

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
Publicação trimestral

Abril - Junho 2003

89

JUBILAÇÕES:
PROF. J. J. FRAÚSTO DA SILVA E PROF. BERNARDO J. HEROLD

ENTREVISTA:
PROF. JORGE CALADO

TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA

Um livro teórico para as aulas práticas

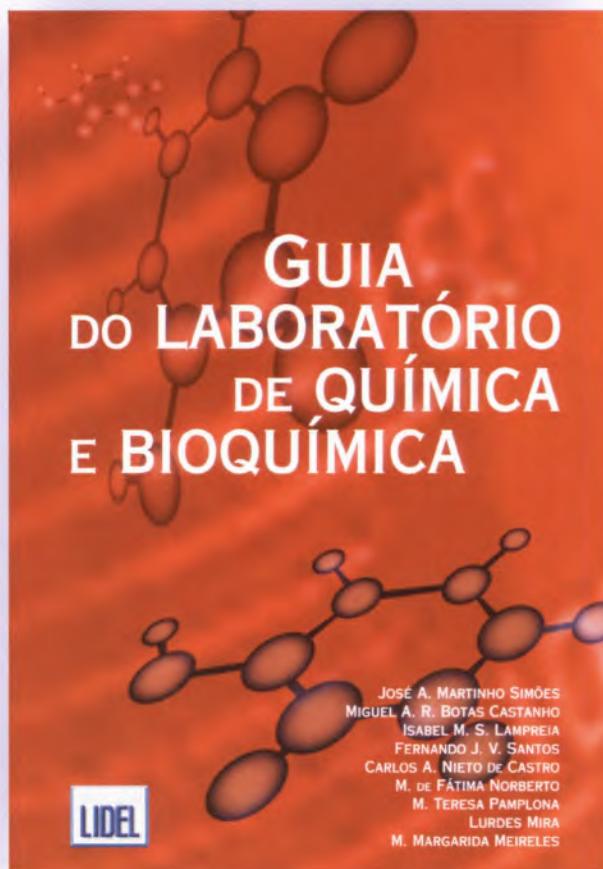
Porque é que este livro é único?

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



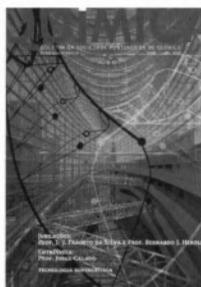
LIDEL - Edições Técnicas, Lda.

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 de um artigo de Jorge Calado:
Pure Appl. Chem. 71 (1999) 1183;
Fotografia de Y. Takase

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 89, Abril – Junho 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

Rua Vitor Bastos, 10-A

1070 – 285 LISBOA

Tel. 213 829 792

Fax 213 829 794

mail@facsimile.pt

Tiragem

2500 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
Cartas ao Editor	2
Noticiário SPQ	
Jubilações dos Professores João José R. Fraústo da Silva e Bernardo Jerosch Herold	3
A SPQ e as Revistas Europeias	8
Noticiário Geral	
Actualidades Científicas	12
Links Recomendados	16
Olhares Quirais	
Nemésio e a Era do átomo <i>José Luís Câmara Leme</i>	18
Ex-Libris	
The World of Physical Chemistry, Keith J. Laidler <i>Sebastião Formosinho</i>	21
Entrevista	
Prof. <i>Jorge Calado</i>	23
Artigos	
Tecnologia Supercrítica: Passado, Presente, Futuro <i>Edmundo J. S. Gomes de Azevedo</i>	36
The Thermodynamics of supercritical Fluids <i>Manuel Nunes da Ponte</i>	40
Não basta fazer ou fazer bem! É preciso saber fazer bem e com rigor! <i>Carlos Nieto de Castro</i>	43
Biogeociclos: Uma visão molecular das enzimas e dos mecanismos envolvidos nos ciclos dos elementos, Parte III <i>Carla Carneiro e José J. G. Moura</i>	47
Porquê seguir essa teoria? <i>Ronald Hoffmann</i>	63
Errata	66
Química e Sociedade	
A importância dos produtos petroquímicos na vida actual <i>Ana Paula Paiva</i>	67
Actividades no laboratório	
Síntese de corantes e aplicação a fibras têxteis <i>João C. V. P. Moura</i>	75
Actividades na sala de aula	80a
Química e Ensino	
A SPQ na Assembleia da República <i>Mário Nuno Berberan e Santos</i>	81
Análise do Software <i>Claúdia S. N. Simões e João Paulo Leal</i>	83

Ao longo dos anos, sempre ouvimos dizer aos mais velhos, e lemos em muitos romances: "os tempos estão cada vez piores". Quase se pode dizer, ser essa uma constante de todas as épocas. De facto, viver não é fácil, e existe a tendência dos mais velhos de valorizarem o passado, a sua juventude. Mas a vida vai correndo, independentemente dos tempos e, sendo optimista, podemos constatar uma evolução positiva da humanidade ao longo dos séculos. Lenta, com altos e baixos, mas irreversível.

Nesta caminhada, cabe aos professores e aos investigadores continuar a fazer o seu trabalho com profissionalismo, nomeadamente resistir nos períodos de baixa, e manterem-se como uma das reservas das Nações. Só o conhecimento pode salvar os Povos.

Embora lentamente, o potencial científico de Portugal tem vindo a crescer. Tem sido um trabalho de diversas gerações, difícil de construir, mas fácil de destruir. Neste número, entre tantos motivos de interesse salientamos as notícias referentes à Jubilação dos "construtores" Professores Bernardo J. Herold e João José R. Fraústo da Silva. Um ciclo da sua vida que se conclui e que constitui motivo de gratidão para todos nós. Como ambos têm ainda muito para dar à ciência portuguesa, resta-nos desejarmos a continuação de bom trabalho. E como não há duas sem três, o terceiro construtor a ser mencionado neste número é o Professor Jorge Calado cuja entrevista se inclui.

Seguindo uma salutar rotina, os nossos leitores podem ainda contar com as ru-

bricas habituais, sempre cheias de motivos de interesse e também com uma boa polémica. A Sociedade Portuguesa de Química não tem um pensamento único e neste boletim não há uma verdade oficial – nem para um lado nem para o outro. E o corpo editorial não faz censura de opinião. Pelo que os nossos leitores se devem habituar a ler coisas com que não concordam. E devem aceitar que a revista não é, nem melhor nem pior, por publicar aquilo que concordamos e ignorar o que discordamos. De certo que pelo menos a maioria dos membros da SPQ tem ideias semelhantes sobre a importância da Química na nossa sociedade. E isso cremos que baste. Esse é o cimento que nos une. O resto faz parte das contradições do viver.

CARTAS AO EDITOR

Exmo. Senhor Presidente da Sociedade Portuguesa de Química

Mais uma vez me dirijo a esta instituição indignada, com o conteúdo de artigos publicados no boletim, na secção química e ensino. (A 8 de Julho de 2002 enviei uma carta, dirigida ao Secretário Geral da SPQ, sobre a correcção apresentada no boletim para o Exame Nacional de Química, 1.ª fase, 1.ª chamada – à qual não obtive resposta).

No boletim n.º 88 pode-se ler um artigo, escrito por duas pessoas da Escola Secundária de Henrique Medina, Esposende (suponho que sejam professores, porque não consta qualquer identificação profissional em rodapé) que põem em causa o trabalho e a competência dos professores de Física e Química do país inteiro. Lêem-se aí parágrafos como estes:

"a)...já previam a realização de actividades experimentais relacionadas

com os conteúdos da disciplina, mas estas não eram concretizadas,....mas principalmente porque não é fácil ao mesmo professor conjugar conteúdos teóricos com trabalhos experimentais, numa mesma disciplina."

"b)...mas toda a gente sabe que a realidade tem sido bem diferente e que só muito episodicamente há aulas experimentais de CFQ do 10.º e 11.º 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 teóricas e experimental do currículo.*"

"c) Na generalidade das escolas, é **unicamente** nas Técnicas Laborato-

riais... que existe disponibilidade de tempo ...os alunos levaram 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."

"d)... *Nessas condições, as actividades experimentais, mesmo que pudessem ser concretizadas, em nada seriam benéficas para a disciplina.*"

Chocante é ainda a baixa qualidade literária do texto, que emprega expressões como "Para levar a água ao seu moinho", e palavras como "eduquês", cujo significado não encontro no dicionário da língua portuguesa nem o entendo no contexto.

Apenas recorrendo à minha memória, comento que a auscultação feita às escolas com base na reflexão sobre os documentos de preparação da reforma curricular do Ensino Secundário, referi-

da no segundo parágrafo deste artigo, eram bem claras e consideravam a extinção das disciplinas da Formação Técnica. Tal conduziu à manifestação de discordância pela maioria dos professores, de que tenho conhecimento, junto do Ministério da Educação, através dos meios para isso colocados ao dispor.

Não concordo com o projecto de reforma agora apresentado pelo Ministério de Educação e subscrevo os artigos escritos por José Ferreira Gomes e por Duarte Costa Pereira, publicados no mesmo boletim, bem como a posição da SPQ sobre as Linhas Orientadoras da Revisão Curricular – Ministério de Educação, 2002, tendo a devido tempo manifestado publicamente a minha discordância, em conjunto com as minhas colegas de Departamento.

Fase ao artigo em questão, interrogo-me como é que os professores de Esposende leccionam, por exemplo a electricidade no 10.º ano, uma vez que a componente experimental aí necessária só é realizada em Técnicas Laboratoriais de Física III, disciplina que os alunos por norma não escolhem no 10.º ano (isto é apenas um pequeno exemplo).

A componente experimental não é tida em conta na avaliação dos alunos? Como? Nos critérios de avaliação da disciplina que são aprovados pelo Conselho Pedagógico da Escola tal parâmetro não

é considerado, indo contra o estipulado na Lei de Bases do Sistema Educativo?

Tais afirmações põem em causa a competência científica e pedagógica não só dos professores de Física e Química, mas também dos órgãos directivos das Escolas.

Não sei o que se passa em Esposende. Sei que muitas escolas deste país funcionam mal, que há muitos professores incompetentes, mas felizmente nas escolas que conheço, na região da grande Lisboa, os procedimentos não são estes. Ao fazer tais afirmações estes senhores, para além de contribuírem para a má fama que os professores já têm e que leva à falta de respeito da sociedade pela nossa classe, **estão ainda a caluniar muitos profissionais da educação.** O que lhes dá o direito a tal? Não entendo e menos ainda entendo **como é que um editor publica semelhante artigo.**

A SPQ está largamente a ultrapassar os limites na falta de critério que tem na selecção dos artigos que publica no boletim. Qualquer leitor interpreta o escrito neste artigo como a opinião geral dos professores. Como professora eu sou incluída. Estão a interferir na minha dignidade profissional, uns senhores que nem se sabe o que são profissionalmente.

Quanto a mim dispense-me de apresentações, pois o meu n.º de sócia per-

mite o acesso a qualquer informação sobre a minha identificação pessoal e profissional.

Poderia também escrever um artigo sobre a Reforma do Ensino Secundário, mas prefiro de momento canalizar o meu tempo e as minhas energias para a preparação das aulas teóricas e experimentais, que lecciono e para preparar o melhor possível os meus alunos, para enfrentarem os desafios do Ensino Superior ou do mercado de trabalho, com sucesso.

Consciente de que ao longo dos anos não tenho contribuído para a excelência do boletim da SPQ, também não me tenho manifesto em relação à sua baixa de qualidade. Mas há situações face às quais a passividade se torna quase indigna. É o caso deste artigo e do sucedido com o Exame Nacional de Química de 2002, 1.ª fase, 1.ª chamada.

Agradecendo desde já a vossa atenção, despeço-me com os melhores cumprimentos.

4 de Maio de 2003

Ana Sousa

Sócio n.º 612

Doutorada em Química pela FC-UL

Docente na Escola Secundária

Stuart Carvalhais, Massamá

NOTICIÁRIO SPQ

Jubilação do Professor João José R. Fraústo da Silva

A 30 de Agosto de 2003, João José Rodilhes Fraústo da Silva completará 70 anos de idade e, consequentemente, atingirá a Jubilação como Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico. Decidiu a direcção da Química, Boletim

da Sociedade Portuguesa de Química (Sociedade da qual foi, aliás, presidente), assinalar a ocasião pedindo-me um breve depoimento sobre o Prof. Fraústo da Silva, com quem iniciei a minha actividade docente e de investigação cientí-

fica em 1963, há, portanto, 40 anos, tarefa que aceitei com imenso prazer.

Não cabe neste depoimento descrever o percurso extremamente diversificado de Fraústo da Silva como Investigador, Educador e Homem Público, pois ele



próprio o descreveu em duas excelentes entrevistas relativamente recentes, uma conduzida por Ana Maria Freire, do Departamento de Educação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e publicada na *Química* em 1999 [1], e outra conduzida por António Teodoro, Director da Licenciatura de Ciências da Educação da Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias e publicada em 2002 [2]. Sendo assim, concentrar-me-ei essencialmente no meu conhecimento da sua actividade como universitário, principalmente na vertente de investigador e de impulsionador do desenvolvimento da investigação científica. De facto, nunca fui aluno de licenciatura do Prof. Fraústo da Silva, mas, das muitas palestras públicas a que assisti, é evidente a sua excelente capacidade de comunicação. É por isso que, embora compreendendo perfeitamente as suas opções face a outras solicitações, não posso deixar de ter pena que, desde o início da década de 70, os alunos do IST não tenham tido a oportunidade de o ter regularmente como Professor, perdendo-se assim um vector potenciador do amor pela Química na nossa escola.

Antes de comentar a sua actividade como investigador no seu domínio específico, gostaria de dizer alguma coisa sobre uma componente extremamente importante da sua actividade e que se refere à forma como impulsionou o desenvolvimento da investigação científica

na área da Química. Quando voltou de Oxford após o seu doutoramento (*D. Phil.*), a investigação na área da Química, no país em geral e no IST em particular, era extremamente reduzida. Fraústo da Silva teve a ímpar capacidade, através dos seus profundos conhecimentos e da sua grande capacidade humana de mobilização, de apoiar e cativar investigadores principiantes, incentivando-os a fazerem doutoramentos nas melhores universidades inglesas e acolhendo também jovens doutorados cujo processo de doutoramento não tinha sido da sua iniciativa. E isto mesmo em áreas que não eram do seu domínio de investigação específico, porque o que o orientava era uma exigência de qualidade e um objectivo de dotar o IST de um corpo docente qualificado nas várias sub-áreas da Química. É bom dizer que esta postura de promover uma escola de Química diversificada era muito pouco comum na altura. É, indubitavelmente, devido à visão estratégica de Fraústo da Silva, que o que é hoje conhecido como Centro de Química Estrutural (CQE) do IST foi, na minha opinião e sem receio de ser rebatido, a unidade de investigação mais diversificada e mais dinâmica no domínio da Química da década de 70. Daqui acabariam por sair muitos dos principais Professores do Departamento de Química da FCT da Universidade Nova de Lisboa, então criada, e da qual ele foi o "criador" e primeiro Reitor, e uma percentagem significativa dos Professores do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Como investigador, Fraústo da Silva é, fundamentalmente, um químico inorgânico. Embora ele se reinvidique, nos últimos anos, como químico bioinorgânico, é sobejamente evidente que não se pode ser um bom químico bioinorgânico sem se ter uma excelente formação em química inorgânica, sem prejuízo, obviamente, de ter conhecimentos adicionais nas áreas de química orgânica, de bioquímica de química-física e de química analítica. Fraústo da Silva é, em Portugal, o químico mais intuitivo que eu conheço. Enquanto muitos conti-

nuam a fazer "mais do memo", ele tem um "olfacto" para novos problemas, que aborda com originalidade. Esta é, talvez, a sua maior qualidade como químico.

O seu contínuo empenhamento na investigação científica está bem demonstrado pelos mais de 180 artigos que publicou, até hoje, nas revistas científicas da sua especialidade. Isto é tanto mais notável se considerarmos a sua intensa actividade em funções fora da universidade. Esta questão suscita, naturalmente, alguma perplexidade. Ele próprio responde detalhadamente, em particular numa das entrevistas que citei [1].

No domínio científico, Fraústo da Silva não é apenas um "produtor" de conhecimentos novos mas tem também, qualidade rara mesmo a nível internacional, uma capacidade rara para organizar/racionalizar/estruturar de forma ambiciosa e arrojada o conhecimento existente. Como prova mais que provada desta faceta, são de destacar os livros, internacionalmente aplaudidos, que escreveu em parceria com Bob Williams, da Universidade de Oxford (um químico com percurso e perfil científicos semelhantes aos de Fraústo da Silva) e todos eles publicados pela Oxford University Press e alguns com várias edições. Passo a citar: *The Biological Chemistry of the Elements – The Inorganic Chemistry of Life*, 1991 (561 páginas), com uma 2.ª edição bastante revista publicada em 2001, *The Natural Selection of the Chemical Elements*, 1996 (646 páginas), *Bringing Chemistry to Life – From Matter to Man*, 1999 (548 páginas). Todos estes livros tiveram recepção entusiástica a nível internacional, com muitas laudatórias recensões nas melhores revistas da especialidade. Citarei, apenas, extractos de duas delas que, por razões pessoais, particularmente apreciei e que se referem ao livro *The Natural Selection of the Chemical Elements*:

"A tour de force", a major textbook of general chemistry...reminiscent of Pauling's "The Nature of the Chemical Bond"...a wonderful book. A.G. Cairns-Smith, *Nature*, 26 Setembro 1996.

Ce livre est extrêmement ambicieux: il vise une histoire naturelle complète, allant de la nucleosynthèse à l'homme....Devant cette vaste fresque on ne peut s'empêcher d'évoquer la Chapelle Sixtine. Ce n'est pas seulement un recueil de savoir experts, c'est aussi un livre de sagesse!. Pierre Lazlo, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 134, 454, 1997.

Mesmo que não tivesse feito mais nada, o que está longe de corresponder à realidade, só esta proeza colocaria Fraústo da Silva como um dos mais influentes químicos portugueses das últimas décadas.

No início desta nota referi a perda que foi para os alunos do IST o facto de, a partir da década de 70, Fraústo da Silva ter deixado de dar aulas de licenciatura de uma forma regular. É, no entanto, muito importante referir que deixou um legado de textos didácticos extremamente inovadores e referenciados nas áreas da Química Inorgânica e da Química Analítica, que têm sido e continuam a ser fonte inspiradora para novas gerações de professores no IST, e não só. Eu, pessoalmente, estou-lhe muito

grato pela oportunidade que sempre me concedeu de usar livremente, em textos de que fui principal autor, alguma da forma escrita dos seus conhecimentos.

Durante cerca de quatro décadas temos sido, a vários níveis e com diferentes graus de interacção, "compagnons de route": no esforço para criar um ensino mais moderno da Química no IST, na luta para criar condições para que mais e melhor investigação científica fosse feita na nossa unidade de investigação, e no Ministério da Educação, onde tive o privilégio de ser seu Secretário de Estado para o Ensino Superior no VIII Governo Constitucional e onde, no curto prazo de 1 ano, tomámos várias medidas que considero terem sido importantes para a Universidade portuguesa.

Para um homem com o perfil de Fraústo da Silva, a jubilação, sendo um marco, não é o fim de uma carreira científica. A nossa Comunidade pode ainda esperar dele muitas contribuições importantes "in praise of chemistry"[3]. E se alguém tivesse alguma dúvida sobre esta minha afirmação, bastaria citar o seu recente artigo (novamente

em colaboração com Bob Williams), publicado em 2003, no vol 220 (pág. 323-343) do *Journal of Theoretical Biology*, que tanta discussão já leventou a nível internacional, em que sob o título polémico "Evolution is Chemically Constrained" é apresentada uma nova teoria da evolução, que não se baseia em mutações puramente ocasionais, defendendo, pelo contrário, que as variações na química da Terra forçaram a vida a evoluir segundo uma progressão previsível, desde os organismos unicelulares até às plantas e aos animais.

A.Romão Dias

Referências

- [1] Prof. Fraústo da Silva, Investigador, Educador e Homem Público, Ana Maria Freire, *Química*, 74, pág.6-13 (1999)
- [2] in As políticas da Educação em Discurso Directo, 1955-1995, Organizador António Teodoro, Editor Instituto de Inovação, pág.285-296 (2002)
- [3] Gostaria de lembrar, a propósito, o artigo "Em louvor da Química", da autoria de J. J. R. Fraústo da Silva e A. Romão Dias, publicado na *Técnica*, 4(91), pág.85-92 (Março 1992)

João José R. Fraústo da Silva

Nota Biográfica

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

Foi Ministro da Educação do VIII Governo Constitucional, Presidente do Gabinete de Estudos e Planeamento da Acção Educativa (GEPAE), Director do IST, Reitor/Fundador da Universidade Nova de Lisboa, Presidente do

Instituto Nacional de Administração, Delegado Nacional aos Comités da Política da Educação e Política da Ciência da O.C.D.E., Consultor desta Organização (e nessa qualidade, examinador da Política Educativa de Espanha e Editor do *International Journal of Institutional Management of Higher Education*), "Visiting-Fellow" de St. Edmund-Hall (Univ. Oxford), Professor Visitante da Univ. Federal do Rio de Janeiro, Professor Associado e Director do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e Director da revista *Colóquio – Educação e Sociedade da Fundação Calouste Gulbenkian*.

É autor de 5 livros e 8 manuais didácticos, 3 teses, mais de 180 artigos científicos publicados em revistas especializadas, mais de 30 estudos, rela-

tórios e artigos sobre problemas de Política de Educação e Ciência, 4 Patentes e cerca de 180 comunicações apresentadas a congressos nacionais e internacionais. Publicou "Introdução à Química da Vida" (U.N.L. 1985) e editou, em colaboração com R.J.P. Williams, a obra "New-Trends in Bioinorganic Chemistry" para a Academic Press, de Londres. Em Agosto de 1991 publicou, também em colaboração com R.J.P. Williams, o livro "Biochemistry of the Elements – The Inorganic Chemistry of Life", Oxford Univ. Press, 1991, reeditado em 1993, 1994 e 1997, que recebeu o prémio nacional "Boa-Esperança" da Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia. Em 1996 publicou, com o mesmo colaborador e mesmo editor a obra "The Natural Selection of the Chemical Ele-

ments – The Environment and Life's Chemistry", reeditada em 1997, em 1999 a obra "Bringing Chemistry to Life – from Matter to Man", e em 2001 a 2.ª edição, totalmente revista e actualizada, de "The Biological Chemistry of the Elements – The Inorganic Chemistry of Life". Todas estas obras foram recebidas e comentadas elogiosamente pela crítica internacional.

Recebeu vários prémios académicos e o prémio Artur Malheiros da Academia das Ciências de Lisboa, da qual é

Membro efectivo. É também Fellow da Royal Society of Chemistry de Londres (F.R.S.C.) e Membro da Sociedade Portuguesa de Química (de que foi Presidente Nacional). Recebeu a medalha "Pedro Ernesto" da Câmara Municipal do Rio de Janeiro, a medalha de mérito (grau ouro) da Câmara Municipal de Oeiras, a medalha do Senado da Universidade Nova de Lisboa e a medalha Ferreira da Silva – 2000 da Sociedade Portuguesa de Química. Em 2001, foi-lhe concedido o grau de Doutor Honoris Causa em Química,

pela Universidade Nova de Lisboa. É Grande Oficial da Ordem da Instrução Pública (Portugal, 1973), Grande Oficial da Ordem do Infante D. Henrique (Portugal, 1989) e Oficial da Legião de Honra (França, 1987). Foi o Mandatário Nacional das candidaturas do Sr. Dr. Mário Soares à Presidência da República em 1986 e 1991, e exerceu as funções de Conselheiro de Estado, por designação do Presidente da República, de 1988 a 1996.

Jubilação do Professor Bernardo Jerosch Herold



Jubila-se no próximo dia 22 de Junho o Professor Bernardo Herold, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa.

Convidado pelo editor do Boletim da SPQ a escrever uma notícia com um perfil deste ilustre professor, confesso que me senti extremamente honrado por me ser dada a oportunidade de manifestar a minha admiração pelo percurso académico e humano do Professor Herold, mas simultaneamente muito receoso de não ter estatura suficiente para o fazer.

O professor Bernardo Herold, de ascendência alemã, nasceu em Lisboa em 22 de Junho de 1933, frequentou o Colégio Alemão em Lisboa, a Escola Valsassina e concluiu o curso secundário no Liceu Nacional de Camões. Em 1956 terminou a parte escolar do curso de Engenharia Químico-Industrial, no IST, tendo realizado estágios na "Companhia Industrial Portuguesa" em Póvoa de Santa Iria, na "Société Générale d'Engrais et Produits Chimiques" em Pierrefitte – Nestalas (Hautes Pyrénées) e no Laboratório de Química Analítica da "École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris", sob a orientação do Professor Dr. G. Charlot. A classificação final obtida no curso de

Engenharia Químico-Industrial foi de 17 valores.

De 1956 em diante foi, como bolseiro de intercâmbio do Instituto de Alta Cultura e do "Deutscher Akademischer Austauschdienst", efectuar estudos na Universidade de Heidelberg, onde obteve a 15/12/1959 o título de "Diplom-Chemiker", com a classificação de "muito bom".

Efectuou em Heidelberg, de 1959 a 1961, trabalhos de investigação sob a orientação do então Director do Instituto de Química Orgânica da Universidade, Prof. Dr. Georg Wittig, que em 1979 viria a receber o prémio Nobel de Química. Esses trabalhos conduziram à elaboração da sua tese de doutoramento intitulada "Über die Anlagerung von Alkalimetallen an o-Diarylbenzole" e a várias publicações. No final da sua estadia em Heidelberg realizou as provas de doutoramento em "rerum naturalia" (ciências naturais) a 30 de Novembro de 1961, tendo-lhe sido atribuída a mais elevada classificação existente: "summa cum laude". Este doutoramento foi-lhe equiparado por despacho ministerial de 30 de Dezembro de 1970 aos graus de Doutor em Química e em Engenharia Química pelas Universidades Portuguesas, depois de criada a legislação que o possibilitava.

Em Janeiro e Fevereiro de 1962 prestou, juntamente com outro candidato, provas públicas de concurso para Professor Catedrático de Química Orgânica Industrial do Instituto Superior Técnico, tendo apresentado uma dissertação com o título "Processos de ciclização mediante a acção de metais alcalinos sobre o o-dibenzoilbenzeno". Ficou aprovado em mérito absoluto e relativo. O Professor Herold pode ser considerado o primeiro português a estudar radicaais livres.

É Professor Catedrático do IST desde 1962, tendo regido várias cadeiras de Química Orgânica às quais deu uma nova orientação, fazendo a exposição à base da análise detalhada dos mecanismos reaccionais. Colaborou com outras Universidades em cursos de pós-licenciatura, sendo de realçar a sua participação como "Guest Professor" da "Washington University" em St. Louis, Missouri (E.U.A.), onde regeu o curso "Chemistry 251 – Organic Chemistry I" e colaborou na orientação dos seminários do grupo de investigação do Prof. P. P. Gaspar.

Em 1976 foi Investigador Visitante do Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr.

Na qualidade de Professor Catedrático, a sua presença é invariavelmente desejada nas Universidades Públicas Portuguesas para integrar júris de doutora-

mentos, agregações e concursos, cabendo-lhe quase sempre um papel saliente nesses júris.

A sua actividade de investigação em Portugal teve início em 1962 com trabalhos no Laboratório de Química Orgânica do Instituto Superior Técnico, em colaboração com os seus assistentes, que mais tarde viriam a ocupar lugares de professores ou lugares da carreira de investigação, tendo recebido o apoio da Divisão dos Assuntos Científicos da OTAN e do Instituto de Alta Cultura para o estudo de formação de pares iónicos de radicais-aniões, sendo o orientador científico e responsável de linhas de acção do INIC, JNIC e FCT.

Colaborou com importantes investigadores estrangeiros, como os Professores S. I. Wissemann, Sculte Frohlinde, S. Steenken, Neil M. Atherton, Jeffrey Evans, Harald Guntherm, Adalbert Maercker, K. Mullen, C. Secretyas, N. Hadjichristies, G. Zerbi, D. Bethell, Gunther Grampp e outros.

Teve o apoio de organizações internacionais, como a Fundação "Volkswagenwerke" e a União Europeia.

O seu principal interesse tem sido o estudo dos radicais-aniões, começando pelos do tipo dos cetilos, um caso particular de radicais estáveis em soluções. Usou como métodos de estudo sobretudo as reacções de alquilação dos radicais e os seus espectros de ressonância do spin electrónico. Interessou-se particularmente pelos aspectos estruturais e dinâmicos de pares iónicos e iões triplos entre os radicais-aniões e os catiões de metais alcalinos e dos grupos principais II e III, que servem de modelos de intermediários reactivos das reacções organometálicas e permitem analisar com particular pormenor os efeitos dos solventes e da temperatura sobre os mesmos.

O reconhecimento da competência científica do Professor Herold levou-o a ocupar vários cargos importantes (pertenceu ao Conselho Consultivo das Ciências Exactas e Tecnológicas do INIC, foi vogal do Conselho Científico

das Ciências Exactas e eleito coordenador da respectiva comissão de química, foi conselheiro científico do Centro de Investigação da Companhia União Fabril e consultor do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares da Junta de Energia Nuclear (J. E. N.).

É sócio correspondente da Academia das Ciências de Lisboa desde 1982 e foi eleito Membro Titular e Secretário da Commission for the Nomenclature of Organic Chemistry da IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry, desde 2000 (tem sido Membro Titular de 1986 a 1998 e Membro Associado de 1998 a 2000 da mesma comissão). De 1978 a 1982 foi Vice-Reitor da Universidade Técnica de Lisboa.

Orientou os doutoramentos e colaborou na investigação de vários docentes e investigadores do Instituto Superior Técnico, hoje nomes bem conhecidos no meio académico (como os doutores Horácio Maggiolly Novais, Maria Cândida Lóia, Maria Celina Lazana, José Manuel Empis, Abel Vieira, Maria Luisa Barros Franco, Maria João Crispim Romão, João Paulo Telo e outros).

Traduziu para português, com a Prof. Doutora Amélia Rauter, a obra alemã "Organikum", da autoria de um grupo de químicos da Universidade de Dresden, cujo título em português é "Organikum, Química Orgânica Experimental", editado pela Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, em 1977, que recebeu em 1998 o Prémio de Tradução Científica da União Latina e da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Em 1989/90 orientou um grupo de licenciados em Química, em colaboração com a firma Partex – Companhia Portuguesa de Serviços S.A., na elaboração de uma lista de 60.000 nomes sistemáticos de substâncias químicas nas 9 línguas da Comunidade Europeia (Projecto "EINECS European Inventory of Names of Existing Commercial Substances").

É co-autor da tradução portuguesa do Guia IUPAC para a Nomenclatura de

Compostos Orgânicos, editada pela IUPAC e SPQ em 2002.

O Professor Herold tem-se interessado também pela História da Química em Portugal.

Além desta valiosa actividade científica, o Professor Bernardo Herold é um comunicador notável, com excelente trato social, sendo famosas as histórias e imagens que utilizava para tornar as aulas de Química Orgânica ainda mais atraentes. Os seus alunos não esquecem as queimadelas nos dedos para ilustrar o poder calorífico das várias zonas da chama do bico de Bunsen, a comparação do comportamento dos homens latinos e escandinavos em relação a um grupo de belas banhistas para ilustrar o princípio da reactividade-selectividade, as entaladelas na "maquina" que inventou para explicar a inversão de configuração nas reacções SN_2 , o uso de bonecos de barro de Barcelos para mostrar um par de enantiómeros e muitas outras.

Culturalmente o Professor Herold tem variados interesses, sendo de realçar o seu gosto pela música e pelo teatro, a sua acção na comunidade germânica e Igreja Luterana em Portugal e o domínio de várias línguas estrangeiras. Dizem as más línguas que os gatos são os seus animais preferidos.

Desde o meu doutoramento em 1966, passando pelos concursos para Professor Extraordinário e Professor Catedrático, em que o Professor Herold esteve sempre presente como arguente, tive uma grande admiração pelas qualidades científicas, docentes e humanas do Professor Herold. Nesta hora de jubilação, agradeço-lhe, como químico de radicais livres, toda a contribuição que deu para o desenvolvimento da Química Orgânica em Portugal, esperando que continue por muitos anos a sua frutuosa actividade no IST.

Carlos Corrêa
Faculdade de Ciências do Porto

6.º Encontro Nacional de Química-Física Call for Papers

Sociedade Portuguesa de Química
Divisão de Química-Física

Local: Departamento de Química e Bioquímica Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Data: 31 de Agosto a 3 de Setembro, 2003

Web site: <http://6eqf-spq.fc.ul.pt>

E-mail: 6eqf-spq@fc.ul.pt

Objectivos: Promover o contacto entre químicos-físicos, professores e alunos, estimulando a sua participação em lições plenárias, comunicações orais,

painéis e mesas-redondas que transmitam à comunidade os avanços mais recentes nas diferentes áreas da Química-Física.

Tema Unificador: A Química-Física no seio da Complexidade

Lições Plenárias

Neural Networks in Drug Design

Johann Gasteiger, Universität Erlangen-Nürnberg, Germany

Redes Neurais para a Previsão de Desvios Químicos em Ressonância Magnética Nuclear

João Aires de Sousa, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

O Papel da Química-Física na Abordagem de Problemas Ambientais

Sebastião J. Formosinho, Universidade de Coimbra, Portugal

Solvent Effects on Homolytic Bond Dissociation Energies. Microsolvation Modeling and Statistical Mechanics Simulations

Benedito Costa Cabral, Universidade de Lisboa, Portugal

A Vida e a Electroquímica das Interfaces

António Fernando Silva, Universidade do Porto, Portugal

Relaxações Lentas em Sistemas Complexos

Joaquim J. Moura Ramos, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal

Participação da SPQ e dos Químicos Portugueses nas revistas Europeias de Química

1. Resenha histórica

No início dos anos 90, as Sociedades Europeias de Química iniciaram a discussão da substituição das revistas nacionais por Revistas Europeias de elevada qualidade, de modo a dar maior visibilidade à Química Europeia. Em 1995, de um acordo entre a Sociedade Alemã de Química (GDCh) e a Wiley-VCH, surge uma nova revista: "*Chemistry – A European Journal*". Em 1997 a GDCh convidou outras Sociedades Europeias de Química a juntarem-se ao projecto abdicando para tal das suas próprias revistas e comprometendo-se a divulgar as novas revistas junto dos seus associados. O primeiro factor de impacto (ver caixa I) do "*Chemistry – A European Journal*" (F.I.=8.184), publicado em 1997 colocou esta revista no topo das revistas de química. Este sucesso, que foi sendo sucessivamente confirmado, levou a que a iniciativa fosse alargada a outras Sociedades Europeias de Química. Este alargamento coincidiu com a publicação de duas novas revistas especializadas em 1999: o "*Euro-*

pean Journal of Organic Chemistry" (EurJOC) e o "*European Journal of Inorganic Chemistry*" (EurJIC). Os primeiros factores de impacto publicados em 2001 (2.222 para o EurJIC e 2.150 para

o EurJOC) foram uma boa surpresa, posicionando estas revistas entre as melhores da sua área científica. O crescimento do número de artigos e páginas tem sido uma constante sem que tal

Química Inorgânica

Revista	Artigos Nacionais (2000-2002)	F. I. (2001)	Total artigos (2001)
Organometallics	16	3.182	840
Inorg. Chem.	24	2.946	1107
Dalton Trans.	40	2.820	558
Eur. J. Inorg. Chem.	32	2.475	377
J. Organomet. Chem.	47	1.803	783

Química-Física

Revista	Artigos Nacionais (2000-2002)	F. I. (2001)	Total artigos (2001)
ChemPhysChem	4	4.217	100
J. Phys. Chem. B	35	3.379	1625
J. Chem. Phys.	34	3.147	2488
Langmuir	34	2.963	1165
J. Phys. Chem. A	53	2.630	1439
Chem. Phys. Lett.	29	2.364	1429
Chem. Phys.	18	1.957	350
PhysChemChemPhys	55	1.787	823

tenha sacrificado a qualidade (os factores de impacto destas revistas aumentaram em 2002: 2.475 para o EurJIC e 2.193 para o EurJOC). A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) aderiu ao projecto em 1999, tendo assinado um acordo que incluiu as 3 revistas e que posteriormente se consubstanciou na "Editorial Union of Chemistry Societies" (EUChemSoc). As discussões no seio da EUChemSoc levaram ao reconhecimento de que havia espaço para o aparecimento de outras revistas, que cobrissem áreas interdisciplinares de grande actualidade. Assim surgem duas novas re-

vistas em 2000: o "ChemPhysChem" para a área da Química-Física, e o "ChemBioChem" para a área de interface com a biologia. O primeiros factores de impacto publicados em Julho de 2002 (4.217 para o ChemPhysChem e 2.920 para o ChemBioChem) mostraram a elevada qualidade média dos artigos aí publicados. O crescimento sustentado que se tem verificado em termos do número de artigos e páginas mostra que existe espaço para que estas revistas continuem a crescer.

A Sociedade Portuguesa de Química tornou-se deste modo co-proprietária de

cinco revistas científicas europeias: *Chemistry – A European Journal*, *European Journal of Inorganic Chemistry* (EurJOC), *European Journal of Organic Chemistry* (EurJIC), *ChemPhysChem* e *ChemBioChem* (ver informação sobre estas revistas em www.spq.pt).

Os Químicos Portugueses ao publicarem nas revistas Europeias garantem a divulgação e internacionalização do seu trabalho em revistas de elevada qualidade e contribuem ao mesmo tempo para o financiamento da sua Sociedade. Com estes meios adicionais a SPQ pode servir melhor a Comunidade Científica, podendo tomar iniciativas que lhe estariam de outro modo vedadas por condicionamentos financeiros. É já no próximo ano que se celebra o 10.º aniversário do lançamento do *Chemistry : A European Journal*, pelo que a SPQ decidiu divulgar alguns dados estatísticos e publicitar a lista de artigos publicados por "autores a trabalhar em Portugal" (como se compreende, o conceito de "autores portugueses" é muito dúbio).

2. Dados estatísticos

Os dados estatísticos foram obtidos por pesquisa bibliográfica na base de dados ISI Web of Science, com as condições "Journal=nomes_das_revistas, Address =Portugal", o que identifica os trabalhos com pelo menos um autor com endereço em Portugal. Qualquer erro detectado deverá ser comunicado à Direcção da SPQ (preferencialmente para spq@spq.pt ou jgmartinho@ist.utl.pt). Estes dados incluem a análise comparativa por domínio científico dos trabalhos publicados por "Portugueses" na revista Europeia e nas revistas concorrentes da área científica. A escolha das revistas é da exclusiva responsabilidade dos autores.

A breve análise destes dados permite concluir que as revistas Europeias se posicionam, em termos de qualidade, entre as melhores revistas da especialidade. O tempo de publicação está dentro da média das revistas concorrentes e constitui preocupação constante da Sociedade Editorial. Os artigos podem ser submetidos por via electrónica. As revis-

Química Orgânica

Revista	Artigos Nacionais (2000-2002)	F. I. (2001)	Total artigos (2001)
J. Org. Chem	6	3.280	1370
Tetrahedron Lett.	30	2.280	2283
Tetrahedron	20	2.276	1109
J. Chem. Soc. Perk T 119		2.208	450
Helv. Chim. Acta	7	2.2027	287
Eur J. Org. Chem.	11	2.193	510
J. Chem Soc Perk T 2	19	1.837	359
Polyhedron	10	1.200	440

Bioquímica

Revista	Artigos Nacionais (2000-2002)	F. I. (2001)	Total artigos (2001)
J. Biol. Chem.	32	7.258	6341
Biophys. J.	33	4.636	578
Biochemistry-US	17	4.114	1755
ChemBioChem.	4	2.920	104

Geral

Revista	Artigos Nacionais (2000-2002)	F. I. (2001)	Total artigos (2001)
Angew. Chem. Int. Edit.	3	8.255	1007
J. Am. Chem. Soc.	18	6.079	2327
Chem. Eur. J.	16	4.614	548
Chem. Commun.	12	3.902	1265
New J. Chem.	13	2.440	283

tas Europeias têm ainda um potencial de crescimento desde que as publicações em química aumentem e as revistas consigam dilatar o seu "share" face às revistas concorrentes.

Embora as revistas Europeias sejam relativamente recentes, são já conhecidas dos Químicos Portugueses que as têm escolhido para publicar os seus trabalhos. Existe ainda um potencial de crescimento particularmente importante nas áreas da Química-Física e da Bioquímica.

SPQ apela a todos os químicos Portugueses para que considerem a publicação dos seus trabalhos nas revistas Europeias a par de outras revistas em que habitualmente publicam. Deste modo estão a dar visibilidade e a prestigiar a Química Portuguesa e Europeia e a contribuir para o fortalecimento da Sociedade Portuguesa de Química.

3. Artigos com origem em Portugal em 2002

A publicação de artigos com origem em Portugal é feita ao longo do ano na página "Revistas Europeias" do *sítio* da SPQ (www.spq.pt) e anualmente no Boletim. No ano de 2002 foram publicados 20 artigos, apresentados seguidamente por ordem alfabética de primeiro autor.

- Platas-Iglesias C, Vander Elst L, Zhou WZ, Muller RN, Geraldes CFGC, Maschmeyer T, Peters JA
Zeolite GdNaY nanoparticles with very high relaxivity for application as contrast agents in magnetic resonance imaging
CHEM-EUR J 8 (22): 5121-5131 NOV 15 2002
- Branco LC, Crespo JG, Afonso CAM
Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as novel supported liquid membranes
CHEM-EUR J 8 (17): 3865-3871 SEP 2 2002
- Ruba E, Mereiter K, Schmid R, Sapunov VN, Kirchner K, Schottenberger H, Calhorda MJ, Veiros LF
Selective C-C bond formation between alkynes mediated by the [RuCp(PR₃)](+) fragment leading to allyl, butadienyl, and allenyl carbene complexes – An experimental and theoretical study
CHEM-EUR J 8 (17): 3948-3961 SEP 2 2002

- Branco LC, Rosa JN, Ramos JJM, Afonso CAM
Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids
CHEM-EUR J 8 (16): 3671-3677 AUG 16 2002
- Paz FAA, Khimyak YZ, Bond AD, Rocha J, Klinowski J
Synthesis and characterization of a novel modular cadmium-organic framework with biphenyl-4,4'-dicarboxylate
EUR J INORG CHEM (11): 2823-2828 NOV 2002
- Ferreira R, Freire C, de Castro B, Carvalho AP, Pires J, de Carvalho MB
Encapsulation of copper(II) complexes with pentadentate N3O2 Schiff base ligands in a pillared layered clay
EUR J INORG CHEM (11): 3032-3038 NOV 2002
- Palma E, Correia JDG, Domingos A, Santos
New mixed-ligand Re-V complexes with bis(2-mercaptoethyl) sulfide and functionalized thioimidazolyl ligands
EUR J INORG CHEM (9): 2402-2407 SEP 2002
- Kuhn FE, Groarke M, Bencze E, Herdtweck E, Prazeres A, Santos AM, Calhorda MJ, Romão CC, Gonçalves IS, Lopes AD, Pillinger M
Octahedral bipyridine and bipyrimidine dioxomolybdenum(VI) complexes: Characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study
CHEM-EUR J 8 (10): 2370-2383 MAY 17 2002
- Bakker MJ, Vergeer FW, Hartl F, Rosa P, Ricard L, Le Floch P, Calhorda MJ
Bonding and redox properties of [Os-3(CO)(9)(tmbp)(L)] (tmbp=4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-biphosphinine; L = CO, PPh₃) clusters with an unprecedented electron-deficient metallic core and doubly bridging biphosphinine dianion
CHEM-EUR J 8 (7): 1741-1752 APR 2 2002
- Calhorda MJ, Romão CC, Veiros LF
The nature of the indenyl effect
CHEM-EUR J 8 (4): 868-875 FEB 15 2002
- Blake AJ, Cacote MHM, Devillanova FA, Garau A, Isaia F, Lippolis V, Pereira CM, Silva F, Tei L
Coordination chemistry of 2,5,8-trithia[9],(2,9)-1,10-phenanthroline (L) toward rhodium(III) at the polarised water/1,2-dichloroethane interface – A possible new approach to the problem of separating Rh-III from chloride media
EUR J INORG CHEM (7): 1816-1822 JUL 2002

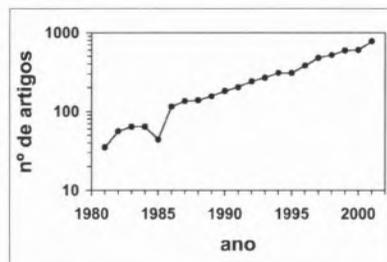
- Nunes CD, Pillinger M, Valente AA, Gonçalves IS, Rocha J, Ferreira P, Kuhn FE
Synthesis and characterization of methyltrioxorhenium(VII) immobilized in bipyridyl-functionalized mesoporous silica
EUR J INORG CHEM (5): 1100-1107 MAY 2002
- Pinto DCGA, Silva AMS, Almeida LMPM, Cavaleiro JAS, Elguero J
3-aroyl-5-hydroxyflavones: Synthesis and transformation into aroylpyrazoles
EUR J ORG CHEM (22): 3807-3815 NOV 2002
- Marcos PM, Ascenso JR, Pereira JLC
Synthesis and NMR conformational studies of p-tert-butylidihomooxalix[4]arene derivatives bearing pyridyl pendant groups at the lower rim
EUR J ORG CHEM (17): 3034-3041 SEP 2002
- Roque A, Lodeiro C, Pina F, Maestri M, Ballardini R, Balzani V
Photochromic properties of 3-methyl-substituted flavylum salts
EUR J ORG CHEM (16): 2699-2709 AUG 2002
- Silva NO, Abreu AS, Ferreira PMT, Monteiro LS, Queiroz MJRP
Synthesis using Suzuki cross couplings of sulfur analogues of dehydrotryptophan with a definite stereochemistry
EUR J ORG CHEM (15): 2524-2528 AUG 2002
- Janosik T, Bergman J, Romero I, Stensland B, Stalhandske C, Marques MMB, Santos MMM, Lobo AM, Prabhakar S, Duarte MF, Florencio MH
Synthetic, spectroscopic, and X-ray crystallographic studies of [1,2,7,8]tetrathiacyclododecino[4,3-b : 5,6-b' : 10,9-b'' : 11,12-b''']tetraindoles
EUR J ORG CHEM (8): 1392-1396 APR 2002
- dos Santos DJVA, Gomes JANF
Molecular dynamics study of the calcium ion transfer across the water/nitrobenzene interface
CHEMPHYSICHEM 3 (11): 946-951 NOV 15 2002
- Ribeiro-Claro PJA, Marques MPM, Amado AM
Experimental and theoretical evidence of C-H center dot center dot center dot O hydrogen bonding in liquid 4-fluorobenzaldehyde
CHEMPHYSICHEM 3 (7): 599-606 JUL 2 2002
- Varandas AJC
HOx catalytic cycles for ozone depletion hiding?
CHEMPHYSICHEM 3 (5): 433-+ MAY 17 2002

Publicações portuguesas em periódicos de Química

Segundo os dados do *Institute for Scientific Information*, as publicações portuguesas em periódicos de Química tiveram um aumento enorme nos últimos 20 anos, como se mostra no gráfico ao lado.

Em 1981, publicaram-se apenas 35 artigos. Em 1991, o número de artigos era já de 203, enquanto que em 2001 foi de 777! A partir de 1986, o crescimento é

aproximadamente exponencial, como se pode ver no gráfico, sendo o tempo de duplicação do número de artigos de aproximadamente 6 anos. Um ajuste



aos dados com este tipo de função faz prever a ultrapassagem da barreira dos 1000 artigos já em 2004. Uma extrapolação mais longa indicaria que os 5000 artigos seriam atingidos em 2016. Irá ser assim? Muito provavelmente não, dadas as tendências demográfica e sociológica, e a situação económica previsível, que apontam para uma estabilização, senão mesmo para um decréscimo dentro de alguns anos.

Mário Nuno Berberan e Santos
Secretário Geral da SPQ

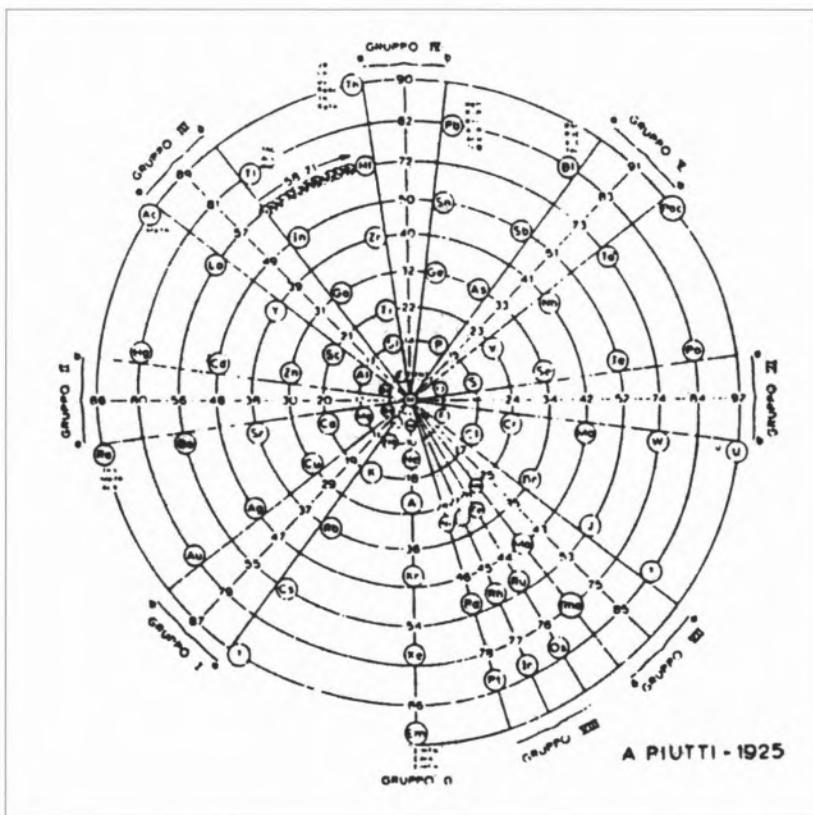


Tabela Periódica

**Um elemento em cada casa,
uma casa para cada elemento**

Em 1869, Dimitri Mendeléev publicava uma lista de todos os elementos até então conhecidos (cerca de 60) à qual chamaria "periodic law & table". Desde então, e com o evoluir da ciência e tecnologia, muitos outros elementos foram descobertos e essa reduzida lista foi aperfeiçoada e modernizada dando ori-

gem à tão conhecida tabela periódica constituída actualmente por mais de uma centena de elementos. Com o objectivo de incentivar um melhor conhecimento da Tabela Periódica, promoveu-se um concurso/exposição de modo a estimular a criatividade artística aplicada ao conhecimento científico. A organização esteve a cargo do Instituto Politécnico do Porto (IPP), Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) e Rede

de Química e Tecnologia (REQUIMTE), tendo recebido apoio da SPQ.

Os cerca de 40 trabalhos apresentados a concurso, envolvendo um total de 180 participantes, utilizaram técnicas diversificadas na área da pintura, escultura, música, literatura, fotografia, culinária, vídeo, novas tecnologias... A Tabela Periódica transformou-se, associando o seu carácter científico e semiótico a uma visão mais abrangente no campo da percepção, da estética, da imagem, das sensações, isto é da Arte. Surge assim uma abordagem inovadora e irreverente, de uma matéria classificada pelos alunos de "árida e inacessível". Um processo de levar a Química às camadas mais jovens e a todos aqueles que se interessam pela Ciência.

A exposição foi inaugurada no dia 15 de Maio, com uma largada de balões efectuada por alunos de diversos graus de ensino que formaram uma tabela periódica ao vivo. A exposição estará patente ao público, na sala Museu do Instituto Superior de Engenharia do Porto, sito na Rua de António Bernardino de Almeida, até final de Junho.

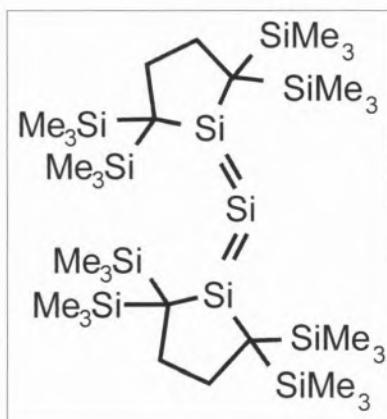
Contactos:
Cristina Delerue Matos
cmm@isep.ipp.pt
Tel: 228340500
Fax: 228321159

MEDICTA 2003

Vai realizar-se, entre 27 e 30 de Julho de 2003, no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, a 6th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal

Analysis – MEDICTA 2003. Serão apresentadas várias comunicações incluídas nas seguintes secções: Termodinâmica Química, Soluções, Termoquímica de Compostos Orgânicos e Inorgânicos, Ciências Farmacêuticas, Alimentares e

da Vida, Macromoléculas (Proteínas e outra moléculas biológicas), Materiais e Teoria, Novos Métodos e Calibração. Mais informações podem ser obtidas em <http://medicta2003.fc.up.pt> ou solicitadas para medicta2003@fc.up.pt.

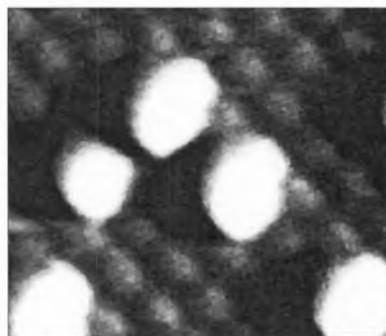
NOTICIÁRIO GERAL**Actualidades Científicas****1.**

As ligações múltiplas são usuais em química orgânica, em compostos como acetilenos, nitrilos, alenos e dióxido de carbono. Durante muito tempo, pensou-se que os homólogos mais pesados do carbono, como o silício e o estanho, não eram capazes de fazer ligações múltiplas porque as suas orbitais pi, que permitem a formação de ligações múltiplas, sobrepõem-se pouco. Mas substituintes volumosos podem proteger tais duplas ligações, como o ilustra a síntese em 1981 da primeira molécula com dupla ligação silício-silício, o tetramesitildissileno. Desde então, quase 50 outros dissilenos foram sintetizados. Agora [1], um análogo estável dum composto aleno foi sintetizado, com uma unidade central Si=Si=Si. Ao contrário do seu homólogo orgânico linear, o trissila-aleno é "dobrado", mas o composto é relativamente estável e deveria ser um começo

útil para a síntese de novos materiais baseados no silício com estruturas electrónicas variadas.

2.

O dibreto de magnésio (MgB2) tem a temperatura de transição (Tc) mais alta conhecida para um metal superconductor (39 K). A origem desta Tc anormalmente alta é objecto de estudos intensivos por dizer respeito quer à física fundamental da supercondutividade quer a potenciais aplicações industriais dos supercondutores. A espectroscopia de fotoemissão angular de alta resolução fornece agora [2] argumentos para apoiar as precedentes sugestões de que o MgB2 possui um novo mecanismo de supercondutividade com "duas bandas".

**3.**

Os sítios activos de catalisadores importantes como o paládio são estudados desde há muitos anos, mas ainda trazem surpresas. Mitsui et al. [3] apanharam agora o paládio em acção, num filme feito a partir de imagens de microscópio de varrimento por efeito túnel da formação de sítios activos que catali-

sam a dissociação e a adsorção de moléculas de hidrogénio sobre o catalisador. Este acontecimento envolveu o abrandamento da reacção numa escala de segundos por arrefecimento a 65 K, tornando possível a microscopia de resolução atómica. A descoberta surpreendente é que os sítios na superfície do catalisador com dois sítios de adsorção adjacentes e livres não proporcionam a adsorção dissociativa da H2. A catálise efectiva necessita sítios com um mínimo de três lacunas em proximidade imediata, não as duas que se esperaria que o dihidrogénio ocupasse.

4.

Uma publicação na revista Nature de 1949 iniciou um longo debate sobre a radioactividade natural do bismuto. O seu único isótopo natural 209Bi é habitualmente considerado como o isótopo estável mais pesado. De acordo com a teoria, no entanto, o 209Bi é metaestável e deveria decair por emissão de partículas α (cada uma constituída por dois prótons e dois neutrões). Mas a probabilidade de decaimento é extremamente baixa e experiências levadas a cabo desde 1949 não conseguiram detectar qualquer radiação α . A tecnologia mais recente do bolómetro de cintilação ultrapassa as dificuldades anteriores: o 209Bi é agora [4] oficialmente instável com um tempo de meia-vida de 2×10^{19} anos. O isótopo pesado seguinte mais estável, o 208Pb, tem uma estrutura nuclear muito estável. O seu decaimento pode, portanto nunca vir a ser observado. Embora, dentro de 55 anos, quem sabe?

Referências

- [1] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* 421 (2003) 725.
- [2] S. Souma, Y. Machida, T. Sato, T. Takahashi, H. Matsui, S.-C. Wang, H.

- Ding, A. Kaminski, J.C. Campuzano, S. Sasaki, K. Kadowaki, *Nature* 423 (2003) 65.
- [3] T. Mitsui, M.K. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *Nature* 422 (2003) 705.

- [4] P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J.-P. Moalic, *Nature* 422 (2003) 876.

Olivier Pellegrino

Revisão de A. M. Botelho do rego

Simpósio Internacional de Feixes Moleculares em Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa organiza, de 8 a 13 de Junho, no Altis Park Hotel, em Lisboa, o XX International Symposium on Molecular Beams, um dos mais importantes encontros mundiais nas áreas da Química-Física e da Física Atômica e Molecular.

Este evento bienal, que completa agora 40 anos de existência, vai realizar-se pela primeira vez no nosso país. Conta com o apoio da FCT/UNL e da Fundação para a Ciência e Tecnologia, entre outras instituições.

Em discussão estarão fundamentalmente os seguintes temas: "*Feixes Moleculares e Ciência à Nano-Escala*"; "*Colisões Atômicas e Moleculares*"; "*Fotodinâmica e Es-*

pectroscopia Laser"; "*Dinâmica e Estrutura de Agregados Atômicos e Moleculares*" e "*Interações Feixe-Superfície*".

São vários os oradores convidados que têm contribuído decisivamente para o desenvolvimento destas áreas científicas, como se pode constatar na página <http://events.fct.unl.pt/molbeam>.



Biomat.net (Biomaterials Network)

A Biomaterials Network ou Biomat.net é uma página web dedicada à ciência dos biomateriais, criada por investigadores do INEB – Instituto de Engenharia Biomédica (Universidade do Porto) –, que comemorou o seu quinto aniversário em Fevereiro de 2003. A Biomat.net é actualmente a mais importante ferramenta de interligação entre a comunidade de biomateriais mundial.

A Biomat.net constitui uma colecção original de links WWW e ainda uma fonte de informação interactiva, onde os utilizadores podem participar activamente e comunicar uns com os outros. Esta página é mantida por um painel editorial internacional e supervisionada por um painel científico internacional, e constitui um serviço público gratuito, cujos principais objectivos consistem em:

- Proporcionar um recurso de comunicação de biomateriais organizado e

significativo para cientistas, investigadores, para a comunidade empresarial, governos, meios académicos e público em geral;

- Actuar como um centro de divulgação de recursos da internet, organizações, iniciativas educacionais, actividades de investigação, eventos científicos, artigos, jornais, livros, desenvolvimentos industriais, empregos e qualquer outra iniciativa relacionada com a ciência dos biomateriais.

A Biomat.net tornou-se num relevante veículo de informação para os investigadores das áreas dos biomateriais e engenharia de tecidos e num importante portal de biomateriais, onde informação actualizada pode ser encontrada. Foi considerada entre os sites de topo nesta área por várias e distintas fontes, nomeadamente: Institute for Scientific Information (ISI)/Current Web Contents (2002), Science (2001), Cell & Molecular Biology Online (2001), BioMedNet (2001), Bioquimica.online.pt (2001), European Medical Device Manufacturer (2000), Medical Device Link (2000), Medical Device & Diagnostic Industry (1998).

A Biomat.net foi criada e é mantida por uma equipa internacional de investigadores em biomateriais, o que em muito contribui para a precisão dos seus conteúdos científicos. As suas funcionalidades incluem uma newsletter mensal (com notícias relevantes), uma base de dados de empregos, uma ferramenta permitindo troca de informação entre investigadores, assim como uma lista actualizada de encontros científicos e conferências, organizações, instituições educacionais e de investigação, jornais, livros, artigos e organizações industriais. Também disponibiliza uma selecção mensal de Top 5 sites. Novos websites relevantes são adicionados todos os meses a todas as secções de links. A secção de oferta e procura de emprego, que é actualizada diariamente, já permitiu a obtenção de empregos ou de funcionários a diversos candidatos e instituições de todo o mundo. A Biomat.net também apoia e patrocina eventos científicos, sobretudo através da divulgação de informação. A Biomat.net patrocinou já 126 eventos científicos. Outro serviço útil que disponibiliza inclui revisões de livros recentes efectuada por especialistas na área.

Durante 2002 a Biomat.net continuou o seu crescimento e estabeleceu-se como a principal fonte de informação na internet na área dos biomateriais. Em Agosto o Institute for Scientific Information (ISI) seleccionou a Biomat.net para o Current Web Contents, o que significa que tudo que for publicado na Biomat.net se torna disponível para uma audiência mundial através desta importante base de dados internacional.

A Biomat.net contabiliza mais de 2800 membros oriundos de cerca de 85 paí-

ses, e de mais de 1000 instituições. Em 2002, 842 novos investigadores tornaram-se membros. Os visitantes aumentaram 26% em 2002, provenientes de mais de 120 países. Respectivamente, 44,5% e 28,1% deles acederam à Biomat.net da Europa e América do Norte. 62,2% dos membros pertencem ao meio académico, 20,7% a indústrias, 6,1% a instituições governamentais, 4,0% a hospitais, 1,0% a editoras e 5,8% são de outras actividades não especificadas.

No presente, a Biomat.net é essencialmente dirigida a especialistas, apesar de alguma informação para o público em geral estar disponível, tal como artigos publicados em revistas de interesse geral. Futuras funcionalidades estão a ser desenvolvidas, fornecendo informação acerca de biomateriais concebida especialmente para o público em geral.

Abril de 2003

Pedro L. Granja, Editor-in-chief

José Paulo Pereira, Editor

Relatório da IUPAC – Substâncias Naturais e Artificiais Relacionadas com a Saúde Humana

*Para distribuição imediata,
22 de Abril de 2003*

Num artigo publicado recentemente na revista *Pure and Applied Chemistry*, o "Subcommittee on Medicinal Chemistry and Drug Development" da IUPAC refere que as substâncias naturais e os compostos sintéticos são complementares para a produção de novos medicamentos. No entanto, no público em geral, é frequente surgirem questões que põem em confronto compostos naturais ou sintéticos, em tópicos que vão desde as plantas medicinais ao arsenal da guerra química.

O facto de um composto ser de origem natural ou sintética é irrelevante.

Os compostos naturais têm tipicamente estruturas complexas que não são fáceis de obter sinteticamente. No entanto, devem por vezes ser modificados para aumentar as suas propriedades medicinais desejáveis ou diminuir as tóxicas. Há, porém, muitos agentes medicinais úteis obtidos por síntese total. Assim, para o desenvolvimento de um novo medicamento para uma doença particular pode existir a opção de partir de uma substância que ocorre naturalmente ou de utilizar matérias primas mais básicas.

Por exemplo, os agentes contra o cancro constituem uma classe terapêutica particular para a qual os produtos naturais têm sido importantes. Devido à suas estruturas complexas, são difíceis de preparar sinteticamente e ainda são obtidos a partir de produtos naturais.

Muitos antibióticos como a penicilina e eritromicina são obtidos a partir de substâncias naturais modificadas sinteticamente a fim de produzirem os efeitos desejados. Outros são obtidos por síntese total. Todos os medicamentos usados para tratar o HIV e as infecções por herpes são produzidos sinteticamente; o uso de produtos naturais para tratar doenças virais tem tido um sucesso muito limitado.

Os medicamentos à base de plantas constituem uma classe à parte. São geralmente misturas complexas de vários componentes que não estão muito bem caracterizadas ou compreendidas. As condições em que uma planta cresce ou os processos de extracção podem traduzir-se numa variação do produto obtido dependente da origem daquela planta particular. Como a composição pode variar, o mesmo pode acontecer com a sua eficácia terapêutica ou com os efeitos secundários. Embora as plantas medicinais sejam conhecidas de há muito, a compreensão da sua acção ainda está na infância. Investigações futuras podem proporcionar benefícios

significativos para a descoberta de novos medicamentos.

As vitaminas, essenciais para uma nutrição adequada, podem ser obtidas natural ou sinteticamente. Apesar de uma considerável promoção da ideia que as fontes naturais de vitaminas são mais benéficas que as produzidas por síntese, muitas vitaminas, como a vitamina C, são sintetizadas de uma forma idêntica à da natureza.

A toxicidade de certas substâncias e a sua utilização potencial no arsenal de guerra química tem recebido recentemente uma grande atenção. A toxicidade de um composto não é função da sua origem natural ou sintética. Substâncias extremamente tóxicas como a ricina e a toxina botulínica podem ser obtidas de fontes naturais. Apesar de uma elevadíssima toxicidade, alguns compostos têm estado a ser usados em doses mínimas com efeitos terapêuticos prometedores.

A segurança e eficácia de uma molécula de uma droga é função da sua estrutura e não da sua origem. A estrutura molecular define as suas interacções com outras moléculas do organismo e é a razão pela qual a substância apresenta actividades desejáveis ou indesejáveis. O facto de o composto ter origem natural ou sintética é irrelevante.

Relatório oficial escrito por Dr. Thomas Perun, Professor Paul Erhardt, e Dr.

James McAlpine. Para ver o relatório na íntegra, visite <http://www.iupac.org/publications/pac/2002/7410/7410x1957.htm>

A IUPAC foi fundada em 1919 por químicos académicos e da indústria. Durante cerca de 85 anos a União tem conseguido promover a comunicação a

nível mundial das ciências químicas e unir a química industrial, a académica e a do sector público na utilização de uma linguagem comum. A IUPAC é reconhecida como a autoridade mundial em nomenclatura química, terminologia, métodos standardizados de medida, massas atómicas e muitos outros dados avaliados criticamente. Há mais infor-

mação disponível sobre a IUPAC e as suas actividades em www.iupac.org.

Para resposta a qualquer questão contacte Laura Abernathy, IUPAC Communications Specialist, Laura@iupac.org

Tradução: Elisa Maia
Professora auxiliar (aposentada) do Departamento de Química da FCUL
elisamaia@netcabo.pt



New Trends in Molecular Electrochemistry and XII Meeting of the Portuguese Electrochemical Society

Electrochemical Society

O XII Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica e o Congresso sobre New Trends in Molecular Electrochemistry terão lugar de 16 a 20 de Setembro do corrente ano, na Academia das Ciências de Lisboa.

As respectivas fichas de inscrição e submissão dos resumos dos trabalhos a

apresentar, bem como os demais detalhes, encontram-se na página destes Encontros:

<http://dequim.ist.utl.pt/acl-spe>

Qualquer informação adicional poderá ser obtida do Prof. Armando Pombeiro ou da Dr.ª Fátima Guedes da Silva:

pombeiro@ist.utl.pt ou
fatima.guedes@ist.utl.pt

Centro de Química Estrutural, Complexo I,
Instituto Superior Técnico,
Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa, Portugal
Fax: +351-218464455/7
Tel.: +351-218419225/235/237



FACULDADE DE CIÊNCIAS UNIVERSIDADE DE LISBOA
Departamento de Química e Bioquímica

Curso de Especialização em
Química
Aplicada ao
Património Cultural

Informações:

Secretaria do
Departamento de Química e Bioquímica
A/C Dr.ª Anabela Amaral
Edifício C8, 2º Piso
Tel. 21 750 00 76 - Fax 21 750 00 88
<http://www.dqb.fc.ul.pt/pcultural/>

Faculdade de Ciências
Campo Grande
1749-016 Lisboa



Nos dias 16 e 17 de Outubro do corrente ano realizar-se-á no Campus da **Faculdade de Ciências e Tecno-**

logia, da Universidade Nova de Lisboa, o I FÓRUM DA QUÍMICA subordinado ao tema "Três Faces da Química: Investigação, Indústria e Ensino" organizado pelos finalistas da licenciatura de Quími-

ca Aplicada (ramos química orgânica e biotecnologia).

Com a concretização deste evento, pretende-se identificar e debater os vectores de desenvolvimento nas áreas de química orgânica e biotecnologia a nível nacional.

Para mais informações, consulte www.dq.fct.unl.pt/forum_da_quimica

Dear colleagues and friends,

The **5th meeting of EFEPR (European Federation of EPR groups)** is coming soon and the deadline for abstract (for poster and oral presentations) submission is June 7th. We have an excellent program and we look forward to a stimulating meeting. There are slots for oral presentations to be selected from the abstracts and we would like to have at least some

of them filled up by the young, bright students in our field. All the details can be found in the website <http://dequim.ist.utl.pt/EFEPR/>. We advise you to make your hotel reservations as soon as possible since the meeting is during the hot tourist season and the earlier you book the better.

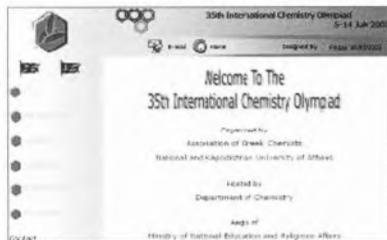
Looking forward to seeing you in Lisbon
Joao Paulo Telo and Daniella Goldfarb

> **3rd International Congress**
First announcement and call for papers

Pigments in Food
more than colours...



June 14-17, 2004
Quimper - France



35th International Chemistry Olympiad

<http://www.35icho.uoa.gr>

Organizada pela EEX, congénere grega da Sociedade Portuguesa de Química, irá decorrer em Atenas a 35.ª edição das Olimpíadas Internacionais de Química. Nesta página, ainda num estado algo incipiente, é possível encontrar algumas informações úteis sobre esse evento, como notícias, horários para alunos e professores e informações locais. Contém ainda ligações para outros sites relacionados, nomeadamente para o site oficial das Olimpíadas (www.icho.sk), onde é possível encontrar um breve historial desta organização, regulamentos e uma lista de ligações para os sites de algumas edições anteriores.



Scirus

www.scirus.com

Scirus é um motor de pesquisa direccionado apenas para a informação científica. Com uma interface muito simples, a lembrar a do Google, permite procurar artigos científicos, livros, patentes, conferências ou inclusivamente ficheiros em diversos formatos como, por exemplo, PDF. A pesquisa é facilmente configurável e os resultados podem ser igualmente organizados de acordo com regras definidas pelo utilizador. Numa altura em o número de páginas na In-

ternet continua a crescer a ritmo elevado, motores de pesquisa especializados como o Scirus serão cada vez mais uma solução a considerar.



Física e Química Web Site

luisperna.com.sapo.pt

Com uma interface muito agradável, este site apresenta informação variada, e frequentemente actualizada, de interesse para alunos e professores de Física e Química. Criado por Luís Perna, professor na Escola Secundária Raul Proença, Caldas da Rainha, encontra-se organizado em diversas secções, podendo encontrar-se tópicos como biografias de cientistas eméritos, glossários, utilitários diversos, software, visualização de moléculas em 3D e experiências de laboratório. Para além destas, apresenta ainda secções como notícias, legislação, exames nacionais do ensino secundário, dicionários, ligações para ministérios e outras mais ligeiras como, por exemplo, passatempos. A mistura criteriosa das diversas temáticas resulta num site muito bem conseguido e de navegação muito fácil.



The Analytical Chemistry Springboard

www.anachem.umu.se/jumpstation.htm

Localizado no Departamento de Química da Universidade de Umeå, Suécia, este site contém uma colecção, muito bem organizada, de endereços especialmente dirigidos para pessoas que trabalham na área de Química Analítica. Divide-se em várias secções como Espectroscopia, Cromatografia, Ressonância Magnética Nuclear, Materiais, Preparação de Amostras e muitas outras. Cada endereço apresentado é acompanhado por uma breve descrição do conteúdo bem assim como ícones que fornecem informação visual sobre o site. O autor apresenta ainda uma outra lista de endereços para recursos relacionados. A reter é a ligação para uma outra página, bastante interessante, criada pelo mesmo autor e mantida na mesma Universidade, dirigida a professores (www.anachem.umu.se/eks/pointers.htm) cuja visita também se recomenda.



Stain Removal Guide

www.chemistry.co.nz/stain_frame.htm

Um dos aspectos mais interessantes da Química é a sua presença até nas coisas mais triviais do dia-a-dia. E não há quem não se tenha já confrontado com uma arrelidora nódoa. Para nos ajudar nesta batalha, Allan Campbell compilou uma vasta quantidade de métodos de remoção de diferentes tipos de nódoas em tecidos – de tinta de esferográfica a vinho, de gordura a chocolate, passando por muitas mais. Em todos eles é possível ver a Química a funcionar. Neste guia são ainda fornecidos conselhos úteis sobre tratamento de tecidos e endereços de outros sites relacionados com a mesma temática.



The Alchemy Web Site
levity.com/alchemy/

A Alquimia pode ser vista, não apenas etimologicamente, como precursora da Química. Apesar dos alquimistas serem muitas vezes referidos como charlatães e apenas interessados em tentar transformar metais comuns em ouro, o autor deste site, Adam McLean, apresenta-nos a Alquimia como uma ciência complexa e multifacetada virada também para aspectos metafísicos. Para isso, construiu um impressionante arquivo de

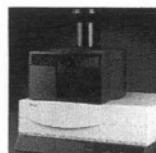
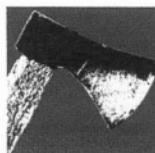
milhares de documentos que podem ser consultados neste local. A imagística e o simbolismo sempre foram facetas importantes da Alquimia e isso também aqui pode ser verificado tornando o site visualmente muito apelativo.

Jorge Marques Gonçalves
jgoncalv@fc.up.pt

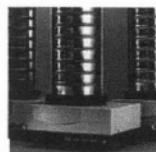
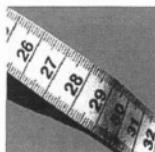
Retsch



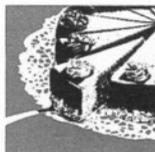
Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática
CAMSIZER / CRYSTALSIZER

Dry sieving AS 200 36 µm – 16 mm	GRAINTEST SOFTWARE Communications platform	Image processing CAMSIZER 36 µm – 16 mm
Laboratory standard		SIZER TECHNOLOGY
Sedimentation LUMOSER 1 – 100 µm		White light refraction CRYSTALSIZER 1 µm – 2 mm

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

21-352 72 93

22-618 42 32

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109 Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto
<http://www.en-equipamentos.pt>

Nemésio e a Era do Átomo

JOSÉ LUÍS CÂMARA LEME*

Vitorino Nemésio

Era do Átomo / Crise do Homem

Obras Completas Vol. XXII

Introdução de Fernando Gil

Imprensa Nacional / Casa da Moeda,
Lisboa, 2003

É estranho que se fale de crise do homem precisamente quando a humanidade atinge o mais alto nível técnico historicamente conhecido. (57)

I. Berlin, o célebre historiador das ideias começa a sua breve biografia intelectual, *Em Busca do Ideal*, por afirmar que dois factores, entre outros, moldaram a história do homem no século XX: o progresso das ciências da natureza e as "grandes tempestades ideológicas"¹. Não deixa de ser surpreendente o facto de Berlin cingir a metáfora da tempestade aos confrontos ideológicos. Numa primeira leitura, poder-se-ia pensar que a força das ideologias é tal que ninguém escapa ileso à sua tempestade, que todos são por ela arrastados e suas vítimas. Com efeito, o destino da sua família, judeus da Letónia que foram obrigados a refugiar-se em Inglaterra a seguir à Revolução Soviética, parece confirmar isso mesmo². Porém, o próprio percurso intelectual de Berlin como historiador das ideias aponta noutra direcção, mais clássica, no sentido em que vai ao encontro do célebre paradigma do espectador que assiste incólume ao mar revoltado da tempestade descrito no segundo livro *De Rerum Natura* de Lu-

crécio³. Assim, se Berlin circunscreve a metáfora da tempestade ao confronto ideológico é porque ela comporta a um só tempo as duas possibilidades, a do naufrágio e a da sua descrição.

Mas não valerá esta metáfora igualmente para o desenvolvimento da ciência e da tecnologia no século XX? Entre as razões que podem ser convocadas para afastar, a começar pelas mais óbvias, nomeadamente o tom apocalíptico que denega a excelência intelectual da ciência, importa destacar o facto de ela arruinar a ataraxia epicurista que Lucrécio perseguia no seu poema, tranquilidade essa que ele simboliza na condição acima citada do espectador incólume⁴. Com efeito, a ideia de que não é possível escapar ao progresso da ciência e da tecnologia não só se impôs definitivamente como representa mesmo um novo princípio de inquietação. Assim, uma outra imagem se tornou necessária. Vejamos qual.

No início dos anos setenta, Vitorino Nemésio proferiu um conjunto de palestras radiofónicas cuja transcrição publicou em 1976 com o título *Era do Átomo / Crise do Homem*. Este livro foi agora reeditado nas suas obras completas, precedida de uma introdução do filósofo Fernando Gil. Por variadíssimas razões trata-se de uma obra surpreendente. Começamos por destacar duas: em primeiro lugar, porque ela representa no panorama cultural e filosófico português desse tempo qualquer coisa de inaudito, um interesse genuíno pela ciência

e sua história, em contraste com a filosofia que era então prisioneira do debate ideológico ou da arte de ser português; em segundo lugar, porque nas palavras certeiras de F Gil, *...os problemas tratados em Era do Átomo / Crise do Homem... não mudaram substancialmente, antes se agravaram.* (9)⁵.

Antes de vermos que problemas Nemésio tratou, tenhamos presente a advertência que ele anuncia logo na primeira palestra, pois ela não só ajuda a compreender o seu alcance como permite identificar o seu âmbito: os ensaios em causa relevam da filosofia da ciência. Mas avisa-nos que sem prejuízo para o rigor e a especialização, a filosofia das ciências não deve ser apanágio dos cientistas ou filósofos, já que a importância da sua problemática a todos diz respeito (23)⁶. Essa problemática deixa-se sintetizar na questão aparentemente insolúvel do sentido. Questão insolúvel já que o sentido que é descoberto ou doado releva – como a própria noção de sentido implica – das escolhas que se fazem, sejam estas de ordem geral, por exemplo, aquelas que têm a ver com a política científica (v.g. os domínios de investigação privilegiados, entre outras coisas), ou de ordem individual, por exemplo, a relação de adesão, indiferença ou renúncia em relação à ciência e a técnica e o modo como esta participa na forma como os indivíduos constituem uma relação de si a si que informa a relação que tem como os outros e com o mundo em geral.

* Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Posto isto, vale perguntar como é que as palestras de Nemésio são de pleno direito representativas de uma filosofia da ciência cujo alcance e profundidade ainda hoje apelam à nossa reflexão. O que aqui está em causa, como é evidente, não são as prerrogativas ou as incompatibilidades de um ofício, o que seria absurdo, mas o entendimento que se tem da filosofia, mormente da filosofia da ciência.

Desde o final do século XVIII, com o filósofo E. Kant, que a filosofia distingue claramente o conhecer do pensar⁷. De uma forma sumária, podemos dizer que o objectivo derradeiro da actividade cognitiva é a verdade, mesmo que esta não possa ser objecto de uma posse absoluta, ela funciona como ideia reguladora, de forma que o conhecimento possa pelo menos ser aferido pelo seu grau de verosimilhança, ou seja, em que medida ele se "aproxima" mais da verdade que as outras formas cognitivas que concorrem com ele. Portanto, não é possível falar de conhecimento humano sem ter presente a ideia de verdade. Mas o conhecimento é apenas uma pequena parte daquilo que podemos pensar. Diferentemente da actividade cognitiva, o pensar persegue o sentido. Se fizermos uma aproximação intuitiva ao conceito de sentido, duas vertentes se impõem espontaneamente: a ideia de significação e de orientação. Dizemos que qualquer coisa comporta uma significação (ou tem sentido) quando remete para outra coisa. É o caso de um conjunto de sinais que adquirem sentido quando dominamos as regras que governam a sua utilização. Dizemos também que uma conduta tem sentido quando percebemos o seu móbil, ou seja, quando manifesta uma orientação. Por muito redutora que seja esta abordagem intuitiva do sentido, ela permite-nos compreender que as duas vertentes referidas relevam sempre de oposições estruturais: a significação implica a oposição paradigmática, e se outras condutas não forem possíveis, não é possível identificar uma direcção. Por conseguinte, a possibilidade estrutural da escolha ou da decisão (sem que isso signifique um simples voluntarismo) encontra-se no cerne da ideia de sentido. É por esta razão que

quando perguntamos pelo sentido, o nosso questionar se deixa reformular como uma pergunta pelos valores.

Posto isto, podemos dizer que há duas formas maiores de questionar um objecto: perguntamos pela sua verdade ou pelo seu sentido. No primeiro caso, procuramos conhecê-lo, no segundo, pensá-lo. Evidentemente que estas duas esferas não são independentes uma da outra. Para fundamentar o pensamento, devemos na medida do possível conhecer o objecto em causa, porém, nem tudo aquilo que pensamos se deixa conhecer. O átomo começou por ser pensado (filosoficamente) antes de ser conhecido positivamente, Deus pode ser pensado (e assim articulado num discurso com sentido, o religioso ou teológico) mas não se deixa conhecer positivamente.

Uma vez apresentada esta distinção, facilmente se compreende o horizonte de problematização de Nemésio: ele não pergunta pela verdade da ciência (a questão clássica que substancia essa inquirição é a pergunta pelos critérios de demarcação), mas sim pelo sentido da ciência e da técnica. Ou seja, ele propõe-se pensar um certo objecto, a saber, as "*dúvidas que se levantam ...acerca do caminho por onde a civilização conduz o homem moderno*" (21) a partir do conhecimento de uma "*sociedade empenhada nos prodígios do átomo e derivados*" (21). Os prodígios do átomo são apresentados a partir da história da ciência nas primeiras palestras, os seus derivados (*grosso modo*, culturais) nas últimas. É por esta razão que o título da obra equaciona uma implicação recíproca, a era do átomo e a crise do homem.

Como é que a era do átomo é correlativa à crise do homem? Nemésio diz-nos que toma o átomo como símbolo de duas realidades: por um lado, ele figura a partícula estrutural da matéria, por outro afecta uma desagregação espiritual, a despersonalização massificada, ou seja, atomística das sociedades contemporâneas. Assim, entre os problemas ou dúvidas que se levantam a propósito do caminho que elegemos (do horizonte de sentido que constituímos),

dois se erguem, segundo Nemésio, de forma premente: por um lado, "*o uso que as grandes potências farão dos seus arsenais atômicos*" (23) (hoje armas de destruição maciça como sublinha Fernando Gil), por outro, "*Que tipo de homem resultará da mecanização progressiva?*" (24).

Mas porquê promover o átomo a deus epónimo? Porque designar a nossa era como era do átomo? Nemésio diz-nos que ao contrário do conceito de idade que está sempre indexado a um instrumento que o adjectiva, por exemplo, idade da pedra lascada, o conceito de era evoca a um só tempo uma grande personalidade que o condiciona e traduz um sistema que o data (22). Daí a fortuna que a expressão comporta: por um lado, este novo deus epónimo representa um novo sistema na história da tecnologia, a "era atômica" (21), por outro, ele revela uma despersonalização, já que agora é uma partícula que a define. Posto isto, facilmente se compreende que a outra expressão designatória da mesma equação seja a crise do homem. A crise é entendida por Nemésio como "*a tensão na passagem de algo para algo, o momento de risco, logo, o de conversão de um estado em outro.*" (26), numa palavra "viragem problemática" (37). Ou seja, a crise do homem tem a ver com a sua própria conversão, com a passagem para um outro estado. Momento de risco, certamente, pois ele não tem nenhuma garantia que esse estado seja melhor que o anterior. Ora, como vimos atrás, esta crise, esta problematização, é correlativa a um novo domínio científico e às suas aplicações técnicas, a saber, tudo aquilo que Nemésio sintetiza na expressão "era do átomo". Em suma, a era do átomo não é para Nemésio apenas um momento na história da ciência, é igualmente um momento antropológico, pois agora os desafios que o homem enfrenta têm a ver com uma nova relação de si a si que era para ele anteriormente desconhecida.

É a partir deste desafio que a antropologia filosófica (ou seja, a concepção de homem) de Nemésio se torna clara: para o poeta, um conhecimento absoluto, essencialista e eterno do homem

está vedado. Uma vez enunciado este pressuposto, porque se trata de um verdadeiro pressuposto (que Fernando Gil inscreve no existencialismo cristão), decorre a seguinte inferência: "Mas se o homem não se conhece desse modo, é capaz de situar-se no contexto da natureza e da história. Sendo prisioneiro de ambas, consegue, pela segunda, sobrepujar a primeira." (26) Desta dinâmica, tira Nemésio a seguinte lição antropológica: "O homem está sempre em crise. Melhor: a crise é o próprio do homem." (27). Vejamos então como é que este tópico filosófico se deixa pensar a partir da história da ciência.

Não obstante o número elevado de breves capítulos, vinte e três ao todo, e o facto de Nemésio ser exímio na arte da fuga – ele desconcerta-nos com os temas que revela (por exemplo, no capítulo IV, ele evoca a experiência poética de um jovem estudante de um liceu ilhéu no princípio do século XX que descobre a eufonia na repetição oral da tabela periódica) assim como na capacidade de retomar o tema de onde partiu –, o ciclo obedece a uma divisão temática tripartida: as implicações antropológicas das novas teorias científicas, as alterações de ordem ética da instituição científica e as mudanças de ordem social que são correlativas aos dois domínios anteriores.

No primeiro registro, importa destacar o privilégio da noção de entropia⁸ e as relações de indeterminação da mecânica quântica, pois elas são, para Nemésio, correlativas a uma incerteza anímica; no

segundo registro, a morada contemporânea da ciência: "O laboratório de empresa é o cadinho da nova ética. O sábio melhorando espantosamente de meios de pesquisa, vê encurtada a sua iniciativa especulativamente livre em benefício do êxito prático e da condução racionalizada da produção tecnicista." (111). O terceiro registro, deixa-se simbolizar no "mito do brevet"⁹. Adquirido num "viveiro de educação" (75), ele torna apto o homem a transferir a sua liberdade e disponibilidade humana para o eficaz funcionamento da máquina.

Sem embargo para o tom de catilinária que esta resenha deixa transparecer (Nemésio é claramente um pessimista¹⁰), vale a pena ler os seus textos de meditação, pois como ele diz: "Estas considerações não depõem necessariamente, em última análise contra o sentido já agora inevitavelmente mecanicista de uma civilização inteira. Formulam apenas, em termos incisivos, o problema da reestruturação dos saberes, da revalidação dos modos e padrões da cultura tradicional, não só indiferente ou neutral ante a direcção mecânico-progressista da história, como causa dela talvez." (102).¹¹

Notas

¹ *The Pursuit of the Ideal in The Crooked Timber of Humanity*, 1990, Princeton, Princeton University Press, (p. 1).

² Cf. Ramin Jahanbegloo, *Conversations with Isaiah Berlin*, 1992, London, Peter Halban.

³ Lucrèce, *De la nature / De rerum natura*, 1998, Paris, Flammarion.

⁴ Cf. Jean Salem, *Lucrece et L'Éthique*, 1997, Paris, Vrin.

⁵ A oportunidade do texto de apresentação de Fernando Gil deve ser sublinhada. Aten-te-se ainda ao cuidado que ele teve em identificar os vários interlocutores filosóficos de Nemésio.

⁶ "Só os repetidores presunçosos dos achados alheios se fecham na torre de marfim da especialidade e do tabu." (49)

⁷ Cf. H. Arendt, *The Life of Mind*, 1978, New York, Harcourt Brace Javonovich, Publishers, (pp.53-65) Para Fernando Gil a tensão entre verdade e sentido comporta um alcance maior, já que é ela que define a modernidade: "a figura da ...modernidade, consiste na disjunção tendencial, nunca absoluta mas sempre agravada, da verdade e do sentido." *A inteligibilidade como problema in Balanço do Século*, 1990, Lisboa, Imprensa Nacional / Casa da Moeda, (p. 12).

⁸ "... a <<entropia>> é uma das noções matemático-físicas mais importantes da ciência contemporânea e tem uma projecção filosófica de alto alcance." 39)

⁹ "O piloto ou o motorista mal intuem o sentido dos fins para que trabalham." (102)

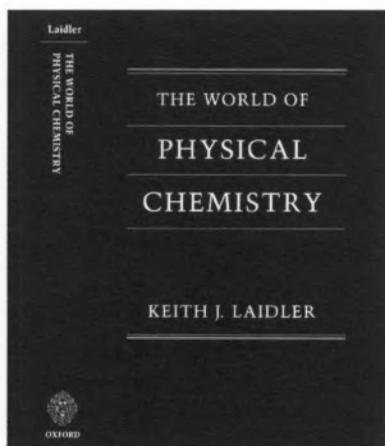
¹⁰ "Não é pois a ciência o cimento de união dos povos e do mundo, como certo panglossismo progressista fez crer." (107)

¹¹ Algumas gralhas (do tipógrafo) e erros (dos autores que Nemésio leu) marcam a sua presença ao longo do texto. Não caíamos na desfaçatez de querer corrigir o poeta.

The World of Physical Chemistry

Keith J. Laidler, 1993

SEBASTIÃO FORMOSINHO*



Keith Laidler publicou em 1993 (com correções em 1995) *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press. Trata-se de uma obra que, em mais de 470 páginas, nos transporta desde Robert Boyle até aos nossos dias, atravessando a data "oficial" de nascimento da Química-Física em 1887. Uma história das ideias e da evolução dos conceitos científicos neste domínio, que abarca a termodinâmica, a teoria cinético-molecular, a mecânica estatística, a electroquímica, a cinética química (a especialidade do autor), a química coloidal e de superfícies, a química quântica. A química física não é dos campos científicos que possam ser ensinados exclusivamente através da caminhada histórica, porque padeceu de conflitos, de retrocessos; também foram calcorreados becos sem saída. Ora o aluno não tem necessariamente que percorrer todos estes rastros pedregosos, pelo menos na primeira vez que apreende os conceitos e as metodologias fundamentais, e se exercita mediante "questões exemplificativas". Mas se o professor

dispuser de factos históricos interessantes pode enriquecer o seu ensino, torná-lo mais motivador e mais humanista. Pois a ciência é construída por homens e por mulheres e não por robots. E é salutar que os alunos de química se comecem a aperceber desta "humanização da ciência". Por exemplo, Lord Kelvin que foi um dos pioneiros na formulação da 2.ª lei da termodinâmica, nunca entendeu o conceito de entropia. Facetas deste género poderão contribuir para reconhecemos as dificuldades dos estudantes em assimilar novos conceitos, mas paralelamente disparar neles a imaginação criativa para, com esforço, exercê-los de forma correcta.

Michael Polanyi, ele mesmo um químico-físico, reflectiu sobre as teorias cognitivas do tempo racionalistas que representavam erradamente o conhecimento como um ideal puramente explícito e apreendido por mentes neutras de uma sociedade ideal, que rejeita a autoridade de uma qualquer tradição. O seu pensamento científico e filosófico

pode ser resumido do seguinte modo: "O acordo tácito e as paixões intelectuais, a partilha de uma língua e de uma herança cultural, a filiação a uma comunidade que pensa do mesmo modo: tais são os impulsos que moldam a nossa visão da natureza das coisas em que nos apoiamos para dominarmos as próprias coisas. Nenhuma inteligência, mesmo crítica e original, não pode operar fora de tal quadro fiduciário." Nesta linha de pensamento, a presente obra reflecte o ambiente cultural e científico que influenciou a construção e a evolução das ideias nos diferentes campos acima referidos. Trata-se de uma visão diacrónica que é complementada pela perspectiva anacrónica, porque as ideias científicas têm de ser filtradas pelo seu interesse no presente e no futuro, e não tão-só pelo seu valor passado. A obra vem enriquecida com extensas notas biográficas de muitas das figuras eminentes da Física e da Química, com fotografias algumas delas fornecidas pelos próprios biografados.

*Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Agora em Português!

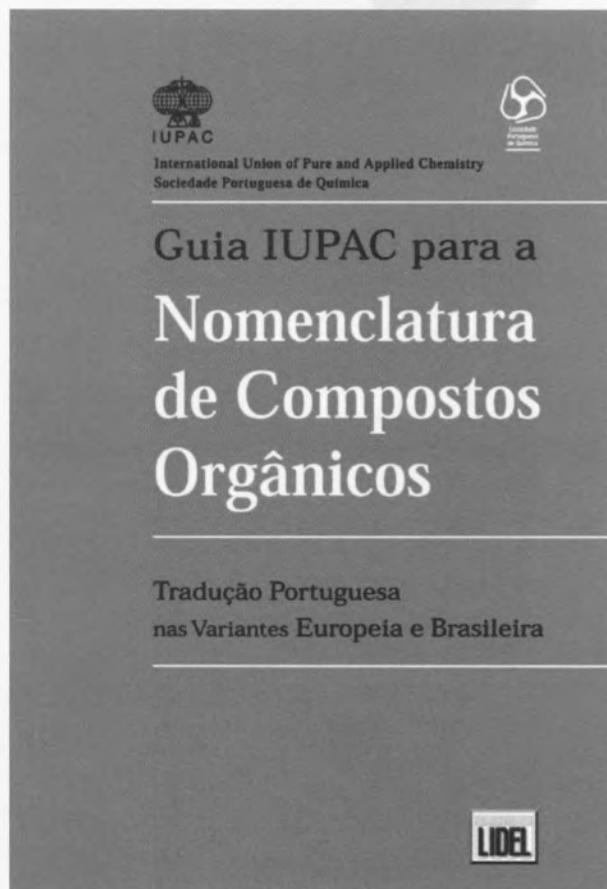
Um livro de referência para todos os Químicos!

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



Prof. Jorge Calado

CONDUZIDA POR F. PINA E MARIA JOÃO MELO



FOTOGRAFIA DE FERNANDO CAETANO

Numerosas gerações de estudantes do ensino secundário aprenderam matemática pelos livros de seu pai. Poder-se-ia esperar que o Prof. Jorge Calado seguisse um percurso idêntico e fosse também um matemático. Mas acabou por seguir Engenharia Química no IST. Quando e porquê decidiu ser Químico?

Ah! Tenho de recuar quase meio século... Quando andava no liceu gostava muito das Ciências e fui um bom aluno. Acabei o curso do liceu com 20 valores. Mas também gostava das chamadas "Letras". Cheguei a ter um 20 a História, em nota de fim de período, o que nunca aconteceu na Física, Matemática ou Ciências Naturais. Mas nunca nessa altura, nem depois, me passou pela cabeça seguir uma carreira ligada às humanidades. Eu sabia que queria ser cientista. Evidentemente que a Matemática era uma presença muito forte na minha vida. O meu pai era professor de

matemática no Liceu de Pedro Nunes (por razões óbvias nunca foi meu professor) e tinha uma boa biblioteca. Lembrou-me que, quando entrei no 6.º Ano (equivalente agora ao 10.º Ano), me deu um livro famoso que era *A Course in Pure Mathematics* do Hardy¹, que foi um dos grandes matemáticos ingleses do século XX; usei este livro ainda no liceu, e depois no Técnico. Mas também tive outros livros, outras influências. Houve um amigo do meu pai que – tinha eu 15 ou 16 anos – me deu um livro do Heisenberg, uma espécie de Física Nuclear "para crianças", que foi para mim uma revelação. E, claro, os livros do Pauling, que eu conhecia em tradução espanhola. Estava no 4.º ou 5.º Ano. A Química Geral do Pauling tinha, para mim, um atractivo enorme porque a parte gráfica era absolutamente revolucionária para a altura, com aqueles desenhos realistas, tridimensionais das estruturas.

Devo dizer que na altura estava muito mais interessado em Física do que em Química, mas não havia cursos de Física em Portugal. Na Faculdade de Ciências (de Lisboa) havia um curso que era de Ciências Físico-Químicas, em que a Física estava misturada com a Química. E de facto foi essa a minha escolha. Decidi – *vou para Físico-Químicas, porque é o curso que me dá uma melhor preparação em Física*. A maior parte dos meus colegas e amigos do liceu vinha para o Técnico, para Engenharia Química, nomeadamente o Manuel Fortes e o Manuel Fernandes Thomaz. Nós éramos muito chegados já no liceu, fizemos todo o liceu juntos, e eu de certo modo traía essa amizade indo para a Faculdade de Ciências. Fui então direito à Faculdade de Ciências, com a papelada toda, para me inscrever. Cheguei lá, e o que aconteceu? Fui muitíssimo mal tratado. Em geral, o pessoal das secretarias das instituições portuguesas é muito antipático, e nessa altura eram todos uns "pequenininhos Salazares". O sujeito mal encarado que me atendeu disse-me que faltava não sei o quê (uma certidão ou certificado qualquer, que não constava da lista afixada), mas em vez de o dizer de uma maneira simpática – "olhe, está aqui tudo, mas ainda é preciso mais isto", tratou-me mal e não me aceitou a candidatura. Lembrou-me de ter voltado para casa e dizer aos meus pais – *Já não vou para a Faculdade de Ciências. Não vou para um sítio onde tratam os alunos desta maneira*. Resolvi vir para o Técnico. Até porque tinha a informação de que no Técnico, embora o curso fosse de Engenharia Química Industrial, a Química era tratada a sério e a preparação em Física era boa. Para além disso, tinha

havido uma reforma curricular recente² que introduzira novas cadeiras, nomeadamente, logo no primeiro ano, uma cadeira de Introdução à Física Atómica. Hoje percebo que nessa altura o curriculum do Técnico era, de certeza, mais avançado e mais moderno do que o da Faculdade de Ciências. Até os bons professores da Faculdade de Ciências, como o matemático Almeida Costa, davam aulas no Técnico. O próprio António da Silveira, terror da Física, dera aulas nos dois sítios

Estamos em que ano?

Eu nasci em 1938, somando 17 anos, estamos em 1955.

A Faculdade de Ciências já tinha perdido o Prof. Valadares³ há bastantes anos...

Ah! sim, sim. A purga fora logo a seguir à Guerra, em 1946 ou 47. Aliás o Prof. Valadares tinha sido muito amigo do meu pai. O meu pai era dessa geração. Nas matemáticas, o grande amigo do meu pai, que depois fora para a Argentina, tinha sido o Aniceto Monteiro⁴. Mas havia outros, como o Manuel Zaluar Nunes, aliás irmão duma das minhas professoras de francês, Maria Arminda Zaluar Nunes.

A licenciatura em Física, na Faculdade de Ciências, fecha porque há estas expulsões?

Julgo que nunca tinha havido licenciatura em Física, nem em Química.. O que havia era uma licenciatura mista em Ciências Físico-Químicas. A separação em Física e Química dá-se muito mais tarde, talvez nos anos sessenta ou setenta. Houve outro factor que me influenciou na escolha do IST. O meu pai era amigo de outro matemático português muito conhecido, o Prof. Sebastião e Silva. Aliás tornámo-nos vizinhos no Restelo, em casas atribuídas pela Caixa de Previdência do Ministério da Educação aos seus sócios. Vim a conhecê-lo muito bem. Lembro-me do Sebastião e Silva me dizer – *ah! tu gostas de Matemática e tu gostas de Física; olha, talvez o Técnico não seja pior do que a Faculdade de Ciências. Aliás sucedeu uma outra coisa engraçada. Fiquei sempre*

*com aquela frustração, aquele bichinho da Faculdade de Ciências. Quando estava a acabar o curso do Técnico, disse aos meus pais: agora vou para a Faculdade de Ciências e vou-me formar em Matemática. Ou, pelo menos, fazer algumas cadeiras. E assim foi. Depois de falar com o Sebastião e Silva escolhi duas cadeiras: uma era dele, onde ele dava Teoria das Distribuições; a outra era uma cadeira de Física-Matemática do Prof. António Gião – um homem alto e distante, de impecável cabeleira branca, que tinha voltado para Portugal pouco tempo antes. Era um sujeito de grande prestígio, uma pessoa de referência, embora depois percebesse que ele não era assim tão bom como isso. E lá andei a caminhar para Faculdade de Ciências e a tirar apontamentos das aulas, enquanto iniciava a minha carreira de investigador no Técnico. Mas a partir de uma certa altura o Sebastião e Silva convenceu-me a desistir – *eh pá!, estás a perder tempo! não estás aqui a aprender nada que não possas aprender lendo os livros que já tens, e portanto faz mas é a tua vida lá pela "Engenharia", com o Herculano de Carvalho. E abandonei de facto o curso.**

Fazendo um balanço dos seus tempos de estudante do Técnico, quais foram os professores que o marcaram mais na sua vida.

Sobre isso não tenho dúvida nenhuma em dizer que foram três ou quatro e não foram mais do que isso, porque a maior parte dos professores eram maus, do ponto de vista pedagógico e, muito pior, eram maus do ponto de vista da competência científica. Havia casos absolutamente gritantes de ignorância. Além do mais, quase nenhum era doutorado. Mesmo os bons. O Herculano de Carvalho não era doutorado em Química. O Silveira, julgo que também não era doutorado em Física. E eu, no liceu, tinha tido a sorte de ter, como professor de Ciências Físico-Químicas, um professor doutorado em Química pelo Politécnico de Zurique, que era o Rodrigo Coelho Gonçalves. E o outro professor de Físico-Químicas, que nós considerávamos como menos bom, era o Rómulo de Carvalho. Não era tão bom porque, embora fosse um grande

divulgador da ciência, e até historiador da ciência portuguesa e um poeta genial, o livro de Química dele estava cheio de erros científicos. E portanto, quando chego ao Técnico, há esse choque da incompetência dos professores.

Professores que me marcaram. Houve alguns de quem eu não gostava, ou que me fizeram sofrer muito, mas que foram importantes. Eu citaria quatro ou cinco e um deles é um caso curioso. No primeiro ano, logo na secção das Matemáticas, havia o Almeida Costa, que era professor catedrático da Faculdade de Ciências e dava cursos extremamente abstractos, mesmo no IST: Teoria dos Grupos, Teoria dos Anéis, etc. No Técnico estava um bocado "marginalizado", e só dava aulas aos estudantes de Engenharia Química, porque os Químicos eram supostos ser os melhores, com mais apetência teórica. Por exemplo, a cadeira de Mecânica Quântica só existia para o Curso de Engenharia Química. O Almeida Costa era um professor de uma exigência enorme, havia gente que dizia muito mal dele, que ele não sabia, que de vez em quando se enganava, mas eu aprendi muito com ele. A propósito, passa este ano o centenário do seu nascimento. Conto-vos uma das coisas que me impressionavam nele: as aulas eram no anfiteatro Mira Fernandes do Pavilhão Central; havia (e ainda há) dois quadros de ardósia, um que sobe e outro que desce. Em todas as aulas ele começava a escrever no primeiro quadro no canto superior esquerdo, e ia escrevendo, com a letra muito bonita que tinha, e desenrolando a aula, tudo muito certinho; ao fim de uma hora estava no canto inferior direito do segundo quadro. Aquilo não era certamente planeado, mas batia sempre certo. Eu achava aquilo um modelo de precisão. No fundo, era matemática tornada viva, não acham? Às vezes enganava-se nas demonstrações e ia então consultar o livro que tinha publicado, o livro que todos nós seguíamos. Por isso, muitos dos meus colegas e outros da Faculdade de Ciências, diziam – *ele não sabe nada, tem de ir ver ao livro. Para mim, era um exemplo enorme de humildade; o professor admitir, "olha, enganei-me e não sou capaz de ver onde", e por isso pe-*

gava no livro e verificava onde estava o erro. Fazia isso à frente dos alunos, sem estar a disfarçar. Mas era um professor muito exigente. Fazia provas orais a todos os alunos, que chegavam a durar uma ou duas horas. Em época de exames com ele, saíamos do Técnico à uma da manhã, e saíamos muitas vezes a chorar, não só as minhas colegas, as raparigas, mas os rapazes também. Fazia uma pergunta sobre uma parte da matéria, não se respondia e depois fazia outra pergunta sobre a mesma parte da matéria e não se respondia e depois fazia a terceira pergunta sobre a mesma parte da matéria e então nessa altura a gente dizia – "ah, essa parte não estudei"; e ele respondia, *então não vale a pena continuar o exame porque se não sabe isto* (podia ser 1 vigésimo da matéria) *que é fundamental, não interessa que saiba o resto*. Um outro exemplo. Quando tivemos o primeiro exame escrito, eram talvez umas vinte perguntas, todas muito difíceis. Entreguei a prova, julgava que estava chumbado, pois corra-me mal; vai ele, e pergunta-me, – *então quantas questões é que fez?* – ah! acho que resolvi quatro e depois mexi em mais uma ou duas, disse eu... – *ah! muito bom, muito bom*. Nunca nos tinha explicado que não era preciso responder ou resolver todas as questões. Era um exame à escolha, como se dizia. Isso também constituiu uma lição.

A segunda referência, de facto muito marcante, foi o Professor Herculano de Carvalho. Ele era um homem que tinha um contacto muito remoto com os alunos, mas de facto foi a primeira vez que vi um professor a saber química e a pensar quimicamente. A química saía-lhe das mãos. Raciocinava em termos químicos. Para mim, isso foi uma revelação. Era uma pessoa que, de facto, sabia química porque a vivia e a fazia. E era um excelente professor. Aprendi muito com ele, e depois tive o privilégio de trabalhar com ele e de conviver com ele. Uma figura fundamental na minha formação. Era também um grande humanista, tradutor de poesia. Publicou dois livros de traduções de poemas importantes em quatro línguas (francês, inglês, alemão e italiano).

O terceiro, já o mencionei antes, foi o António da Silveira, na Física. Grande rigor e profundidade na exposição. Deu-nos a Teoria da Relatividade, com cálculo tensorial e tudo. Era um professor que era odiado por toda a gente – e com razão. A saúde mental dele talvez deixasse um bocado a desejar, havia um lado sádico na sua personalidade. Não foi ele que nos deu a primeira cadeira de Física (2.º Ano), porque estava em França em sabática, a preparar o curso de Mecânica Quântica que iria depois reger, mas veio para fazer os exames. Tinha já uma fama horrorosa no Técnico. Imaginem como nós estávamos. Ele não tinha dado nenhuma aula mas vinha fazer os exames. Lembro-me que na prova oral me mandou demonstrar um teorema qualquer da Mecânica, e eu cheio de medo, a tremer, lá fiz a demonstração toda, impecável, no quadro. Foi a única pergunta que me fez. Quando chego ao fim, olha para mim e diz – *isso não é Física, isso é só Matemática. Está tudo certo, mas é só matemática. Vá-se embora*. Deu-me onze...risos...a nota mais baixa que tive no Técnico. Mais tarde pediu-me desculpa, porque percebeu que tinha cometido uma injustiça. Tudo isto é curioso, porque ele me conhecia, embora não fosse visita lá de casa. Tinha sido colega de meu pai na Faculdade de Ciências, e como eram ambos da mesma zona (Ribatejo) faziam nas férias parte da viagem juntos, de regresso a casa. Conhecia-me, mas tratou-me como um estranho, o que nas circunstâncias, estava certo.

O quarto professor que teve uma grande importância na minha formação, e que me fez hesitar muito no fim do curso se deveria seguir uma carreira de ciências básicas ou de engenharia, foi o Barbosa Romero. Ele era, do ponto de vista pedagógico um mau professor. Praticamente não tinha ninguém a ir às aulas; havia aulas em que só ia um, que era eu, porque alguém tinha de tirar os apontamentos para se saber o que ele dava. Mas também foi a primeira vez que vi uma pessoa que sabia daquilo, e que fazia um tratamento rigoroso da engenharia e indústria químicas em termos das ciências fundamentais, e isso seduziu-me.

Estes quatro são, talvez, os mais marcantes. Uma mistura variada que ia do sádico até ao pedagogicamente incompetente⁵ O último exemplo é a anomalia curiosa que já vos referi. Havia um professor que marcou muitas gerações, não só de químicos como das outras engenharias, mas no mau sentido, pois toda a gente fazia troça dele – era o Magalhães Ilharco. Era outro caso patológico, grave na medida em que dava todas as cadeiras e mais algumas, as Químicas Gerais, a Inorgânica (que era a cadeira que os estudantes de engenharia química tinham no 1.º ano), a Química-Física. O problema dele era o excesso de sistematização. Passava quase um semestre a dar a lei de Lavoisier, isto é, a lei da conservação da massa sob todas as formas e feitios. Usava giz de várias cores (daí a alcunha de "Ilharcoíris") e montes de sublinhados – simples, duplos, tremidos, etc. Sucede que quando ele começa a dar a cadeira de Química-Física no 3.º Ano, nós nos rebelámos contra ele. Dissemos entre nós: isto não pode continuar assim. E então decidimos, todos nós, os cinquenta ou sessenta da turma de Engenharia Química, ir ter com Ilharco e protestar. Éramos um curso famoso, cheio de bons alunos: o Mário Mendes, o Fernandes Thomaz, o Luís Medeiros, o João Conte, o Manuel Fortes, o Francisco VanZeller (hoje Presidente da CIP), etc. Informámo-nos, tínhamos bons livros (os tais contactos com o Gracias⁵), gizámos um programa de Química-Física, e aí vai um grupo de quatro ou cinco delegados, entre eles eu, falar com o Ilharco para lhe dizer mais ou menos isto – *Senhor professor, nós não estamos satisfeitos com o programa que está a dar, é uma coisa antiquada, não tem interesse nenhum. Está aqui o programa da matéria que queremos que seja dada*. Ele já dava alguma Cinética Química, mas queríamos mais; e também Teoria da Valência e Estrutura Molecular (que não fora dada em cadeira nenhuma), Estado Cristalino, Superfícies e Coloides, Fotoquímica.

E actuaram antes de fazerem a cadeira?

Sim, antes de fazermos a cadeira, passadas poucas semanas do começo das

aulas, vamos ter com ele e entregamos-lhe aquelas duas páginas de programa (fig. 1). Ele olhou para aquilo, embatucou e disse – *vou pensar e depois dou-vos uma resposta*. E na semana seguinte não deu aulas, e depois chamou-me e aos outros dois ou três e disse que tinha pensado no assunto e que não se sentia competente para dar aquele curso que nós lhe tínhamos apresentado, e que portanto abandonava a regência da cadeira para a entregar a um dos assistentes, o que ele achava que era o mais competente para a dar. Passámos então a ter as aulas teóricas com o Morgenstern, que já era nosso assistente das aulas práticas e que também era razoavelmente incompetente, mas que pelo menos deu um bom bocado de cinética e termoquímica, e sempre se aprendeu alguma coisa. Quanto ao Ilharco, como professor não aprendi nada com ele. Mas ele viria a ser determinante para a minha carreira. Quando acabei o curso, fiquei um ano a fazer investigação com o Herculano de Carvalho, e depois com o Fraústo, recém-regressado de Inglaterra. O Ilhar-

co precisou de meter mais um assistente, a quem queria passar depois a Química-Física. E quem é que ele vai buscar? Vai buscar o Jorge Calado. Para mim isto foi uma surpresa total. Para qualquer outro professor, eu era o tipo que o tinha humilhado, ou fazia parte desse grupo.

Posto em causa, mais do que humilhado...

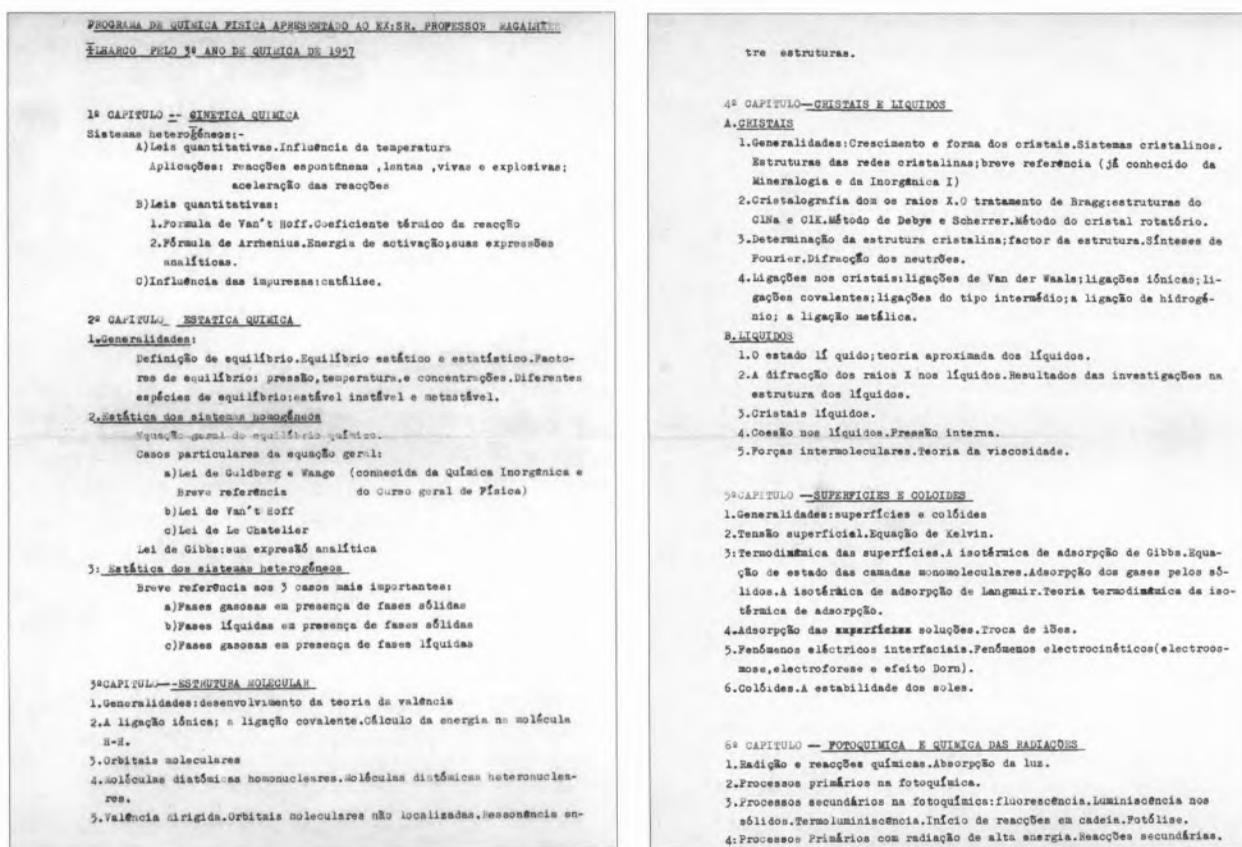
Exacto, posto em causa. Mais tarde tive várias conversas com ele. Ele era muito mal tratado, até pelos seus colaboradores, que estavam sempre a troçar dele, mas tinha confiança em mim. Continuava a dar Química Geral e outras cadeiras, e fazia reuniões semanais com todos os assistentes, que o tratavam abaixo de cão. O curioso é que o Professor Ilharco tinha consciência perfeita da situação. Contou-me a sua história que, no fundo, se resume a isto: tanto tinha lido, que tinha treslido. Tinha sido um aluno brilhante e tinha querido doutorar-se em França, mas o Charles Lepierre, fundador da Química no Técnico, foi adiando sempre a sua saída, com

o pretexto de que era preciso dar mais esta e aquela cadeira. Dizia-lhe "é só mais um ano para dar esta cadeira, e depois vai", e no ano seguinte a cena repetia-se e ele ia estudando, e adiando a ida para França. Entretanto já era professor catedrático. O resto foi uma bola de neve que engoliu uma pessoa psicologicamente fraca.

Têm corrido muitas versões acerca do modo como se iniciou a sua carreira no IST. Quer contar-nos exactamente como foi que tudo se passou?

Quando acabei o curso fui convidado para assistente de n coisas, de Física, Matemática, Metalurgia, Engenharia Química, etc, e eu disse a todos que não. Gostava muito de ensinar, mas recusei porque achava que não estava ainda preparado para dar aulas. Queria aprender mais e começar a fazer investigação. Qual era a minha hipótese cá? Só havia um sítio onde se fazia investigação, a Comissão de Estudos de Energia Nuclear, perscrutora do Complexo Interdisciplinar onde hoje ainda trabalho. O presidente era o Herculano de Carva-

figura 1 Programa de Química-Física proposto pelos alunos do 3.º ano de Eng. Química ao Prof. Magalhães Ilharco, regente da cadeira em 1958.



lho. Acabado o curso com uma boa nota, 18 (foi a melhor nota do curso e de todos os cursos do Técnico nesse ano), vou ter com o Herculano de Carvalho – *acabei o curso e gostava muito de vir trabalhar para aqui como assistente, 2.º assistente ou lá o que era, da Comissão de Estudos de Energia Nuclear*. E ele, que não sabia quem eu era (ele tinha dado as aulas mas nunca falava com os alunos, nem corrigia os exames, limitava-se a assinar as pautas depois dos assistentes corrigirem as provas escritas), disse-me. – *ah! Não, isto está tudo cheio, não há lugar nenhum na Comissão, etc.* Fiquei desolado. Havia a hipótese do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares em Sacavem, eu gostava das pessoas que me convidavam (Peixoto Cabral, Marques Videira, etc), mas o nuclear tinha pouco a ver comigo. Também tinha tido vários convites da indústria, onde podia ganhar, cinco ou seis vezes mais, nomeadamente na SECIL, uma companhia de cimentos. Tinha feito um estágio na CUF no Barreiro, também queriam que eu lá ficasse. Eu sabia que não queria fazer uma carreira na indústria, mas quis provar a mim próprio que era capaz de trabalhar na indústria. Fiz um estágio longo no Barreiro e até depois do estágio acabar continuei a ir para lá durante um par de meses para acabar o problema que me tinham posto. Era um problema de metalurgia de pós.

E resolveu-o?

Resolvi, claro. Tratava-se da produção de pó de cobre com uma certa granulometria por via electrolítica. Mas eu não tinha dúvidas. Queria mesmo fazer investigação nas ciências fundamentais. Portanto fiquei bastante desconsolado com a recusa do Prof. Herculano de Carvalho. Pensei: bem, tenho de ir para a indústria, não estou a ver outra saída, até porque também não me achava preparado para ir para o estrangeiro fazer doutoramento. O Fraústto da Silva não estava cá, estava em Inglaterra a acabar o doutoramento. Eu conhecia-o bem porque tinha sido meu monitor no 2.º ano e assistente de Química Analítica no 3.º. Estamos no Verão de 1961, eu acabara o curso a 27 de Julho. Nessa altu-

ra costumava ir tomar o café à Copacabana, ao pé da Praça de Londres. Era uma daquelas "catedrais" de estudo, tertúlia e conspiração, também muito frequentada pela PIDE. Um dia ou dois após ter falado com o Herculano de Carvalho, vou tomar o café e aparece o Fraústto que tinha vindo cá de férias. Pergunta-me logo – *então o que vai fazer?* Lá lhe contei o que tinha acontecido na minha conversa com o Herculano de Carvalho e ele ficou muito espantado – *não pode ser! deixa lá, que eu vou saber o que se passa*. O Fraústto era membro dos Centros, deveria regressar no ano seguinte. Tudo se esclareceu. O Herculano de Carvalho confessou-lhe que – *sabia lá quem era, julgava que era um daqueles tipos fracotes que não consegue arranjar emprego em lado nenhum, e vêm aqui tentar entrar para os Centros como último recurso*...risos. De maneira que disse logo – *ah! diga lá ao Calado que venha falar comigo*". E assim foi.

Nos anos sessenta vamos encontrá-lo em Oxford. A pergunta inevitável. Teve algum choque cultural?

Não, não, pelo contrário. Eu deixei é de estar em estado de choque. Há uma coisa que conto muitas vezes, e conto muito aos meus alunos. Sempre fui anglófilo, desde miúdo. Não sei bem porquê. Às vezes penso que terá sido por causa das emissões da BBC durante a Guerra, que os meus pais ouviam religiosamente. Não era proibido ouvir a BBC mas, como se sabe, o governo do Salazar pendia muito mais para o Hitler e para todos aqueles fascistas de Espanha e Itália. A BBC era a ligação com o mundo livre. Quando fui para Oxford em 1966, era a minha primeira viagem a Inglaterra. Nessa altura não se viajava como se faz hoje. Tinha ido uma vez a Madrid com os meus pais, na viagem de fim de curso fui a Paris, e depois à Holanda! Estes eram os meus contactos com o estrangeiro. Em Outubro de 1966 vou num voo nocturno (era mais barato) para Heathrow, aterro às dez horas da noite, depois tomei um autocarro para Reading e aí apanhei o comboio para Oxford onde cheguei à uma da manhã. Tomei um taxi direito ao New College, o

porteiro estava avisado que eu ia chegar tarde, lá se levantou, deu-me a chave do quarto e disse – *Agora vai por ali, através do jardim, atravessa a muralha, e verá um edifício moderno, o Sacher Building; o seu quarto é no r/c, do lado esquerdo, etc, etc*". E eu lá fui, com duas malas carregadas de roupa e livros. Lembro-me de abrir a porta do quarto, por as malas no chão, abrir a luz e ter uma sensação de bem estar absolutamente fantástica. Senti-me pela primeira vez, não diria em casa, mas *at home*. Houve um click. É isto que eu quero, é este ambiente que me convém. E de facto dei-me muitíssimo bem. Foram os três anos mais felizes da minha vida. Para mais, tinha já lá, embora noutra Colégio, o meu grande amigo, para o melhor e para o pior – o Professor Romão Dias.

Então porque é que não ficou em Inglaterra e acabou por voltar a Portugal?

Por duas razões muito fortes. Acabei a tese em 1969, mas por razões variadas, disponibilidade dos examinadores, etc, a discussão só foi feita em Fevereiro de 1970. Entretanto tinha voltado para Portugal para começar as aulas no 2.º Semestre. Eu deveria ter feito um post-Doc, e gostaria de ter ido para Stony Brook trabalhar com o famoso Jacob Bigeleisen em efeitos isotópicos⁶. Era esse o conselho do meu supervisor. Mas havia razões pessoais, familiares, que me obrigavam a regressar a Portugal. A segunda razão, igualmente forte, é que eu naquela altura acreditava que era possível revolucionar o País. O Salazar caiu da cadeira quando eu estava em Oxford, iniciou-se a Primavera Marcelista, havia na Assembleia deputados liberais como o Sá-Carneiro e o Francisco Balsemão, e eu comecei a acreditar que a "gente pode mudar aquilo". Fui suficientemente ingénuo para pensar que poderia contribuir para a revolução científica do país. Havia outras circunstâncias favoráveis: o Veiga Simão era o Ministro da Educação e estavam em curso reformas importantes como a criação de Departamentos e de unidades de investigação, doutoramentos cá, investigação por projectos, etc. O Fraústto era Director do Técnico, tinha três es-

tudantes finalistas à minha espera para fazerem o doutoramento comigo – o Virgílio (Meira Soares), o Manuel (Nunes da Ponte) e o Carlos (Nieto de Castro). O Complexo estava a ser construído, as coisas começavam a mexer.

Isso introduz a pergunta seguinte. Muitos de nós conheceram-no era um jovem e charmoso professor auxiliar de longos cabelos à Beatle a dar aulas no jardim do IST.

Ainda dou aulas no jardim.

O que ficou dessa fase da sua vida?

Ficaram, para já, recordações fantásticas, que ainda hoje duram. Fiz muitos amigos nessa altura, mesmo entre os estudantes. Há uma parte de mim que continua a ser a mesma. Ainda tento, todos os anos, quando chega a Primavera, dar pelo menos uma aula no jardim. Mas os jardins já não são o que eram, e o interesse dos estudantes é completamente diferente. É muito mais difícil ser professor hoje do que era nessa altura.

Alguns dos seus colegas e amigos, e até discípulos, assumiram cargos de poder. O Jorge Calado têm-se mantido um pouco marginal ao poder. Por escolheu própria?

Sim, sem dúvida. Em geral gosto de experimentar coisas novas e, na minha vida, muitas das decisões que tomei foram para experimentar coisas de que não gostava ou me assustavam. Por exemplo, quando acabei o curso e optei por uma carreira nas ciências básicas, se me perguntavam em que é que eu me queria especializar ou doutorar, eu dizia "em tudo, menos em Termodinâmica, que é aquilo que eu não gosto." Não gostava, porque tinha sido mal ensinada e eu pouco percebia do assunto. No entanto, acabei por me doutorar em Termodinâmica. Quando escolhi fazer o estágio na CUF tinha um pavor à indústria poluente. Naquela altura, o Barreiro não era o que é hoje; era muito mais industrial e poluído. Aquilo assustava-me, mas por outro lado assumi "eu formei-me em Engenharia Química, quero ver como é que é a vida na indústria". Quanto ao poder, sempre detestei tais

lugares, até pela promiscuidade que isso envolve. Acho espantoso este saltar constante duns lugares para os outros, pretendendo que se continua a ser professor. Também é verdade que não tive tantas solicitações como isso. As pessoas não me convidavam porque sabiam que eu não aceitaria. Eu sei que o meu querido amigo Romão Dias nunca me perdoará por eu não ter aceite a presidência do INIC (Instituto Nacional de Investigação Científica) quando ele foi Secretário de Estado. O único lugar semelhante que ocupei em part-time foi o de Director Executivo da Comissão Cultural Luso-Americana que administrava o Programa Fulbright-Hays. Devo essa oportunidade ao António Brotas quando foi Secretário de Estado do Ensino Superior. Convidou-me para várias coisas, a primeira para representante das Universidades no Conselho da Europa quando, logo a seguir à revolução, o Conselho da Europa aceita Portugal como observador. Eram tarefas que podiam ser exercidas em simultâneo com a docência. Mas sempre detestei aquilo a que o C. P. Snow chamou "os corredores do poder". Curiosamente, nas artes fui mais solicitado. Até fui convidado para director do Teatro Nacional de D. Maria II!!!

O poder não o seduz?

Não. Eu sei que não sou mau, sei que fiz coisas importantes tanto nas ciências como nas outras áreas em que me tenho metido, mas confesso uma pequena vaidade. (Bem, eu acho que não é vaidade, é orgulho, que é uma coisa completamente diferente.) Tenho muito orgulho de ser uma pessoa capaz de fazer coisas boas e de não ser conhecido. Afastado do poder, mantenho a minha anonimidade. Escrevo para os jornais, mas ninguém me conhece. Nunca fui à televisão, tenho recusado sempre participar em qualquer debate ou entrevista. Infelizmente isso vai acabar porque acabei de aceitar uma entrevista, e a razão é que tenho uma grande admiração pela pessoa que me convidou.

A dada altura trocou a Inglaterra pelos Estados Unidos. Em qual desses países

sentiu mais a existência de uma vanguarda, a explosão das novas ideias?

Ah!...eu peço para não responder directamente a essa pergunta, preto no branco.

Pode nem sequer responder, se não quiser...

Não, não, até porque já reflecti muito e tenho ideias firmes sobre o assunto. Os meus contactos com os Estados Unidos ainda perduram, e lá fiz também grandes amizades. Fui para os Estados Unidos, em licença sabática em 1979/80, e depois estive ligado à Universidade de Cornell (NY) durante mais de uma dúzia de anos. Confesso que cheguei a pensar, nessa fase da minha vida, em deixar Portugal e mudar-me definitivamente para lá. Mas ao fim de lá viver algum tempo – falo de anos, não de meses – descobri que eu era Europeu. E embora os Estados Unidos sejam um país admirável sob muitos aspectos – e é preciso viver lá para perceber isso – senti, de facto, que não queria acabar lá a minha carreira e a minha vida. Percebi, como português, que tinha muito mais a ver com a Inglaterra (uma nação completamente diferente de Portugal) ou com a Polónia (que nessa altura, estamos em 1981/82, eu já tinha visitado várias vezes). Eu era fundamentalmente um europeu, e já era tarde para me transformar num americano. Devo dizer que me adapto com muita facilidade em qualquer ambiente, porque quando chego a um lado qualquer, esqueço os contras e os aspectos mais negativos e procuro "sugar" o que há de bom, aproveitar todas as coisas positivas (e há sempre algumas). Há muita coisa na América que eu não gosto, mas há outras fantásticas. Também é preciso não confundir o governo e corporações com o povo profundo. Continuo a achar admirável a maneira como aquela nação foi e continua a ser construída – o chamado "sonho americano" que, apesar de tudo, existe. A Inglaterra ou Reino Unido é diferente. Foi lá que aprendi a construir a minha liberdade interior, a apreciar o valor da tolerância. Também me dou melhor com o feito reservado dos ingleses do que com a expansividade – muitas vezes pretensiosa – dos americanos. Estou convencido – é uma

esperança minha – que acabarei os meus dias em Inglaterra embora, como dizia o outro, nunca se deva voltar ao lugar onde se foi feliz.

E não se arrependeu dessa escolha?

De modo algum. Reparem que a sociedade americana é extremamente competitiva, também ao nível universitário, e isso, para mim, foi extraordinariamente estimulante. Essa competição foi uma maneira de me testar a mim próprio, uma espécie de aferição do meu valor como académico e cientista. Lá não há meias-tintas ou compadrios. Se não prestamos, somos postos na rua, independentemente da cor dos nossos bonitos olhos.... Podem ser muito amigos, mas amigos, amigos, negócios à parte.

Quais são as diferenças entre o ensino lá e no IST? E os próprios alunos?

Aquilo que posso dizer é que um bom aluno em Portugal é tão bom aluno como um bom aluno nos Estados Unidos. Mas acrescentaria que um bom aluno em Oxford – talvez ainda possa dizer isto – é melhor do que um aluno em qualquer outro lado, por causa do sistema de ensino tutorial, que é muito mais acompanhado, muito mais direccionado para as necessidades do estudante-indivíduo. É um sistema de ensino caríssimo, chame-se-lhe elitista ou lá o que seja, mas de facto funciona e os resultados vêem-se. A sociedade (nos EUA) está organizada de outra maneira, mais independente, muito mais criativa, muito mais trabalhadora, mais exigente do que aquela a que está habituado o estudante português. Sou daqueles que pensam que em Portugal venceu aquele tipo de pensamento ou de cultura, que acha que aprender deve ser uma coisa divertida – o chamado lado lúdico da aprendizagem. Não é. Estudar e saber exigem disciplina e muito trabalho. Mas a recompensa intelectual é enorme.

O divertimento começa depois...

Sim, o divertimento começa depois. Isso é duro, mas a vida é dura. A vida do dia a dia, as relações pessoais, dos maridos com as mulheres ou com as amantes, ou com os amigos, as relações profissio-

nais, etc, tudo isto é muito complexo e precisamos de educar as pessoas nesse sentido. Eu passei por essa experiência. O curso era uma coisa muito dura. Mais de 30 horas de aulas por semana, fora as tardes que passávamos, por escolha própria, no laboratório. E quando comecei a minha carreira de docente, dava 24 horas de aulas por semana. Havia aulas práticas (laboratório) de Química-Física, à segunda, terça, quarta, quinta e sexta, das duas às seis, e eu dava-as todas, além das teóricas. O engraçado é que além disso fazia investigação e tinha tempo para me divertir.

E ensinou da mesma forma nos Estados Unidos e aqui no IST?

Ensinei da mesma forma que é, como sabem, um pouco heterodoxa. Isto causava – e causa – surpresa, mesmo um certo escândalo. Por duas razões. Uma é a minha maneira de ensinar, e a ligação constante que eu faço entre as Ciências e as Artes. Isto fascinava os alunos americanos, porque não estão habituados a isso. Usar a metáfora da cultura e das artes, como auxiliar pedagógico, para fazer passar a mensagem dum assunto complicado é, ainda hoje, relativamente invulgar. E a outra coisa que causava uma certa surpresa era a minha informalidade – no modo de vestir, nada cinzento e engravatado, e nas relações com os alunos. Os americanos são informais em certas coisas, mas no meio académico ainda há muitas separações classistas, e impera uma certa formalidade.

Uma das consequências da sua actividade científica foi a de ter patrocinado uma numerosa escola de Química, seguramente uma das mais produtivas do nosso País. Trata-se de uma estratégia assumida ou o fruto de um acaso, a conjugação de bons estudantes, boas oportunidades, etc?

Pois, é uma mistura de tudo isso, mas acho que foi fundamentalmente uma estratégia assumida. Quando voltei para Portugal, já doutorado, em Fevereiro de 1970, tive muita sorte. Era um bom ano na engenharia química do Técnico, um ano vintage. Foi nessa altura que se passou do curso de seis anos para cinco

anos. Dei uma cadeira aos finalistas de Complementos de Química-Física, uma cadeira do 5.º Ano⁷. E tive como estudantes alunos brilhantes como o Manuel Nunes da Ponte, o Virgílio Meira Soares, o Carlos Castro, até o Roberto Carneiro. Depois o Carlos, o Manel e o Virgílio decidiram que queriam fazer o doutoramento comigo. Tive essa sorte. Mas eu também sabia muito bem aquilo que queria. Queria diversificar, formar um grupo muito bom em termodinâmica, em várias áreas. Queria investigar diagramas de fase, equações de estado, propriedades de superfície, queria meter-me nas propriedades de transporte, eventualmente na calorimetria, fazer mecânica estatística, essas coisas todas. E queria estudar uma variedade de problemas usando vários métodos, experimentais e teóricos. Houve quem pensasse, principalmente lá fora, que eu estava louco. É que parti do zero. Não havia nada. Nem espaço, nem equipamento, nada. Este edifício (Complexo Interdisciplinar) estava em construção, não nos podíamos mudar para aqui. Comecei no velho laboratório de Química-Física. Para construir os primeiros aparelhos, andei por aqueles ferros-velhos na zona dos Olivais, por aquelas barracas, com o Senhor Cardoso⁸, à procura de tubo de aço de 1/16 avos de polegada e coisas do género. Mandar vir algo do estrangeiro levava 4-6 meses, e havia todas as complicações burocráticas da alfândega. A outra coisa em que apostei logo foi nas ligações internacionais, porque era a única maneira de conseguir avançar mais rapidamente, naquela fase. E, para cada um dos meus doutorandos, preparei as coisas de modo a eles poderem fazer pós-doutoramentos em laboratórios de ponta, e assim consolidar os elos internacionais. O Manuel Nunes da Ponte foi para Oxford porque o Bill Strett estava lá de sabática, e assim podia desenvolver as técnicas das altas pressões; o Carlos Castro trabalhou com o Bill Wakeham no Imperial College, com quem já estávamos a colaborar, e que nos ajudou muito; o Virgílio foi para Sheffield aprender a medir tensões superficiais de líquidos criogénicos com o Ian McLure; o Edmundo, encaminhei-o para Ber-

keley para trabalhar com o John Prausnitz em aplicações termodinâmicas à engenharia química, etc. Tudo isto foi deliberadamente planeado.

No anúncio dos festejos dos seus 65 anos aparece escrito que o IST é a escola onde se orgulha de ter nascido. Depois de agora o ter ouvido dizer quantos professores incompetentes havia, quer-nos contar porque é que acha que nasceu aqui no Técnico?

Eu acho que, apesar de tudo, – não devia de dizer isto a vocês, que estão noutra universidade –... risos, o Técnico, no seu melhor, é a melhor escola do País.

Por uma questão afectiva?

Não, não. Por uma questão cultural.

Em algumas das conferências organizadas pela Sociedade Portuguesa de Química, tem dito que os cientistas de hoje já não têm as ideias, nem a garra nem a envergadura dos cientistas do passado. Acredita nisso?

Ah!... Eu gosto de ser bastante provocatório e quando digo certas coisas não me importo de exagerar para fazer passar uma mensagem. O que eu acho é que se perdeu uma certa independência no fazer da Ciência, e com isso também se foi uma certa criatividade. E não é só na Ciência que isto acontece; constato o mesmo nas Artes. Não estou a dizer que as coisas não devam mudar, não é um saudosismo do passado. Estou apenas a reconhecer um estado de coisas, e há aspectos que, quanto a mim, são negativos. Um deles é a contaminação do dinheiro. Quando o dinheiro se mistura com a Ciência, quando o dinheiro se mistura com as Artes – e este é mais um dos paralelos entre as Ciências e as Artes – eu não diria que está tudo estragado, mas está diferente, para pior. Ainda me lembro dos tempos em que a Ciência não era feita por projecto. Eu acho que na generalidade se perdeu um bocado de criatividade e muita liberdade. E até mais, passou a haver a ideia de que é preciso muito dinheiro para fazer investigação de ponta. Aliás, durante anos disse uma coisa que as pessoas achavam muito chocante, "O

mal da investigação de Portugal é ter dinheiro a mais."

É uma provocação?

É uma provocação, mas é uma provocação baseada na experiência. Parte do problema é o individualismo português, a recusa em colaborar com os colegas (se forem, também, portugueses). Há um errado sentido de posse, pessoal, que transcende os interesses da instituição. Isso é mau. Um sujeito pede um determinado equipamento caríssimo, e está-se nas tintas para saber se o vizinho do lado já tem esse equipamento. Às vezes quer-o porque o vizinho também o tem. Aliás, isso viu-se nos concursos recentes para re-equipamento. Quantos NMR topo de gama o país pediu? Toda a gente queria, três aqui, mais dois acolá. Em muitos laboratórios há equipamento sub-utilizado ou mesmo empacotado ou que nunca foi usado. Há muita coisa que se pode fazer com pouco dinheiro. O que é preciso é imaginação.

Quer deixar ao leitores do Boletim algumas das suas referências, dos seus exemplos de Cientista?

Para mim um dos grandes exemplos foi o professor com quem eu me doutorei. Era uma pessoa absolutamente excepcional, e lembro-me de ouvir outros grandes cientistas, mesmo teóricos, a elogiá-lo. Diziam que quando procuravam bons resultados experimentais, a primeira coisa que faziam era ver se o Lionel Staveley tinha publicado algo sobre o assunto, "porque as medidas dele eram de toda a confiança". E porquê? Porque eram feitas da maneira mais simples possível, para serem o mais exactas possível. E a maneira mais simples é sempre a maneira mais barata. Ele não comprava um aparelho, desenhava-o e construía-o, não digo com latas, cordéis e cola, mas com os componentes mais elementares. Lembro de ter ido aos laboratórios de aferição da TI (Texas Instruments) em Inglaterra e ter verificado que as aferições que eu fazia no laboratório de Oxford eram muito mais fiáveis.

Mas para isso é preciso ter o conhecimento...

Claro que é preciso. Outra coisa engraçada: quando acabei o doutoramento, tese escrita, etc, tive uma conversa com ele, sobre os artigos a publicar, e ele disse-me: "Estive a pensar, a ver isto tudo, e parece que afinal não conseguimos por tudo num único artigo. Temos de publicar dois artigos." A ideia dele era que o ideal seria conseguir juntar tudo num artigo grande, completo e importante. Ora isto é precisamente o oposto do que hoje se faz. É esse tipo de referência que eu guardo. Mas há mais. Como sabem, sou muito amigo do Roald Hofmann, da Universidade de Cornell. É químico (Prémio Nobel), não é engenheiro, mas temos algumas afinidades, nomeadamente o nosso gosto pelas artes. Ele conta-me que às vezes ainda tem dificuldade em publicar certas coisas, porque os "referees" acham que são ideias um bocado estranhas. Idem, idem, com o financiamento. Felizmente, diz ele, que não precisa de muito dinheiro. Faz química teórica aplicada (que é uma espécie de contradição, não acham?). E portanto, desde que haja uns bons computadores – e hoje os computadores não são assim tão caros – já se pode fazer umas coisas engraçadas. Depois há muitos outros que conheci mais ou menos, às vezes num par de dias, em visitas, conferências e jantares, que me marcaram profundamente. Falo do Joel Hildebrand, Hans Bethe (também uma grande referência como cidadão), Carl Sagan, até o Linus Pauling!

Para si qual é o ingrediente indispensável para a descoberta científica? Além do que já referiu, a imaginação.

Uma capacidade crítica muito grande. E uma teimosia muito grande, também. O caminho, sempre, é tentar provar que as coisas estão mal, e não que as nossas ideias estão certas. Quando as pessoas querem provar que as coisas estão certas, estão a ir pelo caminho errado. Gosto de surpresas. É claro que é humano tentar mostrar que temos razão, mas isso só se deve fazer depois de esgotarmos todas as outras possibilidades. Se uma coisa está certa, parou-se aí. O erro leva a novas perguntas, a nova investigação e assim se progride. No fundo, são estas as receitas dadas por

Karl Poppe – a refutação constante, própria do método científico. Pouca gente tem a humildade de seguir essa via, mas é a única via certa. Eu próprio nem sempre a segui. Outra ilusão é a perfeição – uma coisa que não existe. O mundo é, por natureza, complexo e irregular, pouco prestável à domesticação.

Um dos jornalistas que cobriu o XXIII Congresso Mundial do Vinho e da Vinha no CCB, em 1998, comentou informalmente que a sua intervenção tinha sido arrasadora, em encenação, impacto e barroco. De tal forma, que ensombrou todos os restantes oradores, inclusive o Presidente Mário Soares. Este saber é um dom?

Não é um dom, é uma paixão. Eu sempre fiz aquilo de que gosto – sou um privilegiado. E se nós fazemos aquilo que gostamos, em geral, somos bons nisso. O gozo é o motor da vida e não só no sexo! Sempre gostei de ensinar, de partilhar com os outros os meus entusiasmos pela ciência, pela fotografia, pela ópera, pela arquitectura. Acho que um professor tem de ser um actor. É a única forma de fascinar o auditório, senão os alunos começam a dormir. E como actor tem de exagerar na sua expressão. Há um episódio de que ainda hoje se fala no Técnico, uma coisa que eu fiz numa aula de laboratório, há muitos anos. Entrei no laboratório de Química-Física – não era eu que estava a dar as aulas práticas, apenas dava as teóricas – e verifiquei que um grupo de alunas (não levem a mal eu dizer alunas e não alunos, porque eram mesmo alunas; se dissesse isto nos Estados Unidos podiam-me processar...)

Era sexismo?

Sim, por sexismo. E verifiquei que essas alunas estavam a aquecer um balão graduado de 1 litro num bico de Bunsen. Estavam a preparar uma solução qualquer, havia uns cristais no fundo do balão e aquilo era para dissolver mais rapidamente. Claro que não se deve fazer isso num balão aferido. Quando vi o disparate, fui direito à bancada delas, peguei no colo do balão, cheguei à pia e zás, parti o balão. Não disse uma palavra às alunas, nem a ninguém. Parti

aquilo e fui-me embora. Este caso causou um grande burburinho. Acusaram-me de falta de educação, etc. Mas eu expliquei aos meus colegas e assistentes, "Eu fiz isto deliberadamente. É um acto teatral. Elas, e todos os outros alunos daquela turma, nunca mais se vão esquecer deste incidente e nunca mais usarão um balão aferido para preparar, a quente, uma solução. E isto é que é importante!". Eu tive a inspiração de fazer aquilo naquele momento – um acto teatral. Quando foi do jantar do Simpósio que quiseram fazer para celebrar os 40 anos de Termodinâmica Química, o José Moura disse-me – "O Jorge deu-me zero e eu estou aqui". Foi o célebre curso em que chumbei toda a gente. Dei zero a toda a gente.

Para responder agora à sua pergunta, aquela sessão inaugural do Congresso da Vinha e do Vinho foi, de facto, engraçada. Tinham-me convidado para fazer a lição inaugural, o que achei estranho porque não sabia nada de vinha e de vinho. Cientificamente falando, claro. Mas convenceram-me, dizendo – "*Mas é só para a sessão inaugural, vai lá estar muita gente com formações variadas. Vêm os cientistas, e os industriais, e os agricultores, e os biólogos, e os distribuidores, e os que engarrafam, e depois as mulheres e os maridos desses congressistas*". E, de facto, o Grande Auditório do Centro Cultural de Belém estava cheio. Eram mil e tal pessoas. Pensei, – tenho de fazer uma coisa que toda a gente apanhe, que agrade a todos, pelo menos em parte. Disseram-me que também tinham convidado o Presidente Mário Soares (eu acho, à americana, que quando se foi Presidente é-se Presidente para o resto da vida), e que ele falaria sobre o vinho na diplomacia que, de facto, é uma ideia absolutamente brilhante. Eu resolvi misturar várias coisas da ciência, da religião, da música, da pintura, da fotografia, da ópera, da estatística, mas todas sobre o vinho. Aliás, a minha conferência foi publicada no boletim⁹ E de facto preparei uma lição encenada, com música e vídeo e julgo que até dancei!

Para além das que já referiu, quer-nos dar a conhecer as razões que o levam a

misturar com tanto prazer Ciência e Arte?

Eu penso que pedagogicamente essa mistura tem uma grande utilidade, ajuda na encenação. Mas também há uma ideia científica por detrás. O objectivo da Ciência é universalizar, é generalizar. O Einstein generalizou o Newton, explicando tudo o que o Newton explicava e ms algumas outras coisas. Para mim, sempre foi muito mais importante – até porque creio que é mais difícil – mostrar as semelhanças do que as diferenças entre coisas distintas. As diferenças vêm-se melhor, um é gordo, outro é baixo, um é branco outro é preto, etc. Fui também muito marcado por uma célebre palestra, proferida pelo C. P. Snow em 1959, que desencadeou um debate que se prolongou por meia dúzia de anos, sobre as Duas Culturas, a separação entre a Cultura Científica e a Cultura Humanística. Mais tarde, ele disse que talvez houvesse uma terceira Cultura, a das Ciências Sociais, que faria a ponte entre as duas primeiras. Eu acredito firmemente que não há uma, nem duas, nem essa terceira cultura, (uma terceira via antes de tempo, que horror!), mas que há apenas uma única cultura e que tudo se encontra relacionado. Há, isso sim, várias maneiras para exprimir uma mesma ideia. Da mesma forma, temos várias línguas, e um português aqui em Lisboa ou um sujeito no Tibete, são pessoas humanas com muito mais em comum do que aquilo que os separa.

É um profundo amante e conhecedor de fotografia tendo sido inclusive comissário de importantes exposições sobre o tema. Mas ao que parece não é fotógrafo. Quer comentar?

Acho que isso perfeitamente normal. Nunca fui fotógrafo, no sentido de querer fazer fotografia a sério. Aprendi no Técnico, quando era estudante, a revelar e a imprimir, na chamada Secção Fotográfica da AEIST, que tem grandes tradições e ainda hoje existe, mas nunca tive a pretensão de ser fotógrafo profissional. Tinha, vamos lá, um certo jeito, tanto assim que quando estava em Inglaterra quase todos os meus amigos e colegas, quando precisavam dum retrato mais for-

mal ou espectacular, me pediam para lhes tirar uma fotografia. Quando me comecei a interessar por fotografia do ponto de vista histórico, estético, e a analisar e a conhecer as grandes imagens, deixei praticamente de tirar fotografias. Hoje é raro eu tirar uma fotografia, só quando vou a um sítio exótico pela primeira vez, como a Austrália ou Goa. E a razão é esta: hoje, quando olho pelo visor e começo a fazer o enquadramento, penso logo, "mas toda a gente já fez isto". Vejo com os olhos dos grandes mestres como o Cartier Bresson, ou o Robert Frank, e por isso não posso acrescentar mais nada. O conhecimento da história da fotografia inibe-me. Já estava feito e muito melhor. É como na ciência: ninguém vai deliberadamente repetir investigação já feita e arremada. Eu acho que é difícil conciliar as duas coisas: a prática e a avaliação crítica da fotografia. Há conflito de interesses. É necessário manter uma certa distância.

Sendo um conceituado crítico de Ópera, nunca o vimos assumir cargos de direcção nos respectivos organismos ou uma actividade ligada à produção. Será pelas mesmas razões da fotografia?

Não. Para já nunca fui convidado, mas se o fosse também não aceitava, por razões semelhantes às de que falámos atrás. Acho que esses lugares são muito políticos e eu não gosto disso. Por outro lado, trata-se de tarefas que exigem uma dedicação total, com o consequente abandono dos outros interesses, nomeadamente os meus interesses científicos. Também prezo muito a minha independência intelectual, talvez aquilo que sempre foi, para mim, a coisa mais importante. O maior elogio que alguma vez me fizeram veio de uma pessoa de quem fui muito amigo, o João de Freitas Branco. Era um grande divulgador de música, um musicólogo fantástico que chegou a director do S. Carlos. Eu acho que ele também se perdeu um bocado quando se meteu na política. Era membro do Partido Comunista, foi Secretário de Estado, etc. Ora o João de Freitas Branco uma vez disse-me que eu era a pessoa mais livre que ele conhecia. Eu nunca tinha reparado nisso, e fiquei muito contente. Procuo, ainda hoje, manter essa indenpedência. Quando

começo a notar que estou a fazer uma coisa porque devo um favor a este ou aquele, fico logo muito aflito.

Foi o João de Freitas Branco, quando foi para director do São Carlos, quem me abriu as portas para a escrita sobre música. Nessa altura, ele estreou cá **II Prigionero** (O Prisioneiro), uma ópera muito importante, anti-fascista, do compositor italiano Dallapiccola. No intervalo do espectáculo fiz-lhe uma crítica cerrada ao programa de sala, "oh João, parece impossível! Então traz cá a Magda Laszlo e o Scipio Colombo, que criaram esta ópera no Scala há umas dezenas de anos, que ainda são capazes de a cantar, e não há aqui a mínima referência a esse facto?." Ele então perguntou-me: *Achas que o Programa não está bom? Achas que eras capaz de fazer melhor?* – "Com certeza!" Então, se quiseres fazes os programas para todas as óperas da próxima temporada. E assim foi. E fiz aquilo que era absolutamente inédito nesses tempos, nem mesmo lá fora se fazia – estamos em 1973-75 – programas com uma informação completíssima sobre a obra, a dramaturgia, a sociedade, os intérpretes, etc. Isso proporcionou-me contactos muito úteis, que ainda se mantêm e que me abriram as portas dos grandes teatros de ópera estrangeiros. Vinham cá grandes cantores e encenadores, porque o João de Freitas Branco tinha uma política muito boa, *Portugal é um país pobre, sem recursos, por isso só podemos fazer o melhor, só assim é que vale a pena; fazemos menos, porque não há dinheiro, mas fazemos muito bom.*

O Prof. Jorge Calado pode ser considerado um diletante, com a particularidade de pelo menos na Ciência, na Fotografia e na Ópera ter atingido um grau de competência que geralmente a maioria das pessoas só consegue se estiver em dedicação exclusiva a uma só delas. Se tivesse dedicado a sua vida em exclusivo à Química não poderia ter ido ainda mais longe?

Eu acho que fui tão longe quanto quis ir. O que é ir mais longe? Ter doutorado mais pessoas? Ter publicado mais cem artigos? Acho que publiquei já 160 ou 170 artigos, alguns acho que são muito

bons. Podia, talvez, ter feito mais do mesmo noutras áreas, mas valeria a pena? Depois, há outra razão para não ir mais longe. Aprendi-a em miúdo, quando andava no liceu. Lembro-me que houve uma emissão de selos, comemorativa do centenário de um grande matemático português, o Prof. Gomes Teixeira. Eu colecionava selos, e por causa dos meus interesses pela matemática, fui ler coisas sobre a vida do Gomes Teixeira. Foi um dos mais brilhantes matemáticos portugueses, do final do século XIX, princípio do século XX, mas depois dedicou-se à história da matemática. Ele mesmo dizia que um matemático, a partir dos 40 anos, está acabado. Aliás, há aquela velha história que conta que um matemático atinge o auge da criatividade aos vinte anos, um físico aos trinta e um químico aos quarenta. A partir daí, é a descida, a decadência. Eu também senti isso na minha vida. Porque é que eu abrandei as minhas actividades químicas e de investigação? Mais do que orientar estudantes, eu gostava era de trabalhar no laboratório. Uma das coisas que mais me atraía em Cornell era a estadia no laboratório. Lá tinha tempo para isso. Aqui é difícil, o telefone toca, há reuniões chatas em que se discute muito e não se resolve nada, as aulas, os mil e um problemas do dia-a-dia, etc, etc. A partir de uma certa altura atingimos um tal nível na carreira, recebemos tantas solicitações, há tantas reuniões e distrações, que não é possível passar uma tarde inteira no laboratório. E com a idade também se vai perdendo energia. E estar a fazer a investigação através de outras pessoas, incluindo os estudantes de doutoramento, já não me dá tanto gozo.

Há quem diga que a termodinâmica é uma Ciência ultrapassada. Concorda?

É de todas, a menos ultrapassada. E é de todas, a mais importante... risos. É costume citar o Einstein, quando dizia que a termodinâmica "é a única teoria física de conteúdo universal acerca da qual estou convencido que, dentro do esquema de aplicabilidade dos seus conceitos básicos, nunca será derrubada" Eu posso ter dúvidas sobre muitas coisas, mas há uma ciência que nunca

vai ser ultrapassada nem destruída, que é a termodinâmica. É um edifício bem construído, com muito bons alicerces. Diria mais: é mesmo a mais importante das ciências. O que é que quer dizer a palavra termodinâmica? É a ciência da energia. Nada acontece sem energia, a energia é fundamental para tudo, para todas as ciências. A termodinâmica permeia a vida. Muitas vezes a gente nem sabe que está a usar termodinâmica. No dia-a-dia, o comportamento das sociedades, das pessoas, dos indivíduos, etc é determinado por razões termodinâmicas. Só quando a energia não for importante é que poderemos ignorar a termodinâmica. O problema é a ignorância em termodinâmica, mesmo dos melhores cientistas.

Se lhe pedíssemos para avaliar em qual das suas múltiplas actividades se tem sentido mais feliz, qual delas escolheria?

Dessas três coisas (química, fotografia e ópera)? Não escolho, não as separo. Quando fiz, para a EXPO'98, no Centro Cultural de Belem, a exposição "À Prova de Água", e produzi este catálogo (e mostra o catálogo), usei logo como ilustração do texto que escrevi, esta pintura do Luís Filipe de Abreu, com uma estilização duma assembleia de moléculas de água, e que foi capa da Revista Portuguesa de Química nos anos sessenta! Quando estou a trabalhar em Fotografia, estou sempre a pensar em Química. E quando estou a dar uma aula de Química posso ir buscar um exemplo à História da Fotografia, ou cantarolar uma ária de ópera.

Deixe-nos então perguntar em qual dessas áreas acha que tem uma obra mais relevante?

Acho que como Químico, apesar de tudo.

Notas

¹ Godfrey Harold Hardy (1877-1947). Especialista em teoria dos números, escreveu "A Course in Pure Mathematics" em 1908 e, em nova versão revista e aumentada, em 1938. O livro teve dezenas de edições.

² a Reforma Leite Pinto, então Ministro de Educação. *nota de JC*

José Jorge e Maria Ema, José Manuel _ G. H. Hardy _ A. Herculano de Carvalho _
C. E. Gracias _ Maria Callas _ António da Silveira _ John S. Rowlinson _
Rodrigo Coelho Gonçalves _ Peter Debye _ Alberto Romão Dias _ Luís Leite Pinto
_ William Shakespeare _ José M. Rodrigues _ C. A. Coulson _ William B. Streett _
Manuel A. Fortes _ Walker Evans _ Lionel A. K. Staveley _ Hans Bethe _
Aquilino Ribeiro _ F. Magalhães Ilharco _ W. H. Auden _ Virgílio, Manuel, Carlos,
António _ Ludwig Boltzmann _ António R. Carreira _ Werner Heisenberg _ Teresa
Gouveia _ Carlos Nuno _ António Mega Ferreira _ João de Freitas Branco _ A.
Almeida Costa _ Maria Cândida Vaz _ Peter Conrad _ George Gamow _ Benjamim
Jorge Calado _ Roald Hoffmann _ J. J. R. Fraústo da Silva _ Linus Pauling _
António Brotas _ José António Cotovia _ Manuel Ribeiro da Silva _ Diamantino
Duro _ Karl Popper _ William A. Wakeham _ Manuel Fernandes Thomaz _
Isambard K. Brunel _ Alexandre Pomar _ Joaquim Moura Ramos _ Peter Medawar

figura 2 Lista da meia centena de pessoas que JC considera fundamentais na sua formação e carreira. Tirando pais e irmãos que ocupam os três primeiros lugares, todas as outras aparecem numa ordem aleatória.

³ Manuel Valadares concluiu em 1933 o seu doutoramento no Laboratório Curie de Paris, sob orientação de Madame Curie; em Portugal é convidado para dirigir cientificamente o "Centro de Estudos de Física", associado à Faculdade de Ciências de Lisboa, um dos poucos laboratórios nacionais onde se efectua investigação em física nuclear de qualidade. Em 1947 é expulso, por decreto, da Universidade Portuguesa. Entre 1946 e 47, muitos outros Professores Universitários portugueses foram expulsos por decreto. Continua a sua investigação em Paris, no Laboratório de Bellevue, do qual viria a ser o primeiro director estrangeiro. Mantém ao longo de toda a sua vida contacto estreito com os seus antigos colaboradores portugueses.

⁴ Para mais informação sobre este matemático consultar: <http://www.eb23-sta-clara-guarda.rcts.pt/monteiro.htm>

⁵ Claro que houve também vários "assistentes" – os americanos chamam-lhes TA's, "teaching assistants" – que me ajudaram a não desesperar perante a mediocridade do resto dos professores. Acima de todos, o Cecílio Gracias, de origem macaense (já adivinharam que a alcunha dele era "O Chinês"). Era outro caso singular, de grande exigência. Fazia interrogatórios durante as aulas de laboratório de Química Analítica (ele era assistente do Herculano de Carvalho). Seguiu-se então a velha "marcha geral de análise", que

faz hoje muita falta. Lembro-me um dia em que me começou a fazer perguntas sobre os complexos do Vanádio e do Tungsténio, elementos do chamado Grupo IV, que era o mais difícil e ainda não tinha sido dado. Áamos no Grupo II ou III. Quando eu lhe disse que essa matéria ainda não tinha sido dada, respondeu-me logo: "A matéria dada, considero-a sabida; por isso interrogo-o sobre o que não foi dado". As aulas de laboratório eram um terror, pois éramos classificados em todas. Mas o laboratório estava sempre aberto, e nós passávamos lá a vida. Fora das aulas, o "Chinês" era um companheiro. Áamos ao cinema, em geral ao Império, aqui na Alameda (hoje é a igreja do IURD, ou lá o que é), aos gelados, etc, e no Carnaval dava festas em casa para as quais convidava os alunos. Coitada da mulher, também engenheira, que era muito mais pacata. Depois foi para Minneapolis, para se doutorar com o famoso Isaac Kolthoff e acabou por ficar nos EUA, por razões pessoais. Fecham-se umas portas, abrem-se outras. Foi isso que possibilitou a entrada do Fraústo da Silva como assistente (ele já ajudava nas aulas práticas) e a Química no Técnico começou a avançar espectacularmente. Mas recordo-me que mesmo dos EUA o Gracias continuava a orientar-nos, a mandar-nos notícias dos novos grandes livros. A mim coube-me em sorte o livro do Fred Basolo, sobre mecanismos de reacções inorgânicas. Estamos em 1958! *nota de JC*

⁶ Curiosamente, décadas mais tarde, haveria de vir a interactuar com o Bigeleisen, embora nunca nos tivéssemos encontrado. *nota de JC*

⁷ Aliás dei essa cadeira 3 ou 4 anos consecutivos, sempre com programas diferentes. *nota de JC*

⁸ O Sr. Sérgio Cardoso foi um empregado de laboratório à moda antiga, conhecido por ge-

rações e gerações de alunos do IST; dava apoio, na altura, aos laboratórios da Química-Física.

⁹ J. Calado, *Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química) 82* (2001) 21

Perfil do Professor Jorge Calado

Num exemplar do curriculum vitæ do Professor Jorge Carreira Gonçalves Calado, datado de 1971 (e que guardo religiosamente), lê-se: que nasceu no dia de Reis de 1938, na freguesia de São Mamede, em Lisboa; que obteve, em 1953, a classificação de 19 valores no Curso Geral dos Liceus (antigo 5.º ano e actual 9.º ano de escolaridade), e de 20 valores no curso complementar (1955); que recebeu "o Prémio Nacional destinado ao aluno que com melhor classificação completou o curso liceal em qualquer dos liceus do País"; que, em 1961, terminou o curso de Engenharia Químico-Industrial no Instituto Superior Técnico com 18 valores, tendo-lhe sido atribuídos vários prémios, entre os quais o Prémio Dr. Brito Camacho, "destinado ao melhor aluno que nesse ano lectivo concluiu qualquer dos cursos professados no IST"; que passou mais de três anos em Oxford, onde concluiu o doutoramento, em 1970, orientado pelo Dr. Lionel Staveley.

Com tais antecedentes, quem ficará surpreendido com o seu percurso igualmente brilhante nos quarenta e tal anos seguintes?

A obra do Jorge Calado é suficientemente conhecida (e não apenas no campo da ciência) para que eu esboce este perfil com base em factos que são já do domínio público, transcrevendo linhas do seu curriculum vitæ actual (mas não actualizado, "por que não tenho tempo", segundo ele me disse). Será mais interessante, embora mais arriscado, retratar um pouco da sua personalidade, baseado em muitos anos de convivência.

O Jorge Calado é, antes de tudo, um excepcional comunicador de ciência. As suas aulas de Termodinâmica Química, a que assisti em 1972-73, eram tão lindas e lógicas que me convenci que bastaria ouvi-lo para penetrar nos segredos dos Principles of Chemical Equilibrium, o livro do Denbigh que ele aconselhava – erro que quase me seria

fatal, até porque alguns dos problemas dos exames eram elaborados, creio, pelo António Palavra, um dos seus primeiros assistentes. Ora um grande comunicador científico só o consegue ser quando tem as ideias muito claras e muito bem arrumadas na cabeça, quando consegue simplificar mantendo o rigor, e quando estabelece analogias de factos e teorias da ciência com outras áreas do pensamento, da cultura e da vida. Aliado ao seu enorme poder de síntese, o Jorge tem essas características em elevado grau. Mas não é um dileteante (no sentido queiroziano da palavra), porque as suas pontes, as relações que sugere, são fruto de um conhecimento profundo de várias "culturas" que domina.

Há, ideias, posturas e até mesmo frases do Jorge Calado que ainda hoje, consciente ou inconscientemente, plagio (!). Por exemplo, tal como ele fazia (ainda faz?) é meu hábito recordar frequentemente aos alunos que a matemática, sendo a linguagem da física e da química, é a parte mais fácil para os que se iniciam nestes domínios; a dificuldade real é entender as ideias veiculadas pelas equações a que se chega. O Jorge Calado tem – até por razões genéticas – uma enorme facilidade na linguagem matemática, mas nunca se deixou ofuscar por ela.

Foi também com ele que aprendi que não devemos ser vaidosos com o que fazemos, mas devemos ter orgulho na obra que construímos. O Jorge Calado não é vaidoso mas tem autoestima (como agora se diz) que basta. E foi capaz de a transmitir aos seus descendentes científicos. Os seus estudantes e ex-estudantes de doutoramento têm muito orgulho (talvez até vaidade...) em pertencer à sua "escola". E este é, aliás, o segundo traço do retrato do Jorge Calado que quero destacar: a sua capacidade de liderar um grupo de investigação científica é demonstrada não apenas pelo grande número de descendentes mas também pelo facto de muitos deles terem tido um grande su-

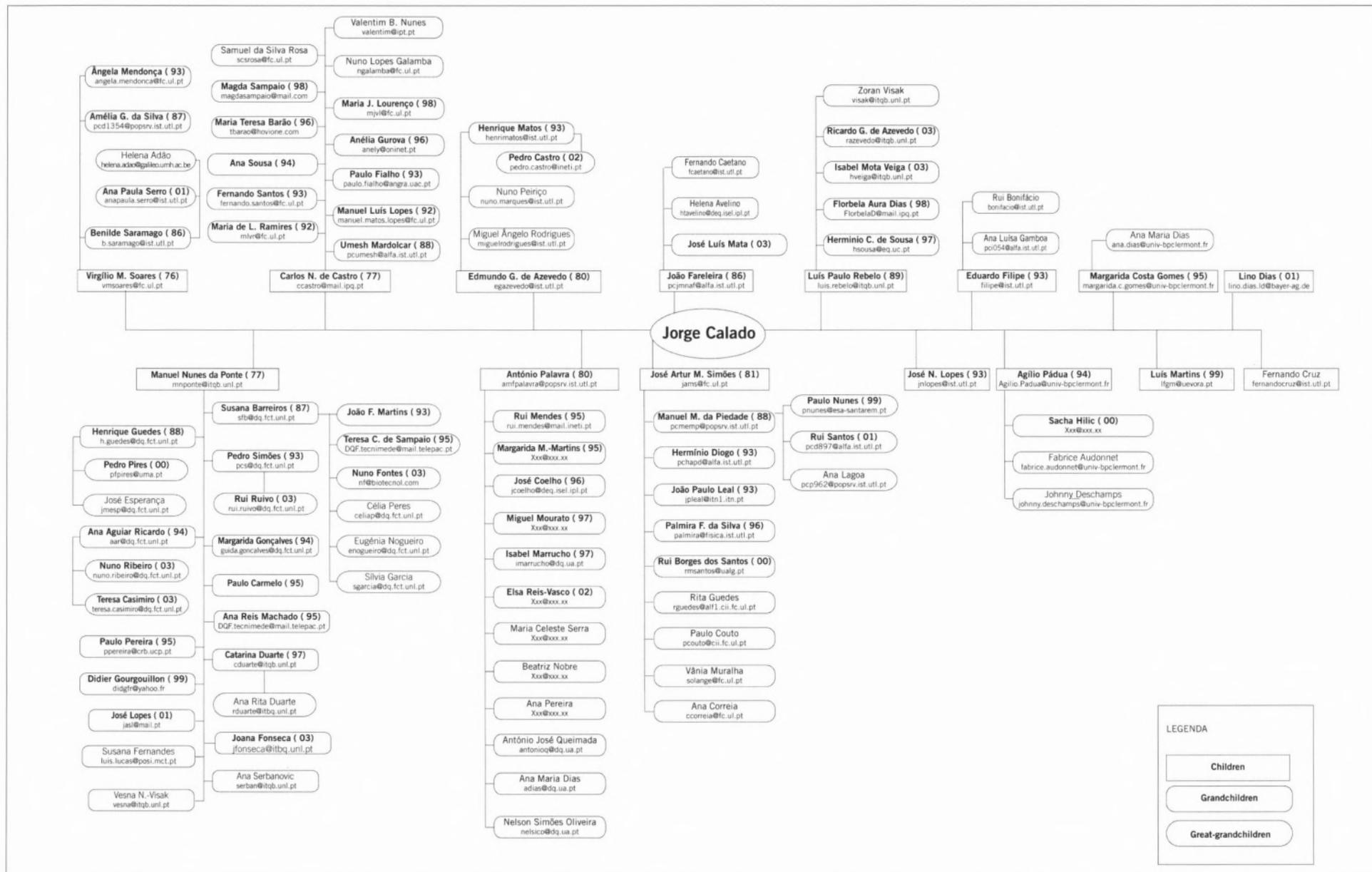
cesso profissional (e não apenas em ciência). A família Jorge Calado não tem paralelo em Portugal.

O Jorge Calado tem um grande prazer em tudo aquilo que decide fazer. E isso nota-se no perfeccionismo das suas realizações (um artigo científico, o programa de uma ópera, um livro de fotografia, uma conferência). O que às vezes parece que saiu ao correr da pena ou se julga um improvisado, é normalmente fruto de um trabalho minucioso de preparação (não será por acaso que Eça de Queiroz e Aquilino Ribeiro são dois dos seus escritores favoritos). Tudo (o que conheço) que saiu das suas mãos é uma obra que tende para a perfeição. Não admira, portanto, que nunca se tenha tentado a assumir funções muito elevadas na política ou na gestão universitária. Para além de não lhe darem gozo (o Jorge é egoísta que basta, sim senhor), exigiriam o espírito marinheiro que ele não tem.

A que se dedica, hoje, o Jorge Calado? O seu entusiasmo pela ciência não esmoreceu, mas a sua disponibilidade é partilhada por muito mais temas do que há 30 anos, quando o conheci. Na versão actual do seu curriculum lista alguns desses temas: relações e paralelos entre as artes e as ciências (ensinou um curso sobre o assunto na Universidade de Cornell e em várias outras universidades); foi o fundador e o primeiro director do Programa de Administração das Artes no Instituto Nacional de Administração (1988-93); é crítico de ópera e de fotografia do jornal Expresso; foi consultor da EXPO'98; criou a Coleção Nacional de Fotografia para o Ministério da Cultura (1988-91); foi o comissário de cerca de vinte exposições fotográficas, nacionais e internacionais.

A vida não é monocromática – até isso o Jorge me ensinou.

José Artur Martinho Simões
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade
de Lisboa



LEGENDA

- Children
- Grandchildren
- Great-grandchildren

Árvore genealógica dos estudantes de doutoramento de Jorge Calado

Tecnologia Supercrítica: Passado, Presente, Futuro

EDMUNDO J. S. GOMES DE AZEVEDO*

EM 1988 FOI PUBLICADO NO BOLETIM DE Biotecnologia um artigo [1] com o título "Extracção Supercrítica: Mito ou Realidade?". Estávamos então no início do desenvolvimento da investigação com fluidos supercríticos, iniciada no nosso País pelo Manuel Nunes da Ponte (Departamento de Química, FCT, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica) e por mim em 1985 no Centro de Química Estrutural (I.S.T.).

Após o entusiasmo geral que se verificou na década de '80, e à sua consolidação como ciência aplicada nos anos '90, assistimos presentemente a um desenvolvimento alucinante da tecnologia supercrítica. Estes factos são facilmente comprováveis pelo enorme aumento do número total de patentes registadas

anualmente envolvendo a utilização de fluidos supercríticos (FSC), conforme mostra a figura 1. Do mesmo modo, as poucas (menos de 10) grandes instalações industriais usando FSC existentes na década de 80 passaram para mais de 50 em finais de 2000.

A década de '80

Em meados da década de oitenta a tecnologia supercrítica ainda estava na infância. Ensaia os primeiros passos nas aplicações industriais (por exemplo, na extracção da cafeína dos grãos de café) e esta tecnologia era olhada como "temos solução para os problemas ... mas não temos os problemas" como me disse na altura um ilustríssimo termodi-

nâmico americano. De facto era assim. E isto reflecte-se bem se olharmos para as publicações da década de '80: a maioria envolve a aplicação dos fluidos supercríticos em problemas de extracção de produtos naturais e biológicos. Azeite, óleo de eucalipto (limoneno, cineol, pinenos), aromas [2], aditivos alimentares, extractos de plantas (gerânio), tocoferol, glicidol, vinho [3], madeira de eucalipto foram alguns dos produtos relevantes para a economia do nosso País ou de interesse tecnológico aos quais aplicámos a tecnologia supercrítica. Sem surpresa (atendendo às vantagens inerentes à aplicação dos FSC), verificamos assim que na década de '80 a investigação com FSC foi aplicada principalmente (e também no es-

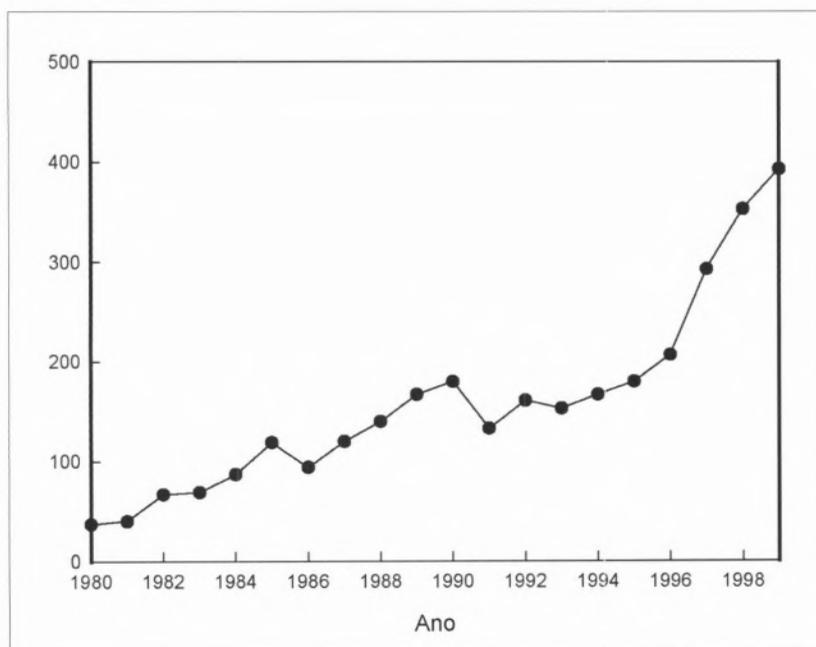


figura 1 Tecnologia supercrítica: Número de patentes registadas por ano.

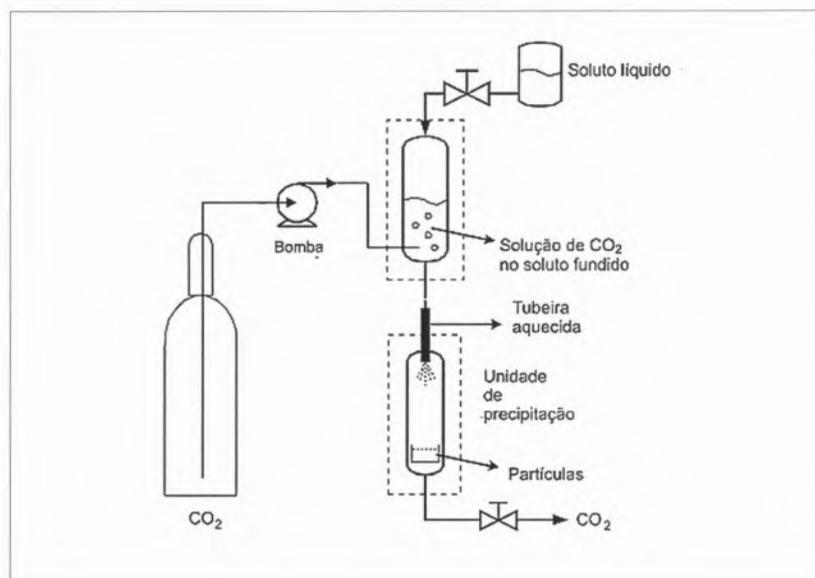


figura 2 Esquema de uma instalação PGSS para produção de micropartículas usando CO₂ supercrítico.

trangeiro) a problemas de extracção de produtos naturais ou de origem biológica. Estas aplicações exigiram na maior parte dos casos dados termodinâmicos de sistemas (binários e ternários) com os elementos constituintes dos produtos naturais e o FSC (CO₂, etano, eteno, etc.). Por isso, foram também publicados nesta década (e seguintes) muitos trabalhos com a determinação experimental e modelação de dados de equilíbrio líquido-vapor [4] e de propriedades de transporte [5], como suporte para o projecto de instalações de extracção à escala piloto ou mesmo industrial.

A década de '90

Os anos noventa trouxeram grandes avanços da tecnologia supercrítica aplicada à síntese química, incluindo as reacções catalíticas, e às reacções de oxidação com água supercrítica, onde os FSC serviam de meio reaccional e podiam também substituir vantajosamente os solventes tradicionais. De particular interesse foi a integração da reacção com um processo de separação, onde o FSC servia tanto como meio reaccional como de reagente como, por exemplo, na reacção de formação do ácido fórmico a partir da hidrogenação do CO₂. O CO₂ supercrítico é um solvente particularmente adequado para ser usado na síntese orgânica (em reacções homogéneas e em reacções catalíticas) e no processamento de material orgânico,

pois as suas propriedades de solvente (por exemplo, o parâmetro de solubilidade δ) é semelhante ao de um líquido orgânico não polar como o hexano. Pode por isso dissolver compostos não polares ou pouco polares de massa molar baixa. Muitas vezes, perto da zona crítica observa-se um aumento significativo da sua selectividade reaccional. Metanol supercrítico (cujas constantes críticas são intermédias entre as do CO₂ e as da água) foi usado na reciclagem de alguns polímeros de condensação como o teraftalato de polietileno. De realçar o enorme desenvolvimento nesta década das aplicações com água supercrítica (apesar do seu ponto crítico muito elevado, 674.3 K e 22.12 MPa) em reacções de oxidação, nomeadamente na destruição (rápida) de efluentes e de material muito tóxico, onde se incluem as armas químicas. A água supercrítica apresenta condições particularmente adequadas pois, por exemplo, a sua constante dielétrica passa de 78.5 em condições de pressão e de temperatura normais para cerca de 6 a 675 K e 30 MPa. A alteração significativa desta (e de outras) propriedade física da água origina que em condições supercríticas a água seja um bom solvente de muitos compostos orgânicos incluindo compostos aromáticos clorados como os PCBs, dioxinas e furanos pois não ocorrem reacções iónicas e o meio reaccional favorece as reacções radiculares. Porém, a utilização da acção oxida-

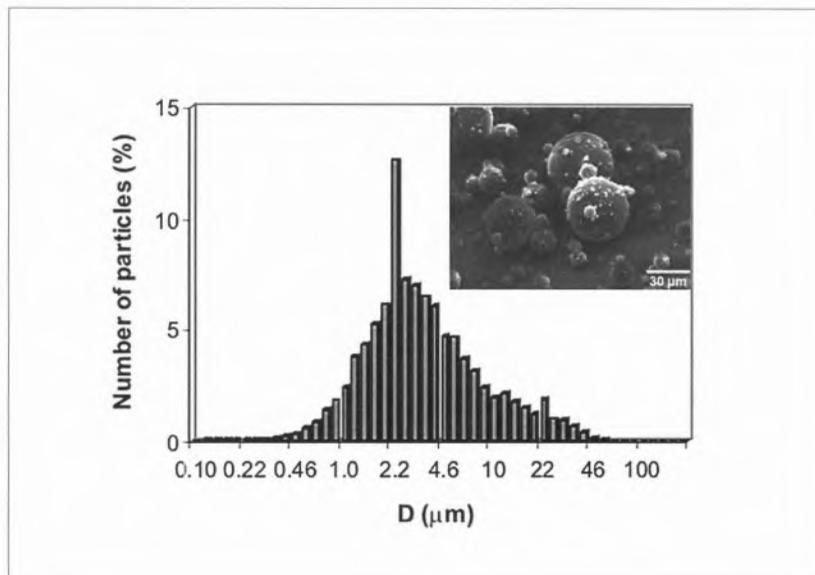
tiva da água supercrítica é ainda sob o ponto de vista industrial um problema complicado devido à corrosão nas paredes dos reactores (mesmo que sejam em aço inoxidável!) pois a água supercrítica não dissolve totalmente os sais inorgânicos (por exemplo, no tratamento de compostos halogenados, os iões halogéneos tendem a formar os respectivos ácidos que são altamente corrosivos). O primeiro reactor usando água supercrítica foi instalado em 1995 em Austin, (Texas, E.U.A.). Tinha capacidade para tratar 25 L/min de um efluente aquoso contendo 10% de compostos orgânicos, com um grau de purificação do efluente que excedia os 99.5%. No Japão foi instalada em 1998 a primeira unidade comercial de reciclagem envolvendo hidrólise com água supercrítica.

Não é pois de admirar que a década de 90 tenha sido a década das reacções e que tenhamos assistido ao desenvolvimento de um grande número de aplicações dos fluidos supercríticos como solventes em reacções de síntese orgânica, processamento de polímeros, reacções enzimáticas, etc., incluindo algumas aplicações a nível industrial.

O presente

Ao último encontro que reúne regularmente os especialistas desta área (6th International Symposium on Supercritical Fluids) realizado em Versalhes,

figura 3 Fotografia obtida por espectroscopia electrónica de varrimento e distribuição de tamanhos de partículas de teofilina encapsuladas em óleo de palma hidrogenado produzidas por PGSS. Diâmetro da tubeira: 25 μm ; temperatura de pré-expansão: 86°C; pressão de pré-expansão: 18 MPa.



França, nos últimos dias de Abril passado, assistiram cerca de 370 investigadores provenientes de 43 países, dos quais mais de 70 pertenciam a empresas. Só este facto mostra que esta tecnologia amadureceu e que passou de mera curiosidade científica para ser olhada com interesse (e cobiça!) pelos industriais. É interessante verificar também que, das comunicações apresentadas nesta conferência, 81 diziam respeito a aplicações dos FSC a produtos naturais, 87 eram sobre reacções e 116 sobre o processamento de materiais.

De facto nos primeiros anos deste milénio os novos desenvolvimentos desta técnica centraram-se no processamento de materiais e na produção de micropartículas. A tecnologia supercrítica permite obter partículas (de produtos farmacêuticos, por exemplo) que não seriam possíveis obter através dos processos clássicos de produção de partículas (cristalização, *spray drying*) ou substituem-nos com muitas vantagens.

Existem duas aproximações básicas para a produção de micropartículas com FSC. Na técnica RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), o soluto é previamente dissolvido no FSC e, posteriormente, a solução supercrítica é expandida rapidamente através de uma tubeira com um orifício de expansão muito pequeno (da ordem de algumas dezenas de microns). Esta descompressão provoca um aumento rápido da so-

bressaturação, conduzindo à precipitação do soluto sob a forma de partículas muito finas e pequenas e com uma reduzida distribuição de tamanhos. Alterando as variáveis do processo, nomeadamente a temperatura e pressão da expansão, diâmetro da tubeira, etc., é possível controlar o diâmetro médio das partículas e a sua distribuição de tamanhos. Contudo, em muitos casos, a tecnologia SAS (Supercritical Anti-Solvent) é mais adequada pois não requer que o soluto seja solúvel no FSC como é exigido pela técnica RESS. No processo SAS, as partículas são formadas por dissolução do FSC numa solução saturada do soluto. A dissolução do FSC na solução provoca uma grande expansão do volume da solução, actuando como um anti-solvente, o que provoca a formação de cristais do soluto.

A figura 2 apresenta esquematicamente uma instalação de formação de partículas de medicamentos encapsulados usando FSC através da tecnologia PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions).

Num misturador, o encapsulante e o soluto são solubilizados com o FSC. A mistura ternária resultante é expandida através de uma tubeira aquecida até à pressão atmosférica. Esta expansão origina partículas de tamanhos e formas variáveis. Foi deste modo que foram obtidas [6] as micropartículas de teofilina (um broncodilatador usado no trata-

mento da asma) encapsuladas em óleo de palma hidrogenado, apresentadas na figura 3.

Conforma mostra a figura 3, as partículas de teofilina têm uma forma esférica com diâmetro médio relativamente pequeno. A distribuição de tamanhos da figura 3 indica que nas condições experimentais apresentadas a maior parte das partículas têm um diâmetro inferior a 5 μm , como aliás é exigido na administração deste medicamento por inalação. Os resultados da distribuição de tamanhos são obtidos usando um analisador de partículas que mede o tempo de voo das partículas aceleradas por ar supersónico, fazendo-se normalmente um mínimo de 20.000 medições por amostra. Estes ensaios de formação de partículas com CO_2 supercrítico são efectuados sob várias condições experimentais, nomeadamente a diferentes pressões de expansão e temperaturas de pré-expansão, com o objectivo de estudar como estes parâmetros de processo influenciam a morfologia das partículas e a sua distribuição de tamanhos.

O futuro

Após termos assistido a um crescimento constante desta tecnologia durante os últimos 20 anos, é de esperar que num futuro próximo se iniciem os grandes investimentos em instalações ligadas à produção e também ao desenvolvimen-

to de outras aplicações inovadoras. De facto, foram realizados recentemente nos EUA investimentos significativos em áreas como a produção de polímeros e de revestimentos e no Reino Unido em aplicações de síntese química. Também estão em desenvolvimento unidades destinadas à remoção de pesticidas e até máquinas de limpeza a seco onde o fluido de lavagem é o CO₂! No norte da Europa está em testes finais de funcionamento uma unidade de conservação de madeira baseada na impregnação com CO₂ supercrítico. No Japão, processos envolvendo oxidação com água supercrítica funcionam já à escala industrial, sendo de esperar grandes investimentos em novas aplicações nomeadamente nas indústrias química, farmacêutica, do papel, de tratamento de efluentes, síntese de nanopartículas, reacções de polimerização, etc.

Extracção supercrítica: mito ou realidade? O leitor que decida!

Dedicatória

Ao Jorge Calado, inesgotável inspirador da procura do saber, do rigor e da verdade.

Bibliografia

- [1] J. C. Revés, M. Nunes da Ponte, E. Gomes de Azevedo, "Extracção Supercrítica: Mito ou Realidade?", *Bol. de Biotecnologia*, 1988, 36: 11.
- [2] H. A. Matos, P. C. Simões, E. Gomes de Azevedo, M. T. Carrondo, M. Nunes da Ponte, "Phase Equilibria of Natural Flavors and Supercritical Solvents", *Fluid Phase Equilibria*, 1989, 52: 357-364.

[3] M. Nunes da Ponte, J. Revés, A. R. Machado, S. Fernandes, J. Lopes, E. Gomes de Azevedo, "Processo de Extracção de Aromas de Mostos de Vinho Utilizando Fluidos Supercríticos", 1999, *Patente de Invenção N.º 101590*.

[4] M. A. Costa, H. A. Matos, M. Nunes da Ponte, E. Gomes de Azevedo, "Binary and Ternary Phase Behavior of α -Pinene, β -Pinene and Supercritical Ethene", *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41: 1104-1110.

[5] P. C. Simões, H. A. Matos, P. J. Carmelo, E. Gomes de Azevedo, M. Nunes da Ponte "Mass Transfer in Countercurrent Packed Columns – Application to Supercritical CO₂ Extraction of Terpenes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34: 613-618.

[6] M. Rodrigues, N. Peiriço, H. A. Matos, E. Gomes de Azevedo, M. R. Lobato, A. Almeida, "Microcomposites Theophylline/Hydrogenated Palm Oil from a PGSS Process for Controlled Drug Delivery Systems", *J. Supercritical Fluids*, 2003, em impressão.

VIRGÍLIO MEIRA SOARES*

FUI CONVIDADO PARA ESCREVER UM ARTIGO sobre o Jorge Calado. Disse que o faria com prazer e sem esforço, no período da Páscoa.

Infelizmente, para mim, fui confrontado com uma grave catástrofe familiar que me impede de ter ideias, neste momento: os meus Pais morreram num desastre inaceitável.

O que iria dizer em condições normais?

Iria focar a indisfarçável influência que ele teve nas (nossas) minhas opções profissionais. Iria focar, também, o

papel que ele teve na opção científica que tomei quando era um simples Assistente Eventual. Não esqueceria, nem nunca esquecerei, a influência que teve na minha formação humana e cultural (o meu gosto pela ópera e pela música clássica a ele se deve). Não deixaria de focar o seu papel fundamental na obtenção do meu doutoramento, como iria referir a sua influência determinante na criação de uma Escola de Termodinâmica Química que hoje se espalhou e é um exemplo a nível nacional (e, até, internacional).

Iria igualmente referir a sua influência no meu comportamento. A sua honestidade intelectual está acima de todas as suspeitas e transmite aos seus colaboradores uma confiança não habitual em Portugal. Aprendi com ele a ser intelectualmente honesto e a conviver com aqueles que o não são.

Gostaria de ser mais claro e mais positivo. Não consigo. Os meus Pais morreram em situação indescritível e falta-me a palavra para ser mais claro.

*Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

The Thermodynamics of Supercritical Fluids

MANUEL NUNES DA PONTE*

SUPERCRITICAL FLUIDS ARE GASES AT pressure and temperatures slightly above those of the vapour-liquid critical point. At this point, liquid and vapour become indistinguishable, and the vapour pressure curve of the liquid ends. The main distinctive characteristic of the supercritical fluid condition is that the density of the fluid is very sensitive to small changes in pressure and temperature. Actually, at the critical point, the compressibility is infinite.

Density is directly related to many other physical (and chemical) properties of a fluid. The most important in supercritical fluid applications is the solvent power, that is, the ability to dissolve other substances.

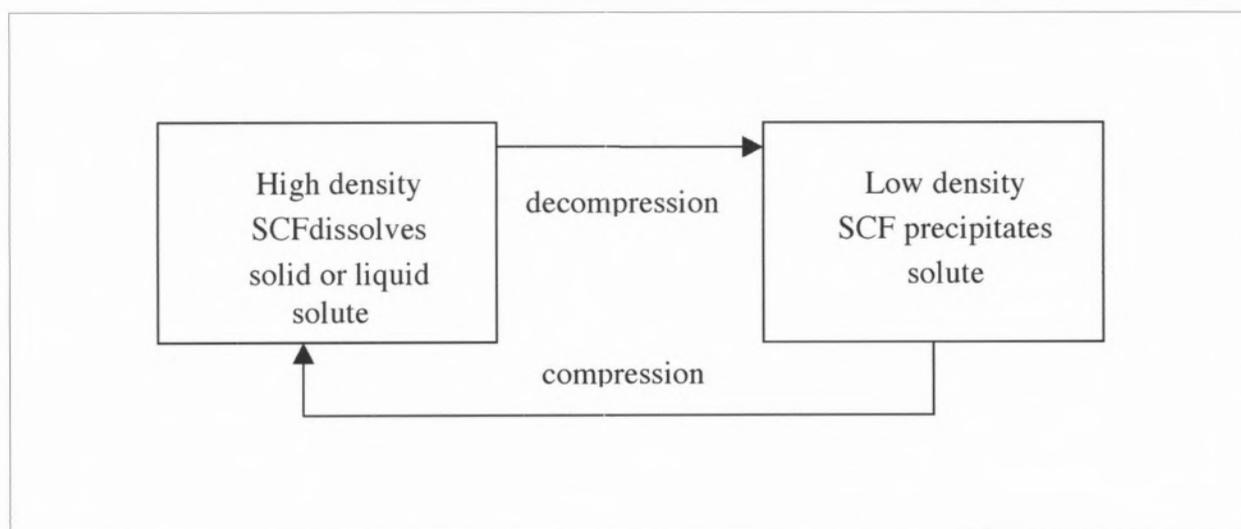
At gas-like densities, a supercritical fluid can hardly dissolve anything. When mixed with a liquid or a solid, the partial pressure of the condensed substance in the gas phase is limited to its vapour pressure, because the density of the supercritical fluid is too small to allow the interactions that lead to dissolution. On the contrary, at liquid-like densities, the molecules of the fluid can cluster around the molecules of the other substance and bring them into the gas phase.

So, with small variations of pressure or temperature, a supercritical fluid can be brought to a density where it dissolves (reasonably) high amounts of a solute or to another one where it precipitates (almost) everything it had dissolved before.

The following schematic diagram depicts these events. (compression / decompression could be replaced by cooling/heating).

This cycle is the basis of many of the hitherto devised applications of supercritical fluids (although by no means does it summarise them all).

An important aspect of the cycle is that the solvent power of the SCF varies continuously with density. Therefore, on the left side of the cycle, if a high density (high pressure) is used, high amounts of different solutes may be dissolved. On the contrary, if a moderate density (moderate pressure or high temperature) is used, the solvent power will be lower, but the selectivity can be much higher,



*Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa 2825-516 Caparica, Portugal mnonte@itqb.unl.pt

that is, only a few solutes, ideally one, will dissolve. On the right side, precipitation can be modulated, if, for instance, the decompression will proceed in steps. In principle, the less soluble solutes will precipitate in the first step, and more soluble ones in further successive decompression steps.

Many SCF extraction and fractionation processes have been devised in the recent past, which successfully use these principles.

Critical pressures of known substances are (much) higher than atmospheric pressure, and so a supercritical fluid is always a gas at high pressures. Fluid phases at high pressures are a popular subject in Jorge Calado's scientific family. He supervised several doctoral theses on this subject, including mine. His main inspiration in this area was William B. Streett, Professor at the West Point Academy and later at the School of Chemical Engineering, Cornell University, Ithaca, New York. The photograph in Figure 1 shows the entrance of Olin Hall, where the School is located.

Quite obviously, the thermodynamics of the place are very different from Lisbon's, where we have not had any snow for 50 years. But a real and fruitful collaboration was established and lasted for many years. Long and short stays in Ithaca became a habit for Jorge's collaborators (and especially for Jorge Calado himself, of course), where they became familiar with all aspects of high-pressure technology. Although supercritical fluids were not explicitly included in Streett and Calado's interests, the combination of expertise in high-pressure thermodynamics with multiple prospective applications became too strong an attraction for several of their collaborators. Since the mid-eighties, research on supercritical fluids started in earnest, and it could be argued that it is currently one of the most successful of the research activities of the Family (Jorge Calado's scientific family, as given in the family tree shown in this issue). More than a quarter of all doctoral theses have now addressed this subject, and the current number of graduate students (candidates to become Family members) prepa-

ring these on supercritical fluids is almost half of the total.

The appeal of the field for a thermodynamicist is the variety of the phase behaviour in mixtures where one of the components is close to the critical point, especially the number and composition of phases in equilibrium in these conditions. Moreover, this behaviour is very sensitive to changes in pressure and temperature. Understanding the effects of these variables is therefore a core issue in all supercritical fluid processes.

When two liquids are mixed, the vapour pressure of the mixture at a given temperature varies with the composition. In Figure 2, a typical phase diagram for a mixture of two liquids is shown on the left side. The temperature is lower than the critical temperature of any of the pure liquids, so both of them have a vapour pressure. Each of these is represented on its axis of ordinates of the diagram. Between these two limits lie all possible mixtures – composition in mole fraction x for component 1 and $(1-x)$ for component 2. Raoult's law predicts a vapour pressure of the mixtures given by a straight line between the vapour pressures of the two pure liquids. The diagram also gives information on the composition of the vapour phase produced by evaporation of a given liquid mixture. The two compositions – evaporating liquid and resulting vapour – are connected by a horizontal tie-line, as shown in the diagram for two different pressures.

If the temperature is above the critical temperature of one of the components, we have a mixture of a liquid with a supercritical gas, and the phase diagram is of the type shown on the right side. As component 1 is above its critical temperature, it has no vapour pressure, and the phase separation area cannot intercept the $x = 1$ ordinate. The gas-rich phase compositions reach a maximum value in x , which corresponds to a minimum value of the solubility of the liquid in the supercritical gas, and then turn back. The liquid-rich phase, on the other hand, rapidly incorporates more and more gas, up to a maximum pressure where the two phases reach equal



figure 1 Entrance to Olin Hall, School of Chemical Engineering, Cornell University

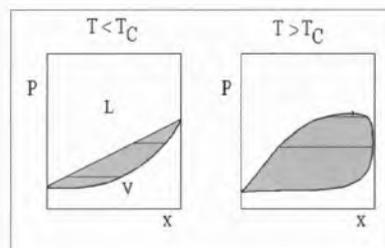


figure 2 Schematic fluid phase equilibrium diagrams for mixtures of: left side – two liquids; right side – a liquid and a supercritical fluid.

composition – the critical pressure of the mixture at the given temperature.

An important feature shown by the diagram is that the effect of pressure is drastic on the liquid phase, provoking a very large increase of the amount of gas dissolved. In fact, close to the critical pressure, the liquid is composed of 80 % molar or more of the supercritical component. The properties of this type of liquid are profoundly changed in relation to those of the initial liquid pure component. A whole new area of supercritical fluid applications is based on these modified properties and on the advantages they confer, for example, to carry out chemical reactions or to crystallise and encapsulate solutes by rapid expansion.

On the contrary, the solubility of the liquid in the supercritical gas remains small up to high pressures, and only increases significantly very close to the critical pressure.

Another important feature apparent in the diagram is that, above the critical pressure, at the given temperature, the mixture presents only one fluid phase,

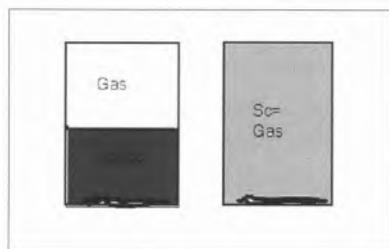


figure 3 Biphasic system vs. one phase supercritical system in contact with solid catalyst

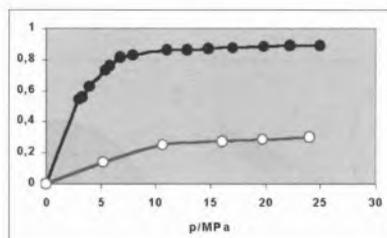


figure 4 Viscosity reduction of liquid Poly(ethylene glyco) (MW=400), represented by closed circles and expressed as a fraction of the viscosity of the pure polymer, as a function of pressure of carbon dioxide. The open circles represent the composition of the liquid, in mole fraction of carbon dioxide.

and the components freely mix in all proportions. The critical pressure therefore separates a region where the mixture can present phase separation from another one where it can only appear in a single fluid phase. Depending on the desired application, the design of a process may require the mixture in one state or the other – separation processes require two phases, chemical reaction may proceed faster in a single phase, for instance.

The knowledge of how many phases does a mixture present for a given set of parameters (pressure, temperature, composition) is therefore vital in supercritical fluid technology.

Imagine, a case where a chemical reaction is carried out by contact between reactants in two immiscible phases, for instance the hydrogenation of a liquid, where hydrogen is always very scarcely soluble in the liquid phase. These reactions are often catalysed by a metal. Mass transfer of hydrogen through the liquid phase, towards the solid metal,

controls the reaction rate. This is a difficult process, with an additional disadvantage – low concentrations of hydrogen in the vicinity of the catalyst may promote undesirable side reactions.

If a supercritical fluid is used as solvent of the whole reaction mixture, there are cases where only one gas phase contacts the catalyst, as shown in Figure 3.

Many authors have followed the strategy of looking for suitable conditions (pressure, temperature, composition) to carry out reactions in the conditions depicted on the right side of Figure 3. As pointed out above, the usually low solubility of most substances in supercritical fluids makes these endeavours quite difficult, that is, there are very few systems that fulfil those conditions and are interesting from the point of view of industrial application.

Surprisingly, work from our laboratory [1] has shown that hydrogenation of alpha-pinene in the presence of a palladium catalyst, in high-pressure carbon dioxide, proceeds faster in three-phase (liquid + gas + solid catalyst) conditions than in a two-phase (supercritical mixture + catalyst) system. This is in contradiction with the accepted wisdom that a supercritical, one-phase mixture allows a faster diffusion of hydrogen towards the catalyst, yielding faster rates of reaction. The explanation is that supercritical CO₂ is highly soluble in the liquid pinene, as it is in most terpenes. At pressures close to the critical pressure, the liquid phase in a biphasic mixture may contain 80 mol % or more of CO₂. This "expanded" liquid can dissolve much higher amounts of a gas reactant, like hydrogen, that would be otherwise possible. Access of hydrogen to the catalyst is no longer the controlling rate step.

Another illustration of this modification of the properties of a liquid by contact with a supercritical gas was the collaboration study, carried out by our group and João Fareira's group at IST, about the properties of Poly-(ethyleneglycol)s + CO₂ systems [2,3].

At low to moderate temperatures, the phase equilibrium behaviour in these systems is similar to the one pictured in

Figure 2. However, when the pressure goes over a certain value, not much higher than the critical pressure of carbon dioxide, the gas solubility in the liquid reaches a limiting value. The separation of phases remains, at least up to very high pressures.

The viscosity of the pure polymer is high. The measurements performed at IST of the viscosity when carbon dioxide is added to the polymer indicate a drastic reduction, which can go up to almost 90 % of the initial viscosity (that is, the viscosity of polymer + high pressure CO₂ is about 10 % of the viscosity of the pure polymer). This viscosity reduction is closely parallel to the amount of carbon dioxide dissolved in the liquid polymer, as depicted in Figure 4.

Once again, phase equilibrium controls the properties. The implications for facilitating the processing of highly viscous materials are quite obvious.

Exploiting the possibilities offered by these "expanded" liquids, resulting from the dissolution of supercritical carbon dioxide in liquids or melts, is a promising line of research. High-pressure phase equilibrium measurements are the key element. The methods developed by Lionel Staveley, at ICL, Oxford, Bill Streett, at West Point and Cornell, NY, and Jorge Calado, at IST, are still our guideline in this whole new area.

References

- [1] D. Chouchi, D. Gourgouillon, M. Courel, J. Vital, M. Nunes da Ponte "The influence of phase behaviour on reactions at supercritical conditions: the hydrogenation of alpha-pinene" *Ind. Eng. Chem. Research*, 2001, **40**, 2551
- [2] D. Gourgouillon, H.M.N.T. Avelino, J.M.N.A. Fareira, M. Nunes da Ponte "Simultaneous Viscosity and Density Measurement of Supercritical CO₂ - saturated PEG 400" *J. Supercritical Fluids* 1998, **13**, 177
- [3] D. Gourgouillon, M. Nunes da Ponte "High Pressure Phase Equilibria for Poly(ethyleneglycol)s + CO₂: Experimental Results and Modelling" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, **1**, 5369

Não basta fazer ou fazer bem! É preciso saber fazer bem e com rigor!

Uma pequena digressão pelo mundo da termofísica ¹

CARLOS NIETO DE CASTRO*

Introdução

As propriedades termofísicas de fluidos desempenham um papel crucial no desenvolvimento da Ciência Molecular dos Fluidos, seja no campo da interpretação das forças intermoleculares, seja na obtenção de informação experimental indispensável à compreensão da estrutura e dinâmica do estado líquido e gasoso denso. Presentes na grande maioria dos processos químicos e bioquímicos, bem como no processamento de materiais, têm um papel muito importante na produção, separação e concentração, optimização e controle de qualidade de matérias-primas, produtos intermediários e finais. Consequentemente, têm sido o objecto da aplicação das teorias moleculares, baseadas na Termodinâmica Estatística, de forma a poderem ser calculadas a partir dos primeiros princípios.

Daí a importância que têm e sempre tiveram no desenvolvimento da sociedade contemporânea e da ciência, nomeadamente na física, na química e, mais recentemente, na bioquímica.

Aproveitando a oportunidade de uma mais que justa homenagem ao trabalho desenvolvido pelo Professor Jorge Calado, na área da Termodinâmica Molecular, decidi escrever um pouco sobre as razões de três décadas de investigação em Termofísica, desde o já longínquo início de 1972, dedicado àqueles que futuramente continuarão o esforço de investigação nesta área do conhecimento.

Dos fluidos simples aos complexos, em gamas de temperatura e pressão variadas, com casos de sucesso fácil e outros de quase insucesso, mas sempre com a certeza de que a actividade em boa hora inspirada por Jorge Calado está viva e de boa saúde.

Porquê a Termofísica?

O desenvolvimento científico e tecnológico, especialmente quando processos de transferência de massa e de calor, com ou sem reacção química estão presentes, necessita de valores de propriedades de fluidos puros e de suas misturas que podem ser obtidos de várias maneiras:

- por medição experimental, directa ou indirecta
- através de cálculo teórico ou semiempírico – correlação, previsão ou estimativa
- por simulação computacional

É completamente impossível medir experimentalmente todas as propriedades termofísicas, em todas as condições do diagrama de fases de cada componente ou numa mistura multicomponente de composição arbitrária. Esta atitude ideal está limitada pelo tempo e pelo custo incomportável de tal abordagem. Sendo assim, torna-se necessário desenvolver mecanismos que permitam, a partir dum mínimo de dados experimentais, gerar os valores das propriedades necessárias.

O objectivo mais importante dum cientista seria o cálculo das propriedades a partir dos primeiros princípios, produzindo algoritmos poderosos para serem aplicados na indústria ou nos laboratórios de instalações piloto, com um grau de confiança elevado. Contudo, o estado actual da teoria molecular de gases e líquidos, incluindo a zona fluida [1-4] põe uma barreira inultrapassável à qualidade dos métodos de previsão, pois estamos normalmente bloqueados por equações da mecânica estatística intratáveis ou insolúveis. Se já é difícil obter equações que liguem o mundo macroscópico, real e mensurável, ao microcosmos, torna-se muito mais difícil resolver essas equações para modelos realísticos de forças intermoleculares de par e multicêntricas, mesmo para os gases diluídos e moderadamente densos.

Temos assim de desenvolver um conjunto de métodos de cálculo das propriedades termofísicas, baseados em soluções aproximadas das equações fundamentais, em extensões heurísticas da teoria ou em relações meramente empíricas.

A **medição experimental**, numa forma rigorosa, das propriedades de equilíbrio e, nomeadamente das propriedades de transporte de fluidos não é uma tarefa fácil [5]. Por exemplo, no caso das propriedades de transporte, e por se tratar de propriedades que caracterizam e quantificam fenómenos de não equilíbrio, a simples imposição de gradiente ao sistema a estudar modifica o seu estado de equilíbrio. A evolução para um

¹ Contribuição para a Sessão de Homenagem ao Prof. Doutor Jorge Calado, IST, 6 de Janeiro de 2003.

*Departamento de Química e Bioquímica e Centro de Ciências Moleculares e Materiais, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, e Instituto Português da Qualidade, Monte da Caparica, Portugal

novo estado de equilíbrio pode envolver o fenómeno que pretendemos estudar (a condução térmica, p.ex.) e outros fenómenos que o acompanham e difíceis de distinguir do primeiro fenómeno (a radiação e a convecção, p.ex.). Os fenómenos existentes no fluido em estudo têm assim que ser muito bem modelados matematicamente e decompostos fisicamente, para que possamos confiar em que os resultados obtidos por um dado método experimental traduzam na realidade os valores das grandezas físicas que desejamos conhecer.

A escolha dum determinado método de medição depende de variadíssimos factores, de entre os quais podemos destacar a exactidão (ou rigor) a obter, o intervalo de estados termodinâmicos a estudar, o tipo de fluidos ou misturas fluidas a estudar e os recursos económicos.

Qualquer destes aspectos permite escolher um método de elevado rigor, primário, restrito a um pequeno numero de fluidos padrão, importante para um laboratório com responsabilidades metroológicas, como os laboratórios nacionais de metrologia, ou um método de rotina de controlo de qualidade numa fábrica.

Os métodos de medição podem classificar-se em absolutos e relativos, sendo os primeiros aqueles em que existe uma equação de trabalho completa, que modela rigorosamente o processo físico em causa, estabelecendo uma relação ideal entre as variáveis medidas e a propriedade de transporte (modelo ideal), e um conjunto de correcções ao modelo ideal que traduzem os afastamentos entre o modelo ideal e a situação experimental real. Os métodos de medição relativos são aqueles em que uma ou mais constantes têm de ser determinadas a partir dum ou várias calibrações, com dados pré-conhecidos e com exactidão conhecida de outro(s) fluido(s). Os instrumentos são projectados criteriosamente, mas não existe uma teoria do método que suporte esse dimensionamento.

Para os métodos de medição relativos a incerteza dos instrumentos que os utilizam é 2 a 3 vezes maior do que a obtida com os instrumentos absolutos. Eles

são a base das medições efectuadas pela grande maioria dos laboratórios acreditados na área da metrologia, bem como pelos laboratórios de ensaios.

No caso da densidade, viscosidade, condutibilidade térmica, difusibilidades mássicas, capacidades calorífica, permissividade dieléctrica e velocidades do som existem hoje em dia métodos absolutos e relativos de pequena incerteza para condições de pressão e temperatura semelhantes às ambientes. No entanto a sua extensão a temperaturas e pressões mais elevadas ou a novos compostos requer a sua adaptação ou o desenvolvimento de novos métodos, com um rigor compatível com a aplicação desejada. O problema complica-se muito mais quando estudamos sistemas heterogéneos ou que envolvam reacção química. Veja-se por exemplo o estudo dos fluidos supercríticos [6] ou dos halocarbonetos [7] ou da medida de difusibilidades mássicas [8]. Neste último caso o desenvolvimento das técnicas de espectroscopia de correlação fotónica permitiu a sua aplicação à determinação de difusibilidades mássicas e térmicas em sistemas heterogéneos, poliméricos ou não, bem como ao estudo da dinâmica das moléculas em condições perto dos pontos críticos de mistura [9], sendo contudo ainda discutível a exactidão dos resultados obtidos.

1.ª Conclusão – Torna-se necessário desenvolver técnicas de medida de propriedades de equilíbrio e de transporte para certas regiões do diagrama de fases com importância tecnológica e científica, com características absolutas, e que permitam obter um conjunto de dados padrão de referência de fluidos seleccionados. Estes dados padrão poderão ser utilizados para calibrações de instrumentos relativos e para testar as teorias moleculares e a possibilidade da previsão ou estimativa de propriedades.

Retomando o problema da **previsão de propriedades**, convém ainda salientar que a observação de comportamentos universais dos fluidos, tipo estados correspondentes, permite estender os intervalos de temperatura e pressão, por vezes inacessíveis do ponto de vista ex-

perimental, para certos fluidos puros ou misturas.

O estado actual dos métodos da estimativa semiempírica ou empírica de propriedades, recomenda um estudo criterioso das teorias moleculares existentes, suas possibilidades de solução e a procura de analogias de comportamentos que permitam o cálculo das propriedades com uma confiança razoável [4].

Uma das ferramentas mais poderosas de cálculo rigoroso das propriedades termofísicas, envolvendo no entanto métodos matemáticos solúveis, é a teoria alargada dos estados correspondentes (ECST). Esta teoria combina uma teoria dos estados correspondentes de base molecular com uma equação de estado empírica, mas muito rigorosa. O potencial do princípio dos estados correspondentes² é a sua capacidade de prever as propriedades dos fluidos com uma informação mínima sobre o sistema em estudo, se existirem dados suficientes sobre outros sistemas molecularmente semelhantes. O rigor desta abordagem reside na equação de estado empírica do fluido de referência, utilizada na definição do estado termodinâmico do fluido em estudo. Um dos exemplos mais recentes é a previsão das propriedades termofísicas de refrigerantes e misturas de refrigerantes, bem como de sais fundidos [10-13]. A principal limitação do ECST é a ausência de equações de estado rigorosas, para os fluidos de referência mais adequados a cada caso.

Dada a sua importância na engenharia química, convém referir-se o problema das correlações de propriedades, ou da sua variação com temperatura, pressão ou composição. As correlações, apenas convenientemente utilizáveis para interpolações, podem ser empíricas, como por exemplo as desenvolvidas por ajuste polinomial multiparamétrico, ou terem uma base teórica, como as desenvolvidas para os gases reais, moderadamente densos. No caso da base teórica poderemos ainda extrapolar com alguma garantia. A grande maioria das correlações até agora desenvolvidas, incluindo as equações de estado de fluidos puros ou de misturas, têm uma

² Bem abençoado van der Waals!

Tabela 1 – Fluidos estudados

Fluidos simples	Ar, N ₂ , n-C ₁ to C ₄
Hydrocarbonetos	lineares e ramificados, alifáticos e aromáticos (incluindo terpenos)
Refrigerantes	Derivados clorados e fluorados do C ₁ , C ₂ e C ₃ , puros e em misturas
Alcoóis	saturados
Água e misturas aquosas	Água, água deuterada, água + etanol, água+aminas
Vapores metálicos	Li, Na, K, Rb, Cs
Soluções aquosas de electrólitos	NaCl, KCl, CsCl
Sais fundidos	KNO ₃ , NaNO ₃
Metais fundidos	em curso
Soluções de polímeros	em curso

Tabela 2 – Propriedades estudadas

Transporte	condutibilidade térmica, viscosidade, difusibilidade mássica e coeficiente de auto-difusão, difusibilidade térmica
Termodinâmicas	densidade, capacidade calorífica, equilíbrio líquido vapor, tensão superficial, solubilidade
Dieléctricas	índices de refração, permissividade relativa (constante dieléctrica)

base empírica, pelo que se torna importante contribuir para o desenvolvimento de correlações de propriedades ou entre propriedades com base teórica.

2.ª Conclusão – É fundamental desenvolver métodos de previsão/estimativa e correlações de propriedades com uma base teórica credível.

Um processo alternativo ao uso de equações de estado para descrever o comportamento termodinâmico de sistemas fluidos, consiste na utilização de propriedades convencionais da termodinâmica clássica tais como as propriedades molares parciais e as propriedades de excesso [14]. Os valores destas pro-

priedades calculados a partir de dados experimentais e tratados por modelos moleculares, contendo alguns parâmetros ajustáveis, têm sido utilizados com êxito para correlacionar dados, obter parâmetros moleculares [15] e contribuir para o esclarecimento de certos fenómenos observados.

Apesar da importância dos métodos acima descritos, métodos puramente termodinâmicos, como estudos da variação das propriedades acima mencionadas com a temperatura, a pressão e a composição, são também importantes pelo facto de que esta variação nas propriedades pode ser detectada e estudada independentemente de qualquer re-

ferência a modelos. Neste último caso, a detecção de fenómenos singulares, tais como variações bruscas de tipos de agregação molecular e de empacotamento [16] ou a rotação das moléculas no estado líquido [17] e a larga gama de propriedades que se pode conseguir ao fazer variar a composição das misturas e utilizar diferentes condições de temperatura e pressão, tem sido a grande motivação de estudos deste tipo. A solvatação e o efeito de adição de sais (*salting-out*) na solubilidade de não-electrólitos em água são alguns aspectos adicionais que nos permitem compreender melhor as interacções moleculares no estado líquido [18]

3.ª Conclusão – É fundamental utilizar determinações experimentais de várias propriedades que permitam obter informações detalhadas e sustentadas da estrutura das misturas líquidas e da solubilidade das substâncias na fase líquida.

Last, but not the least, a simulação computacional. O desenvolvimento da capacidade de cálculo dos computadores, bem como da sua capacidade de processamento paralelo, permite hoje em dia efectuar cálculos bastante rigorosos da estrutura e propriedades dos fluidos, mesmo de fluidos complexos, evidenciando por exemplo a existência de rotações moleculares impedidas, pontes de hidrogénio, estrutura de agregados moleculares (clusters) e calculando momentos dipolares e polarizabilidades, como no caso dos compostos fluorados derivados do etano (os fluorocarbonetos) [19] e propriedades de transporte de sais fundidos como a viscosidade, a difusão e a condutibilidade térmica [20]. Combinações criteriosas de métodos *ab-initio*, do campo reaccional auto-consistente (*self-consistent-reaction-field*), teoria funcional da densidade, métodos de Monte-Carlo e Dinâmica Molecular, permitem actualmente obter resultados ontem inimagináveis sobre os comportamentos dos agregados moleculares e das suas propriedades macroscópicas.

Apresenta-se na Tabela 1 uma lista dos fluidos estudados e na Tabela 2 as propriedades estudadas.

Conclusão Final – Desde 1972 abordámos todos estes campos, gradualmente e com grande rigor. Teria sido possível fazê-lo sem umas bases fortes? Penso que não! Investigar e inovar em Termofísica não é fácil, mas recompensa facilmente. No meu entender e dos meus colaboradores valeu e vale a

pena. Assim a educação pré-universitária e universitária corresponda, não afugentando os bons estudantes das ciências exactas, nomeadamente da Química-Física e da Termodinâmica Molecular.

Referências

- [1] K. Lucas, "Applied Statistical Thermodynamics", Springer Verlag (1991)
- [2] G. Maitland, M. Figby, B. Smith, W. A. Wakeham, "Intermolecular Forces", Oxford (1981)
- [3] J. W. Whalen, "Molecular Thermodynamics – A Statistical Approach", John Wiley & Sons (1991)
- [4] J. Millat, J. H. Dymond, C. A. Nieto de Castro, eds., "The Transport Properties of Fluids – Their Correlation, Prediction and Estimation", Cambridge University Press, London, (1996)
- [5] W. A. Wakeham, A. Nagashima, J. V. Sengers, Eds., "Measurement of Transport Properties of Fluids", IUPAC Volume III on Experimental Thermodynamics, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1991)
- [6] T. J. Bruno, J. E. Ely, "Supercritical Fluid Technology – Reviews in Modern Theory and Applications" CRC Press (1991)
- [7] C. A. Nieto de Castro, "Os Halocarbonetos e o Ambiente", *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 48, 16 (1993).
- [8] H. J. V. Tyrrell, K. R. Harris, "Diffusion in Liquids", Butterworths (1984)
- [9] R. Pecora, Ed., "Dynamic Light Scattering. Application of Photon Correlation Spectroscopy", Plenum Press (1985)
- [10] I. M. Marrucho, "Extended Corresponding States Theory: Application for Polar Compounds and Their Mixtures", Ph.D. Thesis, IST, Portugal (1996)
- [11] Byung Ik Lee and Michael G. Kesler, "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on the Three-Parameter Corresponding States", *AIChE Journal*, 21, 510-527 (1975)
- [12] N. Galamba, C. A. Nieto de Castro, I. Marrucho, J. Ely, "A Corresponding States Approach for the Calculation of the Transport Properties of Uni-Univalent Molten Salts", *High Temp. – High Press.*, 33, 397 (2001)
- [13] N. Galamba, C. A. Nieto de Castro, I. Marrucho and J.F. Ely, "A Corresponding States Approach for the Prediction of Surface Tension of Molten Alkali Halides", *Fluid Phase Equilibria*, 183-184, 239 (2001)
- [14] M. M. Abbott and K. K. Nass, "Equations of State and Classical Solution Thermodynamics. Survey of the Connections", *ACS Symp. Ser.*, 300, 1-40 (1986)
- [15] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtentbater and E. G. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall Inc. (1986)
- [16] G. Doubéret and M. I. Davis, "Measurements, Analysis and Utility of Excess Molar – (dV/dP)_s", *Chem. Soc. Rev.*, 22, 43 (1993)
- [17] M. T. Barão, C. A. Nieto de Castro, U. V. Mardolcar, "The Dielectric Constant of Liquid HFC 134a and HCFC 142b", *Int. J. Thermophys.*, 17, 573 (1996)
- [18] I. M. S. Lampreia and J. M. S. T. Neves, "Ultrasonic Velocities and Isentropic Compressions of Triethylamine in Water and in Aqueous Tetraethylammonium Chloride Solutions from 15 to 35°C", *Termochimica Acta*, 298, 65-74, (1997)
- [19] B. J. Costa Cabral, R. C. Guedes, R. S. Pai-Panandiker, C. A. Nieto de Castro, "Hydrogen Bonding and Internal Rotation of Hydrofluorocarbons by Density Functional Theory", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 4200 (2001)
- [20] N. Galamba, J. Ely, C. A. Nieto de Castro, "Transport Properties of Molten Sodium Chloride through Equilibrium Molecular Dynamics", (2003), to be submitted

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

CARLA CARNEIRO* E JOSÉ J. G. MOURA¹

Parte III: Biogeociclo do Hidrogénio e do Carbono

Título corrente: Biogeociclos dos elementos

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

Nota prévia

Este artigo é a parte III de uma série de artigos publicados neste Boletim que pretendem dar uma visão molecular estrutural e mecanísticas das enzimas envolvidas nos principais ciclos dos elementos.

Relembrando que foi dito anteriormente ... 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 interactivam) asseguram a catálise, passo a passo, por formação de intermediários chave.

É objectivo desta série de artigos rever aspectos estruturais das enzimas envolvidas nos ciclos dos elementos. Os ciclos não são apresentados de modo exaustivo, mas procura-se pôr em evi-

dência as partes dos ciclos para os quais existe um conhecimento detalhado da estrutura tridimensional do biocatalisador envolvido. Mais ainda, são apresentadas hipóteses mecanísticas que resultam, muitas delas, da análise estrutural. Os avanços da biologia molecular e das técnicas de análise estrutural permitem, que neste momento, haja disponível um conjunto de informação que permite uma análise detalhada das relações estrutura e função dos biocatalisadores que controlam as transformações ocorrentes nos ciclos.

O artigo é dividido em 3 partes:

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

3. Ciclo do Hidrogénio

3.1. Introdução

Vários aspectos do metabolismo do hidrogénio têm sido estudados, com algum detalhe, em cerca de sessenta espécies, na sua maioria organismos procariotas com uma gama de funções alargada que inclui: aeróbios e anaeróbios, autotrófos e heterotrófos, fotossintéticos, metanogénicos, redutores do sulfato, fixadores de azoto, organismos fermentativos, hipertermófilos, protozoários, parasitas e fungos anaeróbios. O estudo tem incidido em classes particu-

lares de organismos: nos metanogénicos (*Methanobacterium*, *Methanococcus* e *Methanosarcina* sp.), pois o H₂ é essencial à sua sobrevivência; em organismos que se podem adaptar e utilizar o H₂ como única fonte de energia (*R. europha*, *B. japonicum*, *R. capsulatus*); em organismos fixadores de azoto (*Rhizobium*, *Anabaena*, *Azotobacter* e *Frankia* sp.) ou ainda, dadas as interações, entre o metabolismo do H₂ e outros processos bioquímicos e fisiológicos. Para os fixadores de azoto, o H₂ é tanto um produto obrigatório, como um potencial inibidor da redução do N₂ pela nitrógenase; assim, as hidrogenases podem aumentar a eficiência da fixação do N₂ (hipótese de reciclagem do H₂). Comparativamente com os procariotas existem poucos estudos em eucariotas apesar do facto da produção de H₂ ser importante para algumas ordens, tais como: protozoários anaeróbios, algas verdes unicelulares e alguns fungos anaeróbios (Robson, 2001).

3.2. Hidrogenases

São conhecidas pelo menos 13 classes de hidrogenases. Todas, à excepção de uma estão directa ou indirectamente envolvidas no metabolismo energético e podem ser classificadas com base na sua função fisiológica em consumidoras ou produtoras de H₂. As consumidoras, catalisam a oxidação do H₂ acoplada a reacções de conservação de energia (fotossíntese, respiração, formação de

¹ 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, web www.dq.fct.unl.pt/bioin/

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

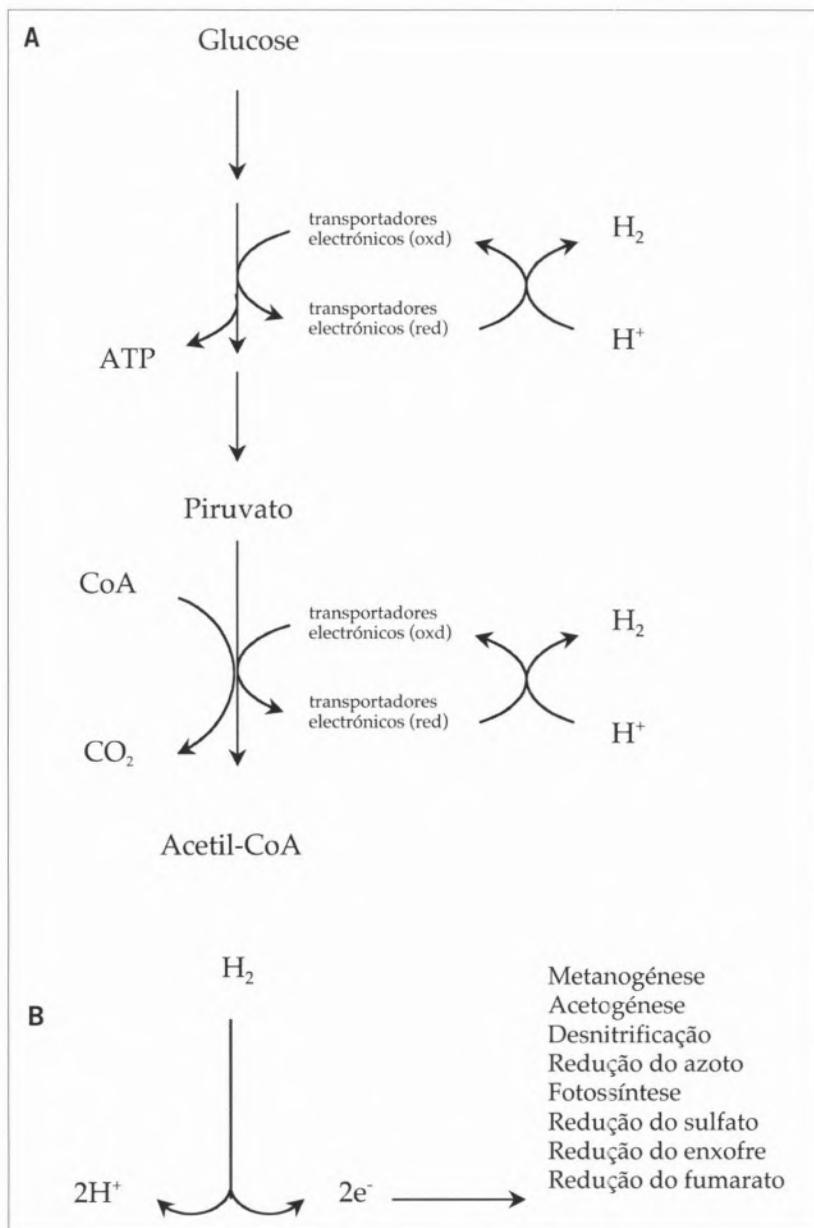


figura 1. (A) Função fisiológica das hidrogenases produtoras de hidrogénio no catabolismo da glicose a acetil-CoA. (B) Papel das hidrogenases consumidoras de hidrogénio como fonte de equivalentes redutores noutros processos metabólicos (Adaptado de Lemon e Peters, 2001).

NAD(P)H, redução do azoto ou do sulfato, metanogénese); as produtoras de H₂, catalisam a redução de H⁺ acoplada à eliminação de excesso de poder redutor através da re-oxidação de nucleotídeos de piridina reduzidos e transportadores electrónicos (figura 1). No entanto, duas outras funções foram atribuídas, nos últimos anos, às hidrogenases: uma família parece funcionar como sensor de um complexo genético que controla a expressão de outras hidrogenases e a outra, as hidrogenases bidireccionais, que podem servir como tamponizadores redo X da cadeia de

transporte electrónico, fotossintética e respiratória (Frey *et al.*, 2001; Lemon e Peters, 2001; Robson, 2001).

Em alguns organismos o papel das hidrogenases é ainda mais relevante pelo facto destes possuírem mais do que uma hidrogenase: em *E. coli* e *M. voltae* são conhecidas quatro, em *D. vulgaris* e *R. eutropha* três. Muitos sistemas podem ser expressos simultaneamente, mas noutros, as enzimas são expressas diferencialmente dependendo das condições de crescimento. Outros organismos possuem apenas uma hidrogenase (*A. vinelandii*) e muitos outros, aparen-

temente, não necessitam desta enzima (Robson, 2001).

As hidrogenases catalisam a activação reversível do hidrogénio molecular, de acordo com a seguinte equação:



Todas, com excepção de duas famílias, são metaloenzimas contendo, centros de Fe-S e/ou centros de NiFe (com propriedades de coordenação não usuais) ou grupos hémicos. Algumas contêm também grupos prostéticos não metálicos, FAD e FMN. Todas as metalohidrogenases contêm Fe e/ou Ni e podem ser divididas em duas classes: as que contêm apenas ferro (FeH) e as que contêm níquel e ferro (NiFeH). As primeiras são bidireccionais e as segundas efectuam essencialmente a oxidação do H₂ (Lemon e Peters, 2001; Robson, 2001; Moura *et al.*, 1998; Pereira, 2001; Carepo, 2002).

Os organismos contendo estes dois tipos de hidrogenases geralmente coexistem em nichos anaeróbios, impedindo a acumulação de H₂. A relação simbiótica existente entre um organismo autotrófico, um produtor de H₂ e de CO e um hospedeiro que utilize o H₂ e o CO para produção de adenosina trifosfato (ATP) e metano, constitui a base de evolução dos eucariotas (Frey *et al.*, 2001; Lemon e Peters, 2001).

A principal função das hidrogenases em bactérias anaeróbias é a regeneração da forma oxidada dos transportadores electrónicos gerada em caminhos catabólicos. O H₂ produzido neste ciclo pode ser utilizado como fonte de energia noutros processos metabólicos em que o H₂ serve como fonte de electrões, em processos redutivos tais como a fixação do azoto molecular. Quando o H₂ é utilizado na produção de ATP, esta está acoplada à redução de pequenas moléculas, tais como o dióxido de carbono, sulfato e nitrato e as hidrogenases estão normalmente associadas a transportadores electrónicos de membrana.

3.2.1. Hidrogenases contendo ferro (FeH)

As FeH são encontradas exclusivamente em organismos anaeróbios estritos, razão pela qual, são rápidas e irreversivelmente inibidas pelo oxigênio (Albracht, 2001). Estão também presentes em *D. vulgaris*, um redutor do sulfato, e no organismo sacarolítico *C. pasteurianum* nos quais, a enzima actua tanto no consumo como na produção de H_2 .

Apesar de estruturalmente relacionadas, as FeH, apresentam diferenças quanto ao número de centros de Fe-S e podem, genericamente, ser divididas em dois grupos: um caracterizado por um conteúdo de aproximadamente 14 átomos de Fe/mole de enzima e o segundo, representado pelas hidrogenases com 20 átomos de Fe/mole. São, em geral, heterodímeros $\alpha\beta$, enzimas periplasmáticas (*D. desulfuricans*, *D. vulgaris*) ou citoplasmáticas (*C. pasteurianum*). *C. pasteurianum* possui duas hidrogenases, Cpl e CplII, distintas pela sua preferência na redução do próton ou oxidação do H_2 .

Foram obtidas as estruturas de Raios-X para duas FeH, a de *C. pasteurianum* (Peters *et al.*, 1998) e a de *D. desulfuricans* (Nicolet *et al.*, 1999). As FeH de *C. pasteurianum* e de *D. desulfuricans* possuem em comum um domínio, que contém o sítio activo e três centros de [4Fe-4S], mas diferem no facto da primeira ser citoplasmática e constituída por uma única cadeia polipeptídica e a segunda ser periplasmática e composta por duas subunidades.



figura 2. Representação esquemática da FeH de *C. pasteurianum*. Os co-factores estão representados por modelos "stick and ball" (Adaptado de Lemon e Peters, 2001).

A FeH de *C. pasteurianum* (Cpl) (figura 2), uma enzima monomérica de 60 kDa, está organizada em quatro domínios: um designado activo e três acessórios. O domínio activo, o maior (correspondente a dois terços da proteína global) coordena o sítio activo, um centro bimetálico com dois átomos de ferro, o agregado H, e os domínios acessórios albergam os restantes centros de Fe-S, possivelmente envolvidos no transporte electrónico de/para o sítio activo. Dois resíduos adjacentes, uma cisteína e uma lisina, funcionam como doadores

protónicos (Lemon e Peters, 2001). Para a FeH dimérica de *D. desulfuricans*, a subunidade maior inclui o sítio activo e o domínio tipo Fd, enquanto que a mais pequena está enrolada à volta da molécula e é semelhante ao C-terminal da Cpl. A diferença na estrutura quaternária deve-se à existência de um peptídeo sinal, no N-terminal da subunidade menor, necessário para a translocação da proteína para o espaço periplasmático (Fontecilla-Camps *et al.*, 2001).

figura 3. O agregado H de *C. pasteurianum* (A) e de *D. desulfuricans* (B) (Adaptado de Lemon e Peters, 2001).

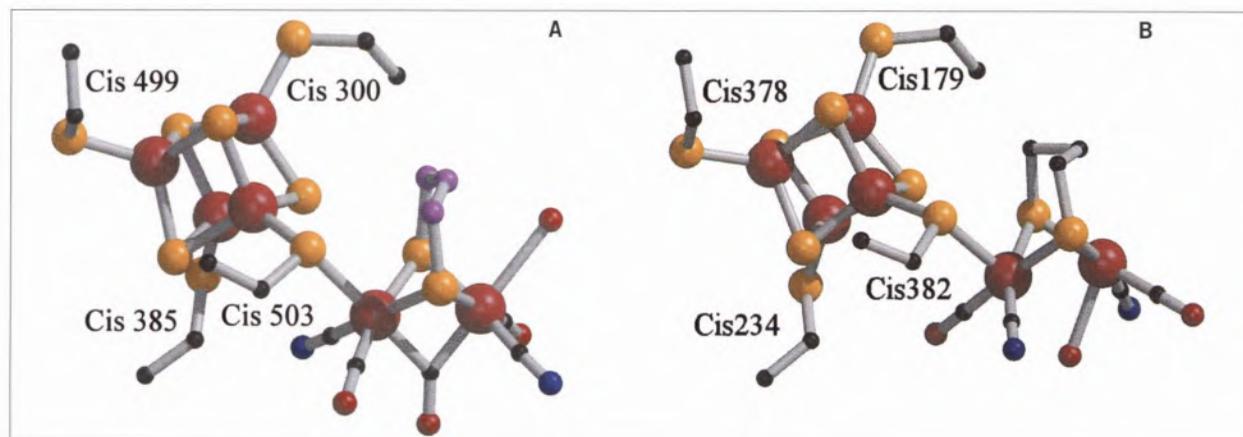
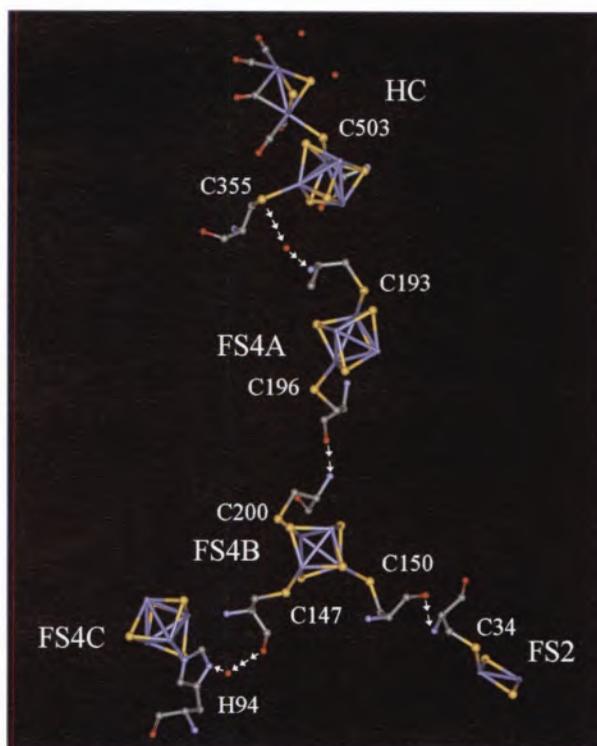


figura 4. Disposição espacial e possível percurso electrónico entre o agregado H e os centros de Fe-S mais próximos da superfície na FeH de *C. pasteurianum* (Adaptado de Lemon e Peters, 2001)



No domínio activo, o agregado H está localizado na base de uma abertura formada por dois lóbulos essencialmente equivalentes, consistindo cada um deles em quatro folhas β torcidas, rodeadas por hélices α . As quatro cisteínas, que funcionam como ligandos, estão localizadas nos "loops" que ligam as folhas β individuais. O agregado H (figura 3A) pode ser considerado como sendo formado por um sub-agregado de [2Fe-2S] (2Fe) ligado a um sub-agregado de [4Fe-4S] (4Fe) por uma cisteína em ponte (Cis503). No sub-agregado de 2Fe, os átomos de ferro estão coordenados por dois ligandos diatómicos, não proteicos (uma molécula de CO e outra de CN) e estão ligados em ponte por dois enxofres e uma molécula adicional de CO. Esta molécula diatómica serve para afinar as propriedades electrónicas do ferro na activação do H_2 , o mesmo acontecendo nas NiFeH. O ferro distal do subagregado 2Fe, está ainda ligado a uma molécula de água que desempenha uma função catalítica (Lemon e Peters, 2001).

O agregado H de *D. desulfuricans* (figura 3B) apresenta características comuns com o descrito anteriormente para Cpl mas, existem diferenças importantes a registar. As semelhanças in-

cluem a ligação em ponte, por uma cisteína (Cis382), entre os sub-agregados, 2Fe e 4Fe. No sub-agregado 2Fe, os átomos de ferro estão ligados por dois enxofres em ponte mas pertencem a uma molécula de 1,3-propanoditiol; um oxigénio, coordenado assimetricamente a um dos ferros pode eventualmente funcionar como o ligando em ponte (em substituição do ligando CO em ponte). A diferença mais significativa entre as duas estruturas prende-se com a posição de coordenação vaga no átomo de ferro distal do agregado H. Para Cpl o ferro está coordenado por uma molécula de água, duas moléculas diatómicas e três ligandos em ponte. Em *D. desulfuricans* existe uma posição de coordenação vaga, no que se propõe ser o estado reduzido da FeH, pelo que a estrutura obtida para Cpl representa a forma oxidada. A verificar-se o proposto, as diferenças observadas podem ser atribuídas às diferentes condições de cristalização (os cristais de *D. desulfuricans* foram preparados na presença de ditionito e hidrogénio como agentes redutores) (Fontecilla-Camps *et al.*, 2001; Lemon e Peters, 2001).

Os três domínios que contêm os agregados adicionais de Fe-S, três centros de [4Fe-4S] e um centro [2Fe-2S], foram

atribuídos com base na semelhança estrutural de dois deles, com ferredoxinas conhecidas. O N-terminal contém o centro de [2Fe-2S] e é composto por apenas duas folhas β perpendiculares e uma única hélice α ; os ligandos, quatro cisteínas, pertencem ao "loop" que liga uma das folhas β à hélice α . O domínio proximal do N-terminal contém um centro de [4Fe-4S] (FS4C), coordenado por três cisteínas e uma histidina (His94) envolvida na modelação do potencial deste centro, de modo a facilitar a transferência electrónica de/para o agregado H e parceiros electrónicos. O domínio anterior, está ligado ao domínio catalítico por um domínio que contém os outros dois centros de [4Fe-4S], FS4B e FS4A, coordenados exclusivamente por cisteínas. O arranjo espacial dos centros sugere a existência de um percurso electrónico entre estes e o agregado H. Existem, contudo, dois caminhos alternativos, que ligam o agregado H a doadores/aceitadores externos: através dos centros FS2 ou FS4C, via FS4A e FS4B (figura 4) (Lemon e Peters, 2001).

Um possível mecanismo para a oxidação do H_2 pode envolver a libertação da molécula de água ligada ao ferro distal do centro 2Fe e concomitante ligação do H_2 formando hidreto. Os electrões do

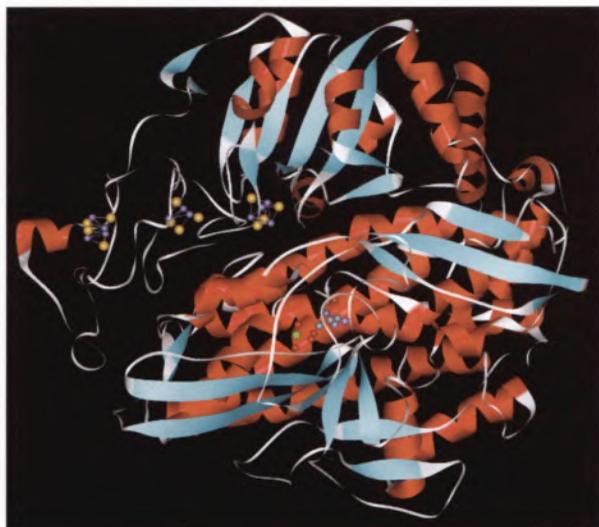


figura 5. Representação esquemática da NiFeH de *D. gigas*. Os cofactores estão representados por modelos "stick and ball" (Adaptado de Frey et al., 2001).

H₂ seriam então transferidos a partir do centro 2Fe para o centro 4Fe e, daqui, através dos agregados adicionais, para o aceitador final. A Cys299 e a Lis358 funcionariam como doadores de prótons. O mecanismo de produção do H₂ é menos claro. Apesar de reconhecida a importância do ligando permutável do ferro distal na catálise, a protonação envolvendo uma espécie metal-hidreto é rara, dada a participação de dois ácidos de Lewis (Lemon e Peters, 2001).

3.2.2. Hidrogenases contendo níquel e ferro (NiFeH)

As NiFeH são um grupo mais diverso, do que as FeH, e estão presentes em organismos anaeróbios e aeróbios, tais como redutores de sulfato, chemoheterotróficos, chemolitotróficos, metanogênicos e fototróficos. Apesar da inativação pelo oxigênio, a maioria destas enzimas pode ser activada por redução,

pelo substrato (o H₂) na ausência de oxigênio (Albracht, 2001; Robson, 2001).

Aparentemente, as NiFeH e as FeH, não são relacionadas em termos da sequência de aminoácidos, no entanto, o sítio activo parece ser semelhante. As hidrogenases, sensora de H₂ e bifuncional, são também NiFeH (Robson, 2001).

As NiFeH são heterodímeros que partilham duas subunidades em comum: a maior (α) que contém o sítio activo, um centro binuclear de Ni-Fe, e a mais pequena (β) que geralmente contém três centros de Fe-S, dois centros de [4Fe-4S] e um centro de [3Fe-4S]. Apesar da variabilidade no que diz respeito à composição das subunidades, a subunidade de Ni é conservada. São enzimas periplasmáticas (género *Desulfovibrio*) ou podem estar em interacção com a face exterior da membrana citoplasmática (em *B. japonicum*, *E. coli*, *R. eutropha*,

R. capsulatus, *A. vinelandii*, *W. succinogenes*) (Frey et al., 2001; Robson, 2001).

Com quatro estruturas disponíveis, *D. gigas* (Volbeda et al., 1995), *D. vulgaris* (Higuchi et al., 1997), *D. fructosovorans* (Montet et al., 1997), *D. desulfuricans* (Matias et al., 2001) e *Dm. Baculatum*, uma NiFe(Se)H (Garcin et al., 1999), a estrutura de *D. gigas*, a primeira a ser determinada, é considerada o protótipo destas enzimas (Fontecilla-Camps et al., 2001).

A estrutura de Raios-X da NiFeH de *D. gigas* (figura 5) revela um heterodímero, de forma globular, extremamente compacto em resultado de inúmeras interacções entre a subunidade maior e a menor. A subunidade maior coordena, para além do sítio activo, o centro binuclear de Ni-Fe, um ião magnésio (Mg²⁺) no C-terminal (ou um ferro como em

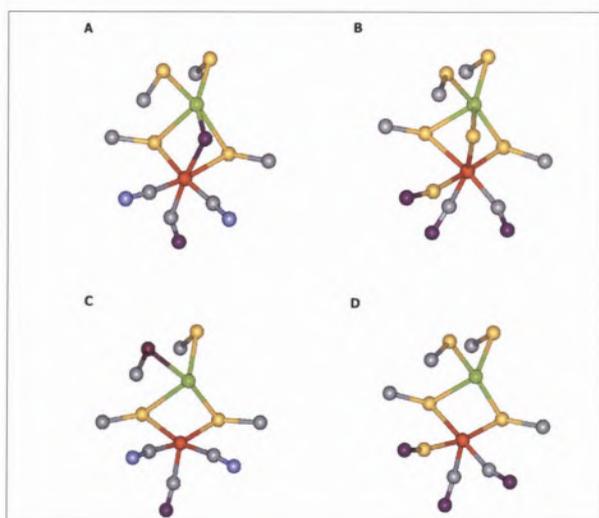


figura 6. Estruturas do sítio activo de diferentes NiFeH A) hidrogenase de *D. gigas* no estado nativo B) hidrogenase de *D. vulgaris* M estado nativo C) hidrogenase NiFeSe de *Dm baculatus* reduzida D) hidrogenase de *D. vulgaris* M reduzida. A verde está representado o Ni, a vermelho o Fe, a amarelo o S. O C a cinzento, a azul o N e a lilás o O. (coordenadas retiradas do PDB).



figura 9 Representação esquemática da CODH de *O. carboxidovorans*. Os co-factores estão representados por modelos "stick and ball" (Adaptado de Dobbek et al., 2001 a).

envolve uma conversão rápida a Ni-SU seguida de uma conversão lenta, formando-se Ni-SI. A activação completa, por redução, gera o estado Ni-C. Os resultados experimentais são consistentes e reflectem diferenças conformacionais significativas entre os estados Ni-A, Ni-B, Ni-SI e Ni-C; a inactivação, na presença de oxigénio, é também explicada por oxidação e conversão ao estado Ni-A (Fontecilla-Camps et al., 2001; Frey et al., 2001).

Na subunidade menor podem ser definidos dois domínios: o primeiro, o N-terminal que coordena o centro $[4\text{Fe-4S}]_{\text{dist}}$ (perto da superfície), consiste em cinco folhas β paralelas rodeadas por várias hélices α , com uma topologia típica das flavodoxinas. O segundo, o C-terminal, que liga os centros de $[3\text{Fe-4S}]$ e de $[4\text{Fe-4S}]_{\text{prox}}$ (perto do sítio activo), é menos organizado e mais variável em termos da composição em centros de Fe-S e na sequência de aminoácidos. A distribuição espacial destes centros, essencialmente ao longo de uma linha recta, revela que o centro de $[3\text{Fe-4S}]$ está localizado a meia distância dos dois centros de $[4\text{Fe-4S}]$. Nos centros de $[3\text{Fe-4S}]$ e o de $[4\text{Fe-4S}]_{\text{prox}}$ cada ferro, num arranjo aproximadamente tetraédrico, está ligado a três enxofres inorgânicos e a uma cisteína. O centro de $[4\text{Fe-4S}]_{\text{dist}}$ possui uma coordenação involgar, pelo facto de estar coordenado por três cisteínas e a uma histidina exposta ao solvente (Fontecilla-Camps et al., 2001; Frey et al., 2001).

O percurso entre o sítio activo e a superfície, envolvendo electrões, protões e H_2 , é efectuado por caminhos específicos, facilitado pelo arranjo espacial dos três centros. O centro proximal pode directamente permutar electrões com o sítio activo, enquanto que, o distal medeia através da histidina, as permutas electrónicas com um parceiro electrónico, um citocromo multihémico provavelmente (figura 8A). A participação do centro $[3\text{Fe-4S}]$ é ainda pouco clara na medida em que, o potencial que apresenta, é muito mais elevado do que os centros redox envolvidos na activação do H_2 . Existem também vários canais protónicos que ligam o sítio activo à superfície, incluem a cisteína, grupos carboxilato (de glutamatos conservados) e moléculas de água interiores. Um caminho possível para os protões (figura 8), dentro da subunidade maior, começa na cisteína (Cis530) ligada ao centro de Ni-Fe (que é substituída por Se nas Ni-FeSeH), que estabelece ligações por pontes de hidrogénio com um resíduo conservado (Glu18 em *D. gigas*). Este carboxilato está ligado a uma molécula de água do magnésio, perto da superfície, por uma serie de ligações por pontes de hidrogénio envolvendo quatro moléculas de água estruturais, o C-terminal da cadeia principal e uma molécula de água adicional e um outro resíduo conservado (Glu46 em *D. gigas*) (Fontecilla-Camps et al., 2001; Frey et al., 2001).

As ligações moléculas de água-metal parecem ser específicas e bem adapta-

das à transferência de protões, e podem de certo modo, justificar a existência do centro de magnésio, perto da superfície. Este facto pode conferir uma função adicional, para além da função estrutural óbvia, e um possível envolvimento no processo proteolítico do C-terminal da subunidade maior imaturada (Fontecilla et al., 2001; Frey et al., 2001).

Uma rede de canais hidrofóbicos, que liga o sítio activo à superfície, funciona na permuta do H_2 , facilitando a sua rápida difusão de/para o sítio activo. A função de cada um dos canais foi testada utilizando xenon e contrariamente ao que acontece com as moléculas de H_2 , o Xe, não é difundido para o sítio activo; o H_2 , difunde sempre pelos canais hidrofóbicos e nunca ao acaso. Assim, estes canais hidrofóbicos, desempenham um papel funcional de extrema importância na transferência e armazenamento do gás na molécula, e um papel instrumental no metabolismo do gás (Fontecilla et al., 2001; Frey et al., 2001).

Na tentativa de esclarecer o mecanismo de catálise têm sido efectuados diversos estudos envolvendo compostos modelo, que revelam compatibilidade entre estruturas semelhantes, para o sítio activo, com cargas globais muito diversas. A estrutura de Raios-X para a forma reduzida apresenta duas possibilidades de ligação do substrato: envolvendo o ligando em ponte ou a posição de coordenação vaga no níquel; ambas poderiam ligar o H_2 ou o hidreto (formado na



figura 10. Representação esquemática da CODH de *O. carboxidovorans*. Os co-factores estão representados por modelos "stick and ball" (Adaptado de Dobbek *et al.*, 2001 a).



figura 11. Representação esquemática da subunidade L da CODH de *O. carboxidovorans* (Adaptado de Dobbek *et al.*, 2001 a).

clivagem heterolítica do H₂). Contudo a posição apical livre, no níquel é o local mais acessível e, como tal, mais provável à ligação do H₂, facto consistente com a pequena distância existente entre os dois metais. Deste modo, o mecanismo de catálise não é ainda consensual, dada a incerteza relativamente ao estado de oxidação do níquel ou do grau de protonação e oxidação das suas cisteínas, e só nova investigação permitirá o seu esclarecimento (Frey *et al.*, 2001).

4. Ciclo do carbono

4.1. Introdução

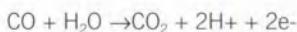
O monóxido de carbono (CO), um gás atmosférico, contribui para a eliminação de radicais hidroxilo na atmosfera; apenas um quinto é utilizado por microrganismos do solo contribuindo, desta forma, para restabelecer o equilíbrio deste elemento. O CO é absorvido apenas nas camadas superficiais em condições aeróbias e tem um tempo de vida curto no solo (Dobbek *et al.*, 2001 a).

4.2. Desidrogenases do monóxido de carbono

A capacidade de oxidar o CO é uma característica metabólica de vários grupos de Bacteria e Archaea. O CO é utilizado como substrato no crescimento de uma variedade de bactérias, incluindo as bactérias redutoras de sulfato (BRS). A desidrogenase do monóxido de carbono (CODH) é a enzima chave na utilização de CO, como fonte de carbono no crescimento de bactérias carboxidotróficas. Podem-se definir dois tipos de CODH:

as Mo-[2Fe-2S]-FAD CODH, de bactérias aeróbias e as Ni-[4Fe-4S] CODH, de bactérias anaeróbias. Algumas Ni-CODH, enzimas bifuncionais, formam um complexo com a sintetase da acetil CoA (ACS/Ni-CODH) (Dobbek *et al.*, 2001 b).

As CODH catalisam a reacção de oxidação do CO de acordo com a seguinte reacção:



4.2.1. Desidrogenases do monóxido de carbono contendo molibdénio (Mo-CODH)

As Mo-CODH para além de catalisarem a oxidação do CO apresentam também actividade de desidrogenase do hidrogénio molecular (Dobbek *et al.*, 2001 a).

A Mo-CODH é uma enzima membrana, que gera uma força proto motriz, via citocromo *b*₅₆₁, para uma cadeia respiratória insensível ao CO. É composta por dois heterotrimeros com uma massa molecular de 273 kDa. Cada heterotrimerico é constituído por três subunidades diferentes: a subunidade L, que contém a molibdopterina (do tipo MCD), a subunidade M, a flavoproteína, com uma molécula de FAD ligada de um modo não covalente, e a subunidade S, que contém dois centros de [2Fe-2S], com massas de 88,7, 30,2 e 17,8 kDa, respectivamente. O sítio activo é único, um agregado [MoSCu], em que o molibdénio da MCD está coordenado ao cobre por uma cisteína em ponte. Os centros de Fe-S e a molécula de FAD estão envolvidos na transferência electrónica, a

partir do substrato, via molibdénio, para aceptadores externos como seja o citocromo *b*₅₆₁ (Dobbek *et al.*, 2001 a).

As estruturas de Raios-X, existentes para *Oligotropha (O.) carboxidovorans* (figura 9) e *Hydrogenophaga (H.) pseudoflava*, apresentam uma topologia global e um arranjo das subunidades semelhantes. São dímeros, em forma de borboleta, resultado da disposição de topo entre as duas molibdopterinas e cuja interface é essencialmente hidrofóbica (Dobbek *et al.*, 2001 a).

A subunidade L (figura 10), em forma de coração, pode ser subdividida em dois domínios. O N-terminal, exclusivamente em folha β , e o C-terminal que pode ser adicionalmente subdividido em duas partes. A primeira parte é composta por duas zonas, em hélice α , seguidas de folha β e é responsável pela maioria das interacções existentes no dímero, e a segunda parte, que consiste em três folhas β antiparalelas, rodeadas por seis hélices α . O co-factor MCD está ligado entre os dois domínios por inúmeras ligações por pontes de hidrogénio. O enrolamento global desta subunidade é muito semelhante à correspondente na Mop, exceptuando no canal de acesso do substrato que é mais estreito (Dobbeck *et al.*, 2001 a).

A subunidade M (figura 11) liga a molécula de FAD e pode ser subdividida em três domínios. O N-terminal, responsável pela ligação da molécula de FAD, é composto por três folhas β paralelas, rodeadas por duas hélices α e apresenta um motivo com duas glicinas. O domínio central, com uma topologia mista, em hélice α /folha β , rodeia a porção dinucleotídeo da molécula de FAD. O C-terminal, contém quatro folhas β antiparalelas, que terminam num feixe de três hélices α , e está ligado ao domínio central por um "loop" flexível que interacciona apenas com o anel isoaloxazina da molécula de FAD, que é o co-factor mais exposto ao solvente (a porção dinucleotídeo está acessível a partir do solvente). No entanto, o arranjo das subunidades L, M e S permite o acesso ao anel isoaloxazina apenas, por um dos lados da subunidade M, perto da região de interface (Dobbek *et al.*, 2001 a).

A subunidade S (figura 12), muito semelhante à Mop nas estruturas primárias e terciária, está localizada entre as subunidades L e M e pode ser dividida em dois domínios, cada um contendo um centro de [2Fe-2S]. O N-terminal, semelhante ao encontrado nas ferredoxinas de plantas contendo centros de [2Fe-2S], é composto por uma hélice perpendicular e cinco "β barrel" parciais e contém o centro de [2Fe-2S]_{dist} (distal relativamente à MCD) ou centro de ferro-enxofre do tipo II. Está localizado na interface das subunidades M e L e é responsável por mediar a transferência electrónica entre o centro do tipo I e a molécula de FAD. O domínio C-terminal, contém um feixe de quatro hélices α, com uma simetria dupla e alberga no seu interior (a cerca de 11 Å da superfície) o centro de [2Fe-2S]_{prox} ou do tipo I (Dobbek *et al.*, 2001 a).

As subunidades S, M e L são estabilizadas, essencialmente, por interacções hidrofílicas.

O sítio activo (figura 13), na subunidade M a 17 Å da superfície, está acessível por um túnel hidrofóbico e é formado por um centro dinuclear único, um agregado [MoSCu]. O molibdénio, está ligado a um cobre por uma cisteína em ponte. O molibdénio apresenta uma geometria pirâmide quadrangular; a posição apical é ocupada por um ligando oxo e os ligandos equatoriais são os dois ditioleños do anel de pirano da pterina, um ligando oxo e o enxofre coordenado ao cobre. O cobre está ligado ao enxofre equatorial, em ponte, e a uma cisteína (Cis388), estabelecendo a ligação covalente do co-factor de molibdénio à cadeia da polipeptídica (Dobbek *et al.*, 2001 a).

Ilacões relativas ao mecanismo reacional foram obtidas utilizando um análogo do substrato, o n-butil isocianato (n-BIC). O substrato (CO) chega ao agregado [MoSCu] através de um canal próprio. A inserção do CO entre o cobre e o enxofre em ponte liberta o cobre, dando origem à "forma aberta" do agregado. Este, sofre então um ataque nucleofílico, do grupo hidroxilo do molibdénio, resultando em CO₂ ligado. Os electrões libertados são então transferidos, através

do ligando em ponte para o molibdénio, reduzindo-o. A regeneração da forma fechada do agregado [MoSCu], conduz à libertação do CO₂ e à reoxidação do molibdénio (por reposição do ligando hidroxilo por uma molécula de água) num processo concertado, cuja força motriz é a estabilidade do produto formado. Os centros de Fe-S facilitam a reoxidação do molibdénio por transferência electrónica, pois o co-factor MCD está adjacente ao centro de [2Fe-2S]_{prox}. Daqui, são transferidos para a molécula de FAD, via centro de [2Fe-2S]_{dist}, para doadores externos, como por exemplo o citocromo *b*₅₆₁ (Dobbek *et al.*, 2001 a).

4.2.2. Desidrogenases do monóxido de carbono contendo níquel (Ni-CODH)

As Ni-CODHs podem ser divididas em quatro classes (figura 14). As ACS/Ni-CODH das classes I e II são enzimas compostas por cinco subunidades; a classe I está presente em organismos que sintetizam acetil CoA, a partir de CO₂ e H₂, e a classe II pertence a organismos que efectuam uma metanogénese acetoclástica. As ACS/Ni-CODH da classe III consistem em duas proteínas independentes, um tetrámero α₂β₂ (ACS/Ni-CODH) e um heterodímero γδ (CoFeSP). As subunidades α, β, γ e δ da classe I/II são homólogas das subunidades β, α, γ e δ, respectivamente, da classe III. A classe IV é constituída por enzimas monofuncionais do tipo α₂, que catalisam apenas a conversão reversível CO/CO₂. A subunidade α é homóloga da subunidade α das classes I/II e da subunidade β da classe III (Lindahl, 2002).

Apesar de filogeneticamente relacionadas, as Ni-CODH diferem em termos metabólicos, na composição das subunidades e na função catalítica. As enzimas monofuncionais catalisam exclusivamente a oxidação reversível do CO a CO₂, de acordo com a equação descrita anteriormente. As enzimas bifuncionais, que adicionalmente catalisam a síntese de acetil CoA, são designadas por sintetases da acetil CoA/desidrogenases do monóxido de carbono (ACS/Ni-CODH). Um segundo grupo destas enzimas pode, no entanto, catalisar a descarboxi-



figura 12. Representação esquemática da subunidade S da CODH de *O. carboxidovorans* (Adaptado de Dobbek *et al.*, 2001 a).

xilação da acetil CoA a CO₂ (Lindahl, 2002). Estas enzimas estão presentes apenas em organismos primitivos e, para além de desempenharem um papel fundamental no ciclo do carbono e na degradação de poluentes, podem estar implicadas na origem da vida.

Para as enzimas monofuncionais, as estruturas de Raios-X existentes para as Ni-CODHs de *Carboxidotherrmus* (*C.*) *hydrogenoformans* e *Rhodospirillum* (*R.*) *rubrum* são essencialmente equivalentes. A única diferença diz respeito ao agregado C, agregado de Dobbek no caso de *C. hydrogenoformans* e agregado de Drennan, para *R. rubrum* (Dobbek *et al.*, 2001 b; Drennan *et al.*, 2002).

figura 13. Representação esquemática do co-factor da CODH de *O. carboxidovorans* (Adaptado de Dobbek *et al.*, 2001 a).

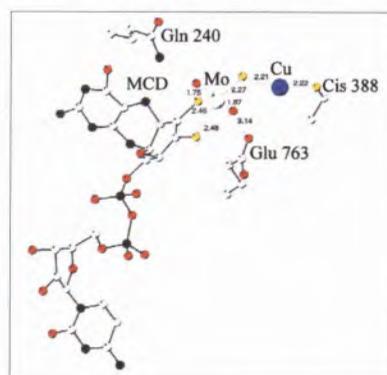
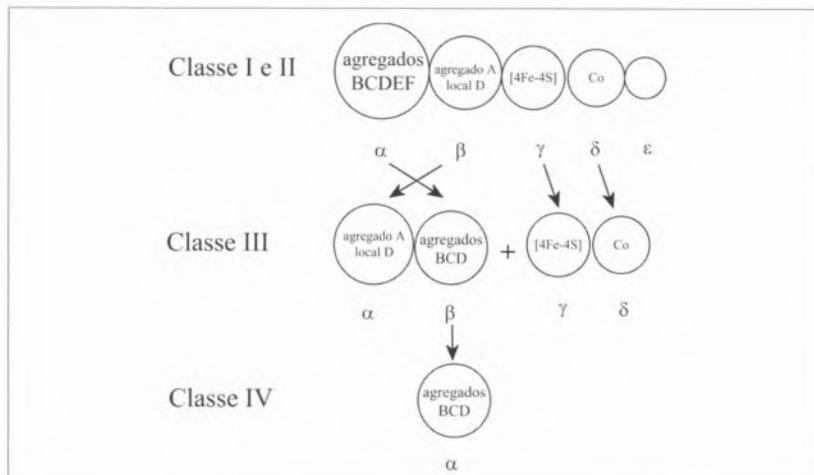
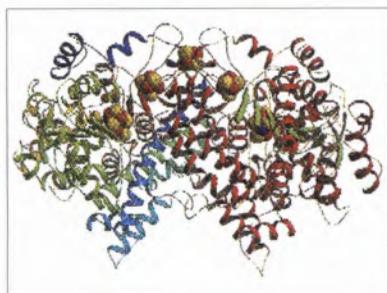


figura 14. As quatro classes de Ni-CODH (Adaptado de Lindahl, 2002).



C. hydrogeniformans acopla a oxidação do CO à redução de prótons a hidrogênio molecular (H_2), no processo de obtenção de energia. A Ni-CODH (figura 15), em forma de cogumelo e com uma topologia essencialmente em hélice α , é composta por duas subunidades idênticas (67,5 kDa), ligadas de um modo covalente e com uma orientação ortogonal entre si. Contém cinco agregados de Fe-S de três tipos, denominados B, C e D. Os agregados B (e B') e D são centros de [4Fe-4S], cubanos típicos, envolvidos nas transferências intra e intermolecular, respectivamente. Os agregados C (e C'), novos agregados assimétricos do tipo [NiFe₄S₅], constituem o sítio activo; como distam entre si cerca de 33 Å, funcionam como dois sítios activos independentes. Em cada subunidade, o agregado D, dista cerca de 10 Å do agregado B e a 11 Å de distância está o agregado C da outra subunidade, num arranjo em forma de "V" invertido (figura 16). O agregado D, liga em ponte as duas subunidades e está localizado perto da superfície, segundo o eixo de

figura 15. Representação esquemática da Ni-CODH de *C. hydrogeniformans* (Adaptado de Dobbek *et al.*, 2001 b).



rotação (Dobbek *et al.*, 2001 b; Lindahl, 2002).

Cada subunidade é composta por três domínios: o N-terminal, o do meio e o C-terminal. O N-terminal, predominantemente em hélice α , é composto por dois subdomínios funcionais: o primeiro contém as regiões de ligação dos agregados B e D e o segundo possui duas folhas β que contribuem para a ligação dos dois centros de Fe-S. O agregado B, (ou B') está coordenado por quatro cisteínas (Cis48, Cis51, Cis56 e Cis70), segundo um padrão típico das Fd. O agregado D, o vértice do "V" invertido, está coordenado, de um modo covalente às duas subunidades, através de dois resíduos de cisteína (Cis39 e Cis47). Os domínios "do meio" e o C-terminal, possuem uma topologia de "Rossmann" e ligam o agregado C, que se situa na interface dos três domínios. Dois resíduos carregados positivamente estão envolvidos na catálise: a Lis563, que liga em ponte o níquel e o ferro, por ligação por ponte de hidrogénio, e a His93, que participa na estabilização do substrato ligado (Dobbek *et al.*, 2001 b). O canal que conduz ao sítio activo, o agregado C a 18 Å da superfície, possui uma densidade positiva perto da superfície e acomoda várias moléculas de água, mas apresenta um carácter hidrofóbico junto do centro de níquel. As ramificações existentes, perto dos agregados B, constituem locais de entrada de moléculas de água necessárias durante o ciclo catalítico (Dobbek *et al.*, 2001 b; Lindahl, 2002).

O agregado C (e C') de Dobbek (figura 17), está covalentemente ligado à cadeia polipeptídica por cinco cisteínas e uma histidina e pode ser dividido em dois subagregados: um agregado [NiSFe], que inclui o ferro FCII (coordenado a uma cisteína e a uma histidina), e um agregado [3Fe-4S]. Em ambos os subagregados, o ferro possui uma geometria tetraédrica; contudo, no primeiro está coordenado a três enxofres e um azoto (Cis295, His261), enquanto que no segundo, está coordenado a quatro enxofres. O níquel, com uma geometria quadrangular plana, possui quatro enxofres como ligandos e está deslocado do plano em cerca de 0,3 Å (Lindahl, 2002).

O agregado C de Drennan (figura 18), é essencialmente um cubano do tipo [NiFe₃S₄], ligado a um ferro FCII. As duas estruturas são semelhantes, excepto num enxofre que liga em ponte o níquel e o ferro FCII, e no ligando adicional do níquel, presumivelmente um CO. No entanto, este tipo de agregado misto, entre um metal e um centro de [4Fe-4S], está presente na redutase do sulfito e nas hidrogenases contendo ferro (Dobbek *et al.*, 2001 b; Lindahl, 2002).

O mecanismo de oxidação do monóxido de carbono (CO a CO₂) mais aceite, neste momento, (figura 19) envolve a ligação do CO ao níquel e de uma molécula de água ao ferro FCII. Após ataque nucleofílico ao CO ligado, o próton carboxílico é provavelmente aceite por resíduos básicos (Lis563 e His93), facilitan-

do deste modo a dissociação da molécula de dióxido de carbono (CO_2). Os dois electrões entregues à enzima originam o estado $\text{C}_{\text{red}2}$. Se os electrões saem, um de cada vez, via agregado B/agregado D, forma-se então o estado C_{int} para o qual existem evidências experimentais. No entanto, o modo como os dois electrões são entregues à enzima enquanto o CO_2 se dissocia, não está ainda completamente esclarecido, ficando por determinar onde se depositam os dois electrões no agregado C. Estudos de mutagénese dirigida revelaram que a His299 e a Cis675 são resíduos importantes na catálise (Lindah, 2002).

As enzimas bifuncionais (as ACS/Ni-CODH) possuem, como sítio activo, um outro agregado denominado agregado A, no qual o níquel está acoplado a um centro de [4Fe-4S] (figura 20). No estado A_{ox} , o níquel está coordenado por uma cisteína (ligando em ponte), duas histidinas e uma metionina. Duas cisteínas conservadas formam uma ligação dissulfureto, constituindo o local D na forma oxidada (D_{ox}) (Lindah, 2002).

O mecanismo de síntese proposto (figura 21) envolve a redução dielectrónica do local D (distinto do agregado D), transferência do grupo metilo para o níquel, enquanto o local D é oxidado. O grupo metilo é transferido sob a forma de um catião (CH_3^+), numa reacção do tipo SN_2 pouco usual, pois envolve a participação do centro metálico. De seguida, liga-se a molécula de CO, que se insere na ligação formada, originando um intermediário $\text{H}_3\text{C-C(O)-Ni}^{2+}$. Uma base (provavelmente uma histidina) capta um protão da CoA e o tiolato resultante ataca o grupo carbonilo do intermediário $\text{H}_3\text{C-C(O)-Ni}^{2+}$. Finalmente, o local D é novamente reduzido e a acetil CoA é libertada. O "local D", permite que o níquel mantenha o estado de oxidação (Ni^{2+}) durante a metilação (Lindah, 2002).

A inserção do CO e as reacções de eliminação são comuns na química organometálica; porém, são pouco frequentes em biologia, pelo que está ainda por esclarecer a ordem segundo a qual, o mecanismo decorre. Do mecanismo proposto é conhecida apenas a ligação

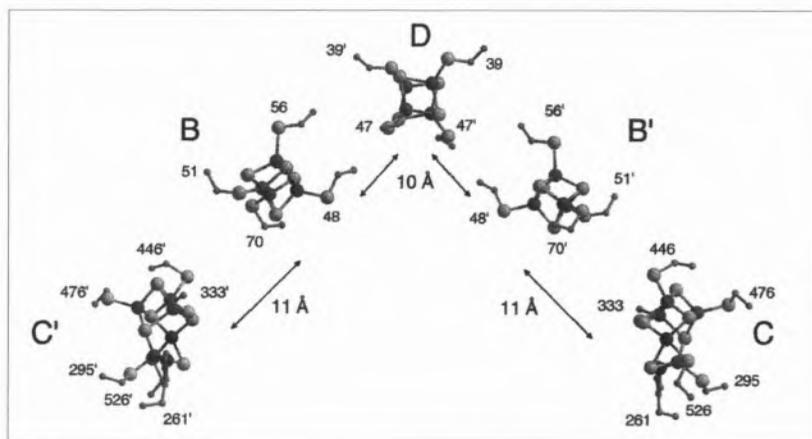


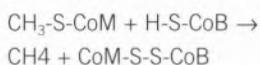
figura 16. Arranjo espacial dos co-factores na Ni-CODH de *C. hydrogenoformans* (Adaptado de Dobbek *et al.*, 2001 b).

entre o agregado A e o grupo metilo; as espécies a reduzir antes da sua transferência são ainda desconhecidas (Lindah, 2002).

A dupla função das ACS/Ni-CODH está associada ao facto do produto da reacção redox ser o substrato da reacção de síntese. O CO formado no agregado C, por redução do CO_2 , é transportado ao agregado A, por um túnel específico, onde é utilizado na síntese de acetil CoA (Lindah, 2002).

4.3. Metil coenzima M redutase (MCR)

A metil coenzima M redutase (MCR) catalisa a redução da metil-coenzima M (sulfonato de 2-(metiltio) etano) com a coenzima B (fosfato de treonina 7-mercaptoheptanol) com formação de metano e heterodissulfeto (figura 22), de acordo com a reacção:



A MCR foi, até à data, isolada exclusivamente de arqueobactérias metanogénicas, anaeróbios estritos que crescem em, H_2 e CO_2 , formato, acetato, metilaminas, metiltiois ou metanol formando

metano como produto final. É no entanto, o heterodissulfeto (e não o metano) que desempenha um papel funcional chave nestes organismos; a sua redução (no citoplasma), a coenzima M (CoM) e coenzima B (CoB), está associado a um processo de conservação de energia (envolve complexos membranares e está acoplada ao transporte electrónico). Desta forma os metanogénicos vivem como os redutores de sulfato, às custas da clivagem da ligação dissulfureto (a metil-CoM é um intermediário central no metabolismo energético), com a diferença de que os primeiros são independentes de uma fonte externa de enxofre (como aceitador electrónico) pois podem reoxidar o "enxofre reduzido" com o CO_2 ou outro substrato carbonado. Os dois processos estão acoplados via reacção da MCR (Grabarse *et al.*, 2001).

A MCR é uma enzima solúvel, com uma massa molecular de 300 kDa, composta por três subunidades diferentes: α (McrA, 66 kDa), β (McrB, 48kDa) e γ (McrG, 37 kDa), formando um heterohexâmero do tipo $\alpha_2\beta_2\gamma_2$. Possui como co-factor, duas coenzima F_{430} , um tetra-

figura 17. Agregado de Dobbek (Adaptado de Lindahl, 2002)

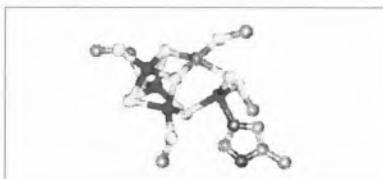


figura 18. Agregado de Drennan. Sobreposição (a fino) do agregado de Dobbek (Adaptado de Lindahl, 2002).

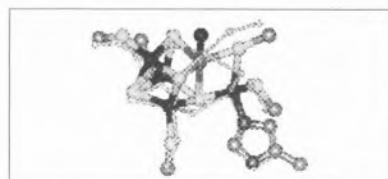
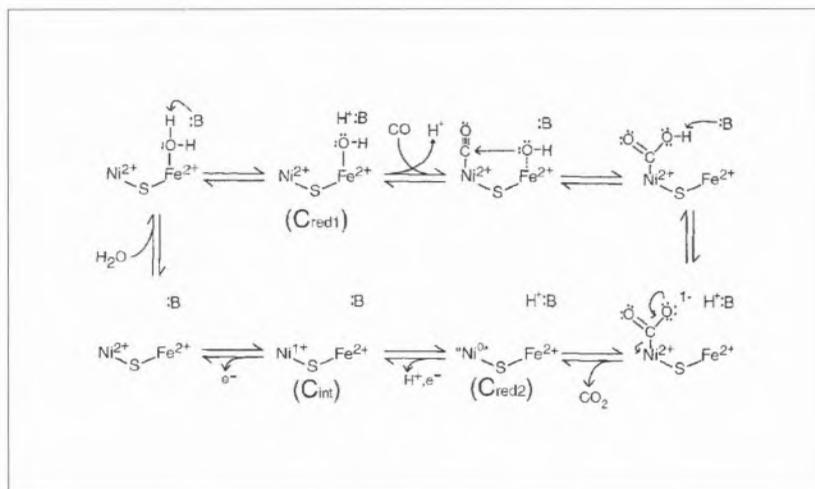


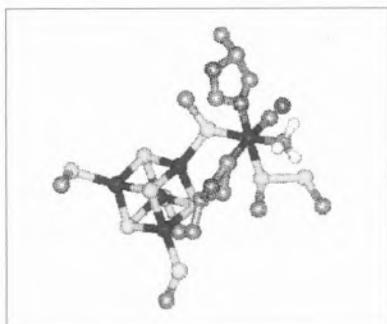
figura 19 Mecanismo proposto para oxidação do CO e redução do CO₂ pelas Ni-CODHs (Adaptado de Lindahl, 2002).



pirrol de níquel, fortemente ligadas de um modo não covalente. A coenzima F₄₃₀ (figura 23) é o tetrapirrol mais saturado de entre os conhecidos; possui apenas cinco ligações duplas, das quais dois pares estão conjugados, mas estão separadas por duas ligações simples formando um sistema com pouca conjugação. A sua cor amarela, em contraste, com a cor vermelha das porfirinas e corrinoides é, muito provavelmente, resultado deste baixo grau de conjugação. Biosinteticamente a coenzima F₄₃₀ do sirohemo e da VitB₁₂. A MCR é rapidamente inactivada por O₂ e CHCl₃ por conversão do Ni (I), activo, a Ni (II), inactivo. Um aminoácido modificado (tio-Gliα445) é proposto ter uma participação activa na catálise (Grabarse *et al.*, 2001).

A estrutura de Raios-X obtida para *M. thermoautotrophicum* (figura 24) revela uma molécula compacta com forma elíptica. O hetero-hexâmero pode ser descrito como sendo um dímero de trímeros αβγ, em que o centro é formado

figura 20. Agregado A (adaptado de Lindahl, 2002).



pelos subdomínios α, α', β e β'. As subdomínios γ e γ' estão dispostas acima e abaixo deste centro (Grabarse *et al.*, 2001).

A subunidade α pode ser dividida em quatro domínios: o do N-terminal, o domínio α+β, o domínio em hélice α e o C-terminal, todos envolvidos na ligação da coenzima F₄₃₀. Os domínios N- e C-terminal, são responsáveis pelas interações com as subunidades adjacentes. A topologia do domínio α+β, com quatro folhas β antiparalelas ladeadas por hélices α, é semelhante ao encontrado na transferase do formilo. O domínio em hélice α é composto por oito hélices α, de diferentes dimensões, formando uma estrutura em sanduíche organizada em três camadas. A subunidade β é essencialmente igual à subunidade α; muito provavelmente evoluíram de um ancestral comum. A subunidade γ apresenta um enrolamento misto αβ, no qual quatro folhas β antiparalelas estão rodeadas por duas hélices α. Tal como as subunidades α e β também o N- e o C-terminal, desta subunidade, funcionam como elo de ligação com as outras subunidades (Grabarse *et al.*, 2001).

A MCR possui dois sítios activos independentes que distam 50 Å. Cada sítio activo é composto por uma coenzima F₄₃₀ apenas acessível, a partir da superfície, por um longo canal, em forma de funil. Este é formado por resíduos das subunidades α, α', β e γ (ou α', α, β' e γ') evidenciando que um trímero não é suficiente para a catálise. No fundo deste canal, a coenzima F₄₃₀ (figura 25)

está disposta de tal modo que o plano do anel pirrólico é perpendicular ao canal. O níquel, apresenta uma geometria octaédrica em que os quatro ligandos equatoriais são os azotos do anel pirrólico e o quinto é um oxigénio (da cadeia lateral da Glnα'147); a sexta posição está vaga e disponível para ligar o substrato. Para além da cavidade estreita, que liga a superfície e o co-factor de níquel, existe uma cavidade adicional correspondente ao sítio de ligação da metil-CoM; dada a geometria da cavidade, esta entra com o seu grupo sulfonato, em primeiro lugar. Os factores que conduzem a esta orientação, não são no entanto conhecidos, mas a existência de resíduos carregados positivamente, na parte mais estreita, podem determinar esta orientação. A sua entrada antes da CoB é também essencial, porque após entrada desta última a cavidade fica bloqueada. A CoB está orientada de forma que o grupo tioheptanol aponta na direcção do níquel e os grupos fosfato na direcção da entrada (Grabarse *et al.*, 2001).

O mecanismo catalítico proposto (figura 26), com base em estudos bioquímicos e espectroscópicos, pressupõe a formação de um anião radical disulfeto como intermediário. A reacção tem início no estado Ni(I) para o qual a MCR não possui substratos ligados (A). A metil-CoM liga-se, através o seu grupo metilo, ao Ni(I) da coenzima F₄₃₀ (B) e ocorre uma clivagem heterolítica, no carbono sulfurado, formando-se metil-Ni(III) F₄₃₀ (C). O anião tiolato da CoM, formado ante-

mentos relevantes do ponto de vista biológico: enxofre, azoto, hidrogénio e carbono. A resolução a nível atómico das estruturas 3D de enzimas chave envolvidas nestes processos permite explorar, propôr e interpretar propriedades catalíticas e conduz a uma melhor compreensão de dados espectroscópicos. Um avanço considerável tem vindo a ser

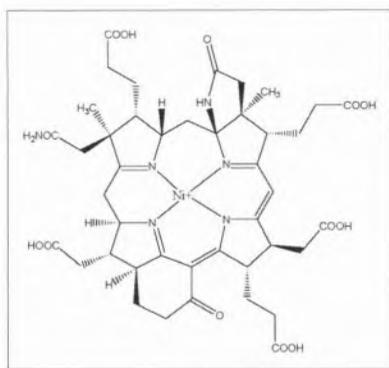


figura 23. Estrutura do tetrapirrol de níquel, coenzima F430, presente na MCR de *M. thermoautotrophicum* (Adaptado de Grabarse et al., 2001).

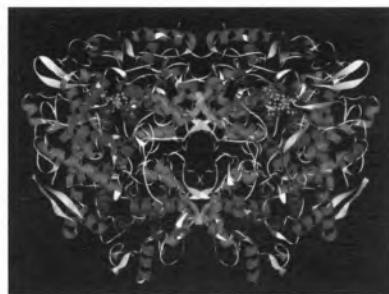


figura 24. Representação esquemática da MCR de *M. thermoautotrophicum*. Os co-factores estão representados por modelos "stick and ball" (Adaptado de Grabarse et al., 2001).

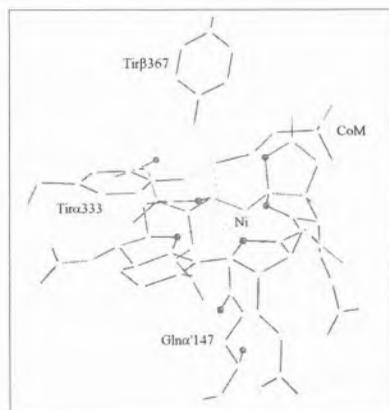


figura 25 Co-factor da MCR de *M. thermoautotrophicum* (Adaptado de Grabarse et al., 2001).

feito nas correlações estrutura/função. Adicionalmente, uma melhor definição das distâncias entre centros redox e a identificação de parceiros redox específicos permite uma análise detalhada da cinética (intra e intermolecular), definir percursos de transferência electrónica, detalhar a forma de reconhecimento desses parceiros, bem como inferir sobre a regulação dos metabolismos envolvidos.

Como nota final devemos referir que muitos destes ciclos se interpenetram. Um bom exemplo é o metabolismo de bactérias redutoras de sulfato (BRS) que podem utilizar nitrato como via alternativa respiratória ao sulfato, como resposta/adaptação a condições ambientais (fig. 27). Este caso permite compreender e integrar as necessidades químicas e biológicas envolvidas no metabolismo destes organismos, que têm a capacidade de participar num grande "ciclo biogeoquímico", com intervenção de várias enzimas chave. Este exemplo demonstra que, na ausência de sulfato e na presença de nitrato, são induzidas enzimas dissimilativas (reduzases do nitrato e nitrito, ver Parte I). O metabolismo do hidrogénio é também integrado e representa um modo subtil de suplementar equivalentes redox (na ausência de compostos orgânicos) ou utilizar excesso de electrões (em condições limitantes de substratos respiratórios – sulfato ou nitrato) conduzindo à evolução de hidrogénio. O consórcio com bactérias formadoras de metano (BFM) é mais um exemplo de integração de ciclos biológicos, utilizando hidrogénio e dióxido de carbono na formação de metano. Um exemplo que integra partes dos ciclos do azoto, enxofre, carbono e hidrogénio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRAXIS e COST apoio financeiro. Um agradecimento aos grupos de Bioinorgânica, Biofísica de Proteínas e Cristalografia de Proteínas do REQUIMTE/CQFB/DQ/FCT/UNL por muitas contribuições. Ao

Jorge Pereira pela ajuda na obtenção de inúmeras figuras.

Bibliografia

- Albracht, S.P.J. (2001) "Spectroscopy-the functional puzzle" in *Hydrogen as a fuel*, (R. Cammack, M. Frey, R. Robson, Eds), **Cap 7**, pp 110-158, Taylor & Francis
- Cammack, R. (2001) "The catalytic machinery" in *Hydrogen as a fuel*, (R. Cammack, M. Frey, R. Robson, Eds), **Cap 8**, pp 159-180, Taylor & Francis
- Carepo, M., Tierney, D. L., Brondino C. D., Yang, T. C., Pamplona, A., Telsler, J., Moura, I., Moura, J. J. G., Hoffman, B. M. (2002) *JACS*, 281-286
- Dobbek, H., Gremer, L., Meyer, O., Huber, R. (2001 a) "CO dehydrogenase" in *Handbook of Metalloproteins*, (A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, Eds), **Vol 2**, pp 1136-1147, John Wiley & Sons, LTD
- Dobbek, H., Svetlitchnyi, V., Gremer, L., Huber, R., Meyer, O. (2001 b) "Crystal structure of a carbon monoxide dehydrogenase reveals a [Ni-4Fe-5S] cluster", *Science*, **293**, 1281-1285
- Drennan, C.L., Heo, J., Sintchak, M.D., Schreiter, E., Ludden, P.W. (2002) "Life on carbon monoxide: x-ray structure of *Rhodospirillum rubrum* NiFeS carbon monoxide dehydrogenase", *PNAS*, **98**, 11973-11978
- Fontecilla-Camps, J.-C., Frey, M., Garcin, E., Higuchi, Y., Montet, Y., Nicolet, Y., Volbeda, A. (2001) "Molecular architectures" in *Hydrogen as a fuel*, (R. Cammack, M. Frey, R. Robson, Eds), **Cap 6**, pp 93-109, Taylor & Francis
- Frey, M., Fontecilla-Camps, J.C., Volbeda, A. (2001) "Nickel-iron hydrogenases" in *Handbook of Metalloproteins*, (A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, Eds), **Vol 2**, pp 880-896, John Wiley & Sons, LTD
- Garcin, E., Vernède, X., Hatchikian, E.C., Volbeda, A., Frey, M., Fontecilla-Camps, J.C. (1999) "The crystal structure of a reduced [NiFeSe] hydrogenase provides an image of the activated catalytic center", *Structure Fold. Des.*, **7**, 557-66
- Grabarse, W., Shima, S., Mahlery, F., Duin, E.C., Thauer, R.K., Ermiler, U. (2001) "Methyl-coenzyme M reductase" in *Handbook of Metalloproteins*, (A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, Eds), **Vol 2**, pp 897-914, John Wiley & Sons, LTD
- Higuchi, Y., Yagi, T., Yasuoka, N. (1997) "Unusual ligand structure in Ni-Fe active center and an additional Mg site in hydrogenase revealed by high resolution X-ray struc-

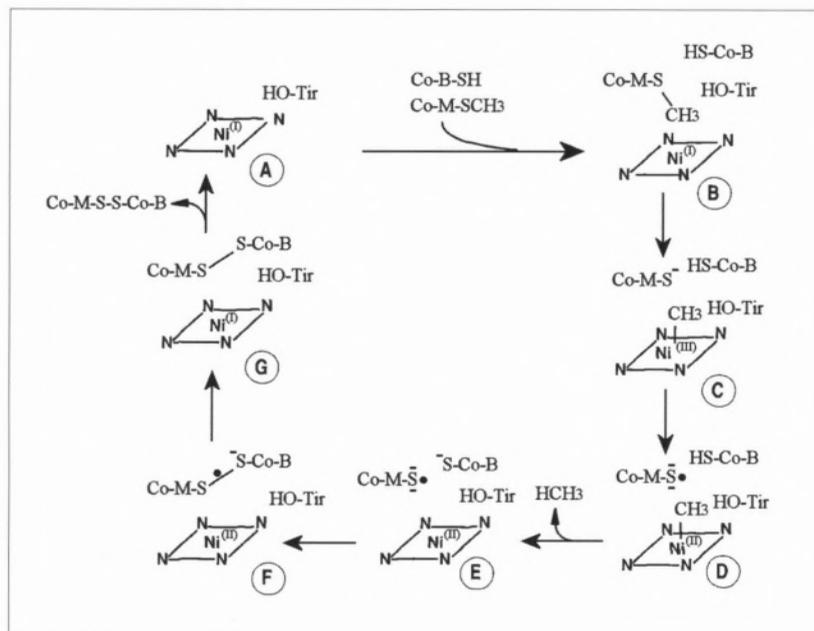


figura 26. Mecanismo proposto para a formação do heterodisulfeto pela MCR de *M. thermoautotrophicum* (Adaptado de Grabarse et al., 2001).

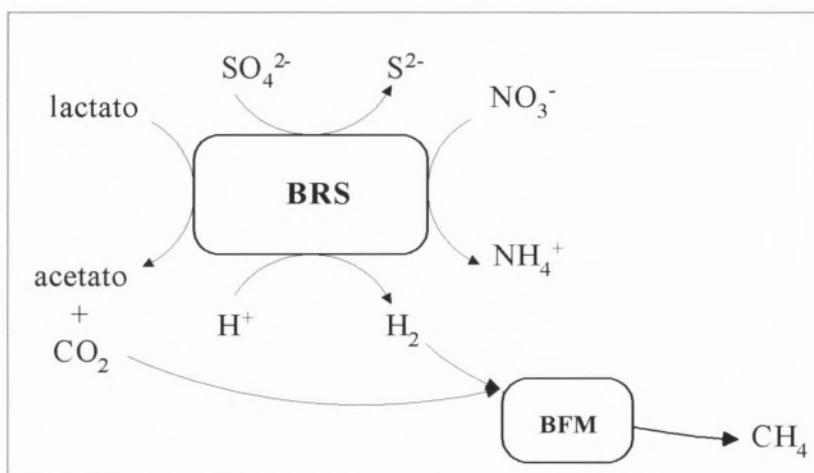


figura 27. Integração do metabolismo por ação conjunta de uma bactéria de sulfato (BRS) e uma bactéria metanogénica (BFM).

ture analysis", *Structure (London)*, **5**, 1671-80

• Lemon, B.J., Peters, J.W. (2001) "Iron-only hydrogenases" in *Handbook of Metalloproteins*, (A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, Eds), **Vol 2**, pp 738-751, John Wiley & Sons, LTD

• Lindahl, P.A. (2002) "The Ni-containing carbon monoxide dehydrogenase family: light at the end of the tunnel?", *Am. Chem. Soc.*, **41**, 2097-2105

• Matias, P.M., Soares, C.M., Saraiva, L.M., Coelho, R., Morais, J., LeGall, J., Carrondo, M.A. (2001) "[Ni-Fe] hydrogenase from *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774: gene sequencing, three-dimensional structure determination and refinement at 1,8 angstrom

and modelling studies of its interaction with the tetraheam cytochrome c(3)", *J. Biol. Inorg. Chem.*, **6**, 63-81

• Moura, J. J. G., Moura, I., Teixeira, M., Xavier, A. V., Faucher, G. D., LeGall, J. (1998) in "Metal ions in biological systems", vol 23 (Siegel, H. & Siegel, J., eds), pp285-314, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.

• Nicolet, Y., Piras, C., Legrand, P., Hatchikian, C.E., Fontecilla-Camps, J.C. (1999) "*Desulfovibrio desulfuricans* iron hydrogenase: the structure shows unusual coordination to an active site Fe binuclear center", *Structure Fold. Des.*, **7**, 13-23

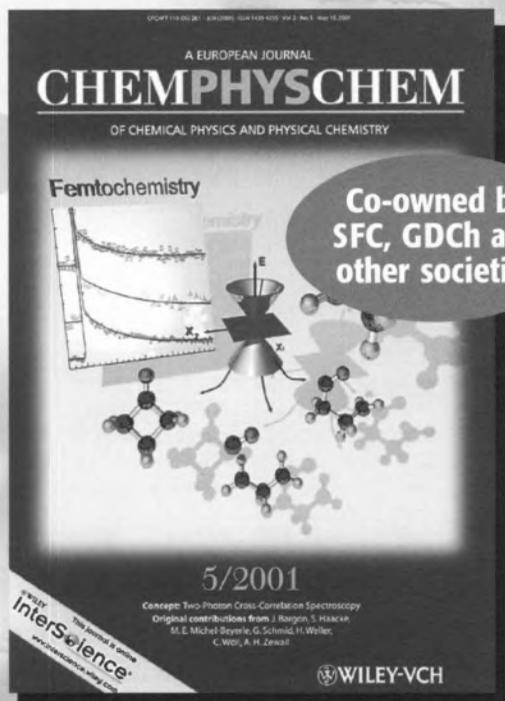
• Pereira, A. S., Tavares, P., Moura, I., Moura, J. J. G., Huynh B. H., (2001) *JACS*, **123**, 2771-2782

• Peters, J.W., Lanzilotta, W.N., Lemon, B.J., Seefeldt, L.C. (1998) "X-ray crystal structure of the Fe-only hydrogenase (Cpl) from *Clostridium pasteurianum* to 1,8 angstrom resolution", *Science*, **282**, 1853-8

• Robson, R. (2001) "Biodiversity of hydrogenases" in *Hydrogen as a fuel*, (R. Cammack, M. Frey, R. Robson, Eds), **Cap 2**, pp 9-32, Taylor & Francis

• Volbeda, A., Charon, M.-H., Piras, C., Hatchikian, E.C., Frey, M., Fontecilla-Camps, J.C. (1995) "Crystal structure of the níquel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*", *Nature (London)*, **373**, 580-7

Subscribe Now!



Co-owned by
SFC, GDCh and
other societies

ChemPhysChem – Where Chemistry Meets Physics Meets Chemistry...

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

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

Papers from distinguished scientists worldwide, such as

Z. I. Alferov	G. Ertl	C. A. Mirkin
C. Amatore	C. Friend	C. N. R. Rao
C. D. Bain	J. S. Kilby	J.-M. Savéant
V. Balzani	H. Kroemer	R. J. Saykally
C. Bräuchle	R. 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

Porquê seguir essa teoria?

ROALD HOFFMANN*

A TEORIA DAS TEORIAS É A SEGUINTE: uma teoria será aceite por uma comunidade científica se explicar de melhor forma (ou mais extensamente) aquilo que se sabe, se estiver no limite daquilo que é conhecido sobre as outras partes do nosso universo e se fizer previsões verificáveis e, de preferência, arriscadas.

Às vezes, é mesmo assim. De facto, a teoria que fez o meu nome (e acrescentou à grandeza já reconhecida do homem com quem colaborei, o maior químico de síntese do século XX, Robert B. Woodward) elucidou muitas observações incongruentes e enigmáticas da química orgânica. E o "controle de simetria orbital", tal como o nosso complexo de ideias ficou conhecido, fez algumas previsões arriscadas. Lembro-me nitidamente do dia em que Jerry Berson nos mandou os seus famosos resultados experimentais sobre a esteoquímica da reacção sigmatrópica [1,3]. Devia se comportar de uma certa maneira, deduziu ele da nossa teoria – uma aproximação não-intuitiva. E assim foi.

No entanto, muito do que faz com que se aceitem as teorias tem pouco a ver com a racionalização e a previsão. Sustento que, em vez disso, o que importa é uma impressionante série de factores em que as atitudes psicológicas têm uma componente proeminente.

Simplicidade

Uma equação simples que descreve um fenómeno físico (ou, melhor, muitos), a molécula com a forma de um sólido platónico com geometria regular, o mecanismo simples ($A \rightarrow B$, num só passo) – são esteticamente extremamente apelativos, atingem a nossa alma directamente. São maravilhosamente simples e simplesmente maravilhosos. Teorias deste tipo são espantosas no sentido literal da palavra – quem o pode negar da teoria da evolução, da equação de Dirac, ou da relatividade geral?

Convém ter um pouco de cautela e ponderar o facto que a propaganda política apela de uma forma flagrante à nossa predilecção psico-biológica para a simplicidade. Será o mundo simples? Ou será que apenas queríamos que fosse assim? Nos sonhos de alguns, a beleza e a simplicidade das equações tornam-se num critério da sua veracidade. As teorias simples parecem validar o sacrossanto *Ockham's razor*. Eu próprio sucumbi e prediquei a concisão poética e generalidade das explicações orbitais.

Para corrigir esta propensão dos cientistas para a simplicidade, podíamos perguntar-lhes o que consideram ser belas artes, seja na música ou nas artes visuais. Preferem as *Variações Goldberg* de Bach ou uma música para dançar cujo tema é repetido dez vezes seguidas de forma idêntica? Alguma vez um animal foi *pintado* para mostrar a sua simetria bilateral?

Apesar disso, não há saída; uma teoria simples mas que explica muito é geralmente aceite num abrir e fechar de olhos.

Contar uma história

E se o mundo fosse complexo? Aqui, quebra-se a simetria; ali, a reacção química aparentemente mais simples, combustão do hidrogénio com formação de água, obedece a um mecanismo complicado. A maneira através da qual uma sub-unidade de hemoglobina comunica a sua oxigenação a uma segunda sub-unidade, uma tarefa essencial, tem a sofisticação de uma banda desenhada de Rube Goldberg. Só para não mencionar a complexidade de qualquer resposta biológica, do aumento da pressão sanguínea ou da descarga de adrenalina quando uma cobra nos ataca, até ao retorno de um serviço de pingue-pongue cortado. A teoria de Max Perutz sobre a cooperatividade da associação do oxigénio à hemoglobina, a forma como os ribossomas funcionam – estas exigem explicações complicadas. E sim, foi o tactear inerente da evolução que as tornou complexas. Mas as reacções químicas mais simples – uma vela a arder – também são intrincadas. Tão complexas como a física essencial da maleabilidade, brilho e dureza dos metais. Ou a geologia dos sopros hidrotérmicos.

Quando as coisas são complexas mas compreensíveis, os homens fabricam histórias. Fazemo-lo por várias razões: $A \rightarrow B$ não precisa de história. Mas $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ e não $A \rightarrow B \rightarrow C' \rightarrow D$ é já

* Tradução: Gabinete de Tradução da Universidade Católica Portuguesa, Revisão: L. G. Arnaut, Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

uma história em si. O psicólogo Jérôme Bruner escreveu, "Para que haja uma história, algo inesperado tem de acontecer". Na ciência, o inesperado aguarda-nos na próxima esquina experimental. As histórias "domesticam o inesperado," na formulação de Bruner.

Contar histórias parece estar enraizado na nossa psique. Iria mesmo dizer que com a nossa aptidão para falar e escrever, esta é a nossa maneira de extrair prazer, psicológico, de um mundo caótico. Os cientistas não são uma excepção. Parte da história que nos contam narra como lá chegaram – os filmes raios X medidos ao longo de uma década, os becos sem saída e as pistas falsas de síntese química. Nunca é simples, e a serendipidade substituiu aquilo que antigamente se chamava a Graça de Deus. No final, acabamos por triunfar. É tentador, e nada disso diminui a ingenuidade do acto criador.

Pensando nas teorias, a narração de histórias tem alguns aspectos particulares. Há sempre um princípio para uma teoria – modelar assunções, talvez dar conta de observações inesperadas. Depois, numa teoria conduzida pela matemática, segue-se uma espécie de estágio de desenvolvimento. Tenta-se uma coisa: não leva a lado nenhum, ou deixa um sentimento de insatisfação. Por isso tenta-se uma variação sobre o que era um tema menor, e – de repente – eleva-se. A resolução e a finalização seguem-se. Penso na surpresa que se tem quando se faz uma transformada de Fourier, ou quando se vêm os valores próprios aparecer apenas de uma equação e condições fronteira.

É triste mas, nos registos escritos das teorias, muita da narrativa da luta pelo conhecimento é omitida, por causa da auto-censura e do desejo de nos mostrarmos mais racionais do que somos. Está bem; felizmente que ainda podemos ver secções do desenvolvimento da sinfonia teórica quando examinamos um conjunto de teorias, criadas por muitas pessoas, não apenas uma, vagueando na procura do conhecimento.

O outro local onde prevalece a narrativa é na etapa de formulação de hipóteses

científicas. É aqui que "o alcance da imaginação" da ciência, como lhe chamou Jakob Bronowski, é explícito. Dentro em pouco será trazido de volta à terra pela experimentação, mas aqui o homem audaz pode levantar voo, imaginar qualquer esquema louco. E, da forma como funciona a ciência, se ficar demasiado cego pelo seu próprio preconceito para ver as falhas das suas fantasias teóricas, é certo que os outros as verão.

Muitas teorias são populares porque contam uma história entusiástica, que reflecte a forma como funciona o mundo, e que pode ser arquivada para lidar com a próxima dificuldade. As histórias podem ser divertidas: poderá haver teorias com sentido de humor?

Uma Mala de Viagem

As teorias que procuram ser aceites é melhor serem portáteis. Claro, as pessoas aceitarão um ritual iniciático, um manual duro-de-roer para aprenderem a dominar a teoria. Mas se todas as aplicações da teoria exigirem uma consulta ao seu formulador (este é o objectivo da comercialização, a antítese da ética da ciência), a teoria será rapidamente abandonada. As teorias mais populares são as que podem ser aplicadas por outros para obter resultados surpreendentes. O formulador da teoria teria dado um braço para o ter feito primeiro, mas os amigos deveriam refreá-lo – é melhor se outro o fizer. E o citar.

Modelos relativamente simples que admitem uma solução analítica têm um papel especial na aceitação e popularidade das teorias junto dos outros teóricos. Estou a pensar no oscilador harmónico, nos Hamiltonianos de Heisenberg e de Hückel, o modelo de Ising, ou as minhas próprias interacções de orbitais. Os modelos tornam-se módulos de uma construção teórica, aplicando-se a qualquer problema como primeiro (mas não último) recurso. Por um lado isto é uma moda, por outro lado é um testemunho da nossa predilecção pela simplicidade. Mas, mais significativo ainda, a utilização de modelos solúveis transmite confiança no valor da metáfora – junta-se

uma prova experimental a outras. É também demonstrativo do desejo existencial de tentar alguma coisa – vamos tentar isto.

Produtividade

As melhores teorias são produtivas, pois estimulam a experimentação. A ciência é uma forma interactiva maravilhosa de adquirir conhecimento fiável. Quanta excitação existe numa pessoa A que propõe uma visão de como funcionam as coisas, que é testada por B, usada por C para motivar a síntese de uma molécula que testa os limites da teoria, que leva D (não C) a descobrir que a molécula é um superconductor ou um agente anti-tumor, originado uma chusma de estudantes de doutoramento a fazer pequenas modificações na molécula ou procedimentos! As pessoas precisam de razões para fazerem as coisas. As teorias dão essas razões, certamente para testar as teorias (e com maior prazer se provarem que as teorias estão erradas), mas também para terem uma razão para fazerem a molécula seguinte. As teorias que provocam experiências são verdadeiramente apreciadas por uma comunidade que em todas as ciências, mesmo na Física, é fundamentalmente experimentalista.

Um "corolário" do significado da produtividade é que as teorias que são fundamentalmente insustentáveis ou mal definidas, podem ainda assim ser imensamente produtivas. Assim foi com o flogisto nos seus dias, assim foi na Química com a ideia das energias de ressonância calculadas com o modelo de Hückel. As pessoas fizeram esforços tremendos para sintetizarem moléculas que nunca teriam feito (e descobriram muita química fascinante nesse processo) com base em "energias de ressonância" que tinham pouca relação com a estabilidade, termodinâmica ou cinética. Teve alguma importância que Colombo se tenha enganado, na proposta do seu "projecto de investigação", na distância a que estava a Índia?

Nas palavras de Jerry Berson, "Muita da ciência consiste em factos experimen-

tais permanentes obtidos em testes de teorias temporárias".

Quadros para a Compreensão

Stephen G. Brush estudou recentemente uma variedade de domínios e de descobertas, para averiguar qual o papel que as previsões têm na aceitação das teorias. Eis o que ele tem a dizer sobre a nova mecânica quântica: "As novas previsões não tiveram praticamente nenhum papel na aceitação da teoria física mais importante do século XX, a mecânica quântica. Os físicos rapidamente aceitaram essa teoria porque proporcionava uma descrição dedutiva coerente de uma grande gama de factos empíricos conhecidos..." Muitas teorias fazem relativamente poucas previsões (a mecânica quântica acabou por fazer algumas) mas mesmo assim são aceites porque têm um poder explicativo tremendo. Fazem-no através de uma classificação, proporcionando um quadro (para a mente) que ordena uma imensa quantidade de observações. É isto que eu penso que fizeram as teorias sobre acidez e basicidade (à la Lewis ou Brønsted) do século XX. Alternativamente, a compreensão oferecida é a do mecanismo – esta é a força da teoria da evolução.

É melhor distinguir os conceitos de teoria, explicação e compreensão. Ou pelo menos tentar fazê-lo pois eles resistem à sua diferenciação. Evelyn Fox Keller, no seu recente e brilhante livro, *Making Sense of Life*, tem muitas fábulas instrutivas sobre a aceitação das teorias e diz o seguinte sobre a explicação:

"Uma descrição ou um fenómeno conta como uma explicação ... se e só se preenche as necessidades de um indivíduo ou de uma comunidade. O desafio, portanto, está na compreensão das necessidades que os diferentes tipos de explicação satisfazem. As necessidades, claro está, variam, e variam inevitavelmente: variam não só com o estado da ciência num tempo determinado, com a tecnologia local, com as oportunidades sociais e económicas, mas também com preocupações culturais mais alargadas"

Tal como Bas van Fraassen argumentou incisivamente, qualquer explicação é uma resposta. Se aceitarmos isso, a natureza da questão torna-se essencial, assim como a nossa recepção da resposta. Tanto a questão reconstituída do "porquê?" como a nossa resposta são dependentes do contexto e subjectivas. Compreender, diz van Fraassen, "consiste em estar numa posição de poder explicar." E assim é a subjectividade de um universo pragmático.

A propósito, as explicações são quase sempre histórias. De facto, são histórias moralistas e determinísticas. Pois, para haver satisfação, não basta dizer $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, mas sim $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ porque A, B e C têm estas e aquelas propriedades. A forte convicção da casualidade aqui implícita, justificada por uma razão aparentemente irrefutável, pode ser perigosamente inebriante. Esta é uma das razões pelas quais eu não gostaria de ver os cientistas e os engenheiros a governarem o mundo.

A aceitação das teorias depende tanto da psicologia dos seres humanos como do conteúdo das teorias. São os seres humanos que decidem, individualmente ou enquanto comunidade, se uma teoria tem de facto um poder explicativo ou oferece uma compreensão. É por isso que factores aparentemente "extracientíficos" como a produtividade, portabilidade, poder de narração e estética, também contam. Às vezes a aceitação demora muito tempo (testemunhado pela deriva dos continentes), mas às vezes é imediata e intuitiva – fica bem. É como uma bela camisola.

É uma Prenda

Há mais qualquer coisa, ainda mais fundamental do ponto de vista psicológico, a funcionar. Todas as sociedades usam prendas, como ofertas altruístas mas, mais importante ainda, como meio de mediação nas interacções sociais. Na ciência a prenda é tanto transparente como central. A ciência pura é a forma mais próxima de uma economia de prendas, tal como argumentou Jeffrey Kovac. Cada artigo da literatura científica é uma prenda para todos nós. Cada

método analítico, cada instrumento. Claro que se deseja que a prenda seja bonita (como o são as prendas simples, mas também aquelas que trazem uma boa história consigo). Mas que a oferta seja útil (portável, produtiva) confere-lhe um valor especial. Quem deu a prenda será lembrado, a cada momento, por aquele que a recebeu.

O propósito da teoria, escreve Berson, é "trazer ordem, clareza e previsibilidade a um pequeno canto do mundo". Isso chega. Uma teoria é, então, uma prenda especial, uma prenda para a mente numa sociedade (científica, e não o mundo) onde o pensamento e a compreensão são dominantes. Uma prenda de um ser humano para o outro, para nós todos.

Agradecimentos

Quero agradecer a Michael Weisberg pelos seus comentários e questões incisivas.

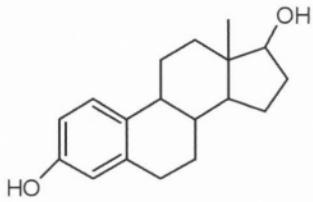
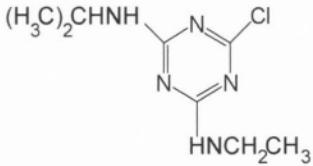
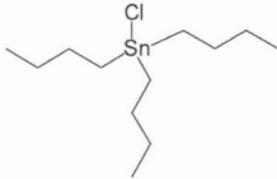
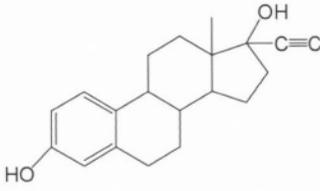
Bibliografia

- Berson, J. A.. 1999. *Chemical Creativity: Ideas from the Work of Woodward, Hückel, Meerwein, and Others*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Bruner, J. 2002. *Making Stories*. New York: Farrar, Strauss and Giroux.
- Brush, S. G. 1994. Dynamics of Theory Change: The Role of Predictions. In *Proceedings of the 1994 Biennial Meeting of the Philosophy of Science Association*, 2: 133-145. ed. D. Hull et al. East Lansing, Mich.: PSA.
- Hoffmann, R., V. I. Minkin and B. K. Carpenter. 1996. Ockham's razor and chemistry. *Bulletin de la Societé Chimique de France* 133: 117-130.
- Keller, E. F. 2002. Gifts and commodities in science. *Hyle* 7: 141-153.
- Van Fraassen, B. C. 1980. *The Scientific Image*. Oxford: Clarendon Press, pp. 132-157.
- Originalmente Publicado em *American Scientist*, Janeiro/Fevereiro 2003, pp.9-11, a revista de Sigma Xi, The Scientific Research Society. Direitos de reprodução gentilmente cedidos à Sociedade Portuguesa de Química.

Errata

No artigo "Desreguladores Endócrinos: Efeitos Adversos e Estratégias para Monitorização dos Sistemas Aquáticos" do volume 88 (pág 65-71), observam-se algumas gralhas bem como má configuração da estrutura química de alguns compostos. As tabelas abaixo corrigem essas anomalias, pelo que pedimos desculpa pelo sucedido.

Página	Onde se lê	Deve ler-se
67 (coluna 2, linha 12)	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos policíclicos	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
68 (coluna 3, linha 53)	Agência de Protecção Ambiental Norte-Amewricana	Agência de Protecção Ambiental Norte-Americana
71 (coluna 1, linha 24)	0,25 ng/mL	0,25 ng/μL

Página	Composto	Estrutura
66 (figura 1) 69 (figura 3 e 4)	17β-estradiol	
68 (figura 2)	Atrazina	
	TBT	
	Etinilestradiol	

A importância dos produtos petroquímicos na vida actual¹

ANA PAULA PAIVA*

Resumo

Os processos de refinação aplicados às fracções mais pesadas do petróleo bruto, com o objectivo primário de aumentar a produção de gasolina, causaram uma verdadeira revolução na indústria química nas décadas de 50-60 do século passado. Com efeito, a rentabilização de tais processos envolveu um esforço no sentido de encontrar

aplicações para os produtos secundários formados, essencialmente alquenos. O objectivo deste artigo é o de ilustrar e divulgar a importância da indústria petroquímica na manufactura de inúmeros produtos que a sociedade actual não dispensa e que as gerações mais novas dificilmente imaginam como seria a vida sem eles.

Petróleo e Processos de Refinação

O petróleo bruto é uma mistura de milhares de substâncias químicas diferentes, em que os compostos predominantes são hidrocarbonetos de cadeia linear e cicloalcanos. Apesar da composição dos petróleos variar bastante consoante a sua proveniência, só uma fracção correspondente a cerca de 15 a 30% do total tem constituintes com 4 a 12 átomos de carbono, onde se incluem a nafta e a gasolina bruta. As fracções maioritárias são bastante mais pesadas, com pontos de ebulição superiores a 400°C, numa proporção que pode ir até aos 69%.

O desenvolvimento tecnológico dos processos de craqueamento aplicados às fracções petrolíferas mais abundantes – através dos quais se consegue a quebra dos hidrocarbonetos de maiores dimensões em fragmentos de cadeia hidrocarbonada mais pequena – permitiu aumentar a produção de nafta em grande

escala, o que justificou o progresso que entretanto se verificou nas indústrias automóvel, aeronáutica e naval. No entanto, houve que viabilizar economicamente os produtos secundários provenientes dos processos de craqueamento – essencialmente alquenos leves até 4 átomos de carbono – e assim nasceram os primeiros polímeros sintéticos, tais como o polietileno e polipropileno (plásticos) e o 1,4-polibutadieno (borracha sintética).

A importância dos compostos poliméricos passou a ser tão grande que justificou a criação de um processo de craqueamento, aplicado à nafta, única e exclusivamente para produção de alquenos leves até 5 átomos de carbono – o craqueamento sob vapor. Esta tecnologia também origina a chamada "gasolina de pirólise", de onde se extraem alguns compostos aromáticos tais como o benzeno, tolueno e xilenos – fracção BTX. Os compostos aromáticos existem sempre em quantidade ínfima nos petróleos brutos.

Os processos de conversão sob vapor sobreaquecido aplicados ao gás natural, à nafta e às fracções mais pesadas do petróleo também levaram à criação de um outro precursor petroquímico extremamente importante nas refinarias actuais e que se chama "gás de síntese". O gás de síntese é uma mistura em diferentes proporções de monóxido de carbono e de hidrogénio, proporções que são estipuladas de acordo com o fim a que a mistura se destina. Por exemplo, o gás de síntese constituído por 1 mole de monóxido de carbono e 2 moles de hidrogénio é utilizado directamente na manufactura de metanol – o álcool mais produzido a nível mundial. Outros exemplos de aplicação do gás de síntese serão referidos adiante.

Processos de conversão de alquenos – exemplos significativos

No mundo vasto e complexo que é o da petroquímica actual, importa realçar al-

¹ Este artigo baseia-se na matéria leccionada no Bloco de Química Orgânica da disciplina de Processos Químicos, do actual currículo da Licenciatura em Química Tecnológica do DQB-FCUL.

* Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (D.Q.B.-F.C.U.L.), Rua Ernesto de Vasconcelos, Edifício C8, 1749-016 Lisboa

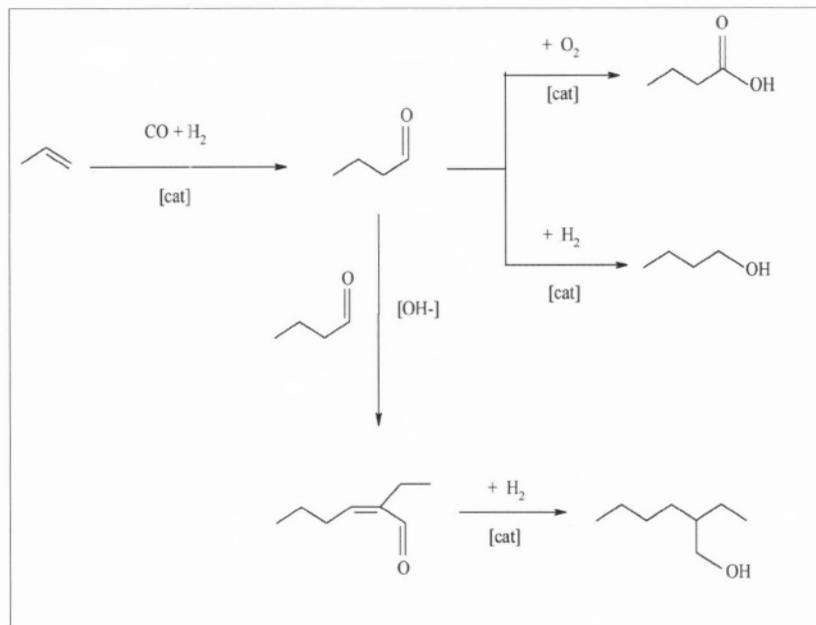


figura 1 Síntese industrial do ácido butanóico, do butan-1-ol e do 2-etilhexan-1-ol.

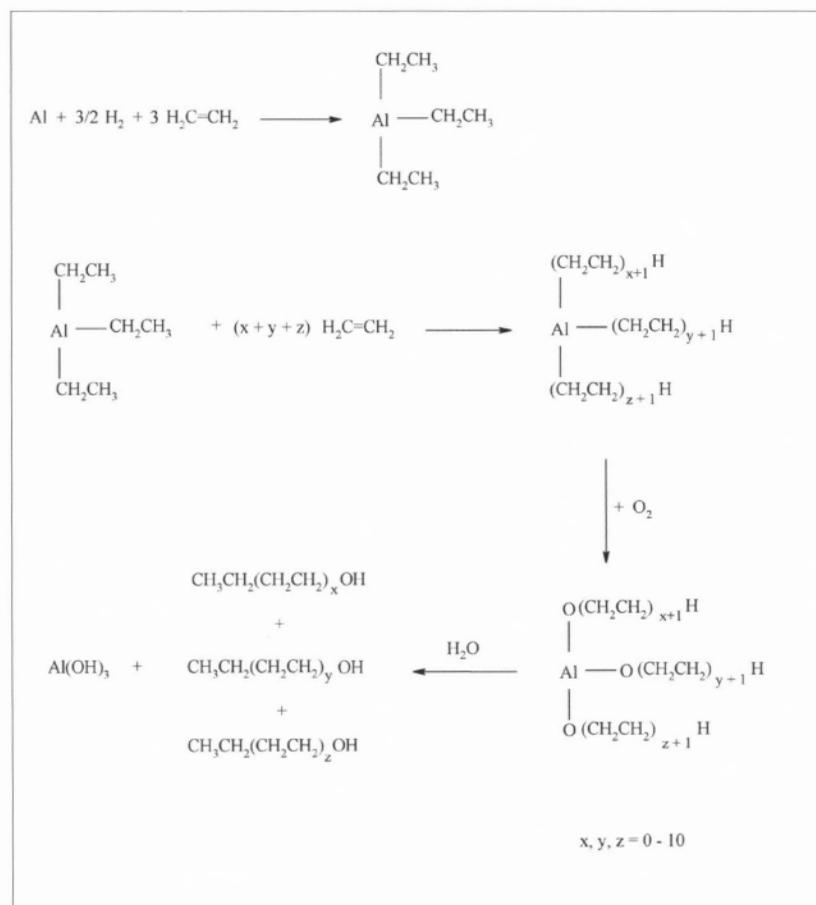
guns processos e produtos que ilustrem esquematicamente como é que, no geral, esta indústria "funciona".

Um processo extremamente importante é a hidroformilação, descoberto em

1938 na empresa "Ruhrchemie", e que consiste na adição catalítica de hidrogénio e de monóxido de carbono - gás de síntese - a alquenos, resultando na formação de aldeídos com mais um átomo de carbono do que o alqueno inicial.

Apesar de não terem uma importância significativa como produtos finais, os aldeídos são intermediários versáteis na síntese de álcoois e de ácidos carboxílicos. A primeira aplicação industrial da hidroformilação foi na manufactura de

figura 2 Processo Alfol de síntese de "álcoois gordos" para detergentes.



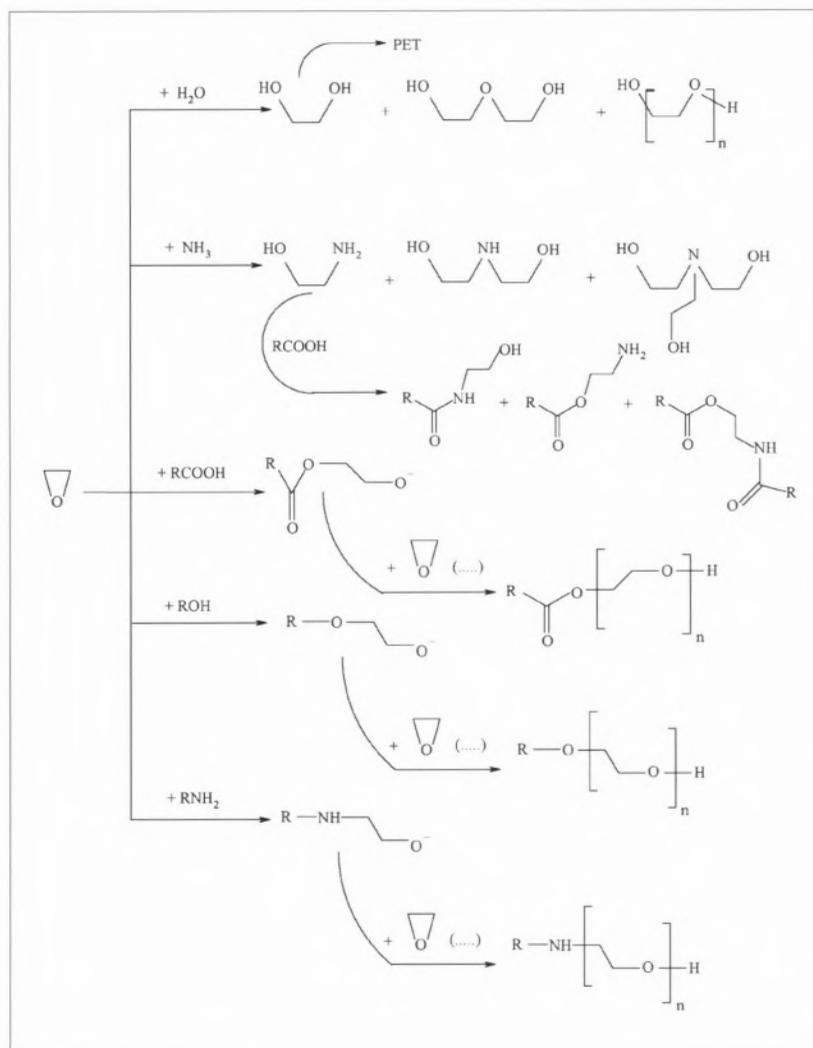


figura 3 Principais produtos fabricados a partir do óxido de etileno.

álcoois com 12 a 14 átomos de carbono para detergentes; no entanto, os produtos de maior produção actualmente obtidos por hidroformilação são o butan-1-ol e o 2-etilhexan-1-ol, a partir do propeno – figura 1 - e o ácido propanóico a partir do etileno.

Os "álcoois gordos" continuam a ser extremamente importantes como matérias-primas para a fabricação de surfactantes para produtos de limpeza. Quem não conhece o célebre "sodium lauryl sulfate", composto obtido por sulfatação do álcool láurico – que possui uma cadeia linear com 12 átomos de carbono – e que aparece exaustivamente referido como fazendo parte da composição de detergentes de roupa e louça, géis de banho, champôs, etc? O primeiro processo que levou à sua obtenção terá sido a hidrólise de gorduras a glicerol e ácidos gordos, sofrendo estes últimos um processo de hidrogenação. No en-

tanto, o fabrico de sabões já não compensa esta via processual, pelo que o processo *Alfol* ganhou cada vez mais projecção. Um diagrama esquemático deste processo pode ser apreciado na figura 2. Nele são utilizados o etileno, hidrogénio e alumínio como matérias-primas.

O óxido de etileno – nome sistemático: oxaciclopropano – é também um precursor petroquímico que merece destaque. O primeiro processo industrial para a sua obtenção data de 1925 e consistia na adição de água e cloro ao etileno para formar clorohidrina, que depois era atacada com hidróxido de cálcio para formar óxido de etileno. No entanto, desde 1975 que este composto é obtido por oxidação directa do etileno em presença de um catalisador específico, usualmente contendo prata.

A importância do óxido de etileno centra-se na sua reactividade pois, através

dele, sintetizam-se muitos produtos, dos quais se destacam os etilenoglicóis, as etanolaminas e os polietoxilatos, figura 3. A etanolamina é ela própria utilizada na reacção com ácidos gordos para originar diversos tipos de surfactantes para detergentes não iónicos (usados na lavagem de roupa delicada a baixas temperaturas e caracterizados por produzirem pouca espuma, o que os torna indicados para máquinas de lavar roupa e louça). Este é também o principal uso dos polietoxilatos, produtos obtidos a partir da reacção de ácidos, álcoois e aminas "gordas" com várias unidades de óxido de etileno. Adicionalmente, as etanolaminas são frequentemente utilizadas como produtos de partida em síntese de heterociclos.

Quanto ao etilenoglicol, para além de ser um agente anti-congelante usado em sistemas de arrefecimento em automóveis, é amplamente utilizado na ma-

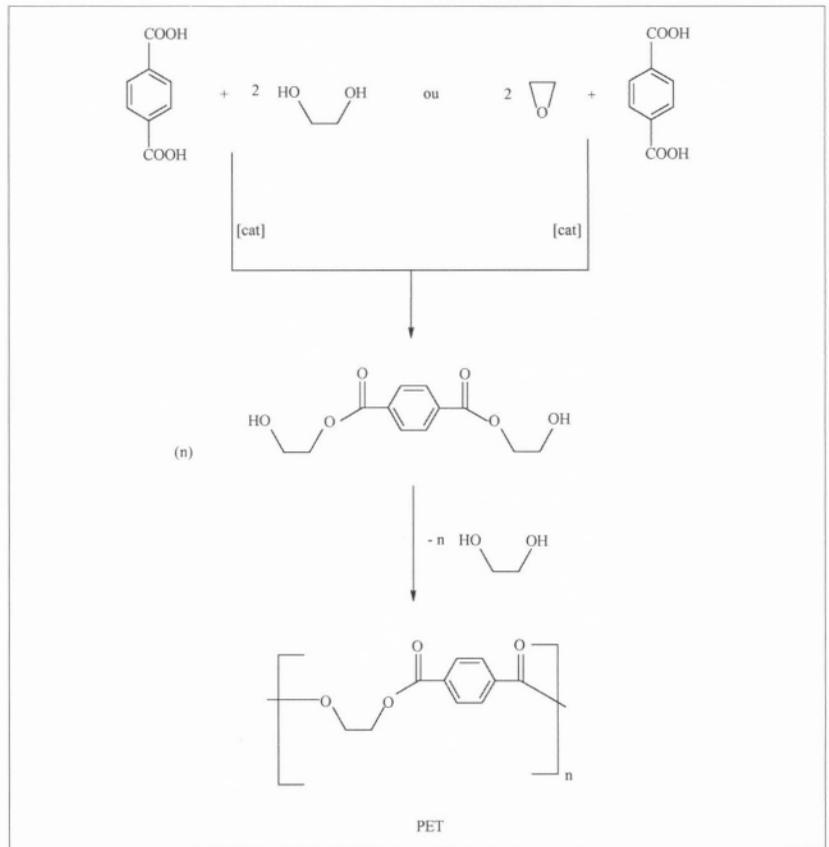
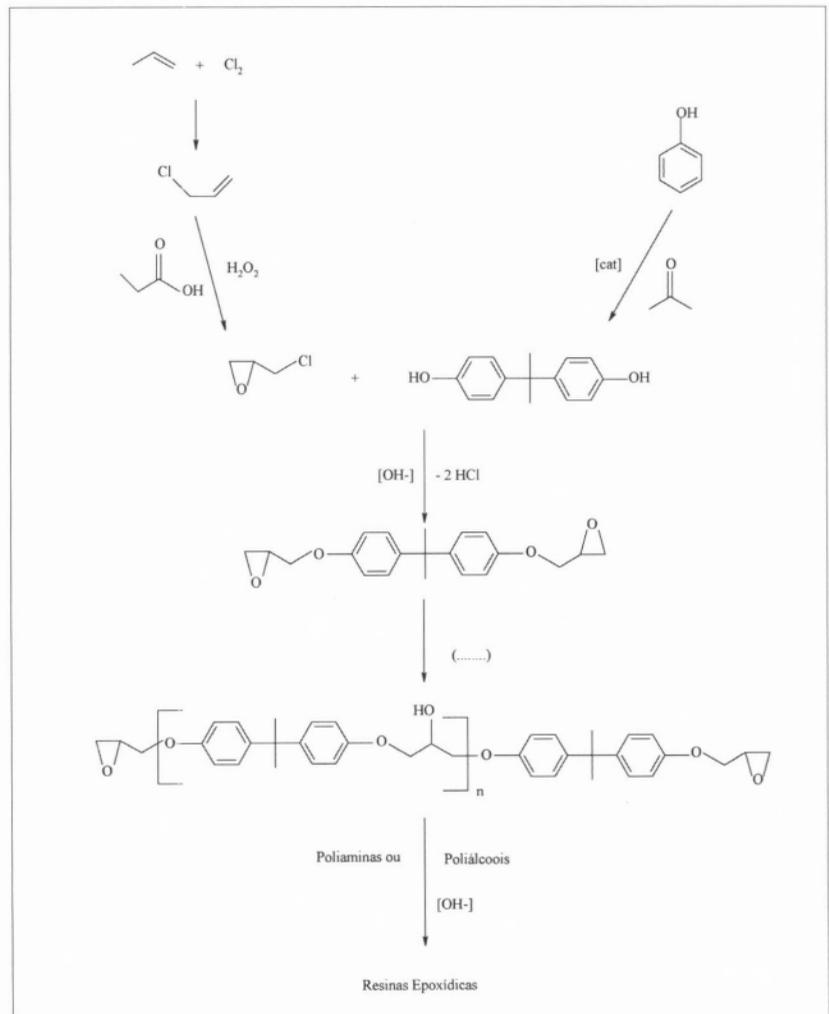


figura 4 Precursores utilizados para a reacção de síntese do polietileno tereftalato.

figura 5 Precursores e patamares de síntese para obtenção de resinas epoxídicas.



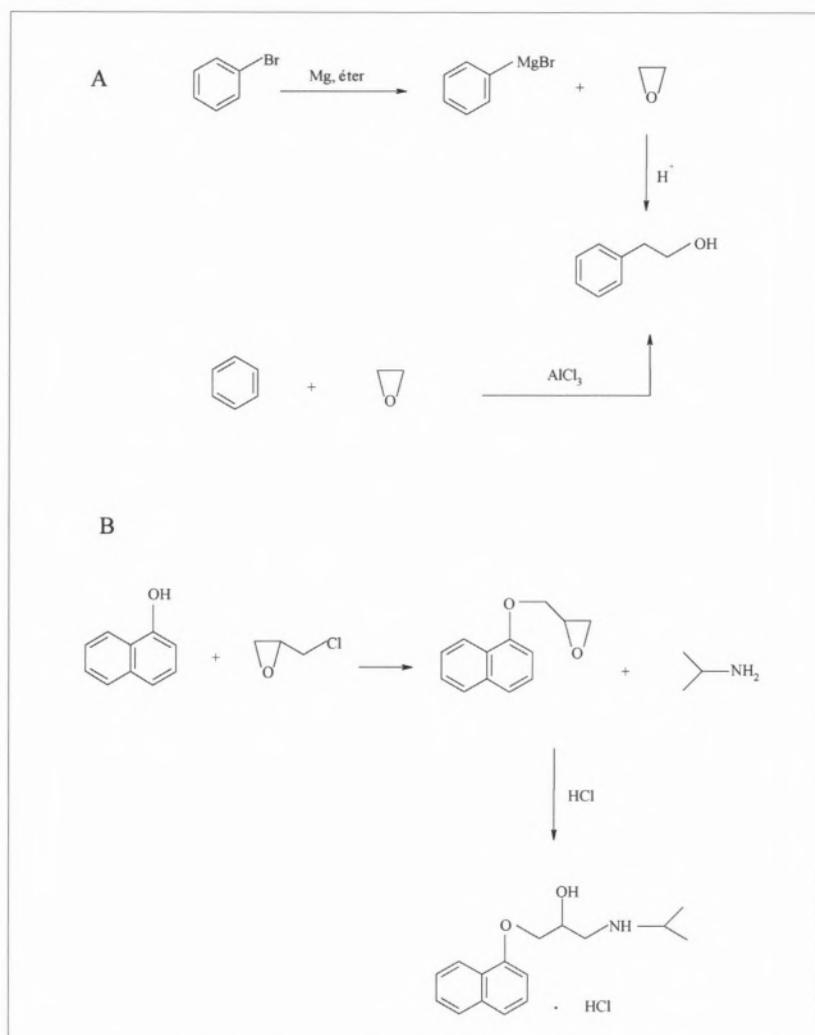


figura 6 Patamares de síntese do álcool fenilético (esquema A) e do cloridrato de propanolol (esquema B).

nufactura de poliésteres, sendo o mais importante o polietileno tereftalato (PET). O outro componente usado para fabrico do polímero é o ácido tereftálico, obtido por oxidação do *p*-xileno. O PET é um componente de fibras, de resinas e mais recentemente é utilizado na manufatura de garrafas de refrigerantes. Os principais processos de fabrico do PET podem ser visualizados na figura 4.

A importância industrial dos compostos contendo anéis de oxaciclopropano é, na realidade, enorme. Com efeito, para além de serem monómeros vulgarmente utilizados no fabrico de variados tipos de polímeros – tais como as resinas epoxídicas, obtidas a partir da polimerização da epíclorohidrina com o bisfenol A e que são, respectivamente, produzidos a partir do propeno e do fenol, ver figura 5 –, não se pense que a sua utilização adicional se resume à obtenção de surfactantes para detergentes. Na realidade, o óxido de etileno é um composto

que é frequentemente usado na indústria de perfumaria, onde é um dos reagentes-chave nos dois processos de síntese mais vulgares do álcool fenilético (óleo com forte odor a rosas, figura 6A); outro exemplo é a epíclorohidrina, que é também um dos reagentes de partida para a produção do cloridrato de propanolol, uma droga vulgarmente receitada para o tratamento da hipertensão – figura 6B.

O etileno e o propeno foram, sem dúvida, precursores determinantes para o desenvolvimento da petroquímica; no entanto, mais recentemente, os alquenos com 4 átomos de carbono, principalmente o 1,3-butadieno, têm ocupado igualmente um lugar de destaque. Assim, para além do 1,3-butadieno ser polimerizado para originar o 1,4-polibutadieno, este composto é também usado como co-monómero no fabrico de outros tipos de borracha, tais como a de estireno-butadieno (*SBR*, do inglês

"styrene-butadiene rubber") e a de acrilonitrilo-butadieno-estireno (*ABS*, do inglês "acrylonitrile-butadiene-styrene"). Os polímeros *ABS* são especialmente adequados para processamentos termoplásticos, dada a sua grande resistência mecânica a baixas temperaturas.

Adicionalmente, uma das aplicações mais relevantes do 1,3-butadieno é na produção de adiponitrilo, por reacção com ácido cianídrico. O adiponitrilo pode ser reduzido a hexametilenodiamina (HMDA), sendo esta uma das principais vias processuais de síntese de um dos monómeros mais utilizados para o fabrico de nylon – ver figura 7. Por exemplo, o nylon 6,6 resulta da policondensação da HMDA com o ácido adípico; curiosamente, este ácido dicarboxílico pode também ser obtido por hidrólise do adiponitrilo...

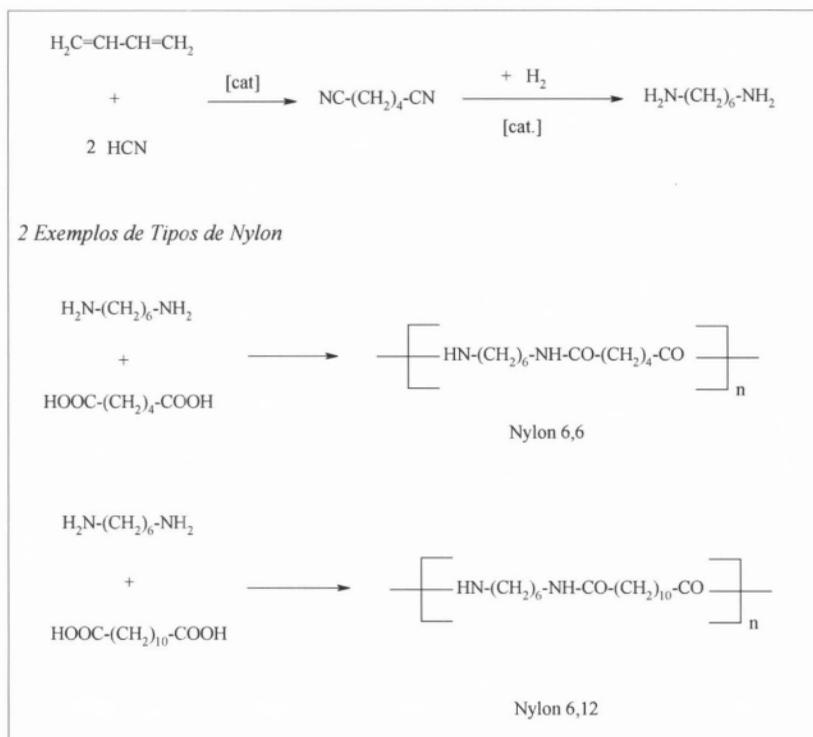
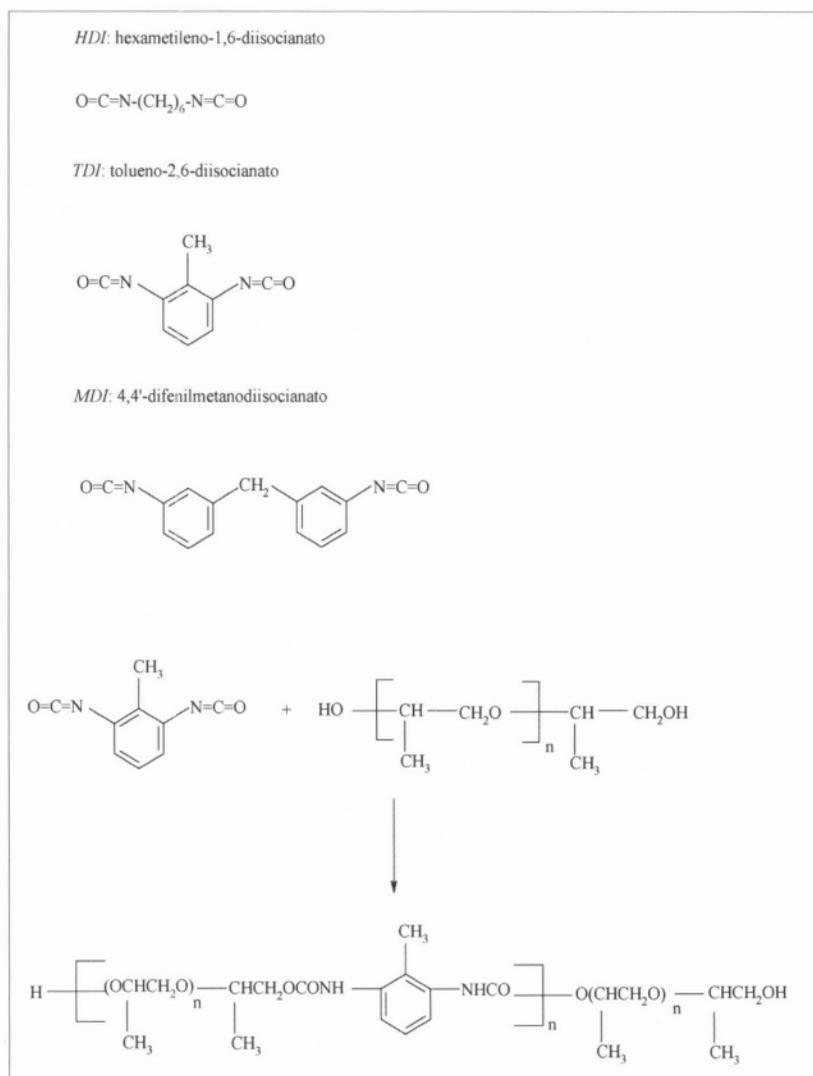


figura 7 Um patamar de síntese para a hexametilenodiamina (HMDA) e exemplos de reacções envolvidas na produção de nylon.

figura 8 Principais diisocianatos usados no fabrico de poliuretanos e uma reacção de síntese de um destes polímeros.



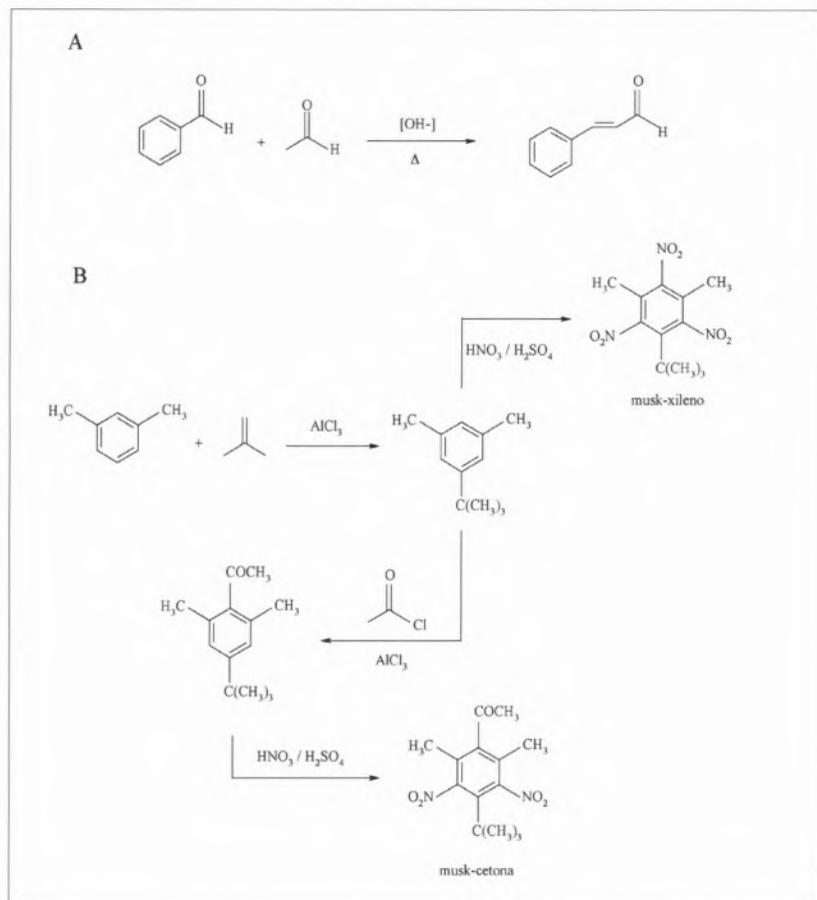


figura 9 Um patamar de síntese do cinamaldeído (esquema A) e processos de fabrico do "musk-xileno" e "musk-cetona" (esquema B).

Processos de conversão de compostos aromáticos – mais alguns exemplos significativos

À semelhança dos alquenos, os compostos aromáticos foram também determinantes para o progresso da indústria petroquímica, particularmente a fracção BTX. Estes compostos são essencialmente obtidos a partir da gasolina de pirólise e de gasolina reformulada; no entanto o carvão, igualmente após pirólise, é também usado como matéria-prima para a sua produção. Nos esquemas anteriores já foram referidas algumas aplicações de compostos aromáticos – vejam-se de novo as figuras 4, 5 e 6-, mas tem interesse salientar algumas mais.

Estão muito na moda as imitações de pele em vestuário. Estas imitações quase perfeitas resultam do avanço tecnológico que tem ocorrido relativamente a diferentes formulações para poliuretanos. As vulgares espumas foram a primeira aparição deste tipo de polímeros. Os poliuretanos são, à semelhança das resinas epoxídicas, "polímeros de polí-

meros", ou seja, resultam da policondensação de poliálcoois, poliéteres ou poliésteres com diisocianatos. Na figura 8 apresentam-se as estruturas dos diisocianatos correntemente utilizados (os que contêm anéis aromáticos são os mais usuais, mas não é interessante tentar adivinhar qual será um reagente de partida para o hexametileno-1,6-diisocianato – HDI?), e também um exemplo de uma estrutura de um poliuretano.

Os compostos aromáticos têm uma grande relevância nas indústrias de química fina, nomeadamente nas de perfumaria e farmacêutica. Nestas indústrias, os produtos de origem natural têm ainda uma expressão significativa, mas o desafio lançado à ciência da síntese para imitar a Natureza e para conseguir novas substâncias que esta não produz tem sido determinante em todo o desenvolvimento tecnológico que se tem vindo a verificar. Os exemplos de aplicação de produtos de origem petroquímica em química fina são inúmeros e variados; assim, apresenta-se na figura 9A um dos patamares industriais utilizados para a obtenção de trans-cinamaldeído,

neste caso a partir da condensação aldólica do benzaldeído e do acetaldeído, sendo estes intermediários por sua vez produzidos por oxidação do tolueno e do etileno, respectivamente. O cinamaldeído tem aroma de canela, e é também utilizado como aditivo alimentar. Outro exemplo é o que leva à obtenção dos denominados "musk xileno" e "musk cetona". Estes compostos, que não existem na Natureza, são largamente utilizados em perfumes de preço acessível com o objectivo de lhes conferir um traço do cheiro do "musk" real. O *m*-xileno e o isobuteno são os compostos de partida para ambas as vias processuais, figura 9B.

O exemplo de excelência da indústria farmacêutica ilustrativo da importância dos produtos petroquímicos é o da síntese da Aspirina. Com efeito o fenol, obtido industrialmente a partir do benzeno, é o material de partida utilizado para a síntese do ácido salicílico. Sequencialmente, o ácido salicílico é esterificado por reacção com o anidrido acético que, por sua vez, é obtido por oxidação do acetaldeído ou por desidratação do

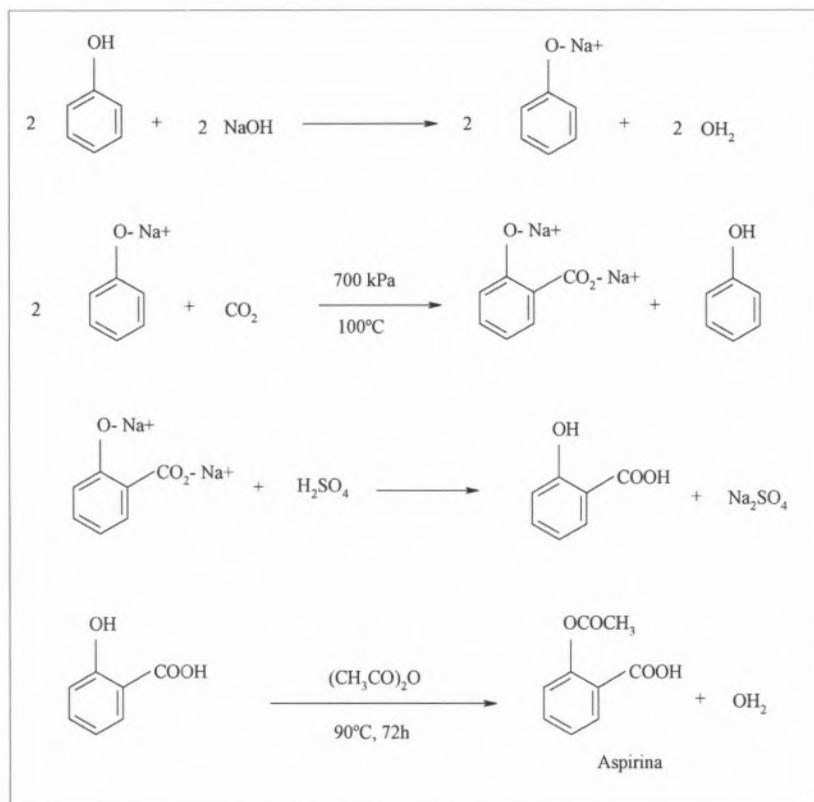


figura 10 Síntese industrial da Aspirina.

ácido acético (e o ácido acético é essencialmente produzido por reacção do metanol com monóxido de carbono...). O esquema processual completo que ilustra o processo de obtenção da Aspirina pode ser observado na figura 10.

Conclusões e reflexões finais

Espera-se que, nesta fase, dois dos principais objectivos deste trabalho tenham sido conseguidos: por um lado, tentou-se evidenciar o papel fundamental desempenhado pelos produtos secundários provenientes dos processos de refinação do petróleo no desenvolvimento da indústria petroquímica e, por outro, pretendeu-se ilustrar com alguns exemplos significativos que a complexidade do mundo petroquímico pode também ser encarada com alguma simplicidade.

A indústria química, tal como actualmente se encontra estabelecida, está fortemente dependente das reservas de petróleo bruto no planeta. No entanto, tal como acontece com todos os combustíveis fósseis, as suas reservas não

são infinitas. É pois urgente planear uma evolução integrada e sustentada para a indústria química tendo como base esta verdade absoluta. Será que a utilização do carvão irá renascer, já que este era a matéria-prima fóssil processada antes da revolução do petróleo? Na década de 1940, durante a 2.ª Guerra Mundial, a Alemanha desenvolveu industrialmente um processo que permite obter, a partir do carvão, o gás de síntese e, a partir deste, alcanos e alquenos de diferentes dimensões (o chamado Processo de Fischer-Tropsch). Actualmente, tanto quanto se sabe, este ainda é utilizado em larga escala na África do Sul. Será nesta via que se baseará a indústria química do futuro? Às gerações vindouras caberá confirmá-lo ou não...

Finalmente, um outro desafio, este talvez mais dirigido para os jovens actuais: a indústria química é talvez justamente considerada como uma das principais culpadas do estado de poluição avançado nalgumas zonas da Terra, e ainda bem para todos nós que essa preocupação de preservação do planeta está cada vez mais generalizada. No entanto,

será que a população dos países mais desenvolvidos tecnologicamente, onde se encontram os mais acérrimos ecologistas, abdicaria de bom grado das comodidades que o avanço industrial e, muito particularmente a indústria química, proporcionou? É pouco provável... no entanto, também não é menos verdade que a "ecologia química" será com certeza uma das melhores vias para ajudar a solucionar os problemas ambientais que a própria química provocou.

Alguma bibliografia fundamental para aprofundamento do tema:

- K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, V.C.H., 3.ª Edição, 1997.
- H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, *Industrial Organic Chemicals*, John Wiley and Sons, 1.ª Edição, 1996.
- G. T. Austin, *Shreeve's Chemical Process Industries*, McGraw-Hill International Editions, 5.ª Edição, 1984.
- K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials – Preparation, Properties and Uses*, Wiley-V.C.H., 3.ª Edição totalmente revista, 1997.

Síntese de corantes e aplicação a fibras têxteis

JOÃO C.V.P. MOURA*

É RECONHECIDO O PAPEL FUNDAMENTAL DO trabalho laboratorial com o objectivo de incentivar o aluno para a descoberta da ciência e de estimular a sua aprendizagem. Nesse sentido, e de forma a complementar a exposição teórica do tema da cor, propõe-se uma demonstração laboratorial que envolve a síntese química de um corante e a sua aplicação posterior a fibras têxteis.

Introdução

A cor fascinou o homem desde a origem da civilização desempenhando hoje um papel extremamente importante dado o seu vasto campo de aplicação não só para fins puramente funcionais, mas também estéticos [1-4]. A compreensão dos fenómenos que lhe estão associados, constituiu um mistério durante milhares de anos, que, graças ao progresso científico, se encontra hoje ao nosso alcance.

O fenómeno da cor envolve muitos campos da ciência. A cor de um corante é determinada pela estrutura química sendo resultante da interacção entre a luz e a matéria – fotofísica. Estas interacções são capazes de destruir o corante bem como as fibras têxteis – fotoquímica. A luz absorvida pela retina do olho resulta num estímulo nervoso enviado ao cortex cerebral – neurofisiologia – e que é interpretado pelo cérebro – psicologia. A par do progresso científico verificado nas diversas áreas da ciência e que possibilitou a compreensão deste fenómeno, é ainda possível, devido ao desenvolvimento da ciência da

"medição da cor", efectuar com exactidão, estudos de previsão da cor com base na estrutura química.

Os corantes são compostos que podem ser usados para dar cor a uma grande variedade de materiais tais como, tecidos, curtumes, penas, cabelo e alimentos, mantendo um grau de permanência razoável. Até ao século XIX, a maioria das matérias corantes eram obtidas a partir de fontes naturais, com especial relevo para os corantes vegetais e apresentavam sérias limitações devido à falta de brilho, fraca fixação e escassas gradações de cor.

A era dos corantes naturais terminou em 1856, quando Perkin obteve, acidentalmente, o primeiro corante sintético – mauveína – marcando o início da produção de novas matérias primas (milhares de compostos foram preparados e ensaiados) com repercussões na prática do tingimento.

Os corantes sintéticos são divididos em grupos de acordo com a sua estrutura e os métodos pelos quais se ligam à fibra [5]. A natureza da fibra é muito importante pois a sua estrutura determina o tipo do corante a ser utilizado e o seu método de aplicação. Podem ser classificadas em fibras animais (lã, seda), fibras vegetais (algodão, linho) e fibras sintéticas (nylon, terylene, acetato de celulose, etc.) [6].

O trabalho encontra-se dividido em três fases:

1. Síntese do ácido sulfanílico

2. Síntese e caracterização do alaranjado de metilo
3. Tingimento de fibras têxteis

A síntese do corante, alaranjado de metilo, compreende duas aulas laboratoriais. Na primeira, é sintetizado o ácido sulfanílico a partir da anilina, sendo purificado por recristalização, e na segunda é preparado o corante por diazotação da anilina e acoplamento com *N,N*-dimetilanilina.

A aplicação dos corantes às fibras têxteis é efectuada na terceira aula através de um tingimento por esgotamento. Na secção "actividades na sala de aula" são dados outros exemplos de corantes comerciais compreendendo outras gamas de cores do espectro visível e que são também aplicados às fibras têxteis através de tingimento por esgotamento.

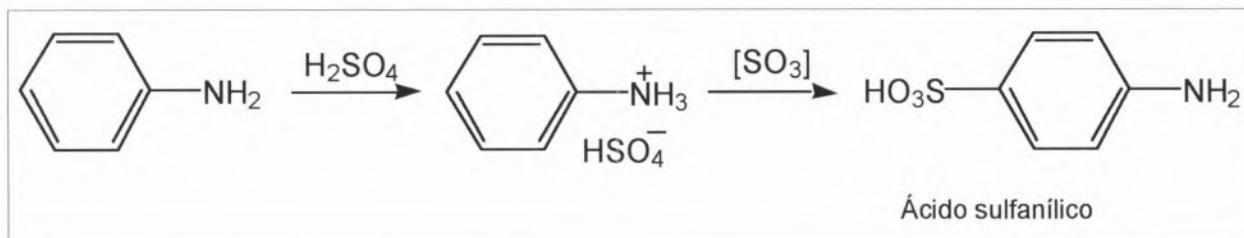
Este trabalho pode ser orientado de dois modos distintos, conforme se trate de alunos do ensino secundário ou do ensino superior, dependendo o grau de profundidade do nível de conhecimentos dos alunos.

Procedimento Experimental

Síntese do ácido sulfanílico

A anilina é tratada com excesso de ácido sulfúrico concentrado (esquema 1), formando-se hidrogenossulfato de anilínio que, por aquecimento, se transforma em ácido sulfanílico (ácido *p*-aminossulfónico) [7]. O ácido sulfanílico preparado é um intermediário na síntese de um corante, o alaranjado de metilo.

*Departamento de Química, Universidade do Minho, 4700-320, Braga
e-mail: jmoura@quimica.uminho.pt



Esquema 1

Num balão de 250 ml, coloque anilina (10 ml) e adicione, lentamente, ácido sulfúrico concentrado (20 ml), agitando constantemente. Mantenha a mistura fria, mergulhando o balão em água de vez em quando. Separam-se cristais brancos de hidrogenossulfato de anilínio. Junte então, cuidadosamente, ácido sulfúrico fumante a 30% (10 ml) (ácido sulfúrico concentrado que contém 30% de trióxido de enxofre dissolvido). Depois de colocar o condensador no balão e de ligar a circulação de água, aqueça a mistura num banho de óleo a 180-190°C durante uma hora. Deixe arrefecer e verta o conteúdo do balão, cuidadosamente, em água fria, agitando constantemente. Espere cerca de 5 minutos e filtre o ácido sulfanílico, lavando-o com água fria. Recristalize com cerca de 50 ml de água e um pouco de carvão activado. Seque os cristais, primeiro em papel de filtro e depois num exsiccador com cloreto de cálcio. Pese o ácido sulfanílico obtido e coloque-o num frasco devidamente etiquetado. Calcule o rendimento da reacção.

Síntese do alaranjado de metilo (Acid Orange 52; C.I. 13025)

Quando se adiciona cuidadosamente HCl a uma solução que contém nitrito de sódio e o sal de sódio do ácido sulfanílico, forma-se o cloreto de diazónio respectivo [8], precipitando o produto (esquema 2). Juntando cloreto de dimetilaniilínio à solução, dá-se uma reacção de acoplamento, formando-se o alaranjado de metilo [9]. Se adicionarmos hidróxido de sódio, o sal de sódio do alaranjado de metilo, que é praticamente insolúvel, precipita.

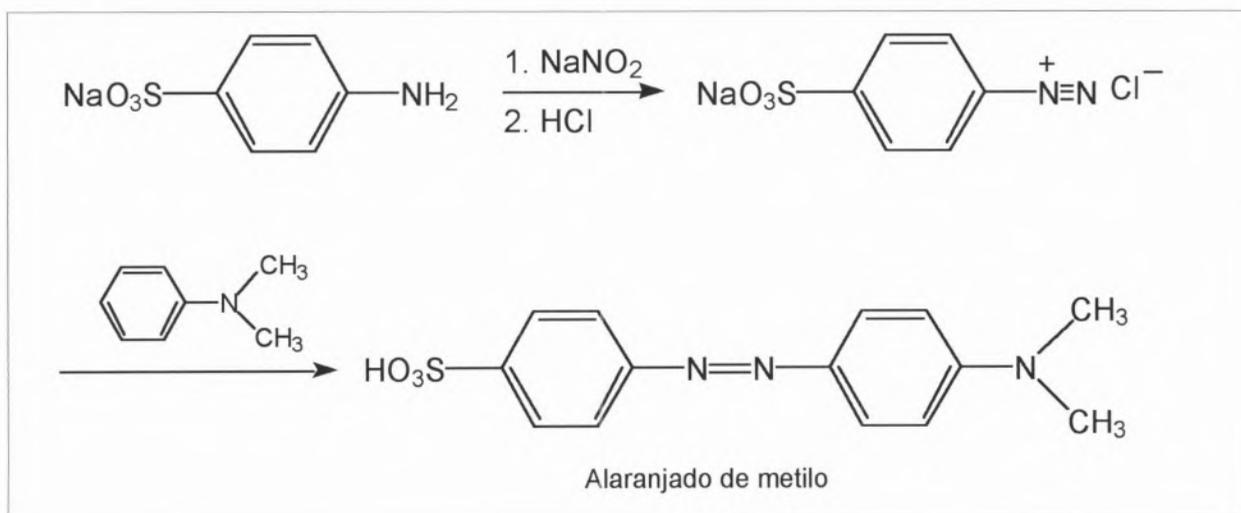
Num copo de 400 ml dissolva carbonato de sódio (2 g) em água (50 ml); junte ácido sulfanílico finamente pulverizado (7 g) e aqueça ligeiramente até obter uma solução límpida. Adicione então uma solução de nitrito de sódio (2.2 g) em água (10 ml). Arrefeça a mistura num banho de água-gelo até que a temperatura desça a 5°C. Adicione então, gota a gota, uma solução de HCl concentrado (8 ml) em água (15 ml), não deixando que a temperatura ultrapasse os 10 °C. Terminada a adição, deixe a

mistura no banho refrigerante durante cerca de 15 minutos. Durante esse período, depositam-se cristais cor de rosa.

A uma solução de HCl concentrado (4 ml) em água (10 ml) junte *N,N*-dimetilaniilina (4 ml); arrefeça em gelo e junte-a cuidadosamente à mistura do passo anterior. Espere 5 minutos e adicione então lentamente, agitando sempre, uma solução aquosa de NaOH 10% até que a mistura adquira uma cor laranja uniforme (cerca de 50 ml). Aqueça a mistura a 50-55°C, agitando sempre. Assim que todo o sólido estiver dissolvido, adicione cloreto de sódio finamente pulverizado¹ (10 g) e continue a aquecer até o cloreto estar dissolvido (não deixe a temperatura subir demasiado). Deixe arrefecer a mistura, primeiro à temperatura ambiente e depois, num banho de gelo. Filtre os cristais e recristalize-os com cerca de 100 ml de água. Deixe secar na estufa à temperatura de 50°C e pese. Calcule o rendimento da reacção.

Determine o grau de pureza do produto por cromatografia em camada fina

Esquema 2



(T.L.C.). Se necessário, recristalize novamente ($R_f=0.6$; sílica; eluente – *n*-butanol:*n*-propanol:acetato de etilo:água, 2:4:1:3).

Análise Espectroscópica

A identificação do alaranjado de metilo pode ser feita recorrendo à espectroscopia de IV, Vis e RMN (ressonância magnética nuclear) e por comparação com os dados existentes na literatura [10].

Traçar os espectros de Vis (em água), IV (em KBr), ^1H e ^{13}C (em sulfóxido de dimetilo deuterado) do alaranjado de metilo.

Os espectros de absorção Vis, de IV e de RMN encontram-se representados nas figuras 1 a 5. A figura 1 apresenta também uma tabela com as frequências mais importantes do espectro, das quais se destacam a banda a 3442 cm^{-1} (elongamento do grupo OH do ácido sulfónico), 1608 cm^{-1} (provavelmente, o elongamento do grupo azo) e 1189 cm^{-1} (elongamento S=O).

O espectro de ^{13}C RMN da figura 5, utilizando a técnica DEPT ("distortionless enhancement by polarization transfer") permitiu atribuir os sinais aos carbonos ligados a protões. A Tabela 1 apresenta uma atribuição completa dos espectros de RMN.

Tingimento com corantes directos

O tingimento por esgotamento consiste na imersão da fibra numa solução quente do corante em água. Foram seleccionados, para além do alaranjado de metilo, outros corantes ácidos (sais de sódio de ácidos sulfónicos), de fácil obtenção comercial [11], cuja aplicação está descrita na secção "actividades na sala de aula".

Num recipiente com água (200 ml), adicione ácido acético glacial (0.5 ml)² e introduza nessa solução a amostra de lã. Aqueça a solução até 40°C , retire a amostra e adicione o alaranjado de metilo (0.1 g), agitando com uma vareta de vidro até obter uma solução. Coloque

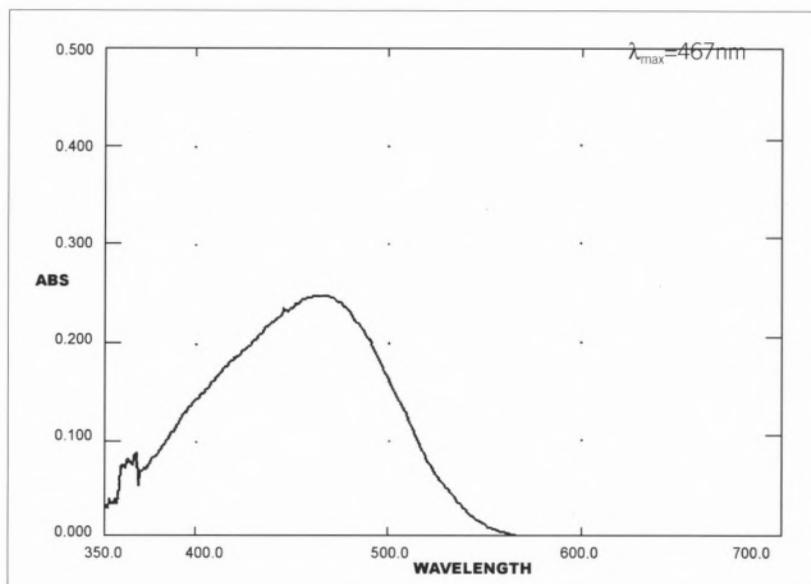
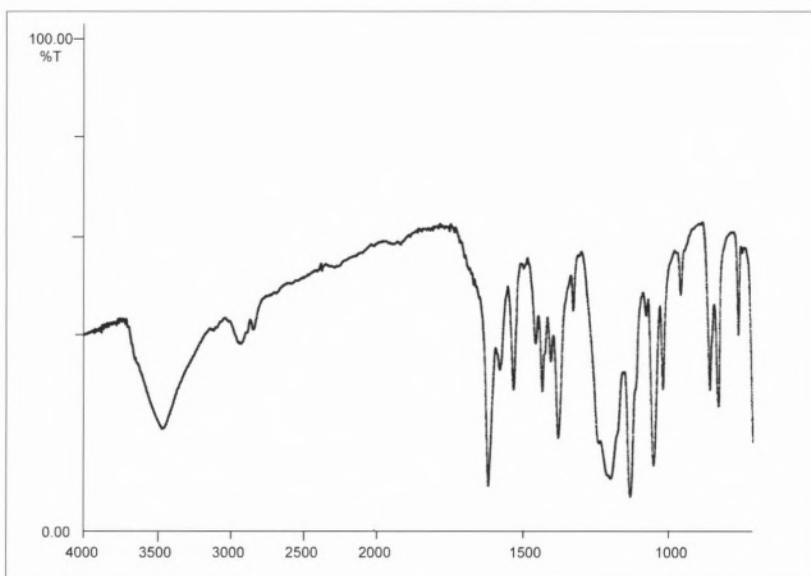


figura 1 Espectro de absorção de UV-Vis do corante



Dados do espectro de IV da Fig. 2:

(cm^{-1})	(%T)						
3442	25	1519	35	1313	54	945	57
2905	47	1443	47	1189	13	847	35
2815	52	1421	35	1121	9	818	28
1608	11	1391	41	1041	14	748	47
1566	40	1368	22	1007	37	699	23

figura 2 Espectro de IV em KBr do corante e respectiva Tabela.

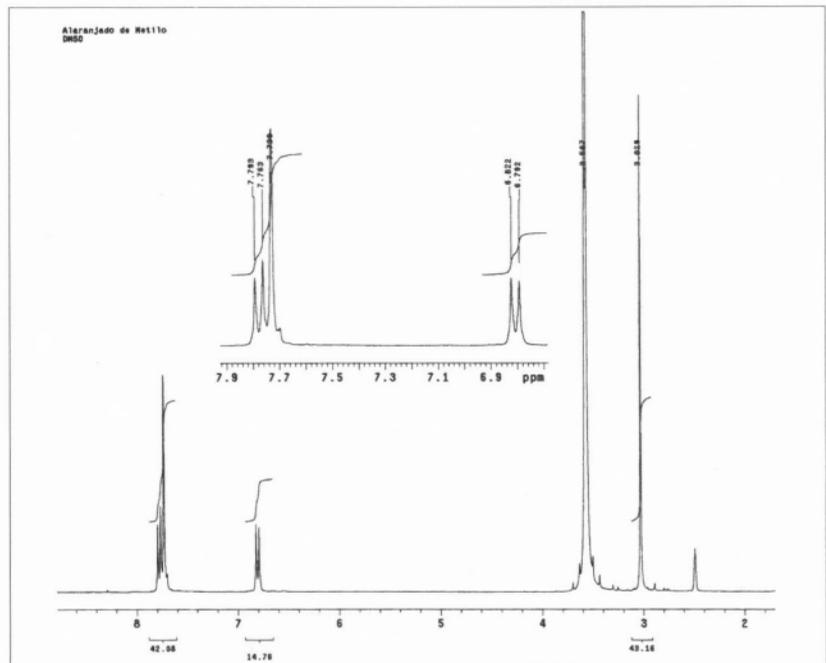


figura 3 Espectro de ^1H RMN do corante

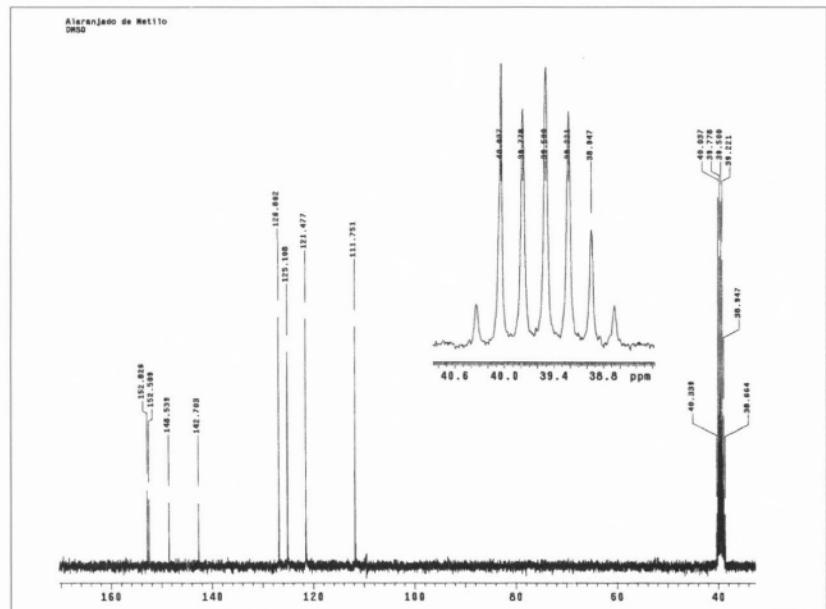


figura 4 Espectro de ^{13}C RMN do corante

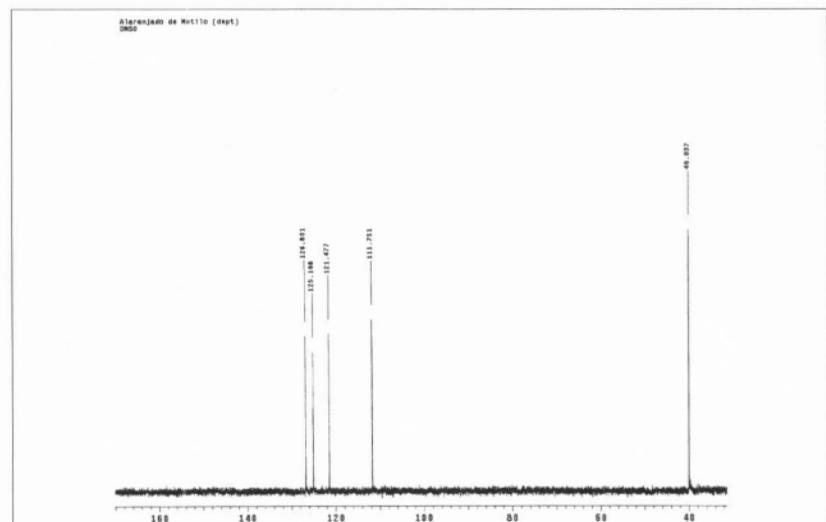


figura 5 Espectro de ^{13}C RMN (DEPT) do corante

novamente a amostra têxtil, aqueça e mantenha em ebulição durante trinta minutos. Retire e lave com água.

O tingimento pode ser efectuado usando poliamida e seda.

Tingimento com corantes azóicos

Esta classe de compostos compreende todos os corantes azo³ cuja formação ocorre na própria fibra, o algodão. É interessante comparar os níveis de fixação na fibra de classes diferentes de corantes pelo que é sugerido este tingimento com um corante azóico. A experiência, descrita na secção "actividades na sala de aula" utiliza o "Primuline", uma amina aromática, que na presença de ácido clorídrico e nitrito de sódio, se converte no sal de diazónio respectivo (Esquema 3). Uma vez formado, este reage com 2-naftol originando um corante azo.

Solidez à lavagem

Esta experiência permite comparar a solidez à lavagem das duas classes de compostos. No tingimento com o corante azóico a solidez à lavagem é muito superior já que o corante produzido na fibra é insolúvel em água, enquanto que no tingimento directo o corante solúvel não é retido eficazmente pela fibra.

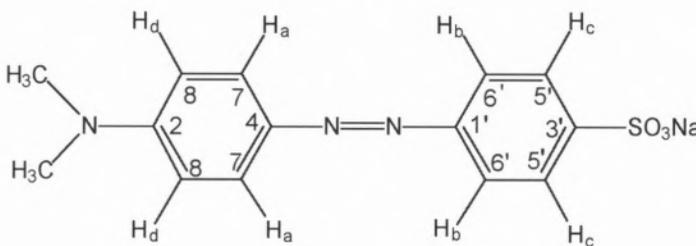
Coloque uma fracção do tecido tingido num banho de água (100 ml) contendo detergente (0.5 g), carbonato de sódio (0.2 g) e aqueça a 60°C durante vinte minutos. Retire o tecido, enxague em água corrente e compare o nível de fixação do corante com a amostra não submetida ao ensaio.

Bibliografia

[1] K. Nassau, "Color for Science, Art and Technology", Elsevier Science B. V., New York, 1998.

[2] R. M. Christie, "Colour Chemistry", RSC Paperbacks, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.

Tabela 1 Desvio químico (δ) e atribuição dos sinais de ^1H e ^{13}C

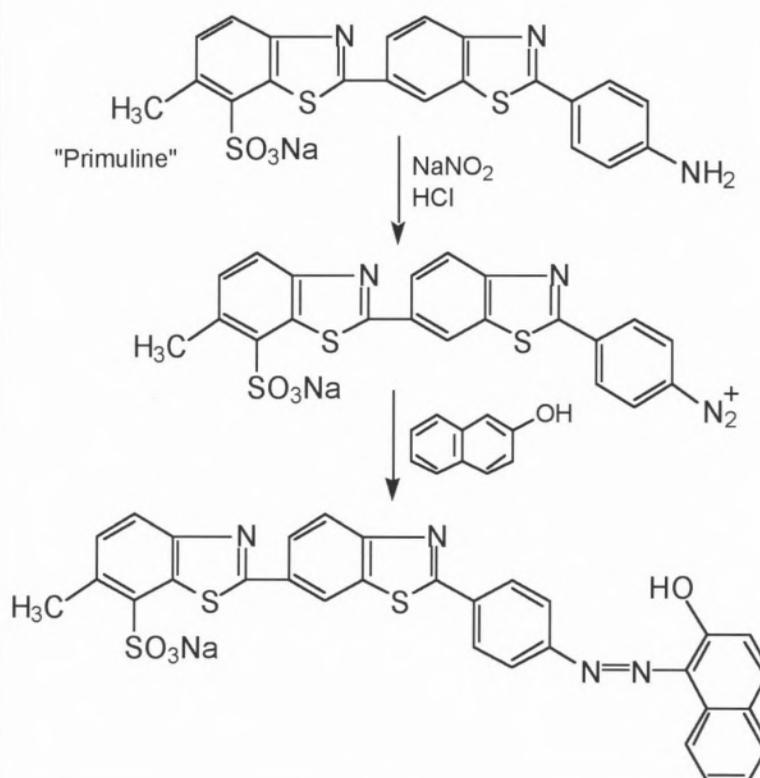


^1H RMN		^{13}C RMN	
protão	δ (ppm)*	carbono	δ (ppm)#
Ha	7.778	1'	152.82
Hb	7.730	4	152.51
Hc	7.730	4'	148.54
Hd	6.807	1	142.70
N(CH ₃) ₂	3.029	3'5'	126.80
		2'6'	125.11
		26	121.48
		35	111.75
		N(CH ₃) ₂	40.04

* Os prótons aromáticos foram atribuídos de acordo com a literatura [10]. Foram confirmados através das constantes de acoplamento dos dupletos (a 7.778 e 6.807 ppm) e da irradiação a 6.807 ppm que transformou o duplete a 7.778 ppm num singlete.

Os carbonos foram atribuídos de acordo com a literatura [10] e pela técnica DEPT, que permitiu identificar os carbonos ligados a prótons.

Esquema 3



[3] K. McLaren, "The Colour Science of Dyes and Pigments", Adam Hilger, 2nd ed., Bristol, 1986.

[4] P. F. Gordon and P. Gregory, "Organic Chemistry in Colour", Springer-Verlag, New York, 1983.

[5] M. R. Costa, "Las Fibras Textiles y su Tintura", Química Textil, Vol. II, Concytec, Lima, 1990.

[6] M. Araújo e E. M. M. Castro, "Manual de Engenharia Têxtil", Vol. I, Fundação Calouste Gulbenkian.

[7] P. Sykes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", Longman, London, 5th Ed., 1983.

[8] H. Zollinger, "Diazo Chemistry I, Aromatic and Heteroaromatic Compounds", VCH, New York, 1994.

[9] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren and P. Wothers, "Organic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 2001.

[10] <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>

[11] "Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment", Aldrich Handbook 2003-2004.

Notas

¹ A função do cloreto de sódio é saturar a solução facilitando a precipitação do alaranjado de metilo.

² A adição de ácido acético tem como função baixar o pH até cerca de 4.5, valor ao qual a fibra têxtil é mais estável (a lã contém essencialmente proteínas que mantêm a estabilidade a este pH).

³ Os corantes azo, tal como o próprio nome indica, possuem pelo menos um grupo azo, -N=N-, que é responsável pela produção de cor. O alaranjado de metilo, referido anteriormente, é também um corante azo, uma classe de corantes que representa cerca de 65% da produção mundial de corantes sintéticos.



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrifugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Conduímetro - Agitadores - Espectrofotómetros
Microscópios - etc.

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didático

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

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

Tingir com corantes sintéticos*

O mundo em que vivemos está cheio de cor: o céu, a terra, a água e o fogo apresentam cores distintas e desde há muito tempo que tentamos reproduzir essas cores no dia-a-dia. A procura de novos materiais, naturais ou sintéticos, capazes de produzir cores sólidas que perdurem ao longo do tempo, tem sido objecto de estudo desde a pré-história até aos nossos dias.

Os corantes sintéticos são utilizados essencialmente para fins têxteis enquanto que os corantes naturais são utilizados para produtos alimentares. Os corantes sintéticos apresentam vantagens em relação aos corantes naturais: são mais económicos, são mais fáceis de obter, originam cores com elevada solidez à luz e à lavagem e permitem uma gama alargada de cores impossíveis de obter com os corantes naturais.

Interesse da actividade

O tema da cor reveste-se da maior importância e o trabalho laboratorial de síntese e aplicação de corantes a fibras têxteis (ver actividade de laboratório) permite evidenciar alguns tópicos no ensino da química. A introdução de noções de espectroscopia e o conhecimento básico da teoria atómica, da ligação química e da origem da cor em compostos orgânicos permite discutir a absorção de luz visível dos corantes e relacionar a zona de absorção com a sua estrutura química.

A utilização de corantes sintéticos no tingimento de fibras têxteis, a comparação das suas vantagens em relação aos corantes naturais (este tema foi abordado em edição anterior nesta revista), são assuntos que podem ser discutidos no âmbito desta actividade. A acção descrita na secção "actividade no laboratório" [1], pode ser integrada no programa de uma disciplina de Química Orgânica, durante a abordagem da reactividade de compostos aromáticos, em particular a substituição electrofílica aromática.

Acerca da actividade

Esta actividade deve ser executada num laboratório de química necessitando apenas de material de utilização geral. É importante comparar os tingimentos realizados com os corantes ácidos, e os tingimentos realizados com os corantes azóicos, e discutir as forças de ligação entre os corantes e as fibras [2].

Importa classificar os corantes de acordo com a sua estrutura química ou o método de aplicação à fibra [2,3]. Será interessante definir corantes azóicos, sugeridos nesta actividade e que são indicados para o algodão. São corantes azo, insolúveis, formados por reacção química na própria fibra durante o tingimento, e apresentam elevada solidez à lavagem.

Resposta às perguntas

- 1, 2. Os mecanismos de sulfonação da anilina e o acoplamento do sal de diazónio com a *N,N*-dimetilanilina, encontram-se descritos na literatura [4].
3. O carbonato de sódio torna o meio alcalino, contribui para uma melhor solubilização do "Primuline", assegurando a sua distribuição uniforme pela fibra têxtil.

Outras referências e experiências

[1] J. C. V. P. Moura, "Síntese de corantes e aplicação a fibras têxteis", ver neste número da *Química*.

[2] M. R. Costa, "Las Fibras Textiles y su Tintura", Química Textil, Vol. II, Concytec, Lima, 1990.

[3] "The Colour Index", 3rd revision, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1988, vol. 1-9.

[4] P. Sykes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", Longman, London, 5th Ed., 1983.

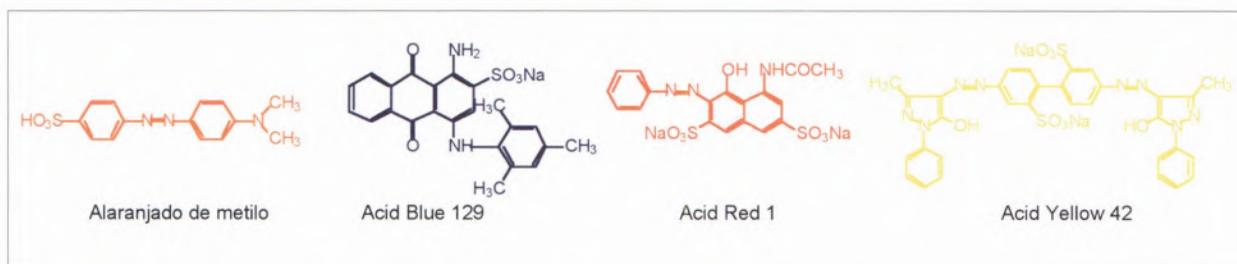
* Contribuição de João C. V. P. Moura, Universidade do Minho

Tingir com corantes sintéticos

Os corantes sintéticos para aplicação têxtil são compostos orgânicos sintetizados em laboratório e a sua origem remonta aos meados do século XIX. Até essa data, eram utilizados corantes naturais que permitiam tingir com uma gama muito restrita de cores. Eram raros os corantes naturais com boa solidez à luz e à lavagem.

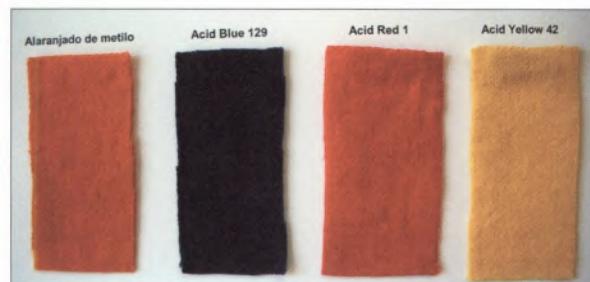
Os corantes sintéticos para aplicação têxtil podem ser agru-

pados de acordo com o método de aplicação à fibra. As duas experiências descritas a seguir utilizam corantes que pertencem a duas classes diferentes. Os corantes azóicos são corantes insolúveis em água e são formados na fibra, geralmente o algodão. Os corantes directos são solúveis em água e são indicados para tingir materiais tais como a lã, a poliamida e a seda.



Experimente

Para estas experiências, é aconselhável o seguinte material: placa de aquecimento, copos de pirex de 400 ml, espátulas e pinça. Sugerem-se os seguintes produtos: amostras de algodão, lã, poliamida e seda; carbonato de sódio, nitrito de sódio, ácido clorídrico concentrado, ácido acético, hidróxido de sódio, 2-naftol, "Primuline", "Acid Blue 129" (C.I. 62058), Acid Red 1" (C.I. 18050) e "Acid Yellow 42" (C.I. 22910).



Tingir com corantes azóicos

Num copo de 400 ml com água (200 ml), adicione carbonato de sódio (0.5 g) e "Primuline" (0.1 g). Aqueça até perto da ebulição e suspenda um pouco de algodão na solução durante alguns minutos. Prepare o banho diazotante dissolvendo nitrito de sódio (0.1 g) em água (100 ml) contendo gelo (25 g). Antes de utilizar esta solução, adicione HCl concentrado (2.5 ml). Remova o tecido da solução, lave com água e suspenda no banho diazotante. Dissolva 2-naftol (0.05 g) em 2-3 ml de solução de hidróxido de sódio 2.5% e dilua para 100 ml com água. Remova o algodão do banho diazotante, lave com

água e suspenda-o na solução de 2-naftol. Formar-se-á uma cor vermelha devido à formação de um corante azo. Outros corantes azo podem ser produzidos, utilizando fenol, resorcinol, naftol-AS ou outros fenóis em lugar do 2-naftol.

Tingir com corantes directos

Usando as mesmas condições de tingimento descritas para o alaranjado de metilo (ver artigo publicado neste número da Química), repita a experiência com os corantes "Acid Blue 129" (C.I. 62058), Acid Red 1" (C.I. 18050) e "Acid Yellow 42" (C.I. 22910).

Para responder

1. Descreva o mecanismo da sulfonação da anilina.
2. Descreva o mecanismo de acoplamento do sal de diazónio do ácido sulfanílico com a *N,N*-dimetilaniлина.
3. Qual a função do carbonato de sódio, no primeiro passo do tingimento com o "Primuline"?

A SPQ na Assembleia da República

MÁRIO NUNO BERBERAN E SANTOS

NO PASSADO DIA 1 DE ABRIL, UMA DELEGAÇÃO da SPQ foi recebida na Assembleia da República pela Comissão Parlamentar de Educação, Ciência e Cultura. A delegação era constituída pelo Presidente (J. Ferreira Gomes), Secretário-Geral (M. Berberan e Santos), um vogal da Divisão de Ensino e Divulgação (João Paiva), e por dois membros do grupo de trabalho da SPQ sobre a reforma curricular, simultaneamente docentes do Ensino Secundário (Ana Paula Correia e Maria Helena Nascimento). O principal assunto em discussão foi naturalmente a revisão curricular do Ensino Secundário, em que, entre outras alterações gravosas, se reduz o ensino experimental e se torna a disciplina de Física e Química opcional para os alunos das áreas científico-tecnológicas do 10.º e 11.º anos.

Em parte devido à existência de um grande número de Comissões Parlamentares, algumas com funcionamento simultâneo, e à acumulação de cargos em várias comissões, inevitável nos partidos mais pequenos, o número de deputados presentes era relativamente reduzido (ca. de um terço dos 33 elementos da Comissão). Sem desmerecer dos restantes deputados presentes, é de referir a presença interessada e activa dos deputados do PSD Pedro Duarte (Presidente da Comissão), Fernando Charrua e Aurora Vieira, esta última licenciada em Química pela FCUP, e dos deputados do PS Augusto Santos Silva e Ana Benavente, ambos titulares de cargos governativos na área da Educação em anteriores governos.

A SPQ fez distribuir a todos os deputados da Comissão, presentes e ausentes,

um conjunto de documentos que incluíam um resumo das actividades e história da SPQ, exemplares recentes do boletim da SPQ, um CD com a Tabela Periódica dos Elementos, o Livro Branco Sobre o Ensino da Física e da Química (editado em conjunto com a SPF) e textos com a posição da SPQ sobre a reforma do ensino secundário. A posição e as razões da SPQ foram ainda apresentadas de viva voz, com intervenções de João Paiva, que numa apresentação em PowerPoint resumiu a situação, de José Ferreira Gomes, que sublinhou a grande importância do ensino científico e da sua componente experimental para a economia das sociedades mais desenvolvidas, estabelecendo uma comparação com a situação na Europa, e nomeadamente no Reino Unido, onde foi publicado recentemente um estudo



figura 1 Aspecto da reunião com a Comissão Parlamentar, vendo-se, entre outros, e da esquerda para a direita, a deputada Aurora Vieira (PSD) com o boletim Química ao seu lado, os deputados Ana Benavente (PS) e Augusto Santos Silva (PS), este último com o CD da Tabela Periódica, e finalmente João Paiva (da SPQ).



figura 2 Delegação da SPQ. Da esquerda para a direita: MBS, JFG, APV e JCP (falta H. Nascimento, que tirou a fotografia).

sobre o assunto, e de Ana Paula Correia e de Helena Nascimento, que apresentaram a perspectiva de quem contacta diariamente com o problema, e conhece bem a diferença entre certas elucubrações ministeriais e a realidade. No período de discussão que se seguiu, esta diferença ficou patente na estranheza manifestada pelo deputado Fernando Charrua quanto ao número médio de alunos por turma avançado nas apresentações, 28, pois sendo este o valor máximo permitido por lei não poderia nunca ser o número médio. Isto seria um indicador do pouco rigor da argumentação aduzida. A resposta foi a de o número máximo real ser superior a 28: como em muitos outros casos, por melhor que seja em aparência, uma lei ine-

xequível torna-se letra morta, sendo tacitamente ignorada pelos aplicadores. Ainda no período de discussão foi afirmado pela deputada Aurora Vieira já estar decidido que a proposta de opcionalidade da disciplina de Física e Química iria ser retirada, o que trouxe algum alívio à delegação da SPQ. Infelizmente, sabemos hoje que isso acabou por não se concretizar. Oxalá a medida venha a ser revogada num futuro próximo, quando o erro se tornar patente, pelas consequências desastrosas que há-de forçosamente produzir.

Na sua intervenção final, o Presidente da Comissão Parlamentar destacou o facto de ter sido a primeira vez que uma Sociedade Científica foi recebida na AR,

e de a sua apresentação ter causado a melhor impressão, mas sem obviamente poder convencer todos os deputados da bondade das suas posições. A SPQ deve também destacar a cordialidade do acolhimento e as provas de consideração recebidas, sem deixar de lamentar o curso posterior dos acontecimentos, com a aprovação de medidas que entende serem gravosas para o futuro do país.

Sendo uma das maiores, mais antigas e mais activas sociedades científicas portuguesas, a SPQ não podia de deixar de tomar uma posição pública clara sobre um problema que diz directamente respeito aos seus membros e à Ciência em Portugal.

Análise do Software

A Terra em Transformação: Ciências Físicas e Naturais

CLÁUDIA SUSANA NUNES SIMÕES¹, JOÃO PAULO LEAL²

Introdução

A informática faz parte das nossas vidas e os programas informáticos são hoje auxiliares preciosos, constituindo ofertas habituais com que obsequiamos em especial os mais novos. Muitos dos programas que oferecemos são tidos como pedagógicos e auxiliares da aprendizagem e por isso mesmo se torna imperioso que se verifique se assim é.

O programa em análise é um programa de Ciências (Físico-Químicas e Naturais) comercializado pela Texto Editora e destina-se a alunos do 3.º ciclo do ensino básico. Basicamente é um programa tutorial de Ciências, contendo também exercícios e testes sobre os vários conteúdos abordados. A análise aqui apresentada refere-se à secção de Ciências Físico-Químicas.

Meios necessários

Os requisitos mínimos anunciados para este programa são o sistema operativo Windows 98, 2000, Me ou XP; processador 233MHz; memória de 64MB; placa de som; CD-ROM 16x; placa gráfica de 4MB e resolução de 800x600 e 50MB de espaço livre no disco rígido. Para a análise do mesmo foi utilizada uma máquina com as seguintes características: Windows 98, processador Athlon de 900MHz; memória de 128MB; placa de som; DVD-ROM, 40x em leitura de CD-ROM; placa gráfica de 64 MB.

Descrição do programa e sua avaliação

Certos alunos para aprender utilizam preferencialmente as suas capacidades auditivas, outros as visuais, outros as de leitura e outros ainda ao aprenderem utilizam as três capacidades. Este programa, ao permitir que o aluno ouça, leia e veja, promove todas essas capacidades. Apresenta, no entanto, uma deficiente qualidade sonora e a informação que transmite é em alguns casos demasiadamente simplificada mesmo para o nível a que se destina.

O écran inicial (figura 1) não apresenta a hipótese de escolher um perfil de uti-

lizador. Cada vez que se utiliza o programa, têm de se preencher os campos "nome" e "data de nascimento".

No segundo écran podemos constatar que o programa apresenta a opção entre Ciências Naturais e Ciências Físico-Químicas. Isto está de acordo com a reorganização curricular do 3.º ciclo do ensino básico, que contempla uma nova área disciplinar "Ciências Físicas e Naturais", que se desdobra em Ciências Naturais e Ciências Físico-Químicas, que são leccionadas em paralelo.

Selecionando Ciências Físico-Químicas acede-se ao écran principal dessa opção (figura 2), onde não é claro onde

figura 1 Écran inicial



¹Escola Básica 2, 3 Dom António da Costa - Almada.

²Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear

Departamento de Química e Bioquímica e Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa



figura 2 Écran principal da opção Ciências Físico-Químicas

se deve clicar para ter acesso às diferentes funções do programa. Apenas as bandeiras amarelas que aparecem quando se passa por cima de cada um dos bonecos esclarecem o utilizador.

No fundo de todos os ecrãs existem botões gerais, que se destinam a seleccionar directamente cada um dos ecrãs, sem necessitar de recorrer ao écran inicial (figura 3). Os vários botões são, no entanto, pouco intuitivos, não sendo imediato o reconhecimento das suas funções. Mesmo ao passar com o

Químicas o aluno tem à sua escolha dois temas: "Fontes e formas de energia" e "Materiais", cada um com os respectivos subtemas (figura 4). Ambos os temas estão de acordo com o novo programa oficial do 3.º ciclo do ensino básico. Deveriam no entanto, ter colocado o tema "Materiais" antes do tema "Fontes e formas de energia" uma vez que é essa a ordem pela qual os dois temas são leccionados.

Relativamente à explicação sonora de cada lição, a qualidade do som é fran-



figura 3 Botões gerais existentes em todos os ecrãs.

cursor pelos botões não é fácil ver a sua função uma vez que a etiqueta identificativa nem sempre aparece com a facilidade desejada. Em contrapartida a sua função está bem descrita no écran de ajuda correspondente.

Todos os ecrãs de ajuda estão de um modo geral bem concebidos. As únicas falhas encontradas são a inexistência de indicação de como voltar ao écran principal e o facto de os ecrãs de ajuda referentes à "Sala de aulas", "Sala de estudo" e "Sala de testes" não corresponderem ao programa de Ciências Físico-Naturais mas sim ao de Língua Portuguesa.

Na secção "Sala de aulas" é dada, ao aluno, a hipótese de escolha entre Ciências Físico-Químicas e Ciências Natu-

almente má; algumas lições apresentam a explicação sonora e outras não; para ouvir novamente uma lição é necessário sair da página e voltar a entrar e em alguns casos a explicação sonora não está de acordo com o texto e/ou a imagem apresentada. Por exemplo, a explicação do conceito de solução concentrada ou diluída, que podemos ouvir quando aparece o écran apresentado na figura 5, não coincide com o texto apresentado e refere uma figura que não está presente.

A indicação do tema, subtema e lição em estudo, bem como a selecção de outro tema, subtema ou lição estão facilmente acessíveis, pelos ícones na parte superior da página.

A partir de cada lição é apresentado uma ligação para a página de exercí-

cios, o que dá ao aluno a possibilidade de realizar exercícios à medida que aprende com as lições. No entanto, os exercícios apresentados são referentes ao subtema a que pertence a lição e não especificamente à lição.

A partir das várias lições é possível aceder ao glossário e aos utilitários, o que valoriza bastante as lições. Estas opções deveriam estar também acessíveis a partir do écran principal.

O glossário apresenta conceitos de Ciências Físico-Químicas e de Ciências Naturais, referentes não só a temas tratados neste programa mas também a outros temas que os alunos a esta altura já estudaram ou irão brevemente estudar.

Relativamente aos utilitários, o conversor de medidas apresenta um erro: onde está "Peso" deveria estar "Massa". O cálculo de potências está muito bem explicado, apresenta uma explicação sonora que está de acordo com o que é visível no écran mas o som continua, também aqui, a ser de má qualidade. A imagem das divisões por época, perde um pouco do seu interesse por não estar toda visível no écran.

O écran "Sala de estudo" é, na apresentação de temas e subtemas, semelhante ao écran "Sala de aulas". Ao escolher um subtema passamos aos exercícios correspondentes (figura 6).

A presença do glossário, dos utilitários e das ligações para a lição correspondente à questão colocada e também a explicação do sapo valorizam bastante as páginas de exercícios uma vez que podem servir de auxílio ao aluno.

No entanto, são apresentados poucos exercícios sobre cada subtema e em entradas posteriores na "Sala de estudo" os exercícios continuam os mesmos. Alguns dos exercícios apresentados são semelhantes a exercícios presentes em manuais de Ciências Físico-Químicas do 7.º ano de escolaridade desta editora; outros, possuem vários tipos de falhas. Algumas destas falhas ocorrem ao nível do enunciado podendo ser erros ortográficos, falta de figuras, opções de resposta incompletas, ambas correctas

ou inadequadas ou então legendas de figuras incorrectas. Outras falhas ocorrem ao nível das explicações/lições apresentadas para auxílio que são pouco ou nada conclusivas, alguns exercício chegam mesmo a apresentar erros de índole científica. Estas falhas encontram-se enumeradas na Tabela 1. Como exemplo pode observar-se a figura 6. Neste exercício o enunciado apresenta erros ortográficos, falta de opções de resposta para F, G e H e as opções de resposta que são fornecidas não permitem responder a B e E. Se se consultar a explicação deste exercício ela não é conclusiva.

A "Sala de teste" só permite realizar testes sobre um dos dois temas e não sobre um dos vários subtemas. Ao es-



figura 4. Écran de "Sala de aulas"

colher um tema da sala de testes passamos a um dos vários écrans de testes (figura 7). Cada um deles é constituído por 10 questões. A única falha foi terem concebido os testes com as mesmas questões dos exercícios da "Sala de es-

tudo". Cada teste constitui, assim, unicamente uma diferente combinação dos ditos exercícios, que possuem as falhas atrás descritas.

O écran "cartão sapo" permite saber quantos são os pontos obtidos, mas

Tabela 1: Falhas encontradas nos exercícios propostos para cada subtema

Tema	Subtema	Questão	Tipos de falhas			
			Enunciado	Falta de figuras	Explicações	Erros científicos
Materiais	Substâncias e mistura de substâncias	6		⊗		
		7	⊗		⊗	
	Propriedades físicas e químicas dos materiais	8	⊗	⊗	⊗	
		9	⊗	⊗		
	Separação dos componentes de uma mistura	1				⊗
		5	⊗			
Transformações físicas e químicas	1			⊗		
Fontes e formas de energia	Formas de energia	2	⊗			
		Unidades de energia	4	⊗		
	5		⊗			
	Energia transferida entre sistemas		1	⊗		
		4		⊗		
	Mecanismos de transferência de energia como calor	5		⊗		
		6		⊗		
		1		⊗		
	Energia transferida como trabalho	3	⊗			
		1				⊗
2	⊗					



figura 5. Écran exemplificativo de uma lição

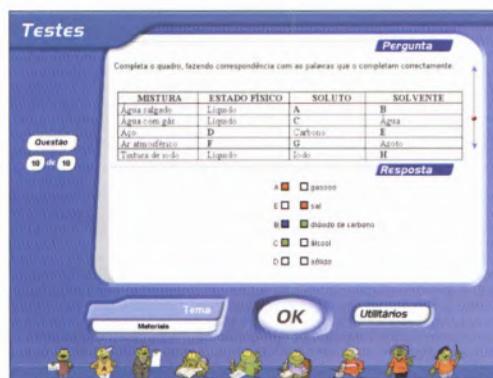


figura 6. Exemplo de um exercício

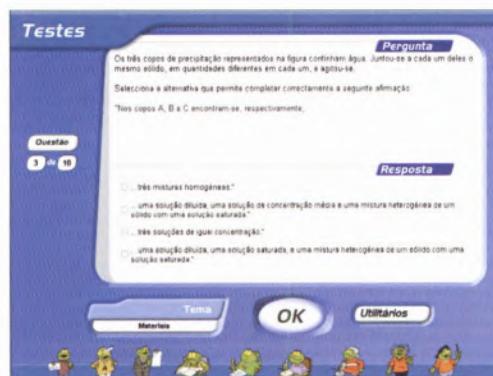


figura 7. Exemplo do exercício de um teste



figura 8. Écran de acesso ao jogos

neste écran não está explicado como se podem obter pontos, nem para que servem. No écran "Sala de jogos" voltamos a ter uma referência a pontuação e novamente não temos as explicações atrás citadas (figura 8). Para se terem esses esclarecimentos tem de se consultar a Ajuda, que indica que os pontos obtidos correspondem a respostas correctas nos exercícios e testes. Por cada conjunto de respostas correctas obtêm-se 5 pontos, que são necessários para aceder a mais jogos (inicialmente só está disponível o jogo 5 em linha). No início dos vários jogos também não existe uma explicação, só existindo na opção de ajuda.

Melhorias a introduzir

Para melhorar o programa deveriam ser tomados em conta os pontos negativos atrás descritos. Nomeadamente, relativamente à interface, que é na maioria das situações pouco clara e pouco intuitiva, uma possível melhoria seria no écran inicial existir uma opção de perfil de utilizador e serem criados botões gerais mais intuitivos. Os écrans de ajuda deviam referir-se a temas e subtemas de Ciências Físico-Químicas. O som do programa, deveria ser melhorado e deveriam ser dadas explicações concordantes com o texto e as figuras fornecidas. Seria interessante a presença de pequenos filmes exemplificativos de certos conteúdos. Os exercícios e as ligações para os apoios deveriam ser revistos introduzindo também maior variedade de exercícios e testes. Estes últimos deveriam conter questões diferentes das presentes nos exercícios. Os jogos apresentados deveriam estar relacionados com as Ciências Físico-Químicas de modo a permitirem uma continuação da aprendizagem, mesmo durante o jogo.

Uma vez que se trata de um programa de nível introdutório às Ciências Físico-Químicas seria útil a existência de uma página com material de laboratório e regras básicas de segurança. Seria também conveniente a sugestão de actividades para o aluno.

Comentário final

O programa de Ciências Físicas e Naturais nos três ciclos do ensino básico está organizado em quatro grandes temas gerais: "Terra no Espaço", "Terra em transformação", "Sustentabilidade na Terra" e "Viver melhor na Terra". Com o tema "Terra em transformação" pretende-se que os alunos adquiram conhecimentos relacionados com os elementos constituintes da Terra e com os fenómenos que nela ocorrem. Os vários temas devem ser explorados numa perspectiva interdisciplinar. Estes pontos não estão muito explícitos neste software.

Como referido este programa destina-se a alunos do 3.º ciclo do ensino básico, essencialmente a alunos do 7.º ano de escolaridade. Estes alunos contactam pela primeira vez com a disciplina de Ciências Físico-Químicas. O modo simples como o tema é abordado é adequado ao nível inicial dos alunos. No entanto, certos conteúdos poderiam ser um pouco mais aprofundados e pode-

riam ser sugeridas actividades para o aluno realizar promovendo a pesquisa de informação, a resolução de problemas, a tomada de decisões e gerando curiosidade para a ciência.

Deveria existir uma página de apresentação do programa em que fosse explicado qual o seu objectivo, as suas opções e os seus conteúdos. Para quem utiliza o programa pela primeira vez, não é, por exemplo, clara a diferença entre as salas de aulas, de estudo e de testes. O programa não possui manual. No verso da capa da caixa do CD-ROM existe unicamente a descrição do procedimento de instalação.

A ideia de fazer testes foi bem pensada, mas como as questões são as mesmas que existem nos exercícios o aluno não está realmente a testar os seus conhecimentos, está só a refazer exercícios. Poderiam ter realizado os testes com algumas questões semelhantes (não iguais) às dos exercícios mas outras teriam obrigatoriamente de ser diferentes, caso

contrário está-se a apelar à memorização de exercícios e não à sua compreensão e aplicação a novas situações.

O modo como a opção de jogos foi colocada parece positiva pois, a vontade de atingir novos níveis de jogos pode, para os alunos deste nível etário, funcionar como estímulo à correcta realização dos exercícios e dos testes.

Apesar dos muitos erros encontrados, e que podem limitar a utilização autónoma do programa por parte dos alunos, ele tem a vantagem de não ter concorrência pois não existem programas similares, em língua portuguesa, no mercado. Sem deixar de pôr em relevo a coragem da Texto Editora em se lançar nesta aventura de produzir Software Educacional em português, o programa em causa não recolhe ainda uma classificação positiva. Espera-se que em breve possam aparecer mais e melhores programas nesta área.



APCER *Certificado de Conformidade*
Certificate of Registration

Associação Portuguesa de Certificação (APCER)
R. de Santa Catarina 127-131, 4.º, 2100-001 Porto
Tel. (351) 22 467 39 80 Fax. (351) 22 467 39 80

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

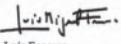
Implementado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da
implemented on the supply, servicing and calibration of laboratory equipment, meets the requirements of

NP EN ISO 9002:1995

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

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

Data de emissão/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

Trabalhamos pela sua **segurança...**



Especialistas em planificação,
integração e instalação de
laboratórios

Estamos onde
você quer, que
estejamos ...

www.burdinola.com burdinola@burdinola.com



para garantir a sua **integridade**



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)

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, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

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.

WILEY-VCH

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