço intermembranar mitocondrial. Cada subunidade, com cerca de

53 kDa, contém um co-factor de molibdénio, uma pterina de molibdénio (MPT), ligado a um domínio C-terminal extenso e um pequeno domínio N-terminal que alberga um hemo b_5 , ligado de um modo não covalente com uma coordenação bis-histidina. O co-factor de molibdénio é o sítio catalítico que transfere os electrões para o hemo b_5 e daí para um citocromo *c*. Uma cisteína (Cis185) coordenada ao molibdénio é essencial para a catálise e uma arginina (Arg138) está envolvida na transferência electrónica entre os dois co-factores (Kisker, 2001).

Cada monómero, com uma topologia mista em hélice α /folha β , está dividido em três domínios. O domínio I (N-terminal) é estruturalmente semelhante ao hemo b_5 de cavalo; compreende três folhas β antiparalelas, rodeadas por duas folhas β pequenas, e seis hélices a definindo uma cavidade. O hemo b_5 , que

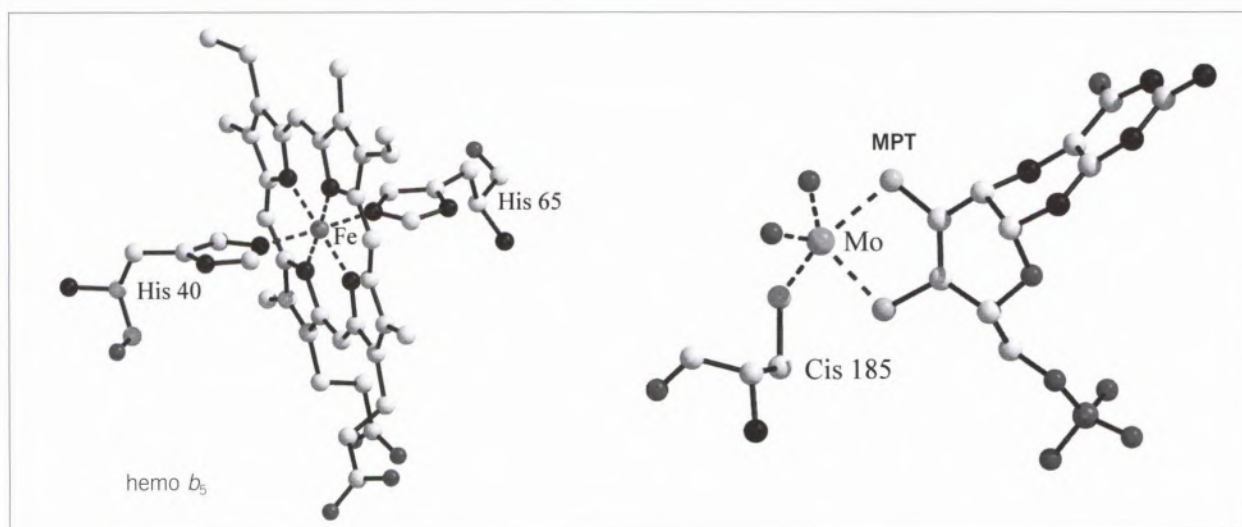


figura 14 Representação esquemática dos co-factores da SO de fígado de galinha (Adaptado de Kisker, 2001).

apresenta, como ligandos axiais, duas histidinas (His40 e His65), está localizado no fundo desta cavidade, protegido do solvente. O domínio II contém 13 cordões β , organizados em três folhas β e nove hélices α , cuja disposição não apresenta semelhanças com outras estruturas. Este pode ser subdividido em três regiões e alberga, na parte central, o co-factor de molibdénio. O C-terminal, domínio III, contém sete cordões β dispostos em duas folhas β antiparalelas, formando um motivo em "Greek-key"; esta topologia é homóloga à encontrada no subtipo C2 da superfamília das imunoglobulinas (Kisker, 2001).

A forma alongada da SO (figura 13), resultado de uma disposição de topo entre os domínios III de cada monómero, é responsável pela grande distância entre os dois co-factores (32 Å). Apesar do plano de simetria existente na molécula, os dois hemo b_5 adoptam orientações diferentes, relativamente ao centro da molécula (estão rodados cerca de 5°). A interface do dímero é estabilizada por ligações por pontes de hidrogénio e pontes salinas, enquanto que as interacções entre os domínios I e II são predominantemente de natureza hidrofóbica (Kisker, 2001).

A molibdopterina (MPT), localizada no interior do domínio II, é estabilizada por inúmeras ligações por pontes de hidrogénio com os resíduos deste domínio. O molibdénio, com uma geometria em pirâmide quadrangular, é pentacoordenado (figura 14); um grupo oxo terminal ocupa a posição axial, enquanto que as posições equatoriais são ocupadas por três enxofres e um segundo grupo oxo; dois dos enxofres são os ditiolenos da pterina e o terceiro provém de uma cisteína (Cis185). Dos dois ligandos oxo, apenas o equatorial participa na catálise, funcionando como ponte entre o sulfato e o molibdénio; o ligando axial é espectador (Kisker, 2001).

No sítio activo, três argininas (Arg138, Arg190 e Arg450), Trp204, Tir322 e a Lis202 formam uma cavidade carregada positivamente, ideal para ligação de aniões, o substrato, sulfato, e o produto, sulfato. Todos os átomos de oxigénio do

sulfato estabelecem ligações por pontes de hidrogénio com estes resíduos (Kisker, 2001).

O meio ciclo redutivo compreende a redução do molibdénio, Mo(VI) a Mo(IV), enquanto o sulfato é oxidado a sulfato. A catálise é iniciada pelo ataque do par electrónico isolado, do sulfato ao ligando oxo equatorial; o sulfato é libertado do sítio activo e um hidroxilo do solvente preenche a posição de coordenação do molibdénio. O meio ciclo oxidativo, necessário para regenerar o centro dioxo, compreende uma transferência electrónica intramolecular, do molibdénio para o hemo b_5 , e deste para um citocromo c. Uma segunda transferência electrónica, com concomitante desprotonação do hidroxilo ligado ao molibdénio, regenera a forma completamente oxidada, Mo(VI) (Kisker, 2001).

A grande distância existente entre os co-factores pode ser obviada, considerando a adopção de uma conformação diferente, por parte do domínio do hemo b_5 , facilitada pela região flexível que liga os domínios dos dois co-factores, e num percurso electrónico que envolve a Arg138 (Kisker, 2001).

Agradecimentos

Autores agradecem ao PRAXIS e COST apoio financeiro. Um agradecimento aos grupos de Bioinorgânica, Biofísica de Proteínas e Cristalografia de Proteínas do CQFB/DQ/FCT/UNL por muitas contribuições. Ao Jorge Pereira pela ajuda na obtenção de inúmeras figuras.

Bibliografia

- Beynon, J.D., MacRae, I.J., Huston, S.L., Nelson, D.C., Segel, I.H., Fisher, A.J. (2001) "Crystal structure of ATP sulfurylase from the bacterial symbiont of the hydrothermal vent tubeworm *Riftia pachyptila*", *Biochem.*, **40**, 14509-14517
- Fritz, G., Roth, A., Schiffer, A., Büchert, T., Bourenkov, G., Bartunik, H.D., Huber, H., Stetter, K.O., Kroneck, P.M.H., Ermiler, U.

(2002) "Structure of adenylsulfate reductase from the hyperthermophilic *Archaeoglobus fulgidus* at 1,6 Å resolution", *PNAS*, **99**, 1836-1841

- Gavel, O.Y., Bursakov, S.A., Calvete, J.J., George, G.N., Moura, J.J.G., Moura, I. (1998) "ATP sulfurylases from sulfate reducing bacteria of the genus *Desulfovibrio*. A novel metalloprotein containing cobalt and zinc", *Biochem.*, **37**, 16225-16232
- Kisker, C. (2001) "Sulfite oxidase" in Handbook of Metalloproteins, (A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, Eds), **Vol 2**, pp 1121-1135, John Wiley & Sons, LTD
- Lampreia, J., Pereira, A.S., Moura, J.J.G. (1994) "Adenylsulfate reductases from sulfate-reducing bacteria" in Methods in enzymology (H.D. Peck, Jr., J. LeGall, Eds), **Vol 243**, pp 241-260, Academic Press
- MacRae, I.J., Segel, I.H., Fisher, A.J. (2001) "Crystal structure of ATP sulfurylase from *Penicillium chrysogenum*: insights into the allosteric regulation of sulfate assimilation", *Biochem.*, **40**, 6795-6804
- Moura, J.J.G., Bursakov, S.A., Gavel, O., Moura, I. (2002) *Encyclopedea of Catalysis*, John Wiley and Sons, Inc.
- Romão, M.J., Knäblein, J., Huber, R., Moura, J.J.G. (1997) "Structure and function of molybdopterine containing enzymes", *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, **68**, 121-144
- Schiff, J.A., Fankhauser, H. (1981) "Assimilatory sulfate reduction" in Biology of inorganic nitrogen and sulfur (H. Bothe, A. Trebst Eds), **Vol 1**, pp 153-168, Springer-Verlag
- Schlegel, H.G. (1981) "Microorganisms involved in the nitrogen and sulfur cycles" in Biology of inorganic nitrogen and sulfur (H. Bothe, A. Trebst Eds), pp 3-12, Springer-Verlag
- Schmid, B., Chiu, H.-J., Ramakrishnan, V., Howard, J.B., Rees, D.C. (2001) "Nitrogenase" in Handbook of metalloproteins (A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, Eds), **Vol 1**, pp 1025-1036, John Wiley & Sons, LTD
- Stroupe, M.E., Getzoff, E.D. (2001) "Sulfite reductase hemoprotein" in Handbook of Metalloproteins, (A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, Eds), **Vol 1**, pp 471-485, John Wiley & Sons, LTD
- Ullrich, T.C., Blaesse, M., Huber, R. (2001) "Crystal structure of ATP sulfurylase from *Saccharomyces cerevisiae*, a key enzyme in sulphate activation", *EMBO Journal*, **3**, 316-329

Trabalhamos pela sua segurança...



Especialistas em planificação,
integração e instalação de
laboratórios

Estamos onde
você quer, que
estejamos ...

www.burdinola.com burdinola@burdinola.com

 **burdinola**

para garantir a sua **integridade**

Nanotubos de Carbono – Moldes para Cristais Unidimensionais

PEDRO M.F.J. COSTA, MALCOLM L.H. GREEN

Abstract

Nano é definitivamente a palavra do momento. Não só comporta novos e excitantes desenvolvimentos de materiais e estruturas, mas também engloba toda uma área inexplorada de ciência fundamental onde a mecânica quântica se funde com a física clássica. Entre as descobertas mais promissoras da nanotecnologia encontram-se os nanotubos de carbono. Num intervalo de menos de 10 anos, as notáveis propriedades eléctricas e mecânicas dos nanotubos de carbono têm capturado a atenção de investigadores por todo o mundo. Tal deve-se, em grande parte, ao facto destas novas estruturas serem de interesse fundamental e poderem, eventualmente, conduzir a um leque de aplicações gigantesco com um potencial económico avaliado em muitos milhões de euros. As referidas aplicações vão desde a electrónica em nanoescala (nanoelectrónica) e instrumentos para manipular moléculas individualmente, até materiais excepcionalmente resistentes, passando pelos monitores de ecrã plano e células de combustível de hidrogénio.

Introdução

O conceito de nanotecnologia teve um enorme impulso com uma das comunicações de Richard Feynman, em Dezembro de 1959, "There's plenty of room at the bottom"[1]. As seguintes palavras, enunciadas no encontro da Sociedade Americana de Física no Caltech, foram um momento único e determinante na nanoaventura:

"What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale[...] What I have demonstrated is that there is room – that you can decrease the size of things in a practical way. I now want to show that there is plenty of room. I will not now discuss how we are going to do it but only what is possible in principle – in other words, what is possible according to the laws of physics[...] We are not doing it simply because we haven't yet gotten around to it."

Presentemente existem programas científicos que foram ou estão a ser erigidos para promover a nanotecnologia ao redor do globo. Vários governos têm investido em iniciativas destinadas a transformar o nanomundo numa realidade para o grande público no mais breve trecho de tempo. Esta tecnologia vai provavelmente induzir, nas próximas duas décadas, uma série de alterações, e mesmo revoluções industriais, que mudarão por completo as nossas vidas, muito para além do que a microelectrónica de silício fez no século XX. Desde espantosas aplicações biomédicas, de computadores quânticos e materiais feitos por medida, quase tudo sentirá os efeitos da nanorevolução. Nesta instância, os nanotubos de carbono poderão desempenhar um papel crucial caso as suas fantásticas propriedades eléctricas e mecânicas possam ser plenamente exploradas.

A realidade dos fulerenos surgiu em 1985 com uma colaboração de Harry Kroto, da Universidade de Sussex, UK, e Richard Smalley, da Universidade Rice,

USA, quando investigavam as propriedades do carbono presente no espaço interestelar [2]. A descoberta da estrutura de carbono em forma de bola C_{60} , à qual chamaram Buckminsterfulereno, tomou a comunidade científica de surpresa e iniciou imediatamente uma nova era da química de carbono. Foi, todavia, necessário esperar até 1990 para uma equipa liderada por Wolfgang Kratschmer, no Instituto Max Planck para a Física Nuclear, em Heidelberg, Alemanha, e Donald Huffman, da Universidade do Arizona, USA, conseguir a produção em massa de fulerenos por meio de uma corrente eléctrica transmitida entre dois eléctrodos de grafite em atmosfera de hélio [3].

Em 1991, nos laboratórios da NEC, Japão, Sumio Iijima usou um método similar, mas deixou os eléctrodos separados por uma pequena distância. Com este procedimento conseguiu fazer crescer umas finas fibras de carbono no eléctrodo negativo [4]. Iijima estudou os microtúbulos usando Microscopia Electrónica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e mapas de Difracção Electrónica (ED). Estes primeiros tubos eram, na verdade, Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWNTs). Iijima verificou serem estruturas com camadas de grafite enroladas na forma de cilindros e acomodadas umas dentro das outras, à semelhança das famosas bonecas russas. Pouco depois desta descoberta observou-se que a adição de um catalizador metálico levava à síntese de nanotubos com uma única camada de carbono grafítico, os Nanotubos de

Carbono de Parede Única (SWNTs) [5]. Os nanotubos de carbono não devem ser confundidos com as fibras de carbono que são comercialmente produzidas desde há algumas décadas. As fibras de carbono têm uma variedade de diâmetros, geralmente acima dos 50 nm, conforme o método de produção e podem apresentar vários graus de ordem estrutural sendo constituídas por planos gráficos paralelos ao eixo vazio da fibra.

Alguns investigadores afirmam que Iijima não foi o primeiro a descobrir os nanotubos de carbono. De facto, em 1960, Roger Bacon da Companhia Nacional de Carbono em Ohio, produziu e caracterizou microrolos de grafite [6]. Posteriormente, em 1979, na 14ª Conferência Bienal de Carbono, Peter Willes e John Abrahamson apresentaram os resultados de uma pesquisa na qual fibras de carbono foram obtidas a partir de uma descarga eléctrica entre dois eléctrodos de grafite. Os aglomerados de pequenas fibras foram caracterizados por difracção electrónica [7].

Não obstante a controvérsia, o trabalho de Iijima despoletou um campo de investigação completamente novo, pleno de oportunidades em química. É impressionante observar o enorme trabalho realizado desde 1991, traduzido na quantidade de artigos publicados.

Têm sido atribuídas aos nanotubos diversas propriedades espantosas – alta estabilidade térmica, enorme resistência à tracção e uma superlativa resiliência – pelo que projectos fantásticos de robots

atómicos (nanobots), edifícios resistentes a sismos e mesmo elevadores capazes de nos transportar ao espaço têm sido imaginados. Os nanotubos são, indubitavelmente, um dos materiais mais resistentes que a humanidade conhece. Com uma resistência à tracção cem vezes superior à do aço e com um módulo de Young de 1.2 TPa toleram também uma enorme tensão antes de qualquer falha mecânica [8]. Crê-se, no entanto, que no futuro próximo a mais rentável das aplicações para os nanotubos será no domínio electrónico. Na realidade, uma das características marcantes destas estruturas é a capacidade de conduzirem electricidade ou exibirem comportamento semiconductor dependendo apenas de factores puramente geométricos tais como o diâmetro e a quiralidade dos nanotubos.

Previsivelmente, a continua miniaturização dos microprocessadores vai obrigar os fabricantes de computadores a procurar substitutos da sílica uma vez que o processo e materiais hoje usados vão rapidamente atingir os seus limites físicos. Os nanotubos de carbono são, certamente, fortes candidatos para desempenhar este papel.

Mas nem tudo são promessas. Assim, os nanotubos de carbono revelaram já a sua utilidade para vários fins que abarcam desde a significativa melhoria de microscópicos de sonda de varrimento [9] até ao seu uso como nanopinças para agarrar e mover partículas [10], passando pela criação de nanotermó-

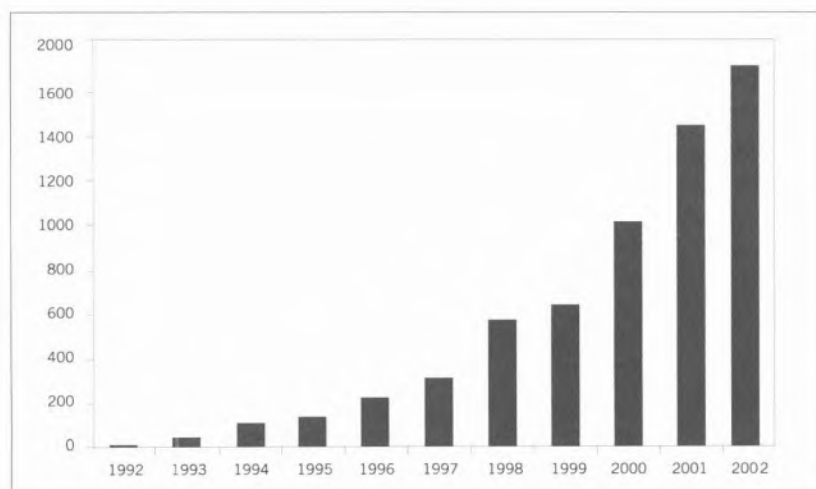
metros [11] e circuitos lógicos para computadores [12].

Estrutura e nomenclatura de nanotubos

Até 1985, o diamante e a grafite eram as únicas duas fases cristalinas conhecidas de carbono sólido. O primeiro é um material extremamente forte no qual os quatro electrões de valência do carbono são igualmente partilhados originando um estado híbrido sp^3 tetraedricamente coordenado, o qual explica a sua estrutura rígida. Por seu lado, a grafite consiste em camadas bidimensionais de átomos de carbono sp^2 arranjadas numa rede hexagonal. Estas camadas apresentam extensa deslocalização da densidade electrónica tendo como consequência o comportamento semiconductor da grafite.

O novo grupo de compostos de carbono baseados numa estrutura de caixa fechada tem como exemplo mais conhecido o C_{60} . Esta molécula tem uma estrutura de icosaedro truncado formada por 12 anéis pentagonais e 20 anéis hexagonais. A coordenação dos átomos de carbono nos fulerenos não é planar mas antes ligeiramente piramidal com algum carácter sp^3 presente nos carbonos essencialmente sp^2 . Mas o ponto fulcral do C_{60} é a presença dos anéis pentagonais, os quais providenciam a curvatura necessária para formar a estrutura de caixa fechada.

figura 1 Número de artigos publicados, organizados por ano, desde 1991 (fonte: CAS SciFinder Scholar, tópico de busca – "Carbon Nanotubes").



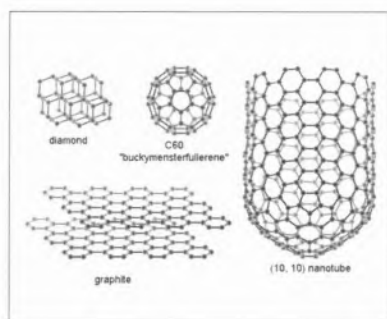


figura 2 Modelos de computador para os alótropos de carbono.

Com referência ao Teorema de Euler [13] podemos compreender como é possível obter estas estruturas fechadas pela expressão que relaciona o número de vértices (V), arestas (E) e faces (F) de um objecto, $V-E+F = X$, onde $X = 2(1-g)$. X é denominado a característica de Euler e está relacionado com o número de cavidades, g . Para uma esfera como o C_{60} , $g = 0$ enquanto que para um toro, $g = 1$. Para a rede hexagonal de grafite os carbonos sp^2 implicam que $3V = 2E$ e pode ser derivada uma formulação mais útil do teorema,

$$\dots 2n_4 + n_5 - n_7 - 2n_8 \dots = \Sigma (6-x)n_x = 12(1-g)$$

onde n_x é o número de anéis com x lados. Esta forma é muito útil na medida em que nos mostra como os anéis, sem ser hexágonos, deformam uma estrutu-

ra *a priori* hexagonal plana e quantos serão necessários para provocar o encerramento da estrutura. Assim, se $g = 0$ e os pentágonos forem os únicos anéis não hexagonais serão necessários 12 pentágonos para fechar a rede hexagonal. Cada pentágono, por conseguinte, produz uma curvatura de $720/12 = 60$. Se um heptágono estiver presente, serão precisos 13 pentágonos para o encerramento. O heptágono induz, portanto, uma curvatura de -60 razão pela qual será necessário um pentágono extra.

Os nanotubos de carbono, por vezes também designados por fios quânticos, podem, como foi dito, ser de parede múltipla (MWNTs) ou de parede única (SWNTs). Os MWNTs consistem em uma série de cilindros concêntricos e fechados separados por *ca.* 3.45 Å, o que é ligeiramente maior que o espaçamento intercamada da grafite. Isto deve-se ao facto do número de carbonos aumentar à medida que passamos de um cilindro para outro mais externo sendo, consequentemente, impossível manter um empilhamento ABAB perfeito, como na grafite. Temos pois, para os MWNTs, um espaçamento intercamada próximo daquele da grafite turboestratificada. Nos SWNTs existe apenas um único tubo sem outras camadas de grafite que o envolvam. Um SWNT pode, portanto, ser visualizado cortando um C_{60} em dois

e espaçando as duas metades com um cilindro de grafite com o mesmo diâmetro.

Durante o processo de enrolamento da camada de grafite pode-se introduzir helicidade pelo que os nanotubos são classificados como em zigzag, em cadeia ou quirais. Desta maneira, se o C_{60} for bissectado normalmente a um eixo de grau 5 teremos um tubo em cadeia; no caso de ser bissectado normalmente a um eixo de grau 3 então o tubo será em zigzag. Os tubos em cadeia e zigzag são não quirais e não apresentam helicidade. Para além destes existe uma variedade de tubos quirais que apresentam um eixo em parafuso ao longo do eixo do tubo – a formação ocorre como no crescimento em espiral dos cristais. Os muitos diâmetros e helicidades dos nanotubos obrigaram ao desenvolvimento de um sistema simples de nomenclatura para identificar uma determinada geometria imediatamente. Os nanotubos de carbono têm, por esta razão, sido classificados de acordo com o diâmetro do tubo, d_t , e o ângulo quiral, θ [13]. Estas variáveis são mais bem ilustradas recorrendo a um diagrama da célula unitária do nanotubo de carbono. O chamado vector quiral, C_n , é definido pelos números inteiros (n,m) e pelos vectores unitários a_1 e a_2 da malha hexagonal.

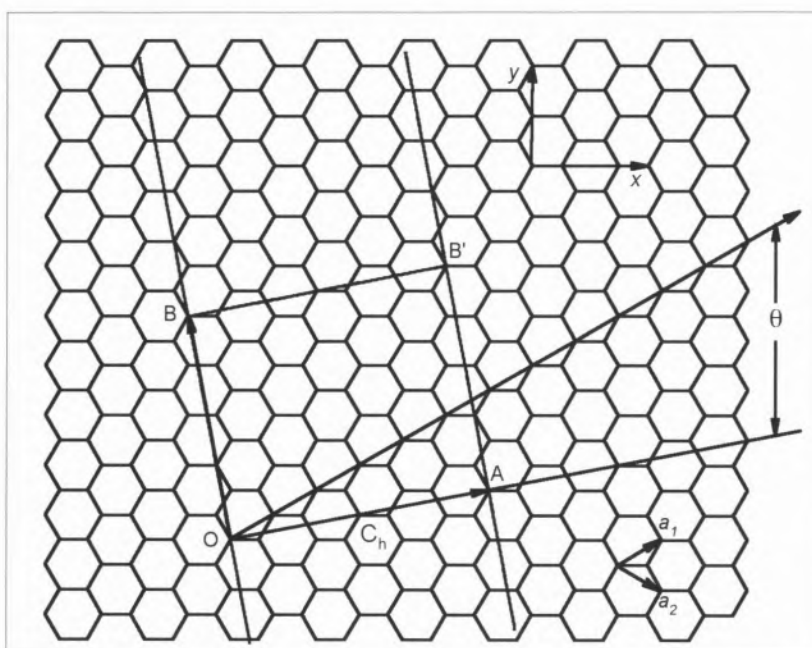


figura 3 Diagrama de um nanotubo (4,2). O vector quiral OA (ou C_n) é definido na malha hexagonal pelos vectores unitários a_1 e a_2 e o ângulo quiral θ é definido em relação ao eixo de zigzag (adaptado de [13]).

Portanto, um tubo é formado enrolando uma camada de grafite de tal forma que os dois pontos ligados pelo vector quiral, C_{1n} , coincidam. Muitos pares (n,m) podem ser ilustrados definindo cada um uma forma diferente de enrolar a camada de grafite para formar um nanotubo de carbono como uma quiralidade definida. Os casos limites são $n = 0$, $m = 0$ (tubo em zigzag) e $n = m = 0$ (tubo em cadeira). Para um nanotubo de carbono definido pelos índices (n,m) , o diâmetro, d_t e o ângulo quiral θ são dados por,

$$d_t = a \frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad a = 1.42\sqrt{3}$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad 0 \leq \theta \leq 30^\circ$$

Síntese de nanotubos de carbono

Muitas têm sido as técnicas usadas para sintetizar nanotubos. Os últimos anos trouxeram métodos mais eficientes e é hoje razoável pensar na produção de kg/dia de nanotubos. Todavia, as principais formas de síntese permanecem a técnica Kratschmer-Huffman de arco eléctrico, a pirólise catalítica de gases e a ablação laser, com a segunda a posicionar-se como a mais promissora das três.

O primeiro método que permitiu a produção de quantidades isoláveis de fulerenos e nanotubos foi a descarga de arco. Esta envolve a vaporização de um ânodo de grafite por um arco eléctrico dentro de uma câmara que usualmente contém uma pressão reduzida de gás (He, Ar, H_2 ou outro). A utilização de um eléctrodo de grafite pura resulta na formação de um depósito duro no cátodo contendo o seu núcleo macio os MWNTs. Estes têm comprimentos de mais de 10 mm e diâmetros na casa dos 5 – 30 nm. Juntamente é também produzida uma camada de fuligem de carbono que se deposita nas paredes da câmara. Esta fuligem contém uma variedade de fulerenos que podem ser ex-

traídos com alto grau de pureza através de uma lavagem com tolueno e extração Soxhlet.

De forma a obter SWNTs a partir deste processo, o eléctrodo de grafite deve ser cheio com uma mistura de catalizadores metálicos. Algumas sínteses bem sucedidas têm usado metais dopantes que incluem entre outros, compostos de Cu [14], os metais do grupo da platina (Rh, Pd, Pt) [15] ou Gd e La [16]. No entanto, os catalizadores metálicos com maior sucesso são o Fe, Co e Ni [17]. Varias sínteses descritas na literatura empregaram misturas dos metais acima descritos colocados na cavidade de um eléctrodo de grafite oco. De facto, o melhor rendimento obtido para a síntese de SWNTs usando a técnica de arco faz-se por meio de uma mistura de Ni/Y/grafite na razão 4.2:1:92.8 (%m), respectivamente [18]. Os SWNTs podem também ser preparados usando uma variedade de óxidos (Y_2O_3 , LaO_3 , CeO_2) como catalizadores [16, 19]. Estes nanotubos podem ocorrer num pequeno "colar" em redor da ponta do cátodo, como um material género teia-de-aranha depositado atrás do cátodo ou na fuligem condensada nas paredes da câmara. A maior densidade de tubos encontra-se localizada no "colar". O diâmetro médio dos SWNTs é de aproximadamente 1.4 nm e o seu comprimento pode ir até 10 mm, estando usualmente ligados em feixes por interações de van der Waals.

Para além da técnica convencional de arco, os nanotubos de carbono são produzidos por decomposição de hidrocarbonetos. Tal envolve a passagem de um gás contendo carbono (usualmente CO, metano, etano, acetileno, ...) sobre um catalizador na forma de pó ou disperso numa placa, dentro de um forno entre 500 – 1000.°C. Um método alternativo envolve a vaporização do catalizador no fluxo de gás que atravessa o forno a alta temperatura (método do catalizador fluante). O ferroceno ou outro composto metálico facilmente sublimável são normalmente usados. A espécie catalizadora é vaporizada para dentro do fluxo de gás, decompondo-se a alta temperatura para formar pequenos clusters em fase gasosa. De facto, os métodos desenvol-

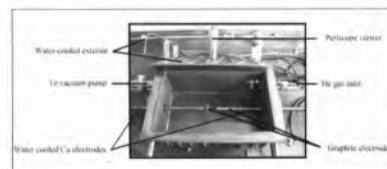


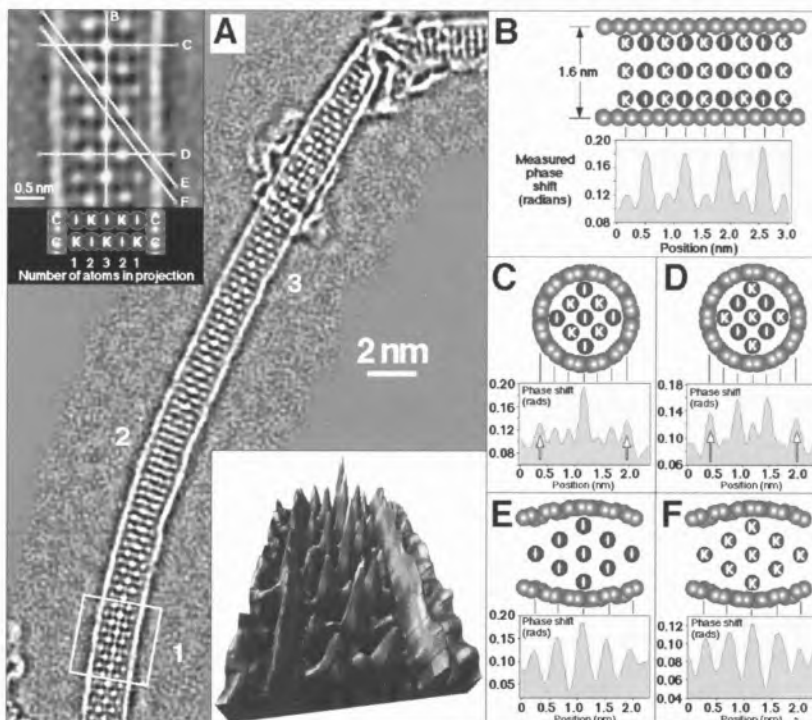
figura 4 Um reactor Kratschmer-Huffman manualmente controlado.

vidos para a pirólise catalítica assemelham-se bastante aos da produção das fibras de carbono. Na técnica de deposição em placa, o catalizador é preparado na forma de pequenos agregados de diâmetro e espessura desejados recorrendo à Deposição Química de Vapor (CVD) ou pela deposição de metal a partir de suspensões coloidais controladas. Os metais usados são semelhantes aos da síntese de arco eléctrico. Estes métodos de síntese têm o benefício de originarem menos carbono grafítico no produto final.

Relativamente ao mecanismo de formação, crê-se que a elevadas temperaturas a superfície da partícula metálica catalisa a decomposição do hidrocarboneto em carbono e H_2 . O carbono é então adsorvido e difunde-se para o interior da partícula como carboneto metálico sendo extrudido do lado oposto na forma de nanotubo. Este processo continuará até que a fonte de carbono seja removida ou a partícula metálica envenenada. A presença de agregados de metais de transição é essencial para a formação de nanotubos no processo de pirólise sendo o diâmetro do nanotubo determinado pelo tamanho da partícula metálica.

A pirólise catalítica tem-se revelado essencial na síntese de nanotubos alinhados, necessários para a fabricação de ecrãs planos. O alinhamento é obtido por CVD sobre metais de transição embebidos nos poros de sílica mesoporosa ou nos canais de membranas de alumina. Rao *et al.*, por exemplo, afirmam que o comprimento médio dos nanotubos pode ser de 60 mm usando metano e acetileno como gases. No seu trabalho, uma proporção negligenciável de nanopartículas metálicas cobertas de grafite foi observada ao longo dos nanotubos alinhados [20].

figura 5 (A) Imagem de fase mostrando a projeção $\langle 110 \rangle$ do KI incorporado dentro de um SWNT com 1.6 nm de diâmetro, reconstruída a partir de uma série focal de 20 imagens. As frequências espaciais máxima e mínima de $1/(0.23 \text{ nm})$ e $1/(1.05 \text{ nm})$, respectivamente, foram retidas com um filtro de Wiener. No canto superior esquerdo a imagem mostra um aumento da região 1 e uma ilustração esquemática representando arranjos alternados de camadas [100] I-2K-3I-2K-I e K-2I-3K-2I-K dentro do cristal. Ainda em (A) no canto inferior direito encontra-se o modelo de superfície da região. (B a F) Perfis de linha de pixel único obtidos a partir das linhas marcadas de B a F no canto superior esquerdo de (A). O nível de fundo destes perfis é arbitrário porque o procedimento de reconstrução não recupera variações de baixa frequência espacial em fase. Estruturas esquemáticas do cristal mostrando os átomos que contribuem para o contraste são também representadas (adaptado de [23]).



Ainda relativo à técnica de CVD também têm sido usados zeólitos contendo canais unidimensionais na síntese de SWNTs isolados [21].

O terceiro método acima referido, a ablação por laser, foi referido pela primeira vez em 1995 [22]. Nesta técnica, otimizada na Universidade de Rice, USA, um laser é usado para vaporizar um alvo de carbono aquecido e previamente impregnado com um catalizador metálico, normalmente níquel, cobalto, ferro, ou misturas destes metais. O alvo é colocado num tubo de quartzo em atmosfera de hélio, dentro de um forno a cerca de 1200°C e rodado de forma a maximizar o rendimento total, enquanto se processa a vaporização. O produto condensado é arrastado para um coletor arrefecido pelo fluxo de um gás inerte. Crê-se que o crescimento dos nanotubos ocorre na fase gasosa à medida que o alvo é evaporado. Com este método obtêm-se enormes feixes de SWNTs com rendimentos de cerca de 80%. Os restantes produtos são fulerenos e nanopartículas gráficas, facilmente removíveis. Estes SWNTs são quase uniformes em diâmetro apresentando-se numa malha 2D triangular de 100 a 500 tubos. A ablação por laser possibilita, portanto, a produção de SWNTs de alta qualidade numa escala de 1 – 10 g.

Caracterização de nanotubos

A descoberta dos fulerenos deve-se, em grande parte, à observação dos seus picos característicos no espectro de massa de carbono vaporizado por laser. O modelo de bola de futebol foi proposto de forma a explicar a predominância do C_{60} . Entretanto, com a descoberta dos fulerenos tubulares, outras técnicas de caracterização têm sido empregues. Entre estas, as mais comuns e bem sucedidas têm sido, indubitavelmente, as técnicas nanoscópicas capazes de visualizar materiais com uma resolução no intervalo de <0.1 a 10 nm que englobam a Microscopia Electrónica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), a Microscopia Electrónica de Varrimento de Transmissão (STEM), a Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e as técnicas de sondas de varrimento (SPMs), como a Microscopia de Força Atómica (AFM) e o Microscopia de Varrimento de Túnel (STM). Enquanto muitas destas técnicas são apreciadas intrinsecamente pelas suas propriedades de visualização a maioria apresenta também a capacidade de combinar características analíticas adicionais no mesmo instrumento. O TEM tem sido particularmente bem sucedido neste campo e técnicas como a espectroscopia de Energia Dispersiva de

Raios-X (EDX) ou a Espectroscopia de Perda de Energia Electrónica (EELS) podem ser agora combinadas no mesmo aparelho.

O HRTEM foi o primeiro método a ser aplicado com vista a caracterização de MWNTs [4]. No seu importante estudo, lijima foi capaz, não só de caracterizar os MWNTs em termos da sua natureza tubular concêntrica, mas também, por análise detalhada de padrões de Difrakção Electrónica (ED), de determinar a sua natureza helicoidal. O mesmo autor foi também responsável pela primeira imagem de SWNTs [5]. A espectroscopia EDX pode ser usada para analisar os elementos presentes numa pequena área da amostra, seja a análise de partículas de catalizador ou a determinação dos componentes presentes no interior de um nanotubo preenchido. Ainda relativas à microscopia de transmissão, outras técnicas correntemente utilizadas incluem a reconstrução de imagens, na qual uma série de imagens de HRTEM é recombinada computacionalmente, eliminando aberrações, resultando num aumento significativo da resolução [23].

Devido ao tamanho da área observada por TEM (na escala dos micrómetros) este método de análise não é representativo de toda a amostra. Desta forma, outra técnica microscópica que tem

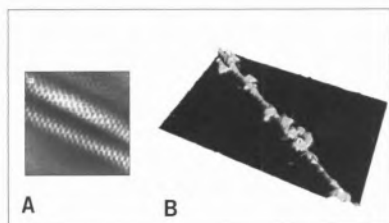


figura 6 A – Imagem STM da estrutura atômica de um SWNT isolado num substrato Au(111) (adaptado de [24]); B– Representação topográfica 3D realizada com AFM de um SWNT com nanopartículas de Au covalentemente ligadas (tirada de [25]).

sido largamente usada é o SEM. Na generalidade dos SEMs presentemente disponíveis podemos facilmente obter uma boa resolução para ampliações até 30 – 40 k, dependendo a resolução maioritariamente do tipo de material e da morfologia da superfície. SEMs de alta resolução (FEG-SEM) podem alcançar ampliações de 100 k. Pelo facto de serem fáceis de manusear e de preparar amostras para visualização, esta técnica constitui um método rápido e fiável para verificar rendimentos ou julgar graus de pureza e o alinhamento de nanotubos.

Os métodos de sonda de varrimento tais como AFM e STM podem produzir imagens de ainda maior ampliação que as obtidas com HRTEM, com resoluções próximas de 0.1 nm. Estas técnicas têm permitido a visualização directa da estrutura atômica externa dos nanotubos de carbono. Por exemplo, o carácter helicoidal dos MWNTs e SWNTs foi confirmado, sem ambiguidades, recorrendo

ao AFM e STM. Para além de sondarem a ordem atômica local dos SWNTs, os SPMs podem também detectar comportamentos derivados de defeitos nos nanotubos e adicionalmente, quaisquer outras modificações na superfície dos mesmos. O STM tem, por exemplo, sido usado para analisar defeitos estruturais sp^3 , encerramento das pontas dos tubos e outras alterações induzidas por pentágonos. É igualmente possível determinar a quiralidade dos nanotubos a qual, como anteriormente se referiu, influencia as propriedades electrónicas dos nanotubos.

A espectroscopia Raman tem também proporcionado importantes informações sobre a estrutura dos nanotubos. A frequência dos modos de Raman permitidos depende do diâmetro do tubo e do ângulo quiral, sendo o número de modos independente do diâmetro.

A espectroscopia Raman é um método satisfatório para verificar a qualidade de uma amostra uma vez que nos permite comparar a abundância de SWNTs com a quantidade de depósitos carbonáceos. A quantidade relativa destes tipos de materiais de carbono é rapidamente obtida a partir do espectro, integrando as bandas específicas dos SWNTs e comparando-as com a intensidade integrada total do espectro.

Um espectro de Raman dos nanotubos de carbono tem certas regiões distintas de identificação. Primeiro, existem ge-

ralmente duas grandes bandas a comprimento de onda mais elevado, na região 1550 – 1600 cm^{-1} e que correspondem aos modos tangenciais de estiramento. A frequências mais baixas há uma série de picos devido aos modos de respiração radial dos SWNTs - o modo A_{1g} dos SWNTs aparece entre 100-250 cm^{-1} e pode ser usado para determinar o diâmetro dos SWNTs. A banda larga que aparece na região 2550 – 2700 cm^{-1} é geralmente interpretada como um sobretom de segunda ordem.

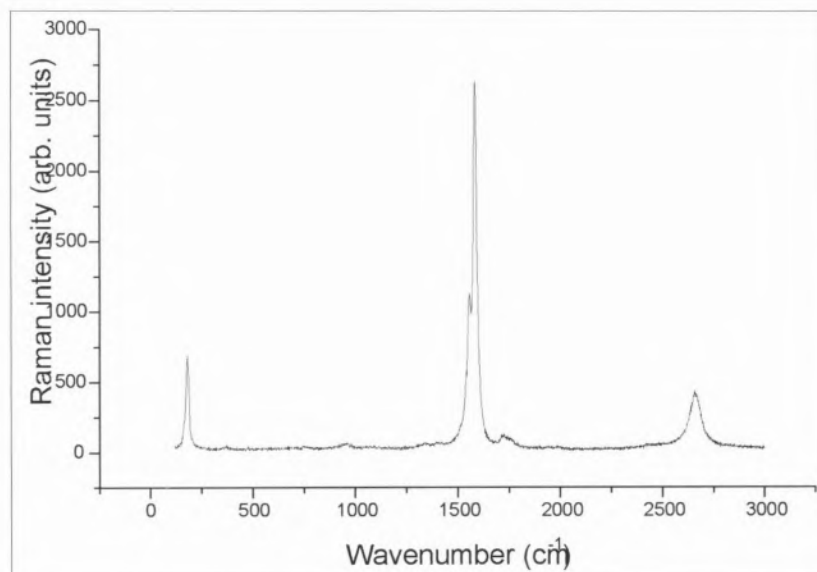
Uma outra técnica utilizada para determinar a pureza dos nanotubos é a análise termogravimétrica (TGA) na qual uma pequena amostra é colocada numa balança de precisão e aquecida. À medida que a temperatura aumenta a massa da amostra reduz-se. Os gráficos de perda de massa e de diferencial térmico versus temperatura podem ser facilmente traçados.

Também as medidas de Difracção de Raios-X (XRD) têm, por vezes, sido empregues na caracterização dos nanotubos de carbono. Os padrões de XRD dos nanotubos mostram apenas as reflexões $\{hk0\}$ e $\{001\}$ mas não as reflexões genéricas $\{hkl\}$ das grafites turboestratificadas.

Preenchimento de nanotubos

Os nanotubos de carbono apresentam capilares internos com dimensões próxi-

figura 7 Espectro Raman de uma amostra de SWNTs produzidos por descarga de arco (laser)



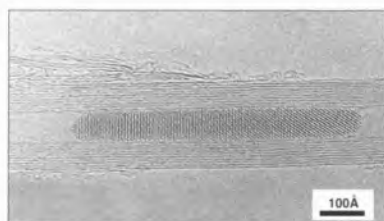


figura 8 Cristal encapsulado de Sm_2O_3 dentro de um MWNT (tirado de [32]).

mas dos limites de nucleação e crescimento cristalino de vários materiais. Neste ambiente restrito, esperar-se-ão alterações consideráveis das propriedades estruturais e físicas dos materiais incorporados. Estudos dedicados à química e física de incorporação em nanotubos podem conduzir tanto ao desenvolvimento de novos tipos de materiais híbridos como também a um entendimento mais lato do funcionamento dos materiais incorporados quando num ambiente monodimensional. Tem sido sugerido que os nanotubos preenchidos poder-se-iam utilizar como um meio eficiente para salvaguardar informação. A elevada razão comprimento/diâmetro dos nanotubos é favorável ao seu uso como meio de suporte para catálise heterogénea, providenciando uma enorme área superficial para as reacções ocorrerem. Química *in tubulo*, onde a reacção ocorre no interior do nanotubo com a formação de um produto incapaz de escapar depois de sintetizado – seja a síntese de polímeros dentro de nanotubos – é tida como uma outra possível aplicação.

Ajayan foi o primeiro a observar que quando os MWNTs são aquecidos na presença de chumbo acima dos 400°C ao ar, as suas pontas ficam abertas e os tubos são preenchidos com o metal por via capilar [26]. Este trabalho conduziu à investigação de métodos químicos simples para abrir as pontas dos MWNTs, de forma a poder obter o seu preenchimento. Várias técnicas foram apresentadas, todas elas envolvendo tratamentos oxidativos dos tubos [27]. Em 1994, Tsang *et al.* obtiveram altos rendimentos de MWNTs abertos através do refluxo destes em HNO_3 concentrado [28]. Crê-se que os métodos oxidativos atacam preferencialmente os anéis pentagonais presentes na ponta do tubo

pois estes sofrem maior tensão e são, por conseguinte, mais reactivos.

Uma vez aberto, é necessário prever quais os materiais que poderão encher o nanotubo e por que meios será mais bem introduzido no capilar. As tentativas iniciais de preenchimento usavam geralmente métodos de lavagem em solução com graus variáveis de êxito [29]. Estes métodos com soluções líquidas proporcionavam algum preenchimento de nanotubos, quase sempre na forma de pequenas cristalites em vez do desejável enchimento contínuo do capilar. Num outro método usou-se um aditivo metálico nos eléctrodos de grafite durante a síntese de arco de MWNTs de forma a encapsular metais ou carbonetos metálicos [30]. Este provou ser apenas parcialmente bem sucedido resultando na formação de MWNTs de morfologia irregular. Trata-se, portanto, de um método menos controlável que os tratamentos pós síntese.

De longe, a técnica mais estudada e generalizada envolve o preenchimento por técnicas de meio fundido. Nestas circunstâncias, os primeiros trabalhos realizaram-se após a previsão teórica feita por Broughton e Pedersen que sugeriram que os nanotubos podiam ser preenchidos por capilaridade se a tensão superficial dos material fundido fosse menor que o patamar de 100-200 mN/m [31]. Muitas experiências tem sido feitas com MWNTs originando uma enorme variedade de enchimentos com sais como o UCl_4 e MoO_3 [32].

Foi necessário esperar até 1998 para o preenchimento de um SWNT ser relatado [33]. Sloan *et al.* fizeram uma deposição de RuCl_3 em solução dentro de um SWNT seguido por uma redução com H_2 . Este processo resultou num baixo rendimento de enchimento e na formação de pequenas cristalites de ruténio metálico. Desde então vários sistemas de metais halogenados têm sido sintetizados [34]. O método segue o mesmo procedimento do preenchimento dos MWNTs, sendo primeiro feita a análise dos diagramas de fase e tensão superficial dos sais ou misturas de sais metálicos que poderão encher os tubos. Estes são seguidamente misturados

com os SWNTs e selados numa ampola de quartzo evacuada. A ampola é depois colocada num forno e lentamente aquecida a $20\text{--}50^\circ\text{C}$ acima do ponto de fusão do sal. Finalmente deixa-se arrefecer. Quando analisados com HRTEM os produtos apresentam alto rendimento com enchimento contínuo dos SWNTs e boa cristalinidade.

Recentemente, a incorporação de BaI_2 em SWNTs revelou uma estrutura de coordenação completamente diferente de qualquer outra conhecida para este sal [35]. Além disso, o recente enchimento de SWNTs com uma solução sólida metaestável unidimensional de $\text{AgCl}_{1-x}\text{I}_x$, [36] demonstrou que os nanotubos podem encapsular uma fantástica variedade de materiais possibilitando também a sua formação controlada.

Perspectivas

Os nanotubos de carbono apresentam uma vasta quantidade de oportunidades ao nível comercial e da ciência fundamental. São, sem dúvida, um dos mais excitantes e promissores materiais originados pela nanorevolução. No entanto, existem ainda algumas questões para resolver, entre as quais a necessidade de aperfeiçoamento das técnicas de síntese de maneira a que a produção de nanotubos possa ser realizada à razão de toneladas/dia. Um outro desafio prende-se com a síntese de tubos com propriedades electrónicas previamente escolhidas. Em resumo, é essencial encontrar formas reprodutíveis para a preparação de nanotubos com características desejadas. No entanto, o facto de nos possibilitarem a movimentação de nanopartículas, a futura realidade do seu uso em ecrãs planos (a Samsung já apresentou alguns protótipos), a possível utilização para armazenagem de hidrogénio ou como meio para reforçar materiais, tudo isto mais do que justifica a aposta no desenvolvimento da investigação neste nanodomínio.

Abreviaturas

As abreviaturas usadas encontram-se em inglês pelo que a lista seguinte serve de apoio.

AFM – Atomic Force Microscopy;
 CVD – Chemical Vapour Deposition;
 ED – Electron Diffraction;
 EDX – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy;
 EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy;
 FEG – Field Emission Gun;
 HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy;
 MWNT – Multi Walled Carbon Nanotube;
 SEM – Scanning Electron Microscopy;
 SPM – Scanning Probe Microscopy;
 STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy;
 STM – Scanning Transmission Microscopy;
 SWNT – Single Walled Carbon Nanotube;
 TGA – Thermogravimetric Analysis;
 XRD – X-Ray Diffraction.

Leitura aconselhada

Ajayan, P. *Chemical Reviews* **99**, 1787 – 1799 (1999).

Physics World **13**, 29 – 53 (2000).

Sloan, J., Kirkland, A., Hutchison, J., Green, M., *Chemical Communications*, (2002) 1319 – 1332.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Maria José Calhorda, Jeremy Sloan e Karl Coleman a leitura e comentário do manuscrito. Agradecemos também o Petroleum Research Fund, administrado pela American Chemical Society (Bolsa No. 33765-AC5), ao EPSRC (Bolsas Nos. GR/L59238 e GR/L22324) e a Colebrand Ltd pelo apoio financeiro.

Pedro Costa agradece a Fundação para a Ciência e a Tecnologia (SFRH/BD/3103/2000).

Bibliografia

[1] A copy of the lecture is available at www.its.caltech.edu/~feynman.

[2] Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S., Curl, R., Smalley, R. *Nature* **318**, (1985) 162 - 163.

[3] Kratschmer, W., Lamb, L., Fostiropoulos, K., Huffman, D. *Nature* **347**, (1990) 354 - 357.

[4] Iijima, S. *Nature* **354**, (1991) 56 - 58.

[5] Iijima, S., Ichihashi, T. *Nature* **363**, (1993) 603 – 605.

[6] Bacon, R. *Journal of Applied Physics* **31**, (1960) 283 - 290.

[7] Abrahamson, J., Wiles, P., Rhoades, B. Abstract in proceedings of the 14th Biennial Conference on Carbon, Pennsylvania State University, June 1979. Reprinted in *Carbon* **37**, (1999) 1873-1874.

[8] Smalley, R., *American Scientist* **85** (1997) 324 – 337.

[9] Dai, H., Hafner, J., Rinzler, A., Colbert, D., Smalley, R. *Nature* **384**, (1996) 147 – 150; Wong, S., Woolley, A., Joselevich, E., Cheung, C., Leiber, C. *JACS* **120**, (1998) 8557 – 8558.

[10] Kim, P., Lieber, C. *Science* **286**, (1999) 2148 – 2150.

[11] Gao, Y., Bando, Y. *Nature* **415**, (2002) 599.

[12] Tans, S., Verschueren, A., Dekker, C. *Nature* **393**, (1998) 49 – 52; Huang, Y., Duan, X., Cui, Y., Lauhon, L., Kim, K., Lieber, Science **294**, (2001) 1314 – 1316; Bach-told, A., Hadley, P., Nakanishi, T., Dekker, C. *Science* **294**, (2001) 1317 – 1320.

[13] Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Saito, R. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).

[14] Lin, X., Wang, X., David, V., Chang, R., Ketterson, J. *Applied Physics Letters* **64**, (1994) 181 – 183.

[15] Seraphin, S., Zhou, D., Jiao, J., Minke, M., Wang, S., Yadav, T., Withers, J. *Chemical Physics Letters* **217**, (1994) 191 – 198; Saito, Y., Tani, Y., Miyagawa, N., Mitsushima, Kasuya, A., Nishina, Y. *Chemical Physics Letters* **294**, (1998) 593 – 598.

[16] Sait, Y., Kawabata, K., Okuda, M. *Journal of Physical Chemistry* **99**, (1995) 16076 – 16079.

[17] Ajayan, P., Lambert, J., Bernier, P., Barbedette, L., Colliex, C., Planeix, J., *Chemical Physics Letters* **215**, (1993) 509 – 517; Bethune, D., Kiang, C., Vries, M., Gorman, G., Savoy, R., Vasquez, J., Beyers, R. *Nature* **363**, (1993) 605 – 607; Shi, Z., Lian, Y., Zhou, X., Gu, Z., Zhang, Y., Iijima, S., Zhou, L., Yue, K., Zhang, S. *Carbon* **37**, (1999) 1449 – 1453.

[18] Journet, C., Maser, W., Bernier, P., Loiseau, A., Chapelle, M., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., Fischer, J. *Nature* **388**, (1997) 756 – 758.

[19] Shi, Z., Zhou, X., Jin, Z., Gu, Z., Wang, J., Feng, S., Xu, X., Liu, Z. *Solid State Communications* **97**, (1996) 371 – 375.

[20] Satishkumar, B., Govindaraj, A., Rao, C. *Chemical Physics Letters* **307**, (1999) 158 - 162.

[21] Wang, N., Li, G., Tang, Z. *Chemical Physics Letters* **339**, (2001) 47 - 52.

[22] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D., Smalley, R. *Chemical Physics Letters* **243**, (1995) 49 - 54.

[23] Meyer, R., Sloan, J., Borkowski, R., Kirkland, A., Novotny, M., Bailey, S., Hutchison, J., Green, M. *Science* **289**, (2000) 1324 - 1326.

[24] Odom, T., Huang, J., Kim, P., Lieber, C., *Nature* **391**, (1998) 62 – 64.

[25] Azamian, B., Coleman, K., Davis, J., Hanson, N., Green, M., *Chemical Communications*, (2002) 366 – 367.

[26] Ajayan, P., Iijima, S. *Nature* **361**, (1993) 333 - 334.

[27] Ajayan, P., Ebbesen, T., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., Hiura, H. *Nature* **362**, (1993) 522 – 525; Tsang, S., Harris, P., Green, M. *Nature* **362**, (1993) 520 – 522; Chen, Y., Green, M., Griffin, J., Hammer, J., Lago, R., Tsang, S. *Advanced Materials* **8**, (1996) 1012 – 1015.

[28] Tsang, S., Chen, Y., Harris, P., Green, M. *Nature* **372**, (1994) 159 - 162.

[29] Chu, A., Cook, J., Heesom, J., Hutchison, J., Green, M., Sloan, J. *Chemical Materials* **8**, (1996) 2751 - 2754.

[30] Loiseau, A., Pascard, H. *Chemical Physics Letters* **256**, (1996) 246 – 252.

[31] Pederson, M., Broughton, J. *Physical Review Letters* **69**, (1992) 2689 - 2692.

[32] Sloan, J., Cook, J., Chu, A., Sibley, M., Green, M., Hutchinson, J. *Journal of Solid State Chemistry* **140**, (1998) 83- 90; Chen, Y., Chu, A., Cook, J., Green, M., Harris, P., Heesom, R., Humphries, M., Sloan, J., Tsang, S., Turner, J. *Journal of Materials Chemistry* **7**, (1997) 545- 549.

[33] Sloan, J., Hammer, J., Sibley, M., Green, M. *Chemical Communications*, (1998) 347 - 348.

[34] For a good review see Sloan, J., Friedrichs, S., Meyer, R., Kirkland, A., Hutchison, J., Green, M. *Inorganica Chimica Acta* **330**, (2002) 1 – 12.

[35] Sloan, J., Grosvenor, S., Friedrichs, S., Kirkland, A., Hutchinson, J., Green, M., *Angewandte Chemie International Edition* **114**, (2002) 1204.

[36] Sloan, J., Terrones, M., Nufer, S., Friederichs, S., Bailey, S., Woo, H., Rühle, M., Hutchinson, J., Green, M., *Journal of the American Chemical Society* **124**, (2002) 2116 – 2117.

Desreguladores Endócrinos:

Efeitos Adversos e Estratégias para Monitorização dos Sistemas Aquáticos

J. M. F. NOGUEIRA*

HÁ UMA PREOCUPAÇÃO CRESCENTE COM A acção perturbadora que diversos poluentes orgânicos desencadeiam ao nível do sistema endócrino dos animais. A constatação repetida de efeitos nefastos, causados em várias populações da fauna selvagem e até no próprio Homem, foi o ponto de partida para a eclosão mundial de inúmeras pesquisas em busca dos designados desreguladores endócrinos. Manifestam-se, genericamente, ao nível do sistema endócrino, causando efeitos adversos na saúde, alterações do comportamento e anomalias na função reprodutiva.

Neste contexto, é urgente alertar a opinião pública para os riscos associados à exposição e bioacumulação deste tipo de substâncias e realçar a enorme importância na monitorização dos sistemas aquáticos, que são os principais veículos de dispersão ambiental.

Introdução

Desregulador ou disruptor endócrino (*endocrine disruptor*) é o termo associado a toda a substância ou mistura de substâncias exógenas, capazes de assumir idêntica função de uma hormona natural nos seres vivos ou inibir o funcionamento normal da mesma, alterando as funções do sistema endócrino e consequentemente, prejudicar a saúde do organismo, da sua progenitura ou de uma (sub)população. Estas substâncias, são na sua maioria poluentes químicos e derivados de químicos antropogénicos, provenientes de pesticidas,

plásticos, detergentes, lacas, tintas e outros materiais vulgarmente usados ou que constituem diversos tipos de resíduos industriais ou domésticos. Genericamente, são compostos muito estáveis, lipofílicos e semi-voláteis, também designados por poluentes orgânicos persistentes, o que facilita a rápida e vasta dispersão ambiental, tendo como principais veículos os recursos hídricos e zonas marítimas.

A função hormonal que mais vulgarmente é afectada por estes agentes artificiais é o mecanismo de regulação dos esteróides, que maioritariamente determinam as características sexuais e o comportamento das espécies, sendo já uma evidência a enorme preocupação internacional relativamente à saúde pública e ambiental.

O despertar para esta problemática com repercussões de várias ordens surgiu concretamente nos grandes lagos, devido ao ressurgimento de elevados níveis de poluição, afectando espécies particulares de peixes, aves e répteis entre outras.

O sistema endócrino

O sistema endócrino é uma complexa rede de sinais e mensagens químicas que controla as funções e reacções corporais em quase todos os animais, vertebrados (mamíferos, peixes, anfíbios, répteis e aves) e invertebrados (moluscos e insectos), interagindo directamente com o sistema nervoso [1].

No Homem, é constituído por três partes distintas, nomeadamente, por um conjunto de glândulas especializadas, como o hipotálamo, as glândulas pituitárias, a tiróide e paratiróide, as adrenais, o pâncreas e as gónadas entre outras, por mensageiros químicos também designados hormonas, sintetizadas e segregadas nas glândulas e finalmente por células alvo, que recebem as hormonas e desta forma respondem às necessidades corporais.

Genericamente, o hipotálamo regula as glândulas pituitárias ou hipófise (anterior e posterior) situadas junto ao cérebro, que por sua vez controlam diversas funções, concretamente a secreção das gónadas (testículos nos machos e ovários nas fêmeas), as glândulas tiróide, paratiróide e adrenais, as quais estimulam ou controlam respectivamente o crescimento, a temperatura, a formação óssea, o balanço salino, entre outras funções orgânicas. O pâncreas segrega hormonas que controlam o sistema digestivo, nomeadamente insulina, glucagina e outro tipo de substâncias reguladoras dos níveis de glucose, glicogénio e lípidos. Os ovários e os testículos controlam as funções sexuais características, o comportamento e as hormonas sexuais libertadas que incluem o estrogénio (17 β -estradiol) e o androgénio (testosterona), respectivamente.

O mecanismo de accionamento do sistema endócrino tem início na reacção das células nervosas a determinado estímulo (ex. fome, medo ou a alteração

da temperatura corporal), enviando posteriormente um sinal às glândulas endócrinas. Estas, por sua vez, libertam as hormonas adequadas que levarão instruções para células alvo onde se ligarão a receptores específicos que se localizam no núcleo. O receptor interpreta então, a mensagem hormonal e faz a tradução mediante um de dois processos celulares distintos: (i) ordena aos genes que produzam novas proteínas, o que causa efeitos a longo prazo, como é o caso por exemplo do crescimento ou maturação sexual e reprodutiva; (ii) altera a actividade de proteínas existentes na célula, provocando uma resposta rápida por parte do organismo, que se repercute por exemplo no aumento do ritmo cardíaco ou na variação do nível de açúcar no sangue.

Tipo de hormonas

As hormonas são substâncias de sinalização que viajam através da corrente sanguínea e suscitam respostas noutras partes do corpo [2]. Nos animais podem genericamente ser diferenciadas em dois tipos, dependendo da forma como são transmitidas e recebidas pelas células alvo: (i) as hormonas proteicas, não esteróides, requerem emissores/receptores para se transferirem de uma célula para outra, visto serem muito pouco solúveis na membrana celular lipídica pelo facto de serem geralmente constituídas por proteínas modificadas e apre-

sentarem carga na estrutura; (ii) as hormonas esteróides que derivam do colesterol, não necessitam destes emissores/receptores para atravessarem a membrana celular e difundir-se nas células, onde irão desempenhar acções intracelulares importantes (ex. síntese proteica), uma vez serem de menor dimensão e substancialmente lipofílicas.

As hormonas esteróides circulam livremente entre células alvo, interagindo posteriormente no seu interior com receptores nucleares muito específicos, formando complexos como se de um modelo de "chave-fechadura" se tratasse. A figura 1 exemplifica simplificada o mecanismo relativo à recepção e ligação das hormonas esteróides a receptores nucleares específicos nas células alvo. São essenciais para a saúde dos organismos tendo uma influência particularmente importante no respectivo metabolismo. Por exemplo, o estradiol é a hormona responsável pela formação das características femininas, comportamento sexual, ciclos menstruais e ovulação. Além disso, influencia a formação óssea, sistema cardiovascular, memória, pele e sistema imunitário. Já a testosterona é a hormona responsável pelas características sexuais masculinas, estando por exemplo associada à produção de esperma.

As hormonas esteróides, também designadas por *esteróides sexuais*, regulam fundamentalmente a diferenciação se-

xual e são de extrema importância para o desenvolvimento embrionário dos animais. É exactamente pela enorme importância biológica destes esteróides que muitos dos químicos sintetizados pelo Homem podem ser nocivos, imitando ou mesmo bloqueando a acção das hormonas naturais dado que apresentam estruturas e funcionalidades muito semelhantes. As hormonas proteicas estão mais resguardadas a este fenómeno, uma vez apresentarem um mecanismo de actuação muito mais complexo.

Deve salientar-se que o sistema hormonal nos organismos é estimulado com pequeníssimas concentrações de esteróides, da ordem das partes por bilião (ppb) ou mesmo partes por trilião (ppt), sendo essa a principal razão porque traços ou teores vestigiais de químicos orgânicos exógenos poderem ser tão perigosos.

Desreguladores endócrinos

A grande maioria dos desreguladores endócrinos que no ambiente imitam a família das hormonas esteróides femininas ou estrogénios, são designados por *xeno-estrogénios* (estrogénios estranhos) ou *eco-estrogénios* (estrogénios ambientais). Os xeno-estrogénios são assim substâncias que afectam o sistema endócrino dos animais, alterando o desenvolvimento e/ou a reprodução dos organismos, não sendo no entanto gera-

figura 1 Mecanismo simplificado de recepção e ligação das hormonas esteróides aos receptores nucleares específicos das células alvo; a) 17 β -estradiol; b) testosterona.

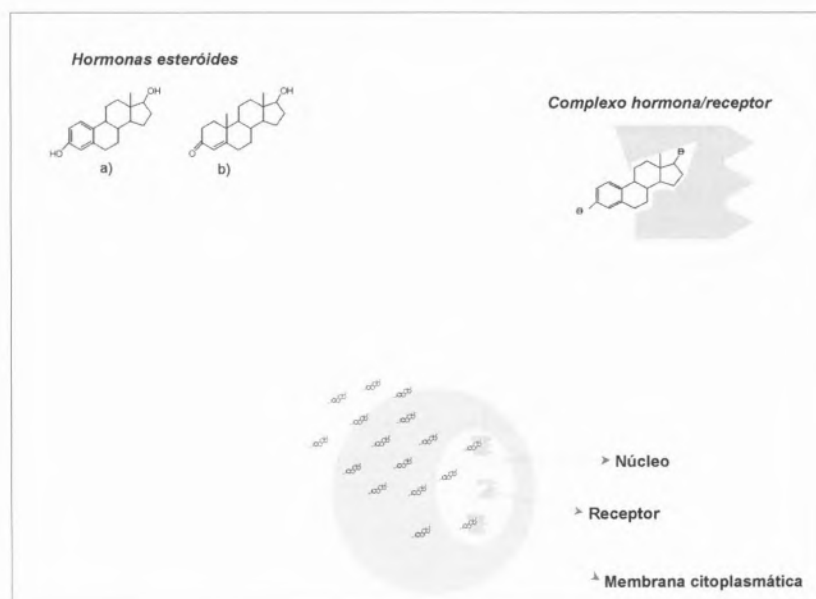


Tabela 1

Evolução cronológica dos factos e evidências relativa aos efeitos adversos causados pelos xeno-estrogénios.

1923	Detecta-se actividade estrogénica em extractos biológicos
1950	Observa-se que o DDT evidencia actividade estrogénica
1962	Surgem as primeiras correlações entre os pesticidas/químicos sintéticos e os problemas de saúde ambiental observadas na vida selvagem
1963	Verifica-se que a exposição a hormonas naturais é perigosa e conduz ao cancro
1968	Descobre-se que o DDT apresenta actividade estrogénica nos mamíferos e aves
1971	Verifica-se que o diclorodifenildicloro etano (DDE) está na origem do cancro vaginal, sobretudo em mulheres cujas mães estiveram expostas a este produto durante a gravidez
1972	O DDT é proibido na agricultura
1976	Verifica-se que o DDE está interligado a problemas na reprodução humana
1977	A produção e aplicação de bifenilos policlorados (PCBs) é restringida
1980	A utilização de certas hormonas sintéticas é restringida
1993	Detecta-se relação entre os xeno-estrogénios e problemas no aparelho reprodutivo masculino e feminino
1996	Verifica-se que combinações de diversos xeno-estrogénios apresentam sinergismos em diverso tipo de leveduras
1998	Começam a formar-se os primeiros grupos de investigação a nível mundial para estudar e dar resposta a esta problemática
1999	Desenvolvem-se estudos <i>in-vitro</i> e <i>in-vivo</i> conducentes à elaboração de listas de substâncias classificadas como contendo potencial actividade estrogénica

dos ou produzidos por esses mesmos organismos. A Tabela 1 apresenta a evolução cronológica dos factos e evidências que conduziram às suspeitas quanto aos efeitos adversos causados pelos xeno-estrogénios. Consta-se que o diclorodifeniltricloro etano (DDT) foi o precursor relativamente à observação das anomalias observadas em animais, tendo surgido posteriormente outras substâncias.

Os desreguladores endócrinos encontram-se principalmente entre classes de compostos com origem em produtos ou sub-produtos químicos industriais, pesti-

cidas e biocidas, produtos naturais e hormonas sintéticas, nomeadamente [3]:

- **Ftalatos:** Muito usados como plastificantes aditivos na constituição dos plásticos e outros polímeros (ex. dibutilftalato);
- **Fenóis:** Surfactantes usados como detergentes (ex. *p*-nonilfenol), componentes constituintes de resinas (ex. bisfenol A) e clorofenóis (ex. 2,4,6, triclórofenol);
- **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos policíclicos (PAHs):** Provenientes de fontes naturais, nomeadamente de erupções vulcânicas, fogos, etc. e

de fontes antropogénicas como da queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos (ex. benzo[a]pireno);

- **Bifenilos policlorados (PCBs) e dioxinas:** Grupo de compostos que genericamente estão associados e têm origem em diversos processos industriais ou resultam como subprodutos da co-incineração (ex. 2,3,7,8 -TCDD);
- **Pesticidas e biocidas:** Incluem-se diversos tipos de compostos muito utilizados especialmente na agricultura, nomeadamente, organoclorados (ex. DDT), organofosforados (ex. metil clorpirifos), propionamidas (ex. propanil), triazinicos (ex. atrazina) e organometálicos, como é o caso do cloreto de tributilo estanho (TBT) usado nas tintas antivegetativas para embarcações marítimas, entre outros;
- **Produtos naturais:** Com ocorrência em diversos tipos de plantas (ex. coumestrol);
- **Hormonas sintéticas:** Concretamente os componentes constituintes da pílula contraceptiva (ex. etinilestradiol) que são excretadas na urina numa forma conjugada e inactiva. Porém, aquando do tratamento de efluentes domésticos, as formas conjugadas são muito sensíveis a eventuais acções bacterianas, conferindo novamente actividade estrogénica às hormonas livres. Este grupo inclui igualmente hormonas usadas no passado e actualmente banidas dos circuitos comerciais (ex. dietilstilbestrol).

Em suma, os estrogénios endógenos, essencialmente o estradiol e a testosterona, competem com todo o tipo de potenciais estrogénios exógenos, fundamentalmente, estrogénios sintéticos (fármacos), fitoestrogénios (produtos naturais) e xeno-estrogénios (químicos industriais), uma vez evidenciarem substanciais semelhanças quer ao nível estrutural quer funcional (figura 2).

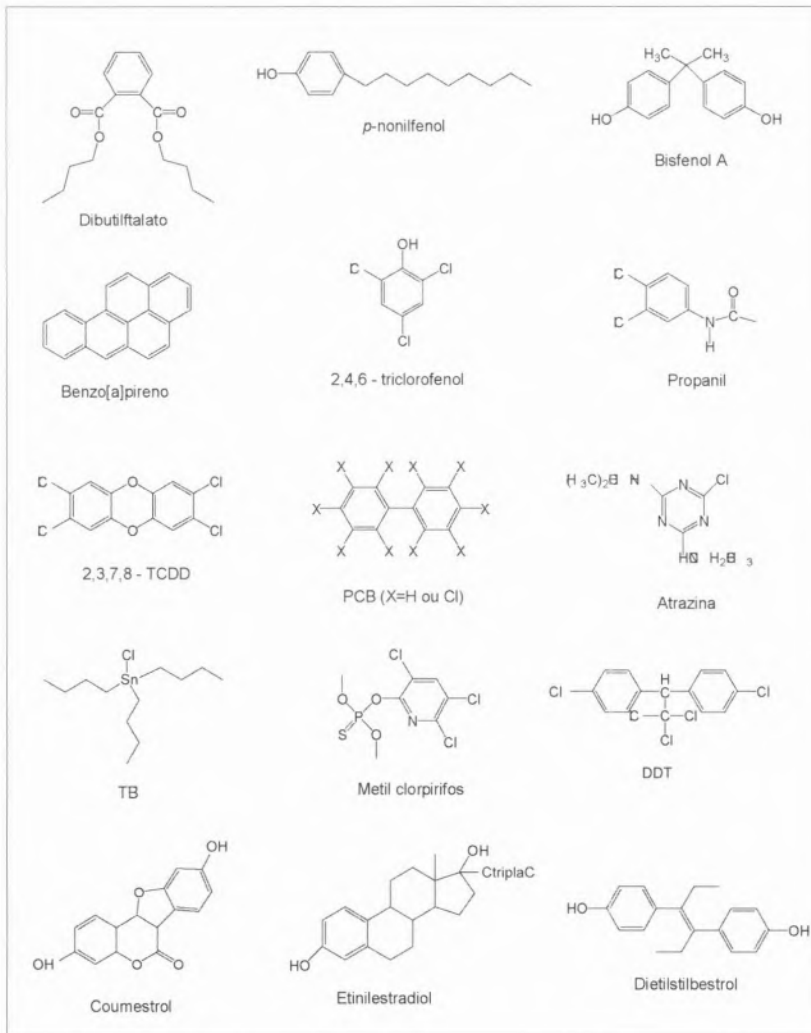


figura 2 Exemplo da estrutura química de alguns dos xeno-estrogénios mais comuns.

Mecanismo de desregulação endócrina

Os desreguladores endócrinos afectam o sistema endócrino e conseqüentemente as funções vitais nos seres vivos, imitando, bloqueando ou provocando o colapso das hormonas esteróides, sendo o mecanismo para esta desregulação complexo e diversificado. A alteração ou desregulação da função endócrina pode estar associada a interferências na síntese, secreção, transporte, ligação e acção ou eliminação das hormonas naturais do organismo, conduzindo a uma nova resposta hormonal, fraca ou forte, que resulta num sinal inexacto para o corpo. Algumas substâncias podem, por exemplo, imitar a acção das hormonas naturais levando o organismo a desencadear de um modo exagerado ou em tempo inapropriado a um estímulo

falso, sendo o fenómeno designado por efeito agonista. Outras substâncias podem bloquear os receptores específicos a determinada hormona endógena, reduzindo ou anulando os estímulos em certas partes do organismo que normalmente lhe são sensíveis, sendo este fenómeno denominado por efeito antagonista. Certos produtos farmacêuticos, como a pilula contraceptiva, são usados com o propósito justamente de causar intencionalmente algum destes efeitos, sendo o dietilstilbestrol considerado um bom exemplo de agonista superactivo.

A figura 3 ilustra de forma simplificada um receptor intracelular específico ao estradiol, sob acção agonista por parte do DDT e antagonista por parte de benzo[a]pireno, evidenciando desta maneira a relativa facilidade com que os

xeno-estrogénios podem desencadear o mecanismo de desregulação endócrina.

Os principais factores que influenciam o modo de actuação dos desreguladores endócrinos no organismo relacionam-se com a natureza, concentração e tipo de interacção, tempo e altura de exposição, factores genéticos, especificidade dos tecidos, idade, sexo, entre outros.

Os efeitos adversos observados com maior frequência verificam-se ao nível da reprodução anómala, indução cancerígena, afectação neurológica e imunológica. Na vida selvagem, verifica-se uma diminuição da taxa de reprodução em muitas espécies de peixes (ex. salmão), um acréscimo da mortalidade precoce e nidificação com elementos do mesmo sexo entre determinado tipo de aves (ex. gaivotas), ressurgimento de casos de pseudohermafroditismo ou "imposex" em muitas espécies marinhas (ex. gastrópodes), malformações ao nível genital em répteis (ex. crocodilos), para além do declínio e extinção de diversas espécies costeiras (ex. ostras). Nas populações humanas, tem-se vindo a constatar que os desreguladores endócrinos estão associados ao decaimento na produção de esperma nos homens, ao aumento de casos de cancro sobretudo ao nível dos órgãos genitais, disfunções ao nível dos ovários, infertilidade nas mulheres, malformações congénitas nos fetos, entre outras causas.

Há, no entanto, alguma dificuldade em demonstrar inequivocamente a relação directa entre a exposição e os efeitos causados por determinado(s) desregulador(es) endócrino(s), não se sabendo ainda se a combinação de várias destas substâncias pode potenciar as nefastas conseqüências observadas. A informação relativa à exposição é geralmente incompleta, os mecanismos de actuação não estão ainda totalmente esclarecidos e outros factores adicionais, nomeadamente a dieta alimentar, não podem ser negligenciados.

Estratégias para monitorização de xenoestrogénios

A União Europeia (EU), a Agência de Protecção Ambiental Norte-Americana

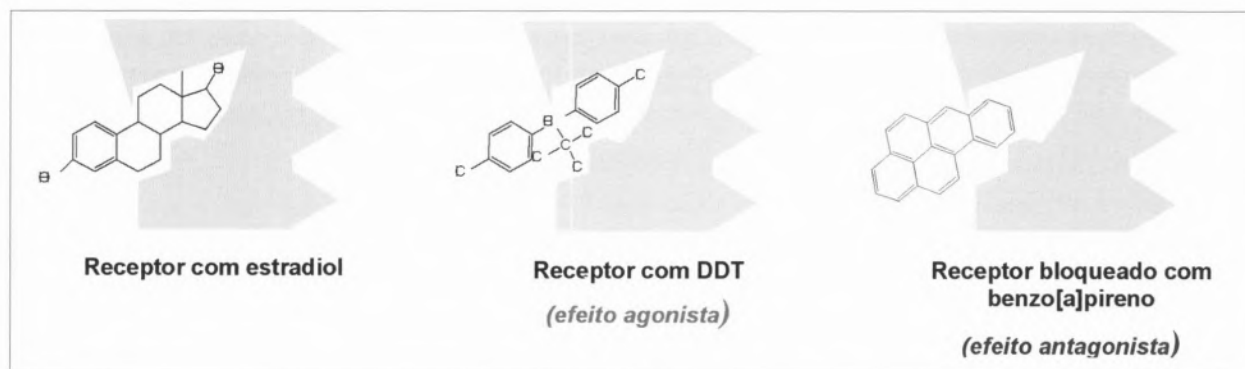


figura 3 Exemplo simplificado de um receptor intracelular específico ao estradiol, ligado com DDT (efeito agonista) e obstruído com benzo[a]pireno (efeito antagonista), levando ambos os fenómenos à desregulação do sistema endócrino.

(EPA), a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), evidenciam sérias preocupações com respeito à acção nefasta provocados pelos xeno-estrogénios. No sentido de esclarecer e solucionar o problema, estas instituições têm dinamizado e apoiado diversas iniciativas no âmbito da investigação e desenvolvimento a nível internacional. O objectivo primordial é distinguir claramente, entre os potenciais desreguladores endócrinos, quais os que afectam mais drasticamente os ecossistemas, devendo ser banidos a curto prazo [4].

O relatório de progresso sobre a estratégia comunitária em matéria de xeno-estrogénios (COM 706/1999), avaliou mais de 550 substâncias tendo classificado 118 com potencial actividade estrogénica comprovada [5]. Algumas destas

substâncias apresentam um grande volume de produção ou persistência elevada, não estando ainda completamente restringidas ao abrigo da legislação europeia. No entanto, a lista de substâncias classificadas como possuindo actividade estrogénica, resultantes de diversos tipos de estudos, não pára de aumentar.

Na perspectiva aqui focada já se vislumbra a enorme importância na monitorização dos sistemas aquáticos, uma vez serem o principal veículo de dispersão ambiental dos xeno-estrogénios, podendo influenciar seriamente a cadeia alimentar.

As estratégias para monitorização e avaliação toxicológica dos xeno-estrogénios são genericamente baseadas na combinação de estudos de curto prazo que incluem a identificação da actividade es-

trogénica *in-vitro*, com estudos de longo prazo que incluem a identificação e pesquisa dos efeitos da actividade estrogénica *in-vivo* e conseqüentemente, a avaliação do potencial risco para o Homem.

Do ponto de vista analítico, os métodos mais adequados para monitorização dos xeno-estrogénios em amostras ambientais incluem, genericamente, métodos biológicos e de separação [6-11]. Entre os primeiros, destacam-se principalmente os *imunoensaios*, cujo princípio é a produção de anticorpos e/ou receptores que se liguem especificamente a substâncias que apresentam actividade estrogénica. Com o intuito de análise vestigial em amostras ambientais, têm-se desenvolvido inúmeros anticorpos e receptores específicos para os mais diversos tipos de poluentes químicos, evidenciando estes métodos elevada rapidez de *screening*.

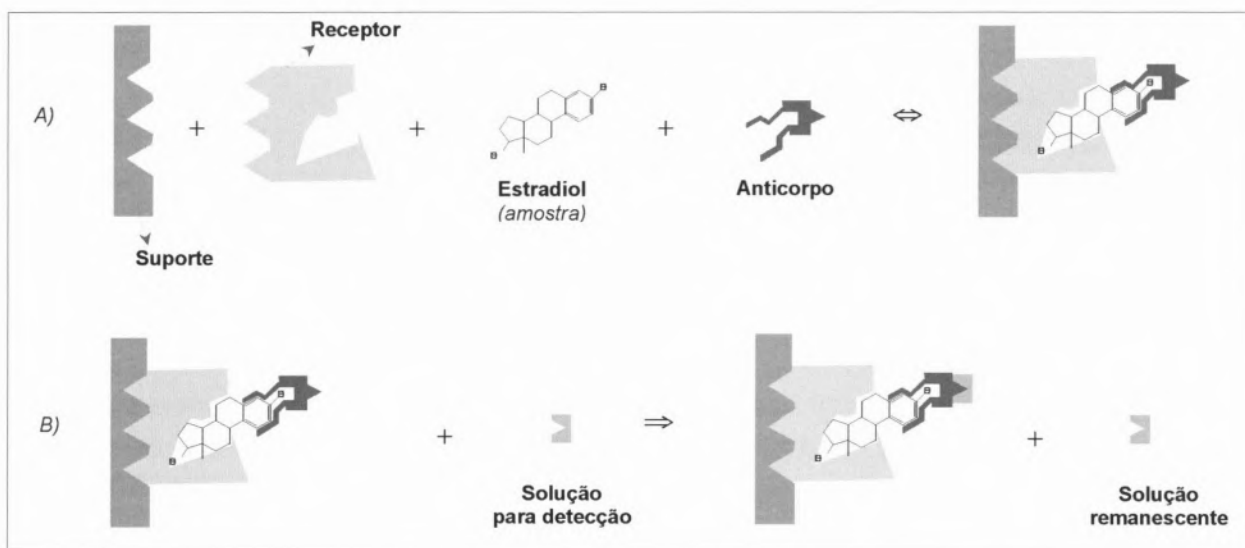


figura 4 Exemplo dos dois passos genericamente associados aos imunoensaios: A) Imobilização do receptor específico ao suporte, seguido de incubação após a adição da amostra contendo estrogénios e de anticorpos; B) Adição da solução adequada ao tipo de detecção pretendida.

A figura 4 exemplifica os dois passos genericamente associados aos imunoen-saios, sendo constituídos inicialmente pela imobilização do receptor específico a um suporte, seguido de adição da amostra em estudo contendo estrogénios e de anticorpos, ocorrendo então um período de incubação (1-4 h). Posteriormente, por adição de uma solução adequada ao tipo de detecção pretendida, procede-se a medidas de fluorescência (ex. ELRA: "Enzyme Linked Receptor Assay"), de actividade enzimática (ex. ELISA: "Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay"), de radiação isotópica (ex. RIA: "Radio Immuno Assay"), entre outras [12].

Uma forma de controlar a exposição de algumas espécies de peixes (ex. carpa) a efluentes com propriedades agonistas, consiste na monitorização da vitelogenina nos machos, uma lipoproteína complexa que se encontra na gema do ovo e que, em circunstâncias normais, somente é detectável no plasma sanguíneo das fêmeas adultas. A determinação da vitelogenina pode ser acompanhada por ELISA, constituindo deste modo um biomarcador para desreguladores endócrinos [13].

Outros métodos biológicos, nomeadamente as *linhas celulares* e os ensaios de DNA, são igualmente apontados na literatura como alternativas à monitorização de actividade xeno-estrogénica em amostras ambientais, embora no futuro os *biosensores* pareçam ser a aposta mais plausível.

Não obstante os métodos biológicos serem rápidos, sensíveis, específicos, apresentarem limites de detecção relativamente baixos, da ordem das 0,1 ppb

e por vezes até pouco onerosos, não respondem eficazmente à identificação inequívoca dos xeno-estrogénios em questão, sobretudo se o principal objetivo for o de conhecer qual(is) o(s) tipo(s) de substância(s) existente(s) em amostras ambientais. Para obviar esta limitação, recorre-se usualmente a métodos de separação com particular incidência para as técnicas cromatográficas, electroforéticas e hifenadas, nos quais têm demonstrado ser bastante mais eficazes e versáteis na monitorização de um alargado grupo de xeno-estrogénios.

A necessidade premente de conhecer o tipo de xeno-estrogénios em amostras ambientais, não é em geral, totalmente compatível com a capacidade e o tempo de resposta dos métodos cromatográficos usuais, pelo que é imperativo investir em técnicas de *screening* que identifiquem o máximo número de xeno-estrogénios num só ensaio, designados por *métodos multiresíduo*, e que sejam aplicáveis em larga escala, para controlar o maior número de amostras possível. No entanto, a adopção de métodos multiresíduo que contemplem a análise de um grupo tão heterogéneo como é o caso dos desreguladores endócrinos, não é tarefa fácil, principalmente porque as diversas classes de compostos (ftalatos, pesticidas, alquifenóis, esteróides, PCBs, PAH's, etc.) apresentam propriedades físico-químicas muito diferentes ao nível da estabilidade, temperatura de ebulição (volatilidade), polaridade e estrutura molecular.

O prévio tratamento das amostras ambientais para análise cromatográfica de xeno-estrogénios, particularmente amostras aquosas e sedimentos, tem-se

direccionado no sentido de se adoptarem técnicas de extracção e concentração que permitam alcançar limites de detecção mais baixos, recuperar e isolar selectivamente analitos com diversa polaridade, reduzindo ao máximo a quantidade de solventes utilizados. Com este intuito, as técnicas de extracção em fase sólida (SPE: *Solid-Phase Extraction*) e micro-extracção em fase sólida (SPME: *Solid-Phase Microextraction*), baseadas em princípios de adsorção selectiva, têm vindo a substituir a extracção líquido-líquido convencional. Neste contexto, a SPE surge como a técnica mais abrangente e robusta a todo o tipo de xeno-estrogénios em simultâneo, muito selectiva e com possibilidade de analisar amostras ambientais em larga escala, fundamentalmente quando automatizada [14]. Possibilita a utilização de diversos tipos de fases estacionárias, permitindo extracção em fase sólida sequencial (SSPE) caso a gama de polaridade dos xeno-estrogénios em estudo seja acentuada. Apresenta fácil manipulação e permite igualmente a limpeza (*clean-up*) de potenciais interferentes das amostras mais sujas. Um passo de derivatização pode igualmente ser implementado sempre que analitos em particular o exijam, incrementando desta forma vantagens analíticas.

A cromatografia gasosa capilar especialmente quando acoplada à espectrometria de massa (CGC/MSD) apresenta-se como a técnica analítica mais evoluída, robusta, abrangente, reprodutível e sensível, no sentido da monitorização de um alargado conjunto de xeno-estrogénios em amostras ambientais. A instrumentação actualmente disponível alia a diminuição dos limites de detecção com

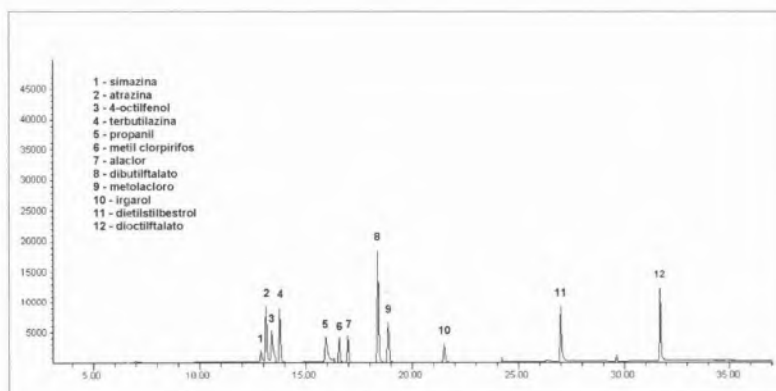
figura 5 Exemplo da análise por PTV-CGC/MSD(SIM) de um padrão contendo diversas classes de xeno-estrogénios para um nível de concentração individual de aproximadamente 0,25 ng/ μ L

CROMATOGRÁFO - 6890 Agilent Technologies com amostrador automático (7683 Agilent Technologies)

Injector: PTV; modo de "solvent vent"; 150mL/min (0,30 min); 40.°C(0,35min)/600.°min-1/320.°C(2min)/50.°min-1/200.°C; 2 μ L Coluna: HP-5MS (30m x 0,25mm x 0,25mm); He (17,30psi, "locked to methyl chlorpyrifos")

Forno: 70°C(2min)/25°min-1/150°C(0)/3°min-1/200°C(0)/8°min-1/280°C(10min)

ESPECTRÓMETRO DE MASSA - 5973N Agilent Technologies
Modo SIM; iões (m/z): 107, 149, 160, 161, 162, 182, 200, 201, 214, 268 e 286; T_{LT}: 280°C; T_F: 200°C



a adopção de injectores de temperatura programada (PTV) que possibilita injeções de grande volume (LVI), à excelente reprodutibilidade analítica através do controlo pneumático do gás de arrastamento (RTL: *Retention Time Locking*) e utilização de amostrador automático, bem como à elevada selectividade com recurso ao impacto electrónico quer no modo de varrimento (Full-SCAN), quer através da monitorização seleccionada de iões (SIM). Possibilita ainda a utilização da cromatografia gasosa rápida (*fast-GC*), onde o tempo analítico de um método optimizado pode ser diminuído drasticamente. A figura 5 exemplifica a análise por PTV-CGC/MSD(SIM) de um padrão contendo diversas classes de xeno-estrogénios monitorizados no modo SIM, onde é bem visível a elevada sensibilidade e selectividade evidenciadas para um nível de concentração individual de aproximadamente 0,25 ng/mL.

O teor de xeno-estrogénios geralmente observado em amostras ambientais, por vezes da ordem dos baixos ppts, requer automatismos que possibilitem a rápida monitorização por CGC/MSD. Actualmente, estão disponíveis ou podem ser construídas bibliotecas que conjugam para cada composto o tempo de retenção rigoroso com a respectiva informação espectral, nomeadamente a relação das abundâncias do correspondente ião alvo, geralmente o pico base e mais três iões qualificadores, para um dado método optimizado em particular. Esta informação quando combinada com software adequado, permite de um modo expedito e rápido a *screening* de amostras ambientais.

Tomando em linha de conta a presente abordagem, técnicas como a cromatografia líquida de alta eficiência e a electroforese capilar com detecção quer por rede de díodos (LC-DAD, CE-DAD) quer quando acopladas à espectrometria de massa (LC/MSD, CE/MSD) entre outras, com todas as vantagens que apresentam, ainda não se compadecem como alternativas a um conjunto tão diversificado de compostos, uma vez a sensibilidade entre outros aspectos limitativos não poderem ser negligenciados. São

no entanto, poderosas ferramentas analíticas adicionais especialmente para análise ou confirmação de grupos restritos de xeno-estrogénios em particular.

Num futuro próximo, a aposta na eficiente monitorização dos xeno-estrogénios de amostras ambientais parece ser a combinação entre métodos biológicos, através de ensaios de imunoextração que consistem no isolamento selectivo de classes restritas de xeno-estrogénios de amostras ambientais, com recurso à SPE contendo anticorpos muito específicos na constituição da fase estacionária ("immunosorbents"), e métodos cromatográficos.

Que medidas devemos tomar

Como nota final e tendo em linha de conta todas as implicações em termos de saúde pública, a OMS recomenda a prática das seguintes medidas no que concerne à alimentação, com o intuito de reduzir os riscos da exposição e bioacumulação humana aos desreguladores endócrinos:

- Reduzir a ingestão de óleos e gorduras, uma vez os xeno-estrogénios serem particularmente lipofílicos;
- Evitar cozinhar em recipientes plásticos por microondas ou guardar alimentos nos mesmos, de modo a prevenir a desagregação dos plasticizantes;
- Consumir alimentos isentos de resíduos de pesticidas;
- Verificar a origem do peixe, aves e outras carnes para consumo humano;
- Evitar ingerir água sem um prévio e apertado controlo analítico da qualidade.

Bibliografia

1. G.L. Zubey, W.W. Parson, D.E. Vance, Principles of Biochemistry, Wm. C. Brown Publishers, UK, 1995.
2. Louis J. Guillette, D. Andrew Crain, Environmental Endocrine Disruptors: An Evolutio-

nary Perspective, Taylor & Francis, New York, 2000.

3. Institute for Environment and Health, Environmental Oestrogens: Consequences to human health and wildlife. Institute for Environment and Health, University of Leicester, Leicester, UK, 1995.

4. The Working Group on Endocrine Disrupters of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, CSTE Opinion on Human and Wildlife Health Effects of Endocrine Disrupting Chemicals, with Emphasis on Wildlife and on Ecotoxicology Test Methods, 1999.

5. Comissão da União Europeia, Estratégia Comunitária em Matéria de Desreguladores Endócrinos - Substâncias suspeitas de Interferir com os sistemas hormonais dos seres humanos e dos animais, Relatório de Progresso, COM 706, 1999.

6. Oosterkamp A.J., Hock B., Seifert M., Irth H., (1997) Novel Monitoring Strategies for Xenoestrogens, Trends Anal. Chem., 16 (10) 544-553.

7. Sadik O.A., Witt D.M., (1999) Monitoring Endocrine-Disrupting Chemicals, Environ. Sci. Technol., 33 (17) 368A-374A.

8. Vanderlaan M., Watkins B.E., Stanker L., (1988) Environmental Monitoring by Immunoassay, Environ. Sci. Technol., 22 (3) 247-254. Erickson B., (1998) Screening and Testing for Endocrine Disrupters, Anal. Chem., 70 528A-532A.

9. Jiménez B., (1997) Environmental Effects of Endocrine Disruptors and Current Methodologies for Assessing Wildlife Health Effects, Trends Anal. Chem., 16 (10) 596-605.

10. Barceló D., (1993) Environmental Protection Agency and Other Methods for the Determination of Priority Pesticides and Their Transformation Products in Water, J. Chromatogr., 643 117-143.

11. Hennion M.C., Pichon V., Barceló D., (1994) Surface water analysis (trace-organic contaminants) and regulations, Trends Anal. Chem., 13 (9) 361-372.

12. Chard T., An Introduction to Radioimmunoassay and Related Techniques, Elsevier, Oxford, 1990.

13. Hansen P.-D., Dizer H., Hock B., Marx A., Sherry J., McMaster M., Blaise Ch., (1998) Vitellogenin - a biomarker for endocrine disruptors, Trends Anal. Chem., 17 (7) 448-451.

14. Barceló D., Sampling Handling and Trace Analysis of Pollutants Techniques, Applications and Quality Assurance, Elsevier, 2000.

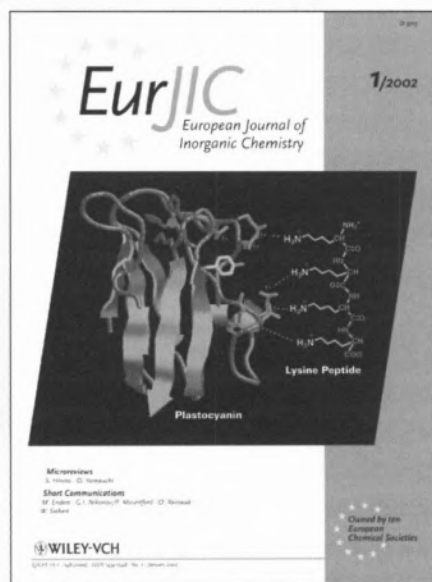
EurJIC

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
- 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) 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

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, P022 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 **WILEY-VCH**

Para que Serve a Espectroscopia ?

A . M . AMORIM DA COSTA *

1. A análise espectroquímica

Numa Mesa Redonda integrada no II Congresso Ibérico de Espectroscopia, realizado em Coimbra [1], foi debatido o problema do Ensino da Espectroscopia no currículo do Ensino Superior e do Ensino Secundário. Foi consensual por parte dos intervenientes provindos de ambos os níveis de ensino em consideração verificar não ser possível qualquer programação de ensino da matéria em apreço que não tenha por base não apenas a noção do seu teor, mas também, e, sobretudo, o seu interesse do ponto de vista de formação científica. E porque já ninguém se deixa seduzir por uma formação científica de cariz bizantino (a discussão do sexo dos anjos quando as tropas do inimigo se apressam para tomar a cidade!), de imediato se põe a questão: mas para que serve a espectroscopia? Que utilidade tem?

Ao abordar o assunto, forçoso é começar por lembrar o sentido da própria palavra, cujo significado é desconhecido, fora do domínio das Ciências Exactas e Naturais, mesmo pela grande maioria daqueles que se têm no rol das pessoas cultas.

E não é óbvio o seu significado etimológico, um misto de grego e latim. No sentido em que o termo é hoje usado pelos cientistas, a sua origem deriva da palavra latina *spectrum* (=fantasma) combinada com a palavra grega *skopein* (=olhar, ver), e não apenas do verbo latino

spectare (= olhar, observar). Foi Newton quem primeiro usou, em 1672, nos estudos que publicou nas *Philosophical Transactions* intitulados "Uma Nova Teoria sobre a Luz e as Cores" [2] a palavra latina *spectrum* no âmbito das matérias do foro espectroscópico. A história tem o seu quê de pitoresco.

Em finais de 1665, por motivos duma epidemia que então assolou a região, a Universidade de Cambridge onde Isaac Newton (1642-1727) iniciava a sua carreira académica, fechou durante dezoto meses. O jovem Newton refugiou-se durante esses meses em casa de seus pais, em Woolsthorpe. Foi durante esse ano e meio que realizou os seus estudos sobre a composição da luz branca e escreveu a sua teoria sobre a atracção universal.

Em 1666, fechado numa sala escura onde apenas um raio solar entrava através de um pequeno orifício, ao fazer incidir esse raio solar sobre um prisma de vidro, viu formar-se uma banda de cores na parede do fundo; adicionando uma lente entre o prisma e a parede onde aparecia essa banda de cores, conseguiu que as cores se espalhassem por mais de 25 centímetros. Experimentou interpor um segundo prisma no feixe luminoso dispersado pelo primeiro prisma e verificou que quando a dispersão dos dois prismas era aditiva, a imagem formada pelas diferentes cores tornava-se maior; quando a dispersão dos dois

prismas se opunha, as diferentes cores recombinavam-se, reproduzindo novamente a luz branca do feixe de luz solar que entrava na sala pelo pequeno orifício. Foi para descrever o efeito da dispersão aditiva e de recombinação dos dois prismas, resultando num jogo de cores que apareciam e desapareciam que Newton, no acima mencionado trabalho publicado em 1672 (seis anos depois de ter observado o fenómeno da dispersão e recombinação da luz solar pela primeira vez) usou a palavra "spectrum" para caracterizar o que observara. É que movendo ainda que levemente, o prisma que dispersava a luz branca nas suas componentes coloridas, a imagem colorida saltava de um lugar para outro como se se tratasse dum fantasma [3]. Por este acesso etimológico, a espectroscopia devia ser entendida como o *estudo de fantasmas*. A terminologia usada por Newton era apelativa. A descoberta a que se referia tornou-se uma descoberta crucial para todo o estudo e caracterização da natureza da luz. Durante anos, foi grande a polémica em torno dessa caracterização, por muito tempo dividida entre as posições defendidas pelos sequazes das teorias de Newton e as posições defendidas pelos sequazes das teorias de Göethe. Aqueles, defensores dum estrito carácter objectivo da radiação observada, sem qualquer dependência do sujeito que a observa; estes, defensores duma rela-

* Dept. Química - Universidade de Coimbra 3004-535 Coimbra; email: acosta@ci.uc.pt

ção natural das diferentes cores com a percepção subjectiva do observador. Com a caracterização da radiação electromagnética e a caracterização da própria luz em termos da mesma, desenvolveram-se os mais diversos tipos de estudo baseados na interacção dessa radiação com os mais diversos sistemas e nas mais variadas condições.

Por referência à experiência de Newton de 1666, esses estudos apresentaram-se genericamente como estudos espectroscópicos. E generalizou-se a utilização do termo *espectroscopia* para referir toda uma vasta gama de técnicas que têm por base essa espécie de interacção. Não há uma espectroscopia; existem inúmeras técnicas espectroscópicas.

Muito mais de cem anos depois da experiência realizada por Newton, William H. Wollaston (1766-1828), em 1802, e J. von Fraunhofer (1787-1826), em 1814, procederam a experiências semelhantes usando, todavia, uma fenda muito estreita em vez de um orifício para admissão da luz a estudar. Essa fenda permitia a formação de *linhas* ou *riscas espectrais*, imagens da própria fenda de entrada formadas por luz de um só comprimento de onda. Para melhor caracterizar essas imagens, J. von Fraunhofer construiu autênticas redes de difracção, recorrendo a finos fios de prata (e posteriormente, de ouro) numa placa de vidro.

Com os dispositivos que usaram na observação da luz solar incidente através de fendas muito estreitas sobre o meio de difracção que usaram, Wollaston e von Fraunhofer, em estudos independentes, conseguiram observar e catalogar várias centenas de linhas ou riscas escuras no seu espectro, que haviam escapado por completo às observações de Newton. Em poucos anos, cresceu o interesse pela caracterização do mesmo tipo de riscas espectrais obtidas com um prisma a partir da luz resultante da combustão de um elemento ou de um composto. Em 1826, William H. Fox Tal-

bot (1800-1877) relata uma série de experiências com chamas coloridas, advogando as potencialidades do seu estudo no domínio da análise química [4]. Reforçando a ideia, um ano depois, J. Herschel, (1792-1871), num ensaio sobre a luz, deixava claro que "...o espectro de cada uma das muitas estrelas e de cada chama, tem um sistema de bandas que lhe é peculiar e característico da sua luz (...) as cores que os diferentes elementos conferem a uma chama permitem em muitos casos detectar pronta e claramente a sua presença, mesmo que em quantidades extremamente pequenas" [5].

Estava lançado o embrião de uma nova técnica de análise química fundamentada no análise das riscas espectrais observadas quando um composto ou elemento era submetido à acção de uma chama. A princípio o seu desenvolvimento foi moroso e foi com alguma dificuldade que os químicos descobriram as grandes potencialidades deste tipo de análise espectral como técnica corrente e de grande eficácia no domínio da análise química [6]. De facto, só a partir dos inícios da década de 1860, com os trabalhos de Gustav R. Kirchhoff (1824-1887) em colaboração com R. W. Bunsen (1811-1899), a análise espectroquímica se tornou num domínio específico de estudo e de grande interesse.

Foi debruçando-se sobre os resultados das linhas do espectro solar observadas por Wollaston e von Fraunhofer, que Kirchhoff em aturada investigação com Bunsen, com "muitas noites sem dormir", concluiu tratar-se de linhas espectrais com o mesmo comprimento de onda das linhas de emissão de vários elementos químicos conhecidos. O serem *linhas espectrais* escuras explicar-se-ia pelo facto dos átomos existentes na parte mais exterior da superfície solar serem relativamente frios, absorvendo radiações com comprimentos de onda específicos da radiação contínua emitida pelo amontoado de átomos da

região central, a uma temperatura muito maior. A ser assim, tornava-se evidente que seria possível proceder a uma análise qualitativa e quantitativa da composição do meio emissor da radiação, neste caso o sol, a partir da análise das linhas do espectro obtido.

Referindo-se a esta conclusão de Kirchhoff, Bunsen, em carta dirigida ao seu discípulo Henry Roscoe, (1833-1915) em Novembro de 1859, afirmava tratar-se de "um método de detecção de muitas substâncias que deveria ser preferido a qualquer dos métodos até então conhecidos" [7].

2. A espectroscopia na descoberta dos elementos

São bem conhecidas as muitas e vastas aplicações dos chamados gases raros, o Hélio, o Neon, o Kripton, o Argon, o Xenon, etc., também designados por gases "inertes" considerado o fraco poder reactivo que lhes era reconhecido quando se começou a proceder à sua caracterização, sabendo-se hoje que são bem mais reactivos do que originalmente se pensava. São de igual modo bem conhecidas e muito vastas as aplicações dos lantanídeos ou terras raras, nomeadamente, o praseodímio, o neodímio, o samário, o európio, o hólmio, o promécio, etc. Todos estes elementos foram descobertos a partir de observações espectroscópicas concretas [8]. E a posterior caracterização da maior parte deles ficou também a dever-se à utilização da análise espectral.

Para mostrá-lo, bastará referir apenas algumas situações muito concretas.

Utilizando o novo método de detecção de muitas substâncias a que se referia Bunsen na sua citada carta dirigida a H. Roscoe, em 1860 e 1861, com a ajuda de um espectroscópio que eles próprios construíram, Bunsen e Kirchhoff analisaram o espectro de emissão das águas minerais de Dürkheim em que detectaram a presença de dois elementos até então desconhecidos, que

designaram por rubídio (devido à cor escura da linha espectral que originava), e célio, (devido à cor celestial da sua linha espectral) [9].

Foi examinando o espectro de emissão das proeminências solares em que aparecia uma linha amarela cuja origem desconhecia que J. N. Lockyer (1836-1920), em 1868, a considerou devida a um elemento químico ainda desconhecido que designou por "hélio" [10]; alguns anos depois, em 1895, W. Ramsay (1852-1916) estudando os gases extraídos de certos minerais contendo urânio, conseguiu isolar um deles como sendo um gás inerte de massa atómica 4 cujo espectro estudado por Crookes (1832-1919) originava uma linha espectral amarela igual à observada por Lockyer [11]. Estava confirmada a existência do novo elemento hélio: o mais leve dos gases "inertes", o melhor condutor eléctrico dos gases então conhecidos, com excepção do então também recém descoberto néon; um gás muito estável, com elevado potencial de ionização, com temperaturas de fusão e ebulição extremamente baixas (1,7 K e 4,2 K, respectivamente, à pressão de uma atmosfera). A sua procura cresceu rapidamente tendo sido descobertas muitas jazidas de gás natural onde ele existe abundantemente. Misturado com oxigénio é utilizado na preparação de atmosferas de respiração para fins clínicos, mergulho subaquático, etc; no preenchimento dos espaços entre as componentes ópticas de equipamento electrónico; em tubos de arranque de lâmpadas fluorescentes; na criação de atmosferas inertes para processos metalúrgicos, etc, etc.

A descoberta de toda uma série de novos elementos por análise espectral da luz solar e da matéria que compõe o nosso planeta, resultou rapidamente na utilização da espectroscopia, pelos astrónomos como técnica privilegiada na procura e descoberta dos elementos e substâncias que constituem a matéria

cósmica de outras estrelas que não o sol, e de outros planetas que não a Terra. E também da matéria cósmica dos mais diversos tipos de meteoros e da natureza de fenómenos luminosos que frequentemente se observam nos espaços celestes, como é o caso das auroras boreais que denunciam a possível composição elemental e molecular desses espaços.

Tem sido por técnicas espectroscópicas que se tem caracterizado muito da composição cósmica dos espaços interestelares, de alguma da matéria que compõe alguns dos diversos tipos de estrelas, de novas, de supernovas, de cometas e de planetas que hoje se conhecem, onde se tem detectado a presença de espécies químicas do tipo C_2^+ , CN^+ , NO^+ , O_2^+ , SO_2^+ , SiO^+ , CH , CN , CH^+ , SiN , etc. [12, 20].

3. A espectroscopia no estudo das propriedades dos núclídeos

Podemos dizer que a maior parte do conhecimento que hoje possuímos sobre a estrutura atómica e sobre as propriedades dos núcleos atómicos foi conseguida por via de investigação espectroscópica [13].

Porque cada linha ou risca de um espectro de absorção ou de emissão atómica é caracterizada por duas energias atómicas, a do estado inicial e a do estado final, foi a análise dos espectros atómicos dos mais diversos elementos, no quadro da teoria quântica, que levou à formulação do conceito de níveis de energia atómica, caracterizados em termos de números quânticos e de termos espectroscópicos.

De facto, o conceito dos níveis atómicos de energia foi primeiramente estabelecido pelos postulados de Bohr, em 1913, sobre a existência dos estados estacionários do átomo e a verificação de que a frequência da radiação emitida ou absorvida na passagem de um estado estacionário de energia para outro é proporcional à diferença de energia entre

os dois estados atómicos em causa, sendo o factor de proporcionalidade a constante de Planck.. Até finais da segunda década do século vinte, a análise de centenas de espectros atómicos de diferentes elementos, formados pelo conjunto de radiações por eles emitidas quando excitados num tubo de descarga eléctrica ou numa simples chama, permitiu a caracterização precisa dos níveis de energia atómica que estão na sua origem, determinados com a precisão rigorosa dos comprimentos de onda da radiação correspondente a cada uma das linhas ou riscas observadas, caracterizados por termos espectroscópicos de estados singuletos, dupletos e tripletos. Posteriormente, a análise de espectros do mesmo tipo mas muito mais complexos revelariam a existência de termos espectroscópicos de multiplicidade muito mais elevada. Em 1921, Catalán interpretou vários espectros do crómio e do magnésio utilizando termos com cinco e seis níveis, mostrando que as multiplicidades dos termos espectrais se estendiam para além dos tripletos.

O aprofundamento deste tipo análise espectral no quadro dos princípios fundamentais da Mecânica Quântica levaria ao estabelecimento da correlação dos termos espectrais com a configuração electrónica, por um lado, e à definição e determinação do número quântico de spin nuclear, assim como do momento magnético e do momento quadropolar dos núcleos atómicos, por outro lado, com base na interpretação da estrutura hiperfina das linhas ou riscas dos espectros atómicos resultantes da interacção de electrões ópticos com núcleos atómicos [14].

Considerando tudo isto, podemos dizer com W. A. Meggers, sem qualquer presunção: "sem a espectroscopia, nunca teríamos chegado à era atómica de nossos dias"[15]. De facto, foi a espectroscopia que nos abriu a maioria das portas do conhecimento que hoje temos sobre o mecanismo da radiação, a es-

trutura dos átomos e as propriedades dos núcleos atômicos em que se baseia muito do mais significativo e determinante desenvolvimento tecnológico dos nossos dias.

4. A espectroscopia no estudo de estruturas moleculares

Todos sabemos que a um mesmo conjunto de átomos podem corresponder compostos moleculares diversos. A diferença pode resultar do diferente modo de associação relativa dos átomos componentes e/ou da diferente geometria espacial definida pela associação em que se encontram. No seu conjunto, o tipo de associação do conjunto de átomos que formam uma molécula e a geometria espacial resultante da associação define a estrutura molecular. É elucidativo o exemplo que P.Lazslo refere a propósito, no seu livro "A Palavra das Coisas – ou a Linguagem da Química" que aqui nos permitimos reproduzir: "a fórmula C_8H_8O não tem qualquer sentido, Simple composição elementar, aplica-se a um número demasiado elevado de moléculas orgânicas. Se, pelo contrário, individualizo uma delas pela escrita $H_3C-CO-C_6H_5$, trata-se daquela que os químicos designam por *acetofenona*. É a fórmula assim articulada em três pedaços que lhe deu significado. A clivagem num grupo metilo H_3C , num carbonilo CO e num fenilo C_6H_5 sobressai da dissecação: segue a anatomia da molécula, é natural" [16].

Nesta referência de P.Lazslo, a caracterização da fórmula molecular C_8H_8O como sendo a do composto acetofenona baseia-se na identificação e articulação relativa dos três fragmentos metilo, carbonilo e fenilo, subentendendo que os três estão articulados pela ordem referida. É uma caracterização bastante da estrutura molecular do composto, no pressuposto que são conhecidas as estruturas (associação relativa dos átomos componentes e sua geometria) de cada um desses fragmentos. Tendo cada um

dos fragmentos em causa a sua geometria própria, com possibilidade de ser ou não uma geometria rígida, da sua associação pela ordem sequencial referida podem resultar ainda entidades moleculares com diferentes geometrias. Em qualquer dos casos o composto será acetofenoma, significando que este poderá existir em diferentes conformações moleculares que são entidades químicas diferentes, diferenciadas pela sua estrutura global. Serão os diferentes isómeros geométricos do mesmo composto químico.

Por aqui se vê quanto é importante a determinação da geometria molecular na caracterização de um composto molecular.

Toda uma série de técnicas espectroscópicas podem concorrer, numa relação de ajustada complementariedade para essa determinação, nomeadamente, as técnicas espectroscópicas baseadas na difusão de neutrões, na difracção de Raios-X, na ressonância do spin de electrões e do spin dos núcleos (respectivamente, a Ressonância Paramagnética Electrónica e a Ressonância Magnética Nuclear), nas transições electrónicas (espectroscopia de absorção no visível e ultravioleta), nas transições vibracionais e rotacionais (espectroscopia de absorção de infravermelho e difusão de Raman), etc.

O estudo dos espectros de moléculas diatómicas dá informação precisa sobre os seus níveis electrónicos, vibracionais e rotacionais. Essa informação permite determinar com grande precisão distâncias internucleares, constantes de força das ligações entre os átomos, energias de dissociação e outros parâmetros moleculares, a partir dos quais se podem arbitrar as geometrias moleculares mais prováveis. O mesmo acontece com o estudo de moléculas com mais de dois átomos, embora a análise se torne cada vez mais complexa e sofisticada, implicando naturalmente, maior indeterminação nos valores determinados, à me-

diada que o número de átomos que compõem a molécula aumenta. Tudo isto porque na medida que as moléculas se tornam mais complexas, quer pelo crescente número de átomos que as compõem, quer pela maior flexibilidade da geometria que as caracteriza, com o aumento do número de átomos que entra na sua composição, tornam-se também mais numerosas as distâncias internucleares, as constantes de força e as energias de dissociação que se impõe considerar. Mais: ao aumento da complexidade interna das moléculas resultante do crescente número de átomos que as compõe, corresponde um natural aumento da complexidade dos seus espectros, o que torna mais difícil e, na generalidade dos casos, menos precisa a sua interpretação [17]. Ainda que mais difícil e complexa, essa análise é possível e reveste-se de grande valor e realismo, cada vez mais enriquecida pela estreita interacção da prática com a teoria, em fecunda ligação da teoria com a experiência. Na sua aplicação, o uso de modelos interpretativos é particularmente importante. Geometrias assumidas em pressupostos teóricos são testadas contra resultados esperados experimentalmente com que sejam compatíveis, e refinadas até adquirirem um máximo de probabilidade e se tornarem maximamente verosímeis.

Considerações de grupos de simetria e dos resultados das diferentes operações de simetria que comportam, tornam cada vez mais fiáveis as conclusões que se podem avançar, em situações muito concretas, sobre os arranjos dos átomos dentro das moléculas que compõem, sejam elas lineares ou não. Conhecer esses arranjos é saber a geometria do agregado molecular que formam e distingui-lo de todo e qualquer outro agregado de geometria diferente, ainda que com igual composição elementar.

Nas considerações de P. Lazslo sobre o reconhecimento dos fragmentos que compõem uma molécula, existem

dados espectroscópicos que são autênticas assinaturas de muitos fragmentos moleculares. Para o cientista familiarizado com esses dados, um simples olhar sobre eles permitem-lhe reconhecer com a maior das facilidades as formas das estruturas moleculares que estão na sua origem. Intuitivas e muito simples, são sugestivas e atractivas, as considerações que faz sobre a caracterização espectroscópica de infra-vermelho referida aos três fragmentos que considerou na clivagem da acetofenona, como elementos silábicos do todo C_8H_8O . Por isso mesmo, nos permitimos reproduzi-las aqui: "conheço de longa data essa pequena alegria de encontrar, no espectro infra-vermelho de uma molécula, a banda de absorção intensa, perto de 1700cm^{-1} , característica do grupo carbonilo CO – isto é claro como água! Também os grupos metilo H_3C e fenilo C_6H_5 se reconhecem graças aos respectivos sinais, às posições familiares nos espectros de ressonância magnética, que emanam dos núcleos de carbono e hidrogénio Os três fragmentos constitutivos identificam-se a partir das suas assinaturas espectroscópicas. Podem então reconstituir-se num retrato-robô. Resulta a estrutura procurada" [18].

Para o cientista familiarizado com as técnicas espectroscópicas envolvidas, o reconhecimento das formas estruturais torna-se actividade quotidiana; o tipo de espectros citados obtém-se em alguns minutos na rotina do laboratório.

5. Conclusão

Voltamos a repeti-lo: se queremos definir um programa adequado de ensino da matéria de espectroscopia, seja no âmbito dum plano curricular para o Ensino Básico, Secundário ou Superior, impõe-se ter como mola motivadora o uso que se pode fazer dessa matéria. Sem objectivos de ensino muito concretos, esta matéria é tão desmotivadora quanto o é o esquisito do nome que a rotula e lhe serve de vocábulo cataloga-

dor. Num plano curricular de ensino, não importa a que nível, nunca esta matéria deve ser apresentada como um objectivo, mas sim, nas variadas técnicas que engloba, como um meio. Um meio de descoberta e um meio de caracterização da matéria que constitui o objecto da procura científica, na sua constituição elementar e na sua constituição molecular.

Se tratada a este nível, talvez se possa encontrar no seu ensino aquele tipo de satisfação referida ainda por P. Laszlo ao concluir as suas considerações sobre a definição dos fragmentos moleculares no contexto da linguagem da química: "sinto sempre uma grande satisfação ao mostrar a um jovem investigador como procurar a estrutura de uma molécula desconhecida: prazer de inquérito policial, de ir buscar ao enorme conjunto de informações as mais pertinentes para resolver o problema levantado"[19].

Referências

1. II Congresso Ibérico de Espectroscopia / XVIII Reunión Nacional de Espectroscopia, Coimbra 16-21 de Setembro de 2002, organizado pela Unidade de I&D Química-Física Molecular em colaboração com o Comité de Espectroscopia de la Sociedad Española de Óptica (SEDO) e a Sociedad Española de Espectroscopia Aplicada.
2. I. Newton, *Phil. Trans.*, 80 (1672), 3075-3087. Rep. in *Isaac Newton's Papers and Letters on Natural Philosophy* (Ed. I.B.Cohen, Harvard Univ. Press, Cambridge MA, 1978), pp. 47-59.
3. F. A. Miller, *The History of Spectroscopy as illustrated on stamps in Appl. Spect.*, **37** (1983), 219-225.
4. W.H.F. Talbot "Some experiments on coloured flames" in *Edinburgh J. Sci.* 5 (1826), pp.77-81
5. J.F.W. Hershel, *Light, an essay in The Encyclopedia Metropolitana* (Londres, 1827), vol.IV, pp.409, 438.
6. M.A.Sutton, *Spectroscopy and the chemists: a neglected opportunity in Ambix*, **23** (1976), 17-26.
7. Carta de Bunsen para H. Roscoe com data de 15.Novembro de 1859 reproduzida

em H.E. Roscoe, *Memorial Lecture on R. W.Bunsen*, *J. Chem. Soc.* **77** (1900), 531.

8. M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, (Mack.Printing Co, Easton, Penna., 1939), pp.340ss.

9. R.W.Bunsen and A. D. Kirchhoff, *On a new Alkali metal in Chem. News*, **2** (1860), 51; *Ibid.* On a fifth member of the Alkali Group of Metals in *Chem. News*, 3 (1861), 357; R.W.Bunsen, *Monatsber. Akad. Berlin*, 1860, 221; A. D. Kirchhoff and R. W. Bunsen, *Ann. Phys.*, 1861, 273.

10. J. N. Lockyer, *Proc. Roy. Soc.*, 1868, xvii.

11. Ramsay, *Compt. Rend.*, 1895, cxx, 660 - telegrama com a data de 25 de Março; *Ibidem*, *Proc. Roy. Soc.*, 1895, lviii, 65.

12. E.I. Stearns, *Spectroscopy on a cosmic scale in J. Chem. Educ.*, Nov (1952), 573-575; P. Swings, *Spectroscopic problems of astronomical interest in J. Opt. Soc. Am.*, **41** (1951), 153-165.

13. W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.*, **41** (1951), 143.

14. W. F. Meggers, *Fundamental research in Atomic Spectra in J. Opt. Soc. Am.*, **41** (1951), 143-148.

15. W. F. Meggers, *What use is spectroscopy in Appl. Spect.*, **6** (1952), 6-10.

16. P. Laszlo, *A Palavra das Coisas – ou a Linguagem da Química*, (Lisboa, Ed. Gradiva, Col. Ciência Aberta, 1995), p.76.

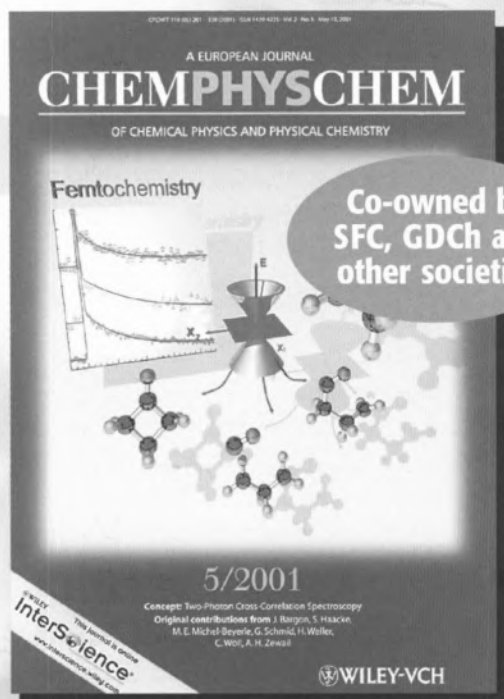
17. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D.Van Nostrand Company, Inc. N.Y). Primeira edição, 1945.

18. P. Laszlo, *o.cit.*, p.77.

19. *Idem*, *o.cit.* p.77.

20. Como referência geral ao uso e aplicações, em nossos dias, de algumas das diversas técnicas espectroscópicas mais utilizadas na análise química, remetemos o leitor para os mais de trinta volumes da colectânea *Comprehensive Analytical Chemistry* (Eds. Wilson and Wilson, Elsevier Publ., Amsterdam, 1962-1996), em particular para os volumes: IIC (1971: Ressonância Magnética Nuclear, Ressonância Paramagnética Electrónica, Difracção de Raios-X); IV (1975: Instrumentação, Absorção atómica, Fluorescência, Reflectância); V (1975: Espectroscopia de Emissão, Micro-ondas e Electrónica); VI (1976: Espectroscopia de Infra-vermelho); IX (1979: Espectroscopia de ultra-violeta e fotoelectrónica); XIX (1992: Espectrometria do Visível e ultra-violeta).

Subscribe Now!



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. Lavery	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

Virtual Sample Copy: FREE online access to full text of sample copy:
www.interscience.wiley.com

Please enter my/our 2002 subscription to *ChemPhysChem*

At the institutional rate*:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> print | <input type="checkbox"/> electronic |
| <input type="checkbox"/> € 598,- | <input type="checkbox"/> € 598,- |
| <input type="checkbox"/> sFr 1028,- | <input type="checkbox"/> sFr 1028,- |
| <input type="checkbox"/> US\$ 648,- | <input type="checkbox"/> US\$ 648,- |

At the personal member rate:
print

- | | |
|-------------------------------------|---------------------|
| <input type="checkbox"/> € 148,- | Europe |
| <input type="checkbox"/> sFr 248,- | Switzerland |
| <input type="checkbox"/> 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

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

WILEY-VCH

Estudo da Reactividade de Haletos de Alquilo

Um Exemplo de Química Orgânica no Laboratório

M. ELISA S. SERRA, M. PINEIRO, D. MURTINHO E J. SEIXAS DE MELO

Introdução

Os halogenetos de alquilo são importantes intermediários em sequências sintéticas para obtenção de compostos com aplicação directa no dia a dia. Como exemplos citam-se o fármaco Prozac®, anestésicos diversos, herbicidas, intensificadores de sabores, solventes inócuos para perfumaria, etc.

Devido à sua toxicidade¹, estes compostos raramente se encontram directamente envolvidos em sistemas biológicos, com as excepções anteriormente mencionadas, pelo que o estudo dos mesmos pode parecer desadequado e impopular numa sala de aula. No entanto, muito do actual conhecimento sobre reactividade foi adquirido mediante o estudo deste tipo de compostos* A química dos halogenetos de alquilo ilustra de uma forma directa e simples, os tipos de reactividade e mecanismos que se podem encontrar em moléculas mais complexas, incluindo moléculas biológicas.

A utilidade dos halogenetos de alquilo como intermediários sintéticos resulta da grande versatilidade de uma das suas reacções mais características, a substituição nucleofílica (S_N). Esta pode envolver nucleófilos (Nu:) muito diversos, transformando por sua vez os halogenetos de alquilo originais, numa grande variedade de outros compostos com diferentes grupos funcionais (ver esquema 1).

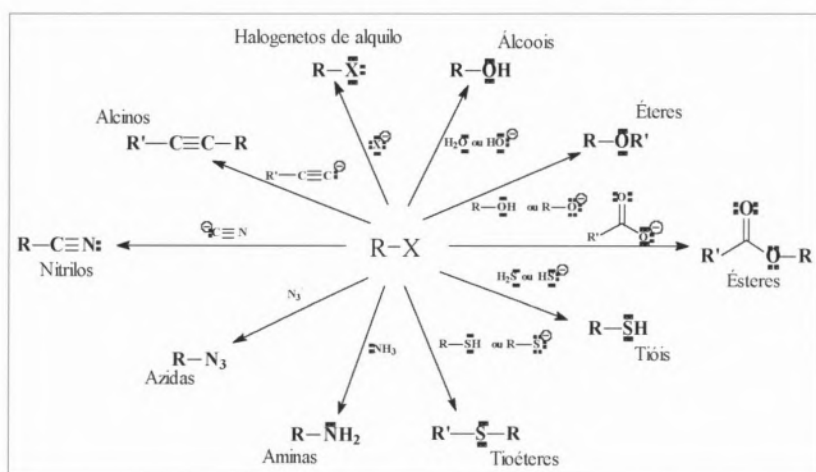
Considerações Teóricas

A grande maioria das reacções em química orgânica pode ser considerada como de natureza iónica, isto é, são devidas ao fluxo de electrões de uma molécula para outra no decurso da reacção. Os reagentes podem ser divididos, em função do seu carácter electrónico, em ricos em electrões (cedem electrões) ou pobres em electrões (recebem electrões). Os reagentes que cedem electrões, designam-se por nucleófilos,

i.e., "gostam de núcleos", Nu: ou Nu⁻; sendo aqueles que recebem electrões, designados de electrófilos, "gostam de electrões", E ou E⁺. Os nucleófilos não reagem propriamente com o núcleo mas com orbitais electrónicas vazias do mesmo; se a molécula apresenta carga positiva é porque há mais protões no seu núcleo do que electrões em seu redor. Portanto a atracção e repulsão electrostática têm um papel determinante no decurso do processo reaccional. Temos então que numa reacção de tipo iónico o Nu: partilha, no processo de formação de uma nova ligação, um par electrónico com o E⁺.

As reacções de substituição nucleofílica podem processar-se por dois mecanismos distintos, que envolvem diferentes leis cinéticas: a substituição nucleofílica unimolecular (S_N1) e a substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), figura 1.

A substituição nucleofílica unimolecular deve o seu nome ao facto do passo mais



esquema 1

Departamento de Química da Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3049-535 Coimbra, Portugal

*Contribuição da Delegação da Sociedade Portuguesa de Química de Coimbra

lento da reacção, determinante da sua velocidade, resultar na formação de um carbocatião a partir do halogeneto de alquilo original, não envolvendo qualquer outro reagente. A expressão da lei da velocidade da reacção é $v=k[R-X]$. Por sua vez, na substituição nucleofílica bimolecular o passo determinante envolve a formação de um estado de transição, a partir do halogeneto de alquilo (electrófilo) e do nucleófilo, pelo que a lei da velocidade da reacção é agora dada por: $v=k[R-X][Nu:]$. A ocorrência de um ou outro mecanismo depende da estabilidade dos respectivos intermediários de reacção. Na figura 2 os diagramas de energia apresentados mostram, de uma forma simplificada, a relação energia-estrutura para as reacções do tipo S_N1 e S_N2 . Esta representação cartesiana coloca a Energia no eixo vertical (yy') e uma coordenada reaccional genérica (no caso a marcha da reacção) no eixo horizontal (xx').

Os principais parâmetros, que determinam qual o tipo de mecanismo envolvido, são a estrutura da cadeia carbonada do halogeneto, o nucleófilo e o solvente.

Nas reacções S_N1 , um carbocatião estável resulta de um halogeneto terciário ou secundário, sendo estes estabilizados quando o meio de reacção (solvente) tem um carácter marcadamente polar

prótico, devido às pontes de hidrogénio que se estabelecem entre o solvente e o carbocatião, favorecendo assim a reacção por esta via.

Nas reacções S_N2 , o estado de transição é tanto mais estável quanto menor o volume dos substituintes do carbono que sofre a substituição, o que acontece em halogenetos de alquilo primários ou secundários; a formação deste estado de transição é favorecida pela utilização de solventes polares apróticos que por não estabelecerem pontes de hidrogénio com o nucleófilo (envolvido no passo determinante da reacção) tornam-no mais reactivo.

Outro factor importante nas reacções de S_N resulta da sua estereoespecificidade. Na presença de compostos opticamente activos as reacções de S_N1 e S_N2 podem apresentar retenção de configuração, inversão de configuração ou racemização. Neste trabalho não serão consideradas as consequências estereoquímicas das reacções de S_N .

Pretende-se, com este trabalho, fazer uso de duas reacções de substituição nucleofílica muito conhecidas, a síntese de Williamson² e a reacção de Finkelstein³. Tal possibilita o aprofundar dos conhecimentos sobre o mecanismo deste tipo de reacção, permitindo igualmente

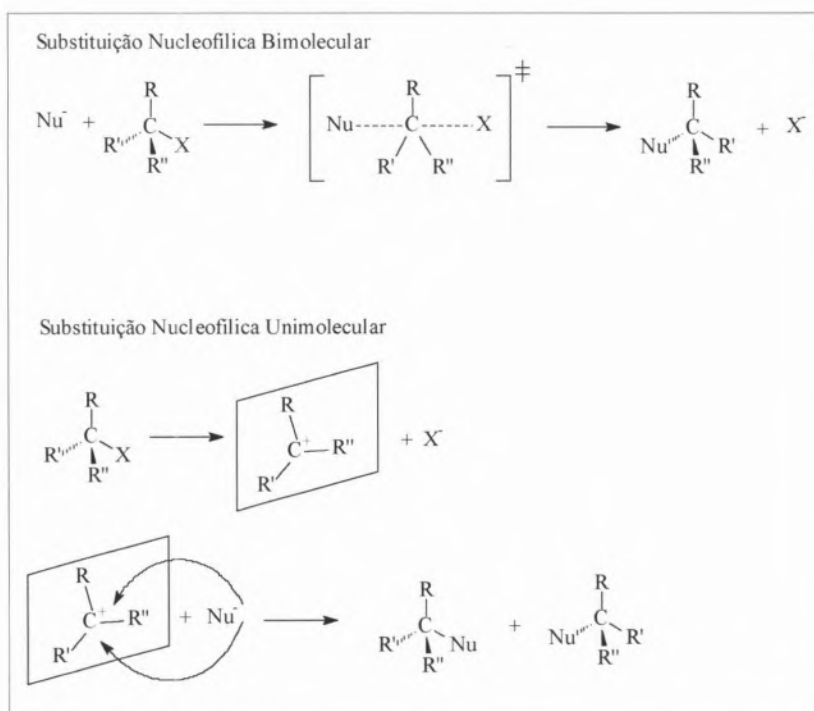
conhecer o tipo de estrutura carbonada (se primária, secundária ou terciária) dum halogeneto de alquilo desconhecido, pela simples observação do aparecimento dum precipitado no meio de reacção.

A síntese de Williamson consiste na reacção de um halogeneto de alquilo com um alcóxido para a obtenção de um éter. A reacção foi desenvolvida por Alexander Williamson em 1850 e é ainda muito utilizada na síntese de éteres assimétricos.

A reacção de Finkelstein envolve a transformação de fluoretos, cloretos ou brometos de alquilo nos correspondentes derivados iodados. Desenvolvida em 1910, a reacção é presentemente muito utilizada para a obtenção de iodetos de alquilo, que devido à elevada polarização da ligação C-I relativamente à análoga nos outros halogenetos os torna intermediários sintéticos mais reactivos.

A primeira utiliza um solvente polar prótico, favorecendo as reacções de S_N que se processam por um mecanismo de tipo S_N1 , enquanto que a segunda faz uso de um solvente polar aprótico, favorecendo a substituição nucleofílica segundo um mecanismo do tipo S_N2 . Assim, quando os halogenetos de alquilo reagirem mais rapidamente nas con-

figura 1 Mecanismos das reacções de S_N1 e S_N2 .



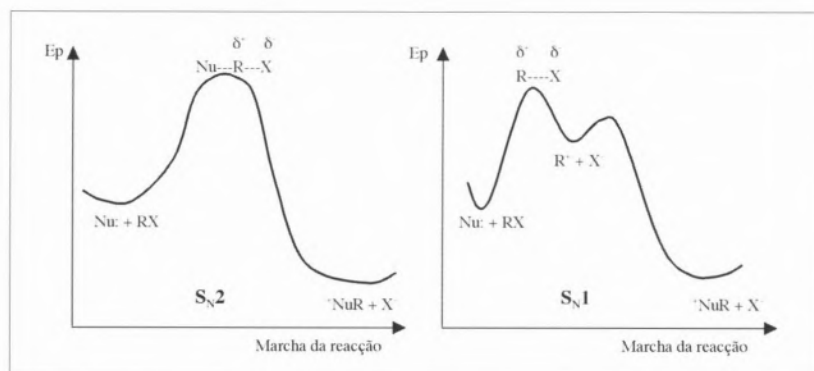


figura 2 Representação da relação energia-estrutura para as reacções de S_N1 e S_N2 .

dições da reacção de Williamson será indicativo de que o mesmo é terciário ou secundário, mas aqueles que reagirem mais rapidamente nas condições da reacção de Finkelstein serão primários ou secundários.

Em ambas as reacções a ocorrência de reacção do halogeneto de alquilo é identificada pela simples observação da formação dum precipitado no meio de reacção, o que facilita em muito o objectivo pretendido.

Procedimento Experimental

Síntese de Williamson vs. reacção de Finkelstein.

Utilizando as reacções de Williamson e Finkelstein, é possível determinar se um halogeneto de alquilo reage por um mecanismo do tipo S_N1 ou S_N2 . Serão ensaiados os seguintes halogenetos de alquilo que serão fornecidos aos alunos rotulados apenas com letras:

- 1-clorobutano (A)
- 1-bromobutano (B)
- bromo-ciclo-hexano (C)
- 2-clorobutano (D)
- 2-bromobutano (E)

2-cloro-2-metilpropano (F)

2-bromo-2-metilpropano (G)

Reacção de Finkelstein (Ensaio para a identificação da ocorrência do mecanismo S_N2): (v. esquema 2)

Rotular sete tubos de ensaio muito bem secos (atenção: havendo humidade os ensaios não serão fidedignos) e colocar em cada um 3 gotas de um halogeneto de alquilo, rolhando rapidamente os tubos. Adicionar 1 ml de uma solução de NaI a 15% em acetona seca ao primeiro dos tubos. Rolhar novamente e agitar até obter uma miscibilização completa dos reagentes. Tomar nota do início da reacção e registar o tempo que decorre até ao aparecimento do precipitado. Se após 5 min. não ocorrer formação de um precipitado, aquecer o tubo num banho a 50 °C. Se não se observar formação de um precipitado durante 15 min de aquecimento, considerar que não ocorreu reacção.

Repetir o procedimento com as restantes amostras fornecidas.

A reacção de Finkelstein tira partido dos cloretos e brometos de sódio serem insolúveis em acetona enquanto os iodetos são solúveis.

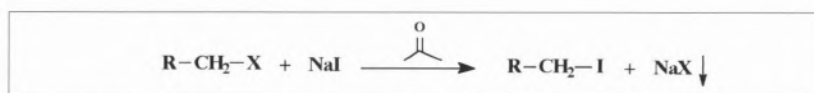
Reacção de Williamson (Ensaio para a identificação da ocorrência do mecanismo S_N1): (v. esquema 3)

Rotular sete tubos de ensaio muito bem secos e colocar em cada um 3 gotas de um halogeneto de alquilo, rolhando rapidamente os tubos. Adicionar 1 ml de uma solução de $AgNO_3$ a 1% em etanol ao primeiro dos tubos. Rolhar novamente e agitar até à completa mistura dos reagentes. Tomar nota do início da reacção e registar o tempo que decorre até ao aparecimento do precipitado. Se após 5 min não ocorrer formação de precipitado, aquecer o tubo num banho a 50 °C. Se durante 15 min de aquecimento não se observar formação de um precipitado, considerar que não ocorreu reacção.

Repetir o procedimento com as restantes amostras fornecidas.

Embora o nitrato de prata não tenha sido utilizado inicialmente por Williamson, a sua presença leva à formação do halogeneto de prata correspondente, que é insolúvel em etanol, permitindo por simples observação concluir sobre a ocorrência da reacção.

Se o aluno tiver dúvidas sobre a formação de precipitado ou sobre a natureza



esquema 2



esquema 3

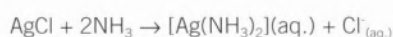
Tabela 1

Halogeneto de Alquilo	Reacção de Finkelstein			Reacção de Williamson			Estrutura do halogeneto de alquilo
	Positiva sem aquecimento	Positiva com aquecimento	Negativa	Positiva sem aquecimento	Positiva com aquecimento	Negativa	
A							
B							
C							
D							
E							
F							
G							

do mesmo poderá proceder aos seguintes ensaios:

Decantar o líquido de cada tubo de ensaio utilizado nos ensaios para a identificação da ocorrência do mecanismo S_N2 . Ao sólido resultante adicionar algumas gotas de água. A dissolução do mesmo confirma que se trata de cloreto ou brometo de sódio.

Decantar o líquido de cada tubo de ensaio utilizado nos ensaios para a identificação da ocorrência do mecanismo S_N1 . Ao sólido resultante adicionar algumas gotas de amoníaco a 5%. A dissolução do mesmo confirma que se trata de cloreto de prata. Se o precipitado não dissolve, adicionar algumas gotas de amoníaco concentrado. A dissolução do mesmo confirma que se trata de brometo de prata. O iodeto de prata não dissolve em amoníaco



Esquema 4

O aluno deverá elaborar uma tabela, como a que se apresenta, tabela 1. Após a análise dos resultados deverá fazer a correspondência entre as letras que identificam cada um dos halogenetos utilizados e a estrutura do mesmo: primário, secundário ou terciário.

Como trabalhos complementares poderão desenvolver-se as seguintes práticas laboratoriais:

- A- Seleccionando uma das experiências realizadas com halogenetos de alquilo terciários, transpôr a experiência para a escala quantitativa, proceder ao isolamento do éter obtido e à identificação do produto recorrendo à espectroscopia de IV, à ressonância magnética nuclear de próton, etc.
- B- Seleccionando uma das experiências realizadas com halogenetos de alquilo secundários, estudar a cinética da reacção nas condições de Williamson e de Finkelstein para mostrar que na primeira a lei da velocidade da reacção é de primeira ordem e na segunda, de segunda ordem.
- C- Como complemento aos conhecimentos adquiridos sobre os halogenetos de alquilo, propõe-se um trabalho sobre as reacções de eliminação que se processam pelos mecanismos E1 e E2.

Notas finais

Este trabalho é realizado na disciplina de laboratórios de Química II, do segundo ano das licenciaturas em Química e Química Industrial, no Departamento de

Química da Universidade de Coimbra. O trabalho revela-se estimulante e facilmente realizável em qualquer laboratório do ensino secundário, desde que tomadas as devidas precauções.

Bibliografia

- J. R. Mohrig, C. N. Hammond, T. C. Morrill, D. C. Neckers, *Experimental Organic Chemistry A Balanced Approach: Macroscale and Microscale*, W. H. Freeman and Company, New York, 1998.
- H. G. O. Becker et. al., *Organikum-Química Orgânica Experimental*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1997.
- F. A. Carey, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2000.
- K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore, *Organic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 1999.
- G. Marc Loudon, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2002.
- J. McMurry, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole, Pacific Grove, USA, 2000.
- R. Morrison, R. Boyd, *Organic Chemistry*, Fundação Calouste Gubenkian, Lisboa, 1998.

Notas

- 1) <http://www.eurochlor.org>
- 2) Williamson, A. *Philosophical Magazine* 37 (1850) 350.
- 3) Finkelstein, H. *Ber. Deut. Chem. Ges.* 43 (1910) 1528.

Faça-se luz: a revelação de um azul

Serão reveladas, como numa fotografia, formas e sombras de objectos vários utilizando a química do azul da Prússia. Serão assim obtidos cianótipos de cor azul. Estes cianótipos serão executados sobre suportes vários, tais como papel, seda ou algodão. O princípio químico que aqui se demonstra tem a mesma idade que a invenção da fotografia "clássica", baseada nos sais de prata. A receita utilizada na demonstração é no entanto bem mais moderna, sendo uma versão melhorada das receitas pioneiras. O seu autor é Michael Ware [1], que num belíssimo e recente livro relata o estado da arte do azul da Prússia e seu uso nos cianótipos.

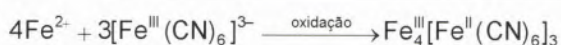
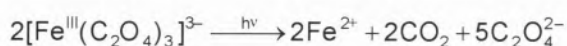
A utilização da luz para revelar sombras e formas de objectos foi utilizada durante dezenas de anos, quando ainda não existiam as modernas fotocopiadoras, para produzir cópias em ateliers gráficos, de arquitectura, etc. Foi também utilizada e continua a sê-lo para fins artísticos como, até há pouco, se pôde admirar na belíssima exposição do *Grand Herbarier d'Ombres* de Lourdes Castro, na Fundação Calou-

te Gulbenkian. Outras aplicações deste processo surgirão por certo no futuro resultado do engenho e arte dos próximos descobridores.

O azul da Prússia é um sólido inorgânico constituído por uma unidade básica, figura 1, em que 4 iões ferro se apresentam nos vértices de um cubo, unidos por pontes de cianeto. Os iões ferro apresentam estados de oxidação +2 e +3 e a cor é resultante de uma transferência de carga.

A formação de azul da Prússia a partir de uma mistura de ferrioxalato e ferricianeto é devida à fotoreacção do ferrioxalato. Este degrada por acção da luz, com libertação de CO₂ e formação de Fe(II). Este último ião envolve-se numa reacção redox com o ferricianeto existente na mistura, formando-se assim o ferrocianeto férrico que precipita. Ou seja, temos um azul revelado! Se a intensidade ou o tempo de exposição forem grandes pode formar-se branco da Prússia a partir da fotoreacção do ferrocianeto férrico e o ião Fe(II). No entanto, com o tempo, este oxida-se a ferrocianeto férrico (azul da Prússia).

As reacções



azul da Prússia

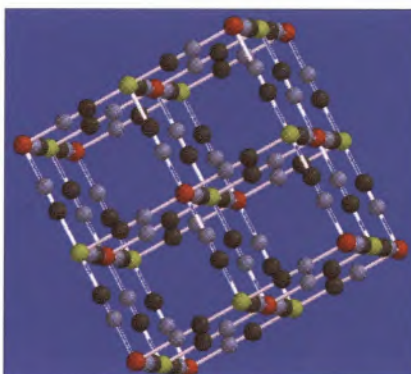


figura 1 Estrutura cristalina do azul da Prússia. Iões férricos a vermelho, iões ferroso a verde, o grupo CN tem os átomos de C a preto e os de N a azul. (©<http://www.cator.hsc.edu/~mollusk/chemart/photo/cyanotype.html#c4>)

Interesse da actividade

Esta actividade pode ser apresentada como um espectáculo, em que como por magia, se faz aparecer o azul da Prússia. Tendo assim cativado a atenção do espectador, pode-se então revelar a Química do processo. As histórias químicas que se podem contar a partir desta experiência são inúmeras. A história da descoberta do pigmento, azul da Prússia, pode ser aproveitada quer para introduzir o conceito de *serendipity* em Ciência, quer para falar dos dois azuis que o precederam, o lapis lazuli e a azurite. Estes pigmentos inorgânicos acompa-

nharam o homem deste a antiguidade. A partir de finais séc. XVIII, a Química provará que é muito mais rentável sintetizar as cores existentes na Natureza, ou ainda, produzir outras inventadas pelo homem.

Esta actividade pode também ser facilmente integrada numa aula de Química-Física onde se discutam as causas da cor, ou reacções fotoquímicas. Pode ser também utilizada numa aula de Química Inorgânica como complemento ou paralelamente à síntese do azul da Prússia obtido, p.e., a partir de sulfato de ferro (II) e ferricianeto de potássio [4].

Acerca da actividade

É necessário alertar os estudantes para o facto de alguns dos produtos,

nomeadamente a solução final, reagirem por acção da luz; alguns dos passos desta actividade deverão ser efectuados numa sala escura.

Resposta às perguntas

- Os reagentes presentes na solução final, por acção da luz, transformam-se em azul da Prússia, um composto inorgânico insolúvel em água.
- Em solução existem 2 compostos de ferro no estado de oxidação +3: o ferrioxalato de ferro e o ferricianeto. Por absorção de luz no visível o ferrioxalato de ferro decompõe-se, com formação de dióxido de carbono, CO₂, e Fe²⁺; este processo envolve vários passos, podendo ser resumido na equação acima apresentada. O ião Fe²⁺ sofre uma reacção redox com o ferricianeto em solução, formando-se um precipitado insolúvel de azul da Prússia.

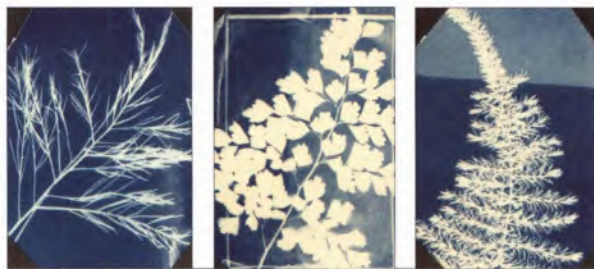
Outras experiências e referências

- M. Ware, "Cyanotype: the history, science and art of photographic printing in Prussian blue", Science Museum and National Museum of Photography, Film & Television, 1999.
- <http://www.mikeware.demon.co.uk/cyano.html>
- JCE Classroom Activity 19, J. Chem. Educ., 76 (1999) 1216.
- M. V. Orna, J. Chem. Ed., 57 (1980) 256.

Faça-se luz: a revelação de um azul

Os cianótipos são descobertos, absolutamente por acaso, em 1870, por John Herschel. O azul da prússia, por seu lado, também foi descoberto por puro acaso, mas quase 2 séculos antes, em Berlim, algures entre 1704 e 1705, por um certo Diesbach. Diesbach era um fabricante de tintas que, ao tentar poupar no preço de dois dos reagentes necessários à obtenção de uma laca vermelha, os comprou de tal forma impuros que obtve como resultado azul da prússia! O azul da prússia foi o primeiro azul de síntese da idade moderna, antes dele, fruto do engenho humano apenas conhecemos o azul Egípcio, que tal como o nome indica é devedor da civilização Egípcia, mas cujo segredo de manufactura se perdeu com a queda do Império Romano. A descoberta do azul da prússia foi um sucesso comercial, de tal forma que destronou completamente os dois azuis até aí utilizados na grande arte da pintura, a azurite e o magnífico lápis lazuli. Este último mais que uma cor, era um símbolo de majestade e riqueza, o seu preço na Idade Média era comparável ao do ouro e mesmo assim nem todos os artistas na Europa, ainda que para tal tivessem posses, o conseguiam comprar!

Um cianótipo é uma fotografia em que a revelação se faz com a formação do azul da prússia. A palavra cianótipo é composta por ciano-,



Preparação das soluções

- 1) Solução a 25% de dicromato de amónio: para um copo ou erlenmeyer de 20 ml pese 2,5 g de sólido e perfaça com água destilada para um volume final de 10 ml.
- 2) Moa num almofariz 5 g de ferricianeto de potássio.
- 3) Num erlenmeyer de 50 ml, coloque a aquecer a $\approx 50^{\circ}\text{C}$, cerca de 15 ml de água destilada.

nota: o restante procedimento deverá ser feito num local escuro, ao abrigo da luz, de preferência numa câmara escura com luz vermelha.

4) À solução aquosa obtida em 3), adicione 15 g de oxalato de ferro(III) amoniacal, agite bem para dissolver; seguidamente adicione 0,25 ml da solução a 25% de dicromato de amónio. Por fim, adicione lentamente o ferricianeto de potássio finamente moído e agite bem.

5) Deixe a solução a repousar, ao abrigo da luz, por cerca de 1h.

6) Filtre ou decante para um erlenmeyer de 100 ml; deverá obter cerca de 15 ml de solução. Perfaça a cerca de 100 ml por adição de água destilada. Se desejar pode diluir mais. Esta solução é o ingrediente base para o fabrico dos cianótipos. O pó que precipitou é ferrioxalato de potássio. Se tiver um colega fotoquímico pode oferecer-lhe o pó, cuidadosamente resguardado da luz, por certo o fará feliz!

A solução obtida tem uma cor verde azeitona, bastante escura, e é extremamente fotosensível, como tal deverá ser guardada num frasco escuro, de preferência embrulhado em papel de alumínio, para impedir completamente a entrada de radiação luminosa.

Para responder

- 1) Explique porque se deve guardar a solução final ao abrigo da luz.
- 2) Explique a que se deve o aparecimento da cor azul após exposição à luz.

do grego $\kappa\upsilon\alpha\nu\epsilon\omicron\zeta$, que designa uma cor escura, possivelmente um azul escuro, e por -tipo, do grego $\tau\upsilon\pi\omicron\zeta$, impressão. Este pigmento é um sólido inorgânico de ferrocianeto férrico. Ou seja, os íons ferro encontram-se em 2 estados de oxidação, +3 e +2, unidos por pontes de cianeto. A magnífica e intensa cor que apresenta é resultado do movimento de um electrão entre um ião Fe^{2+} e um ião Fe^{3+} .

A técnica dos cianótipos teve extensa utilização em ateliers gráficos, de arquitectos e outros; foi utilizada para produzir fotocópias, num tempo onde ainda não existiam as nossas actuais máquinas fotocopiadoras. Para além disso, foi desde muito cedo utilizada em substituição da fotografia clássica com sais de prata. Anna Atkins utilizou-a para produzir magníficos herbários, que publicou em Inglaterra durante as últimas décadas do século XIX. Muitos destes cianótipos encontram-se conservados no British Museum, tendo-se podido constatar que como material o seu tempo de vida é de longe superior à fotografia clássica.

Os cianótipos são também uma técnica muito versátil, uma vez que permitem uma impressão em suportes vários, como por exemplo, o papel, algodão e a seda.

Experimente

Para esta experiência necessita do seguinte material: dois erlenmeyers de 50 ml e um de 100 ml, 2 copos de pìrex de 20ml, 1 proveta de 20ml, 1 pipeta de 1ml, 1 almofariz, espátulas e balança com precisão às casas decimais. Por fim necessita um frasco opaco para guardar a solução final.

Os produtos necessários são: oxalato de ferro (III) amoniacal, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ferricianeto de potássio, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; dicromato de amónio, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e água destilada. Lâmpada de 300 ou 100 Watts, ou ainda luz do sol.

Realização da experiência

Existem mil e uma formas de impregnar o seu suporte; por isso pode utilizar a sua imaginação e engenho se não lhe agradar a alternativa que propomos. Basta que saiba que para obter um azul muito escuro, é necessário aplicar cerca de 1,5 ml de sensibilizador numa área de 25 por 20 cm; ou seja, aproximadamente a área de uma folha A4 em que se deixa uma margem confortável. A aplicação pode ser feita com a ajuda de um pincel; para ajudar a secar pode utilizar um secador de cabelos ou pode optar por deixar o papel ou tecido secarem por si. Se optar por esta solução guarde-os num armário ao abrigo da luz.

As folhas tratadas com o sensibilizador podem ser utilizadas logo que secas, ou podem ser guardadas, numa caixa absolutamente opaca. Uma variante do revestimento do papel, consiste em misturar a solução sensibilizadora com uma cola à base de poli(acetato de vinilo), p.e, a cola Sabu à venda na Casa Ferreira.

Coloque sobre o papel as formas que deseja ver reveladas, podem ser folhas secas, penas, pedaços de rede, papéis recortados, etc, etc; para obter uma imagem mais nítida é conveniente que coloque um vidro por cima desse objectos.

Finalmente, faça-se luz! Com uma Lâmpada de 300 Watts da Osram ou luz do sol bastam uns poucos minutos, 3-5 minutos, com uma lâmpada mais comum, de 100 W, de 5 a 10 min; se deixar o cianótipo tempo demais a ser revelado poderá obter branco da prússia! No entanto, não desespere, pois em contacto com o ar, lentamente, reaparecerá a magnífica cor do azul da prússia!

REVISÃO CURRICULAR DO SECUNDÁRIO

Neste espaço damos conta da posição da SPQ e de alguns dos seus associados, acerca da proposta de reforma curricular do ensino secundário. Aderiram cerca de uma centena de Departamentos e Grupos de Escolas, e várias centenas de professores a título individual à posição manifestada pela SPQ. Por outro lado, foi pedido ao Ministério da Educação um artigo onde os autores da proposta justificassem a opção feita. Em resposta, a assessora de imprensa, a quem havíamos solicitado a contribuição, res-

pondeu-nos que a comissão estava em fase de incorporar todas as contribuições e que só depois de todo esse trabalho estar feito voltariam a pronunciar-se sobre o assunto. Por tal, não consideravam ser esta a altura oportuna para se pronunciarem. É uma atitude compreensível. Infelizmente retirou ao corpo editorial a possibilidade de apresentar neste número um pluralismo de opiniões que é sempre enriquecedor.

O corpo editorial

Ao Senhor Ministro da Educação

Posição da SPQ sobre as Linhas Orientadoras da Revisão Curricular Ministério da Educação, 2002

JOSÉ FERREIRA GOMES ¹

A SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA, uma das maiores, mais antigas e mais activas sociedades científicas portuguesas, assumiu as suas responsabilidades perante os seus mais de 2200 associados e perante o País, participando na discussão pública das linhas orientadoras da revisão curricular propostas pelo Ministério da Educação (ME). Ouvindo os associados, a SPQ divulgou um Manifesto que foi aprovado em reunião da sua Divisão de Ensino e Divulgação e recebeu posteriormente o apoio de muitos professores que não puderam estar presentes na reunião. Concluído o pe-

ríodo de discussão pública formal, entende a SPQ dever apresentar-lhe o seu balanço desta discussão pública e as suas propostas de intervenção futura.

O Senhor Ministro assumiu uma posição de certa flexibilidade, mostrando-se inteligentemente aberto à melhoria da proposta com base nos contributos recebidos. Entendemos que a proposta é tecnicamente muito pobre, carece de qualquer enquadramento no trabalho que vinha sendo feito, é terrivelmente prejudicial para a formação científico-tecnológica dos nossos jovens, e baixaria ainda mais o nosso nível de produ-

tividade e competitividade. Por estas razões, não deixaremos de acompanhar o processo legislativo a nível do Governo e do Parlamento, manifestando a nossa total disponibilidade para contribuir para a melhoria da proposta. Registamos aqui os principais pontos de discordância.

1. No Curso de Ciências e Tecnologias deve exigir-se uma sólida formação científica, teórica e laboratorial, nas áreas-base do mundo tecnológico em que vivemos. A Química tem aqui um papel central pelas suas relações com as outras ciências e pelo volume de

¹ Presidente da Sociedade Portuguesa de Química.

emprego que gera na Europa: 1,7 milhões de postos de trabalho directos!

2. Não é tolerável que seja dado aos alunos um leque de opções que possa criar a falsa ideia de que se pode sobreviver numa área científico-tecnológica sem uma sólida e ampla formação inicial. Não nos esqueçamos que o nível e a amplitude da formação actual em Química é muito inferior, por exemplo, à Britânica. Enquanto estes se mostram preocupados e tomam medidas concretas para melhorar ainda mais a sua formação (Set for success, Sir Gareth Roberts' Review to the Treasury, Abril 2002) em Portugal alimentamos a ideia de que o estudo sério das disciplinas científicas é uma opção. Evitável! Opor-nos-emos por todos os meios a que a disciplina de Física e Química seja opcional no 10º e 11º anos.
3. A extinção das Técnicas Laboratoriais é outro erro grave que será combatido. Quando já estavam consolidadas, propõe-se a sua extinção desperdiçando toda a experiência acumulada pelos professores e o elevado investimento que foi feito em equipamentos. Dir-nos-á que a parte laboratorial será incluída na disciplina de Química ou de Física e Química. Foi induzido em erro por algum assessor sem experiência da vida nas nossas escolas. Todos os professores consultados concorrem para confirmar a falácia deste argumento. Sob a ameaça de uma avaliação que será mais baseada na parte teórica, sob a pressão de uma distribuição de tempo lectivo escasso, sob pressão de um custo ligeiramente superior da parte laboratorial, quer em esforço do professor quer em materiais consumíveis, a decisão será simples e quase universal: Os laboratórios serão convertidos em museu poeirento de um passado remoto.

4. Não matem a criatividade dos jovens! É no laboratório que a criatividade própria de um jovem e a sua fértil imaginação são alimentadas e postas em pleno. Os professores são unânimes no relato do entusiasmo e interesse que os estudantes têm pelas disciplinas laboratoriais. Não poderemos cingir-nos ao espartilho de uma aprendizagem formal numa disciplina, mas sem ela o aluno não dominará as técnicas básicas da experimentação científica tão importantes para os projectos a que seja solicitado e para a maioria das suas actividades profissionais futuras.
5. Que dizer das lacunas inconcebíveis nos Cursos Tecnológicos? O melhor que se poderá dizer é que terão sido pensados por alguém com pouco contacto com o que é um posto de trabalho tecnológico hoje e sem nenhuma ideia do que é a Química e o seu peso na criação de emprego. Que pensar da extinção do Curso Tecnológico de Química e Controlo Ambiental e da criação de outro curso Tecnológico com Ambiente mas sem Química? Quem se terá esquecido dos problemas ambientais que têm de ser monitorizados e resolvidos pela Química? A ignorância e o esquecimento poderão ser desculpados mas não deixaremos passar estes erros.
- 6 Não desloquemos a área de projecto para uma altura (o 12º ano) em que os alunos estão mais preocupados em otimizar a sua possibilidade de realizarem os seus sonhos de futuro do que dar largas à sua imaginação pisando terrenos inexplorados e sem compensação imediata evidente.

Ilustrámos acima de forma sintética alguns dos erros mais gritantes da proposta apresentada. Não compreendemos como foi possível divulgar uma proposta que ignora todo o trabalho de

avaliação e de integração que, sob a direcção de diversos governos, foi sendo acumulado e que aponta em direcções diferentes da proposta. Melhoremos a articulação a montante e a jusante (Ensino Básico e Superior) no sentido de tornar o ensino em Portugal mais coerente. Corrijamos alguns erros recentes que já mostravam algum desprezo pela componente científica e experimental da formação dos nossos jovens. Compararemos a nossa realidade e necessidades com aquelas dos nossos parceiros mais directos e vejamos as suas preocupações. Ir atrasado pode permitir evitar alguns erros alheios. Não sigamos o caminho cego copiando os erros de modas passadas sem ser capaz de ver as nossas carências mais gritantes. É a hora da qualidade! Criemos incentivos para a avaliação e a elevação do nível das aprendizagens. Evitemos a todo o custo destruir alguma coisa pequenina que funciona pelo prazer de ver o barco, ainda que pintado de novo, afundar-se com toda a tripulação.

Senhor Ministro, ainda que discordemos do essencial da sua proposta, concordamos com muitas das preocupações que vem expressando desde que tomou conta desta pasta governativa. Oferecemos a nossa disponibilidade para cooperar com o seu Ministério no sentido de melhorar o que temos. Temos a experiência do terreno escolar para evitar as medidas que coloquem o frágil sistema actual em maiores riscos. Reunimos saberes e experiências de todos os níveis do ensino e da profissão de Químico. Temos contactos internacionais com todos os países europeus, com as pessoas que pensam nestes problemas, que têm memória do que vai sendo feito e do que deve ser evitado. Estamos disponíveis!

Porto, 31/Jan/03

Manifesto sobre as Linhas Orientadoras da Revisão Curricular Ministério da Educação, 2002

JOSÉ FERREIRA GOMES¹

O ENSINO EM PORTUGAL É MAU! É ESTA A avaliação internacional^{1,2}. O Senhor Ministro fala do atraso para que convergem os inúmeros e recorrentes diagnósticos. Todos os países desenvolvidos e, nomeadamente, os europeus se preocupam com a melhoria do nível de formação científica da sua população. E, em Portugal, que reforma nos é proposta? Uma revisão curricular em que mesmo um aluno de Ciências e Tecnologias pode fazer todo o seu percurso do Ensino Secundário sem ter tido alguma vez contacto com a Física, a Química, a Biologia, ou a Geologia! Vamos produzir o perfeito bom selvagem pronto a receber depois as primeiras impressões de um mundo que começou a existir à sua volta há já seis séculos.

Como sugere um dos nossos associados, o ensino é como o corpo humano, vai resistindo a muitas borracheiras mas um dia vai “bater a bota”! Será que a baixa de competitividade acompanhada das sequelas económicas e sociais a que estamos a assistir é já um sinal de que nos aproximamos deste “juízo final”?

Será este caminho e este destino final inevitável? Nos últimos 40 anos, Portugal fez um tremendo investimento no desenvolvimento da educação da população na tentativa de recuperar um atraso que vem (desde antes) do século

XVIII. Expandiu o seu sistema de ensino, conseguiu formar rapidamente um grande número de professores, construir novas escolas e equipá-las e os resultados, ainda que insuficientes, estão à vista. Em todos os níveis do ensino entramos agora num ciclo de consolidação em que a melhoria da qualidade é a grande prioridade. Estamos todos de acordo quanto a isto. O próprio documento posto a discussão pública faz-se eco destas realidades e preocupações. E, contudo, vemos sinais negativos preocupantes nesta proposta.

1. Depois de um grande esforço continuado para melhorar a formação experimental dos alunos (o que todos concordam ser crucial quer para aqueles que desejam entrar directamente no mercado de trabalho, quer para aqueles que têm a intenção de prosseguir estudos superiores) conseguimos formar os professores (com um grande esforço e empenho pessoal) e conseguimos construir laboratórios e dotá-los de equipamentos que são, em muitos casos, de excelente qualidade. Que nos propomos fazer agora, depois de todo este esforço? Simplesmente ir noutra direcção (que ninguém explicita) e extinguir as Técnicas Laboratoriais e, eufemisticamente, tornar as disciplinas científicas “opcionais”. É esta a grande inovação da revisão curricu-

lar agora proposta. Mas vai-se mais longe: extinguem-se os cursos tecnológicos de Química e Mecânica quando as escolas estão agora bem equipadas com recursos materiais e humanos e nada é dito que o justifique. Será que se pretende afastar Portugal destes sectores de actividade onde toda a Europa tem um papel tão importante? Não vimos o Senhor Ministro defender tais alarvidades. Muito pelo contrário, fala no aumento da qualidade das aprendizagens e na capacidade de pensar cientificamente os problemas. Temos de concluir que se trata de um erro produzido por uma organização burocrática do Ministério da Educação que escapou ao seu controlo político.

2. Vamos dar uma resposta inequívoca aos desafios da sociedade da informação e do conhecimento! Será que o caminho apontado de colocar mais uma disciplina, contratar mais uns tantos professores (enquanto outros são postos em “horário zero”...) e fazer os alunos esperar pelos 16 anos para começarem a conhecer os produtos comerciais mais em voga é o mais eficaz para atingir este objectivo? Considerando a heterogeneidade de aptidão dos alunos, uma disciplina formal introduzida neste ponto do percurso não passará de umas generalidades de escritório electróni-

¹ Presidente da Sociedade Portuguesa de Química.

co que pouco têm a ver com a sociedade da informação e nada, mesmo nada, têm a ver com a sociedade do conhecimento. Poderá conseguir formar um dactilógrafo electrónico mas completamente analfabeto no conhecimento científico. Não seria possível introduzir mais cedo, curricularmente ou extra-curricularmente, este contacto com as práticas correntes de escritório digital e reforçá-las aqui de forma contextualizada nas disciplinas científicas que faltam na grelha proposta? Naturalmente que uma introdução mais formal e mais séria às TIC é necessária mas só para aqueles alunos que pretendem tomar este rumo profissional (imediatamente ou através do Ensino Superior) e que já tenham atingido um nível de formação apropriado nas ciências experimentais.

3. É preciso passar de forma muito clara a mensagem a todos os nossos jovens que considerem uma formação superior numa área de ciência ou tecnologia que uma formação básica sólida em Física, Química e Biologia (para além da Matemática) é um pré-requisito em qualquer lugar civilizado. Também o é em Portugal! Não poderá ser uma opção. Poder-se-á pretender passar esta responsabilidade para as instituições de Ensino Superior através das condições de acesso. Nada de mais falso. A experiência está feita e não resulta e não pode haver conjectura ou teoria que substitua uma boa experiência. E muito menos uma simulação no computador... Pressionadas pela necessidade de atrair alunos, todas as instituições de Ensino Superior têm condescendido em relaxar as suas condições de acesso abaixo do razoável. Considerando as opções dos alunos numa fase ainda distante, a introdução de outros requisitos signi-

ficaria a extinção de muitos cursos, em alguns casos de cursos muito importantes e necessários para a formação de uma população capaz de acompanhar um desenvolvimento económico que todos desejamos.

4. Todos concordamos com a necessidade de expor os alunos a experiências transversais que atravessem as fronteiras tradicionais das disciplinas. A introdução de uma área de projecto terá esta intenção muito louvável mas não pode ser feita à custa das disciplinas de introdução à experimentação laboratorial. Já se fez a bela experiência da Área Escola e teremos de aprender com os nossos erros. Não seria possível pedir às escolas que no seu projecto de formação incluam actividades de cooperação entre as disciplinas com o objectivo de passar a mensagem de que o mundo não está repartido pelas áreas disciplinares que constam do seu horário e preparar o aluno para analisar e tratar cientificamente uma situação concreta, em geral muito mais complexa que os exercícios escolares com que é treinado?
5. (And last but not least) temos de rapidamente profissionalizar a função de professor! É injusto para a maioria dos nossos professores que Portugal apareça na cauda da OCDE³ no número de horas de dedicação que são requeridas aos nossos professores. Há vinte anos, este problema era partilhado pelo Ensino Superior e a situação na vizinha Espanha não era diferente. A situação mudou, embora ainda haja um caminho a percorrer. Criadas as condições e criados os estímulos (especialmente os de reconhecimento social) podemos mudar a situação e dar aos nossos professores a imagem verdadeira de dedica-

ção aos seus alunos e à sua escola. Isto não era possível na fase de crescimento explosivo, mas temos hoje a possibilidade de criar condições de trabalho razoáveis que permitam aos bons professores (e são a maioria) fixar-se na sua escola e dedicar-se às diversas vertentes da sua profissão. Acabe-se com a velha "sala dos professores" e teremos um salto nas aprendizagens e na educação dos nossos jovens.

Pelas razões apontadas, a SPQ solicita ao Senhor Ministro que evite apressadamente empobrecer ainda mais a formação científica e tecnológica (incluindo a cultura laboratorial) dos nossos jovens. Por favor, prolongue a suspensão da reforma curricular, ordene estudos do mercado de trabalho e estudos de benchmarking internacional, ponha então à discussão pública os resultados destes estudos e daí será fácil de extrair uma revisão curricular que introduza as necessárias melhorias do nosso sistema. No imediato, por favor, suspenda a eficácia dos novos programas de 10º ano recentemente divulgados e mantenha ainda os programas antigos, incluindo as Técnicas Laboratoriais de Química (de Física, de Biologia, etc).

Todos juntos, vamos melhorar a formação científica e tecnológica dos nossos jovens, aproveitar melhor os meios humanos e materiais que já estão nas nossas escolas e teremos um ensino mais barato e melhor!

Notas

¹ Portugal: Selected Issues, International Monetary Fund, Washington, D.C., Nov.1999;

² Education at a Glance, OECD, Paris, 2002 e edições precedentes;

³ Education at a Glance, OECD, Paris, 2002, Tab. D7.1, pag.349.

Revisão Curricular do Secundário pode pôr em Risco Futuro do País

DUARTE COSTA PEREIRA*

AO PROPOR A NÃO OBRIGATORIEDADE DA Física e Química no Ensino Secundário para o prosseguimento de estudos superiores relacionados com as Ciências e ao não incluir nas opções tecnológicas a Química a produtividade do país e a literacia científica dos seus cidadãos pode ser irremediavelmente ameaçada.

Com efeito a revisão curricular do Ensino Secundário discutida recentemente e cuja implementação está prevista para o próximo ano lectivo, além de pecar pela quase total falta de fundamentação, aliás já apontada por entidades de relevo na vida nacional e de quadrantes políticos diferentes como o Prof. Joaquim Azevedo e o Prof. Mariano Gago, apresenta sugestões gravíssimas entre as quais a que abre caminho a tornar as áreas de ensino de Química opcionais, mesmo para alunos de áreas científicas e a que propõe a extinção das disciplinas vocacionais e profissionalizantes de Química.

Embora tenha muitos aspectos positivos como a introdução dos novos currículos mais motivantes (pelo menos no que diz respeito à Física e à Química) e necessários para uma possível expansão da escolaridade obrigatória para os 12 anos, tendência europeia a que este governo já aderiu, a introdução da área curricular não disciplinar de projecto (embora indevidamente concentrada no 12º ano em vez de estar dispersa pelos três anos) e se compreenda que está possivelmente por trás deste projecto uma corrente emancipatória do ensino secundário que argumenta em favor da desespecialização deste e que foi seguida nos anos 90 em muitos países europeus, esta reforma, a ser concretizada

no presente momento, para os dois grandes grupos de alunos que frequentam o Ensino Secundário - os profissionais de química e áreas nela baseadas ou com ela relacionadas e os simples cidadãos conscientes - levaria a um descalabro completo, agravado no primeiro caso pela inevitabilidade do figurino de Bolonha para as Universidades (que em face da redução da duração dos cursos superiores acarreta inevitáveis responsabilidades propedêuticas a nível do Ensino Secundário) e no outro pela aliteracia científica a que conduziria, quando se sabe da enorme importância desta literacia para a tomada de decisões responsáveis no seio da emergente Sociedade de Informação.

Como o currículo é um assunto complexo que tem de ser visto na globalidade, essa globalidade inclui a adopção tão publicitada de uma disciplina independente de Tecnologias de Informação e Comunicação (TIC) que poderá estar na base da pretendida opcionalização de disciplinas tão estruturantes como a Física e a Química. A este propósito e com a experiência que me advém de ter coordenado um pólo do Projecto Minerva, de deter a regência da Disciplina de Tecnologia Educativa da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e a coordenação do Mestrado em Educação Multimédia da mesma faculdade, parece-me imperioso afirmar que não faz qualquer sentido no secundário uma disciplina independente de Tecnologias de Informação e Comunicação, quando estas, nesta fase, já têm forçosamente que estar integradas no currículo, pelo menos a aceitar-se como o projecto propõe, as aulas de 90 minutos, pois é uma

aberração que se possa pensar que estas possam ser dadas de uma forma convencional, transmissiva. As TIC, nesta fase, deverão ser assumidas numa forma generalizada e transversal e se houver alguma necessidade de as incluir de uma forma descontextualizada no currículo, tal só faria sentido no 1º e/ou 2º ciclo do Ensino Básico!

Também a área curricular não disciplinar de Projecto, reconhecidamente pedra angular desta reforma (certamente da iniciada pelo anterior governo e que foi já implementada no Ensino Básico), deve dar continuidade ao que está estipulado nas indicações já vigentes do 3º ciclo do ensino básico (que passará a 1º ciclo do novo Ensino Secundário), com um forte pendor científico, reflectindo a nova epistemologia científica (Ciência como Projecto e não como Objecto) e promovendo a integração das várias Ciências e a sua aplicação ao meio envolvente da Escola e de maneira alguma estar concentrada no 12º ano em que as preocupações dominantes são as de acesso ao Ensino Superior ou de integração na vida activa

Estas reflexões não pretendem limitar-se a uma atitude corporativista e solidária de defender a classe dos professores de Química, que seria gravemente prejudicada (falta de emprego, horários zero,...). Acima de tudo impõe-se o dever nacional de denunciar a enormidade dos erros curriculares propostos envidar todos os esforços no sentido de evitar que eles venham a causar prejuízos irreparáveis para a educação científica das futuras gerações e como tal para a cultura e economia do País...

*Prof do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, Presidente da Divisão de Ensino Educação e Divulgação da Sociedade Portuguesa de Química

Ensino integrado das ciências, um presente envenenado

ANA PAULA DA SILVA CORREIA E JOSÉ RODRIGUES RIBEIRO¹

NO DECORRER DO PROCESSO DA REVISÃO Participada do Currículo, que o governo Guterres lançou a partir de Fevereiro de 1997, foi apresentada como grande inovação pedagógica a integração numa única disciplina das dimensões teórica e prática do ensino das ciências, o chamado ensino integrado das ciências.

Para levar a água ao seu moinho, o Departamento do Ensino Secundário, então presidido por Domingos Fernandes, começou por promover a auscultação das escolas e dos parceiros educativos através da reflexão sobre um certo número de documentos de trabalho. Estes estavam elaborados num “eduquês” tão hermético que, para muitos dos interlocutores, só tarde de mais se tornaram evidentes as reais intenções do Ministério. *(Atente-se que em momento algum era questionada a continuação das Técnicas Laboratoriais!)*

A seguir, tiveram início os auto-intitulados Encontros do Secundário, que consistiram numa espécie de sessões de esclarecimento, realizadas em escolas das capitais de distrito, em que os responsáveis governamentais transmitiram a plateias de professores criteriosamente seleccionadas a sua leitura dos resultados dos inquéritos e recolheram as opiniões dos participantes. *Esta metodologia, pela série de filtros que comporta, vai abafar as vozes individuais.* disse (e bem) um dos participantes nesses Encontros do Secundário

Toda esta preparação culminou na elaboração da proposta de Revisão Curri-

cular em que – contrariando a opinião expressa pela SPQ e pela SPF, e sem qualquer estudo minimamente credível da experiência da reforma ainda em vigor – eram extintas as Técnicas Laboratoriais e demais disciplinas da formação técnica. Recentemente, com o governo de Durão Barroso, a aplicação da revisão curricular foi suspensa por um ano, mas (como é do conhecimento geral) as alterações introduzidas pioraram ainda mais a situação.

Sabemos que há ainda quem pense que a nova disciplina de Física e Química (10º-11º anos) assegura a integração das componentes teórica e experimental e que, por isso, substituirá com vantagem as velhas CFQ e TLQ. Essa perspectiva não resiste, porém, a um confronto com a realidade, na medida em que:

- Os anteriores programas de CFQ (da Reforma Roberto Carneiro) **já previam** a realização de actividades experimentais relacionadas com os conteúdos da disciplina, mas estas não eram concretizadas, não apenas por falta de tempo (em muitas escolas, nem sequer os conteúdos teóricos são leccionados na sua totalidade) mas principalmente porque não é fácil ao mesmo professor conjugar conteúdos teóricos com trabalhos práticos, numa mesma disciplina.
- Nesses programas, estavam mesmo destinadas **duas horas semanais** para que os alunos tivessem aulas no Laboratório, mas toda a gente sabe que a realidade tem sido bem dife-

rente e que só muito episodicamente há aulas experimentais de CFQ do 10º e 11º anos. Está igualmente escrito nos programas ainda em vigor que a execução das actividades experimentais será tida em conta na avaliação dos alunos, mas duvidamos que tal seja aplicado em alguma escola portuguesa. *Ou seja, a prática de vários anos já comprovou, sem margem para dúvidas, que não é viável a integração das componentes teórica e experimental do currículo. Porque haveria de funcionar agora?*

- Na generalidade das escolas, é **unicamente** nas Técnicas Laboratoriais (dado serem disciplinas predominantemente experimentais) que existe disponibilidade de tempo para, cumprindo o programa, os alunos levarem a cabo trabalhos práticos de laboratório - e não meras demonstrações efectuadas pelo professor – sendo as suas competências para o trabalho experimental tidas em conta na avaliação. *Daí que, de acordo com o Livro Branco da Física e da Química, 77% dos professores sejam favoráveis às Técnicas Laboratoriais, contra 13% de opiniões contrárias.*
- Por outro lado e ao contrário do afirmado na revisão curricular, nos programas da nova disciplina de Física e Química as actividades experimentais surgem **completamente deslocadas** dos conteúdos teóricos da disciplina, mais parecendo que foram aí inseridas para justificar a eliminação das Técnicas Laboratoriais. *Nessas condições, as actividades experi-*

¹ Escola Secundária de Henrique Medina, Esposende

Carga horária semanal (em minutos) das disciplinas de Ciências no curso geral

	10º ANO	11º ANO	12º ANO	TOTAL	Varição em relação a 1990
Reforma Roberto Carneiro (1990)	700	700	800	2200	
“Cortes” de Manuela F. Leite (1995)	700	700	650	2050	- 7%
Revisão PS (2000)	540	540	540	1620	- 26%
Revisão PSD (2002)	270	540	540	1350	- 39%

mentais, mesmo que pudessem ser concretizadas, em nada seriam benéficas para a leccionação da disciplina.

- e) Quer a revisão de Marçal Grilo, quer a versão de David Justino, contemplam uma diminuição acentuada do tempo destinado às ciências na Reforma, já afectado pela eliminação de uma das disciplinas técnicas do 12º ano quando Manuela Ferreira Leite ocupou a pasta da Educação. São por isso previsíveis grandes dificuldades para a leccionação dos conteúdos, uma vez


que os programas continuam demasiado extensos.

- f) Face a todos estes constrangimentos, não são necessárias grandes cogitações para antever que a componente prática será inevitavelmente sacrificada na nova disciplina de Física e Química. Tanto mais que a disciplina irá ser sujeita a um exame final, que (evidentemente) terá a forma de prova escrita e não de prova prática de ciência experimental. *O que não é avaliado, tende a não ser ensinado.*

Por todas estas razões, o “ensino integrado das ciências” mais não é que o

fim do ensino experimental da Química, da Física e das demais ciências nas nossas escolas secundárias. Importa por isso que os professores se mobilizem e unam a sua voz à proposta da SPQ e estejam especialmente atentos e actuantes face a qualquer tentativa de, a pretexto da aplicação dos novos programas já em 2003/2004, ser introduzido subrepticiamente o ensino integrado.

27 de Fevereiro de 2003



APCER Certificado de Conformidade
Certificate of Registration

End:
Luzitânia Street
R. do Coronel Santos Pedroso 15 - 1500
1500 - 207 LISBOA Portugal
Tel: (351) 21 716 5160
Fax: (351) 21 716 5169

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

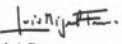
Implementado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipment, meets the requirements of


NP EN ISO 9002:1995

Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência 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 www.soquimica.pt

Europa, Química e Ambiente – Um Curso Tecnológico

DEPARTAMENTO DE CURSOS DE QUÍMICA DA ESCOLA SECUNDÁRIA INFANTE D. HENRIQUE¹

“20% do volume de negócios europeus são facturados por 15 grandes complexos industriais químicos que fazem a imagem de marca da Europa, liderando este sector de actividades a nível mundial.”

“Se o PIB da UE é baseado em mais de um terço na Indústria Química, não precisará de TÉCNICOS DE QUÍMICA ?”

I. Em relação ao Curso Tecnológico de Química (Química e Controlo Ambiental), programado para começar em 2004, levantam-se as seguintes questões:

- O país não precisará de Técnicos de Química?

Só nas 10 maiores empresas da Indústria Química há 6530 empregados, não incluindo outras Indústrias afins, tais como, Alimentar, Têxtil, Farmacêutica, Curtumes – Revista Pública de 11 de Novembro de 2002. Quantos destes não serão técnicos formados em Escolas Secundárias, nos cursos Tecnológicos e Técnico-profissionais ?

- Porque não rentabilizar todo o enorme investimento já feito em Instalações, Equipamento e Formação/ Actualização de professores de Química?

O próprio DES continua a aplicar verbas nacionais e comunitárias em acções de formação de docentes.

- Como poderão as Escolas continuar a satisfazer os pedidos das empresas que solicitam técnicos desta área?

A Escola Secundária do Infante D. Henrique (Porto) forma técnicos de Química

há mais de um século (**desde 1897**), para trabalhar nas áreas de Saúde, Química, Têxtil, Laboratórios Universitários, Institutos Estatais de Agricultura, Ambiente, Alimentação, Controlo e tratamento de Águas.

II. Em relação ao novo Curso de Ciências e Tecnologias do Agrupamento Científico-Humanístico, tal como os professores de Ciências da Escola Secundária Campos e Melo da Covilhã, questionamos:

- Como conciliar no 12º ano a disciplina bial (FeQ /BeG que são mais gerais) com outra mais específica?

Os conhecimentos previstos para as disciplinas mais específicas (Biologia, Geologia; Física e Química) requerem aprendizagens das matérias previstas das disciplinas de FQ e BG, que deveriam ter sido previamente aprendidas e não foram! E há uma complementaridade das duas áreas científicas (Física e Química/Biologia e Geologia) que foi tomada em consideração na elaboração dos novos programas.

- Porque substituir disciplina(s) de Ciências Experimentais, com utilização, enquadrada num programa de conteúdo científico de reconhecido interesse, de meios informáticos por uma disciplina de Tecnologias de Informação e Comunicação sem qualquer enquadramento?

É cada vez mais reconhecido por todos o papel primordial do ensino das ciências experimentais na sociedade actual e «que a formação científica dos cidadãos deve incluir três componentes, a

saber: a educação em Ciência, a educação sobre Ciência e a educação pela Ciência.

“Segundo o documento da Reforma do Ensino Secundário «o desafio da escola do futuro está na capacidade de formar para a produção, tratamento e difusão de informação» o que será difícil com as TIC, uma vez que não se pode:

- produzir conhecimento científico sem trabalho experimental;
- tratar conhecimento que não se produziu;
- difundir conhecimento que não se adquiriu.”.

III - Em Síntese Propomos

- Inclusão do curso Tecnológico de Química e Controlo Ambiental (com os programas homologados) no Agrupamento Tecnológico.
- Que os cursos do Agrupamento Científico-Humanístico tenham 28,5 horas nos 10º e 11º anos, como os cursos do Agrupamento Tecnológico.
- Que no 10º ano TIC seja de 3 horas e passem a optar por duas disciplinas bianuais de 4,5 horas; e nos 11º e 12º anos haja uma disciplina de Ciência Experimental de 3 horas em cada ano como oferta própria da Escola.
- Que no 12º ano os alunos optem por duas disciplinas anuais de 4,5 horas.

Porto, Dezembro de 2002/Fevereiro de 2003

¹ Os professores do 4º Grupo B (grupo 16) da Escola Secundária do Infante D. Henrique (Porto).

Ai Portugal, Portugal do que é que estás à espera??????

JOÃO MÁRIO VASCONCELOS*

SERVE ESTE TÍTULO PARA SALIENTAR O tempo perdido em medidas educacionais avulsas, isto é, sem um estudo de referência com princípio meio e fim. Todos sabemos a grande iliteracia científica dos Portugueses e algumas das suas consequências na nossa sociedade. Podemos salientar, por exemplo, a **área do ambiente** onde os problemas são muitos e de alguma complexidade:

- ETAR's que não funcionam ou de funcionamento duvidoso,
- Aterros sanitários mal executados ou com deficiência diversas, sendo as mais graves relacionadas com a poluição de águas de superfície e até em algumas situações as águas profundas,
- Poluição industrial com influência directa nas águas das ribeiras e dos rios, desaguando alguns em albufeiras que são usadas em seguida para captação de água para abastecimento público,
- Traçado de estradas e construções de edifícios onde anteriormente havia cursos de águas,
- Uso de antibióticos indiscriminadamente em animais (vitelos, galinhas, perus, porcos) em quantidade e em qualidade que afectam a saúde pública,

Tudo isto num espaço europeu, onde a falta de técnicos com competência científica apropriada na área do ambiente é preocupante. Mas por cá está tudo bem! Acabou-se com o Curso Tecnológico de Ambiente e perspectiva-se outro de Ambiente e Ordenamento do Território sem qualquer disciplina de **química**. Eliminaram-se os cursos Tecnológicos de Química e de Mecânica e estavam na disposição de, nos cursos de Ciências e Tecnologias:

- Colocar as Ciências F/Q como opção no 10º e 11 anos,
- Eliminar as Técnicas Laboratoriais de Química,
- Tirar a possibilidade a um aluno que queira seguir um curso superior, na área das ciências da saúde, de poder frequentar Química e Biologia em simultâneo. Noutros cursos, a Física e a Química não podem ser escolhidas em simultâneo,
- Sobrevalorizar as TIC.

Estas e outras situações perspectivadas para a reforma do Ensino Secundário, o tal "Novo Secundário", poderão levar ao caos do mesmo. Assim, depois do trabalho efectuado pela SPQ, através de várias reuniões (Porto e Lisboa) e a colocação dos contributos e conclusões na página da internet da sociedade, há outros desafios pela frente. E estes parecem-me muito mais importantes, uma

vez que sou de opinião que as Sociedades Científicas deveriam, já de algum tempo a esta parte, estar à frente do poder político. E, como? Poderemos perguntar.

Efectuando um estudo fundamentado para saber:

- quais as competências científicas que os alunos Portugueses deveriam ter no final de cada ciclo de estudos (pré-escolar, 1º, 2º e 3º ciclo, secundário e superior),
- quais as áreas onde são necessários recursos humanos.

A partir deste diagnóstico, elaborar uma proposta participada, objectiva, de uma revisão curricular interligada que vá ao encontro das necessidades reais e interesses do país.

Apelo a todos os Professores de Ciências e em particular de Física e Química todo o empenhamento, pois ou me engano muito ou os tempos que se avizinharem serão preocupantes e vão requerer uma participação redobrada em todas as frentes.

Fevereiro de 2003

*Escola Secundária Dr. Mário Sacramento, Aveiro.



I Jornadas Ibéricas de Fotoquímica
Santiago de Compostela 2003

I JORNADAS IBÉRICAS DE FOTOQUÍMICA

VI CONGRESO DE FOTOQUÍMICA (Real Sociedad Española de Química)

7º ENCONTRO NACIONAL DE FOTOQUÍMICA (Sociedade Portuguesa de Química)

18 - 20 de Setembro de 2003

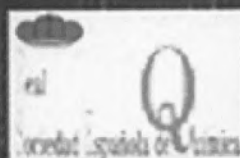


Santiago de Compostela

I CURSO IBÉRICO DE FOTOQUÍMICA

15 - 18 de Setembro de 2003

<http://www.usc.es/jifotoq>



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



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

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

John Wiley & Sons, Inc.
605 Third Avenue • New York, NY 10158-0012, USA
Fax: +1 212-850 6088

 WILEY-VCH

