

QUÍMICA

Editorial 2

Noticiário SPQ 3

Química On-line 7

Livros & Multimédia 8

Olhares Quirais

O Cientista como observador e actor 11
A. M. N. Santos

Entrevista

Escola Padre Benjamim Salgado, Joane 19

Química e Sociedade

Concepções, crenças e hábitos de consumo de uma comunidade escolar relativamente aos produtos *light* 23
Rosa Codeço

Química e Ensino

Catálise por obra e graça do Espírito Santo 29
Carlos Corrêa

Bolas de Sabão Gigantes 31
M. N. B. Santos, C. Teixeira

Opinião

Aprender Química para saber Química
O novo projecto de programa do 12.º ano 37
M. F. Camões

Artigos

Onde param os electrões? 41
José R. B. Gomes, Bernard Silvi, Francesc Illas

Técnicas uni e multidimensionais de GC-TOF-MS para a caracterização de óleos essenciais 49
E. Mateus, M. Silva, J. Zrostlíková, H. Neves, M. Paiva

Microscopia de Força Atómica de moléculas de DNA adsorvidas na superfície de HOPG 57
A. M. Chiorcea Paquim e A.M. Oliveira Brett

Tomar Nota

Destaques 69

Agenda 72

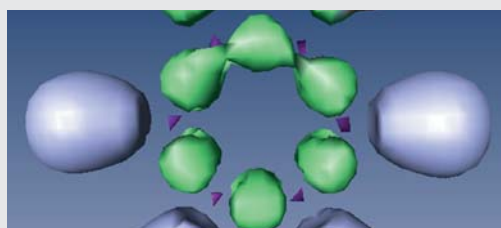
O papel do cientista 11

Até que ponto os instrumentos, as teorias, as operações mentais, as atitudes racionais face à criação, e, em última análise, a aquisição do conhecimento, acarretam também a destruição ou sentido de destruição?



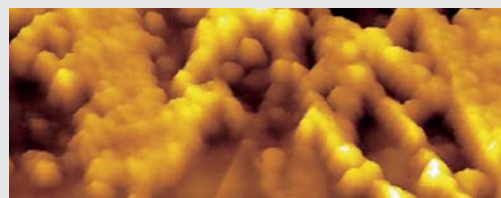
Onde param os electrões? 41

A análise topológica da natureza das ligações entre átomos e moléculas. Desde a ligação na molécula de água até à análise de um defeito num óxido metálico. Novas ferramentas para análise de interações intra e intermoleculares.



Microscopia de Força Atómica 57

Estudo dos processos de adsorção da base purínica guanina e de ácidos nucleicos na superfície de eléctrodos de grafite pirolítica altamente orientada. Confirmação da tendência para auto-organização espontânea durante o processo de adsorção.



**Boletim da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA**



Capa: montagem Sentido Designers

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 94, Julho – Setembro 2004

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 – 4.º
1050-187 LISBOA
Tel.: 217 934 637
Fax: 217 952 349
boletim@fe.up.pt
www.spq.pt

Editor

Joaquim Faria

Editores-Adjuntos

Carlos Folhadela
Helder Gomes
Jorge Morgado
Marcela Segundo

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)

Publicidade

Helder Gomes
Tel.: 273 303 112
Fax: 273 313 051
htgomes@ipb.pt

Grafismo

sentido: designers / Nuno Gonçalves

Execução Gráfica

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

Tiragem

2750 exemplares

Preço avulso

€ 12,50

Assinatura anual – quatro números

€ 45

(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 podem ser encontradas nas páginas interiores.

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

Entre este número e o anterior decorreu o período normal de férias que estimamos tenha sido retemperador para todos os nossos associados e leitores. Entretanto, em todos os graus de ensino inicia-se mais um período lectivo e com ele vieram todas as nossas preocupações usuais de educadores, professores e pais, muitas delas em simultâneo por acumulação legítima de cargos. Desde a implementação da nossa jovem democracia, este período é dominado por discussões acesas acerca da adequação dos programas, dos preços dos manuais, das escolas sem professores, dos professores sem escola, dos meninos que não vão à escola e dos jovens que abandonam a escola. A participação colectiva neste debate é tão intensa que parece, por vezes, funcionar mais como panaceia para a incapacidade de resolver o problema. A clarividência parece estar arredada de todo o processo e quando se olha para trás é difícil perceber como aconteceram todas as reformas avulsas do sistema educativo dos últimos anos. Paradoxalmente, a discussão alargada parece estar a ter um efeito contrário ao desejado.

Ao escrever este editorial estão ainda frescas as listas da primeira fase de colocação dos candidatos ao ensino superior. As tendências globais estão muito na linha do que vem acontecendo desde 2001 com o número de vagas a exceder o número de candidatos, mas com o número de colocados a variar entre os 80–90%. Mais uma vez a apreciação global tende a afastar-nos do problema específico, e o panorama da Química e da Engenharia Química, seria talvez merecedor duma análise mais pormenorizada que extravasa o objectivo deste editorial. Fica o convite a eventuais contribuições.

Neste número, as férias levaram consigo a página de Actividades na Sala de Aula. Esperamos poder retomá-la brevemente em moldes ligeiramente diferentes, sempre tendo em vista a sua adequação às salas de aula de Química.



Na entrevista, temos o prazer de dar a voz às escolas e mostrar o que se vai fazendo pela Química quando há vontade e saber. É notória a satisfação do objectivo alcançado em cada uma das respostas dos entrevistados. Esperamos por uma equipa da ESPBS nas próximas Olimpíadas de Química. Na sequência da referência às grandes modas alimentares, realçamos o artigo da secção Química e Sociedade sobre os alimentos "light". Como se mostra, os fenómenos de massa carecem normalmente de uma penetração adequada da informação vital. Não é difícil imaginar que o mesmo esteja para acontecer com as anunciadas dietas de hidratos de carbono...

Contamos ainda com três artigos de fundo, dois da área da Química Analítica e um de Química Computacional, que têm em comum o facto de deixarem uma forte impressão visual pela qualidade das suas imagens. Esperemos que seja suficiente para prender a atenção e despertar a curiosidade, pese embora a especificidade dos temas. A curiosidade é sempre a grande motivadora da aprendizagem – nem sempre entendemos porque algo nos atrai, mas avançamos porque queremos aprender.

Joaquim Luís Faria

boletim@fe.up.pt

www.spq.pt

Participação Portuguesa nas 36.^{as} Olimpíadas Internacionais de Química

Decorreram, de 19 a 26 de Julho passado, na Universidade de Kiel – Alemanha, as 36.^{as} Olimpíadas Internacionais de Química. Participaram 233 alunos de 61 países, havendo ainda delegações de 7 países observadores. As Olimpíadas decorreram sob o signo de uma ótima organização o que é de realçar, tendo em conta que o elevado número de participantes constringe a sua realização especialmente no que respeita à da separação de actividades de alunos e mentores em particular até à conclusão das provas. Estas incluíram, como é habitual, uma componente experimental e uma componente teórica.

Os alunos portugueses participantes foram Ana Pina, Mariana Ferreira, Ricardo Lopes e Cristina Marques, tendo sido acompanhados pelos mentores Prof.^a Diana Pinto (Universidade de Aveiro) e Prof. Jorge Morgado (Instituto Superior Técnico).

Esta foi a segunda participação portuguesa nas Olimpíadas Internacionais de Química. Os estudantes portugueses tiveram um bom desempenho na prova correspondente aos programas curriculares de Química (12.º ano), apesar de não terem conseguido atingir as posições premiadas com medalhas. Este resultado reflecte sobretudo o desajuste existente entre o nível de conhecimentos avaliado nas Olimpíadas e aquele a que os alunos pré-universitários portugueses têm acesso por via dos programas oficiais de ensino da Química. É precisamente este desacerto que a SPQ pretende corrigir nas próximas participações. A necessidade já reconhecida de preparar os estudantes para estas provas, à semelhança do que faz a generalidade dos países, com um historial de participação mais longo, foi logo identificada aquando da primeira participação portuguesa nas Olimpíadas. Para tal, está em curso uma nova metodologia na selecção dos estudantes, a ser aplicada já nas próximas Olimpíadas Internacionais e que será complementada com uma preparação específica para



Estudantes portuguesas participantes nas XXXVI Olimpíadas Internacionais de Química. (da esquerda para a direita): Ana Pina, Mariana Ferreira, Ricardo Lopes e Cristina Marques.

as provas. Este maior envolvimento dos estudantes na Química não deverá prejudicar a sua progressão escolar, contribuindo, pelo contrário, para uma formação mais sólida, desenvolvendo assuntos que fazem parte dos programas de Química da Universidade.

Esta experiência foi para os estudantes de grande oportunidade, tendo em vista a sua futura participação na IX OLIMPIADA IBEROAMERICANA DE QUÍMICA, que decorrerá de 30 de Setembro a 8 de Outubro em Castellon, Espanha.

Jorge Morgado

A SPQ na IUPAC

A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) é membro da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*"International Union of Pure and Applied Chemistry"* (IUPAC)) desde 1921. A SPQ tem tido uma presença importante nas actividades da IUPAC durante todo este tempo tendo, inclusivamente, organizado a Assembleia Geral de 1993 em Lisboa.

A IUPAC é uma organização não governamental de países membros – através das respectivas sociedades químicas ou equivalentes – que engloba mais de 85% das ciências e indústrias químicas mundiais. Há, também, países associados, organizações associadas e empresas associadas à IUPAC.

Os principais objectivos de longo prazo são:

a) Como uma organização científica mundial, interessar-se por temas

globais envolvendo as Ciências Químicas;

b) Facilitar o progresso da investigação nas Ciências Químicas através das acções que promove para a standardização internacional e discussão científica;

c) Ajudar as indústrias relacionadas com a química na sua contribuição para o desenvolvimento sustentável, criação de riqueza e melhoria da qualidade de vida;

d) Promover a comunicação entre Químicos e organizações científicas, com ênfase nas necessidades dos Químicos em países em desenvolvimento;

e) Usufruir da sua perspectiva global e rede de contactos para contribuir para uma melhor educação em Química, para o desenvolvimento da carreira de cientistas químicos

jovens e para o reconhecimento e a apreciação do público para com a Química;

f) Alargar a sua base de membros nacionais (afiliados) e tentar desenvolver a máxima diversidade entre os membros das diferentes comissões da IUPAC em termos de geografia, sexo e idade.

Uma grande parte do trabalho da IUPAC é realizada através de projectos – qualquer membro da comunidade científica pode propôr um projecto que ao ser aprovado tem algum apoio financeiro para reuniões da equipa etc. de modo a ajudar a assegurar a execução do projecto no tempo previsto. Os resultados são normalmente publicados como recomendações ou relatórios técnicos na revista *Pure and Applied Chemistry*, como monografias ou numa base electrónica de dados. Os relatórios e as re-

comendações têm acesso electrónico gratuito.

A IUPAC também patrocina congressos e séries de congressos, especialmente em tópicos inovadores e de reconhecida importância, em diferentes áreas de conhecimento químico, sendo prática corrente as lições mais importantes do congresso serem publicadas na revista *Pure and Applied Chemistry*.

A partir de 2002 a estrutura administrativa da IUPAC foi reorganizada. Actualmente, além da Comissão Executiva, há a Comissão de Consulta da União (com um representante de cada país membro, 8 divisões e vários "Standing Committees". A direcção das divisões e "Standing Committees", os seus membros titulares e membros associados são eleitos por períodos de 2 ou 4 anos, havendo um tempo limite de serviço, normalmente de 10 anos, nos órgãos da IUPAC, para assegurar a renovação contínua.

Para o biênio de 2004-5 a participação portuguesa nas diferentes divisões e comissões é:

Comissão de Consulta da União

Representante de Portugal (SPQ): J.L. Costa Lima

Divisão I: Química Física e Biofísica

Vice-Presidente: C.M.A. Brett

"Advisory Subcommittee": M.A.V. Ribeiro da Silva

Comissão em Símbolos Físicoquímicos, Terminologia e Unidades (1.1).

Representante nacional: C.A. Nieto de Castro

Divisão III: Química Orgânica e Biomolecular

Representante nacional: A. Rauter

Subcomissão em Química Verde: C.M.A. Brett

Divisão IV: Macromoléculas

Subcomissão sobre a Estrutura e Propriedades de Polímeros Comerciais:
J. Covas

Divisão VIII: Nomenclatura Química e Representação de Estruturas

"Advisory Subcommittee": B.J. Herold

Comissão para Educação em Química (CCE)

Secretária: M.E.M. Pestana

Membro associado (representante da Div. I): C.M.A. Brett

Subcomissão em Educação Química para o Desenvolvimento: M.E.M. Pestana

Comissão Interdivisiva em Terminologia, Nomenclatura e Símbolos (ICTNS)

Secretário: B.J. Herold

Mais 6 Químicos Portugueses, além dos citados, colaboram em projectos da IUPAC e há 16 "Fellows" (Químicos portugueses que já pertenceram a diferentes comissões, mas que já não exercem actividades na IUPAC).

Presentemente, o número de afiliados em Portugal é 84, mais 15 afiliados "jovens" com menos de 35 anos.

Mais informações podem ser obtidas na página web da IUPAC "<http://www.iupac.org>".

Christopher Brett,
Universidade de Coimbra

Prémio Fundação Ilídio Pinho – Ciência na Escola

"Na Água: A Química para além do H₂O", da Escola Secundária com 3.º ciclo de Arouca, e "Quimicando – A Ciência e a Tecnologia na Alimentação", da Escola Secundária com 3.º ciclo Padre Benjamim Salgado (Vila Nova de Famalicão), foram os projectos vencedo-

res da segunda edição do Prémio Fundação Ilídio Pinho – Ciência na Escola.

Ao concurso de ideias concorreram cerca de 70 escolas dos Centros de Área Educativa do Porto, Entre Douro e Vouga, Braga e Tâmega, tendo sido seleccionados 35 projectos aos quais foi atribuído um prémio de participação. A execução destes projectos decorreu no ano lectivo passado, tendo a Sociedade

Portuguesa de Química participado activamente no processo de avaliação, integrando um júri do qual também faziam parte elementos da Fundação Ilídio Pinho, da Direcção Regional de Educação do Norte e da Confederação Nacional das Associações de Pais.

Foram apresentados diversos projectos, alguns de grande qualidade, versando temas tão diversos como análises de

figura 1 (à esquerda) Cerimónia da entrega dos prémios (da esquerda para a direita): Dr. Lino Ferreira (DREN), Eng. Ilídio Pinho e Prof. Doutor José Baptista Mendonça (FEUP).

figura 2 (à direita) Entrega do prémio a um dos projectos vencedores, a Escola Secundária Padre Benjamim Salgado.



águas, reciclagem de resíduos laboratoriais, produção de sabões e sabonetes, extracção e utilização de corantes, criação de laboratórios itinerantes ou construção de tabelas periódicas.

A cerimónia pública de entrega dos prémios decorreu no passado dia 5 de Julho na sede da Fundação Ilídio Pinho,

tendo contado com a presença do Director Regional de Educação do Norte, Dr. Lino Ferreira, e representantes de todas as escolas envolvidas. Para além dos prémios já referidos foram galardoados com menções honrosas os projectos: "O Químico Mágico" da Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos Ribeirinha – Macieira, "Uma questão de olfacto" da

Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos de Mithierós de Poiães, "O saber do sabão" da Escola Secundária com 3.º ciclo de Baltar e "Corar e ser ecológico" do Externato de Vila Meã.

Jorge Gonçalves
Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto

Projectos Editoriais para o ano lectivo de 2004-2005

O número de propostas editoriais colocado no mercado em cada novo ano lectivo é variado, existindo nalguns casos vá-

rias alternativas para cada um dos anos de escolaridade. A presente lista compila os manuais para o ano lectivo 2004 / 2005 dos 9.º, 10.º e 11.º anos e pretende dar uma ideia dos projectos exis-

tentes, facilitando a sua consulta por todos os interessados, pensando não só nos educadores que seguramente acedem a esta informação por outros meios.

Carlos Folhadela

9.º ANO DE ESCOLARIDADE

Título	Autores	Editora
Viver melhor na Terra	Cremilde Caldeira, Jorge Valadares, Margarida Neves, Margarida Vicente, Vítor Teodoro	Didáctica Editora
Mundos	Isabel Pires, Sandra Ribeiro, Lucinda Camilo (caderno actividades)	Santillana Constância
Terra Mãe	Lucinda Santos Mendonça, Maria da Conceição Dantas, Marta Duarte Ramalho	Texto Editora
Eureka!CFQ	Teresa Tasso de Figueiredo	Texto Editora
Eu e o Planeta Azul	Noémia Maciel, Ana Miranda	Porto Editora
Ciências na Nossa Vida	M.Margarida R.D.Rodrigues, Fernando Morão Lopes Dias	Porto Editora
Ser com Saber	Joaquim Morgado, Glória Lopes Morgado	Plátano Editora

10.º ANO DE ESCOLARIDADE FÍSICA E QUÍMICA B – QUÍMICA

Título	Autores	Editora
Química em Contexto	Teresa Sobrinho Simões, Maria Alexandra Queirós, Maria Otilde Simões	Porto Editora

10.º ANO DE ESCOLARIDADE FÍSICA E QUÍMICA B – FÍSICA

Título	Autores	Editora
Ontem e Hoje	Adelaide Bello, Helena Caldeira, João Gomes	Porto Editora

11.º ANO DE ESCOLARIDADE FÍSICA E QUÍMICA A – QUÍMICA

Título	Autores	Editora
11Q	João Paiva, António José Ferreira, Graça Ventura, Manuel Fiolhais, Carlos Fiolhais	Texto Editora
Jogo de Partículas	Maria da Conceição Dantas, Marta Duarte Ramalho	Texto Editora
Química	Carlos Corrêa, Fernando Pires Basto, Noémia Almeida	Porto Editora
Eu e a Química	Noémia Maciel, Maria Manuela Gradim, Maria José Campante	Porto Editora
Química em Contexto	Teresa Sobrinho Simões, Maria Alexandra Queirós, Maria Otilde Simões	Porto Editora

11.º ANO DE ESCOLARIDADE FÍSICA E QUÍMICA A – FÍSICA

Título	Autores	Editora
Ontem e Hoje	Adelaide Bello, Helena Caldeira	Porto Editora
Física na Nossa Vida	M.Margarida R.D.Rodrigues, Fernando Morão Lopes Dias	Porto Editora
Desafios da Física	Daniel Marques da Silva	Lisboa Editora
11F	Graça Ventura, Manuel Fiolhais, Carlos Fiolhais, João Paiva, António José Ferreira	Texto Editora
Ver +	Alexandre Costa, Augusto Moisés, Francisco Caeiro	Plátano Editora



Edição digital da Revista de Química Pura e Aplicada

Decorria o ano de 1905 quando "a publicação periódica e regular de uma revista portuguesa de química se tornou uma necessidade urgente". Com estas palavras iniciava-se a apresentação do programa da nova *Revista de Química Pura e Aplicada*, em Janeiro desse ano. Recuperada dos arquivos da SPQ procedeu-se à digitalização da edição

integral desta publicação no que respeita ao período entre 1905 e 1956. São cerca de 10.000 páginas, catalogadas e agrupadas de acordo com a cronologia original das quatro séries que antecederam a *Revista Portuguesa de Química* (1958-1997) e o actual *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* (publicado desde 1977). Esta edição da SPQ encontra-se presentemente em distribuição gratuita aos sócios. A montagem em CD-ROM foi coordenada por M.N.

Berberan e Santos que também assina uma pequena introdução onde é feita uma resenha do historial das quatro séries. Como curiosidade, chama-se a atenção para as primeiras páginas do n.º 1 do VIII ano (Janeiro de 1912) onde se encontram descritos os passos fundamentais que levaram à fundação da então designada *Sociedade Química Portuguesa*.

Joaquim Faria

Actualidades Científicas

Nova luz sobre a estrutura das proteínas

Um modo simples e directo para determinar a distância entre aminoácidos presentes na mesma proteína recorrendo à espectroscopia de fluorescência foi proposta por um grupo de investigação da Universidade de Umeå. A técnica desenvolvida, denominada "partial donor energy migration" (PDDEM) implica a ligação covalente de compostos fluoróforos à proteína e posterior desactivação da fluorescência por intermédio de um agente apropriado. A distância entre dois fluoróforos pode ser estimada através da medição da taxa de relaxação da fluorescência.

Este novo método foi aplicado com sucesso à determinação da distância entre dois resíduos de cisteína na proteína "PAI-2", cuja estrutura é bem conhecida (Ikasson *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2004) **6** (11), 3001). Desta forma foi possível demonstrar que o método proposto proporciona resultados exactos, dado que o valor obtido é muito

semelhante ao encontrado recorrendo a outros métodos.

A medição da distância entre dois resíduos específicos numa proteína, através de métodos como PDDEM, proporciona dados sobre a respectiva conformação tridimensional. Esta informação é relevante sobretudo no estudo de proteínas com conformações anómalas, tal como ocorre nos "priões", visando futuras aplicações na área médica (adaptado de *Chemical Science* (2004) **1**, C45).

Marcela Segundo

Imitar a natureza para imobilizar enzimas

Um grupo de investigação americano demonstrou que é possível imobilizar enzimas em sílica sem que ocorra diminuição da função catalítica (Naik *et al.*, *Chem. Commun.*, (2004) **15**, 1684). Tal é conseguido ao preparar a sílica na presença de enzimas, usando condições biomiméticas proporcionadas por peptídeos sintéticos semelhantes aos produzidos por algas uni-celulares (diatomáceas). Este tipo de micro-organismo

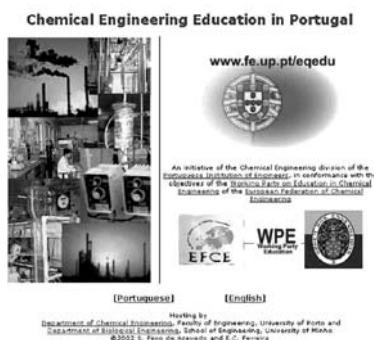
produz uma parede celular a partir de nanopartículas de sílica e foi este processo que os presentes investigadores pretenderam mimetizar.

Os métodos actuais para a imobilização de enzimas necessitam de condições relativamente drásticas, causando normalmente a redução da actividade enzimática. Ao usar um processo biomimético, é possível imobilizar as enzimas usando condições de pH neutro e temperatura ambiente. Estudos preliminares indicam que as enzimas imobilizadas mantêm actividade comparável à da forma solúvel livre. A integração destas enzimas em biosensores e em outros dispositivos é o passo seguinte desta linha de investigação. Além do aspecto relacionado com a Química Verde, por não necessitar de condições drásticas nem de reagentes tóxicos para a sua produção, este novo processo de imobilização pode ter uma aplicação vasta no transporte e armazenamento de materiais sensíveis, como é o caso das enzimas (adaptado de *Chemical Science* (2004) **1**, C57).

Marcela Segundo

A Engenharia Química foi o tópico escolhido para uma selecção de sítios onde se pretende sobretudo acesso a informação normalizada e creditada. Pelo meio uma peque

na distração que faz as delícias dos mais pequenos em experiências que podem ser feitas em casa com materiais de todos os dias. A selecção foi de Fernando Martins.



Ensino de Engenharia Química em Portugal

<http://www.fe.up.pt/eqedu/>

O sítio sobre o Ensino de Engenharia Química em Portugal é uma iniciativa do Colégio de Engenharia Química da Ordem dos Engenheiros, de acordo com os objectivos do Grupo de Trabalho de Educação em Engenharia Química da Federação Europeia de Engenharia Química. Neste local pode encontrar-se diversa informação sobre Engenharia Química e áreas afins em Portugal e no estrangeiro. Como exemplos aparecem as secções de notícias e eventos, recursos pedagógicos e contribuições, artigos e documentos.



Um Catálogo de Engenharia Química

<http://www.ciw.uni-karlsruhe.de/chem-eng.html>

International Directory of Chemical Engineering URLs é um sítio que funciona

como catálogo de Engenharia Química e áreas afins. Através deste sítio, o utilizador é direccionado para muitos outros locais com informação que vai desde sítios de empresas fornecedoras de produtos/equipamentos, passando por fornecedores de software até a instituições de ensino. Existem também ligações a outras bibliotecas virtuais como seja a biblioteca virtual de Controlo de Processos.



NIST – Medidas, normas e padrões

<http://www.nist.gov>

O sítio do National Institute of Standards and Technology disponibiliza informação que deve ser conhecida por todas as pessoas ligadas à Química e Engenharia Química. O utilizador tem ao seu dispor informação que pode visualizar/descarregar sobre normas, sistemas de unidades, cálculo de incertezas, entre outra informação. Pode ainda aceder-se ao NIST Chemistry WebBook que fornece informação variada sobre muitos componentes químicos.

Fontes de informação em Engenharia Química

http://www.deb.uminho.pt/fontes/chem_eng

Este sítio construído pelo professor Eugénio C. Ferreira, professor do Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho, é mais um ponto

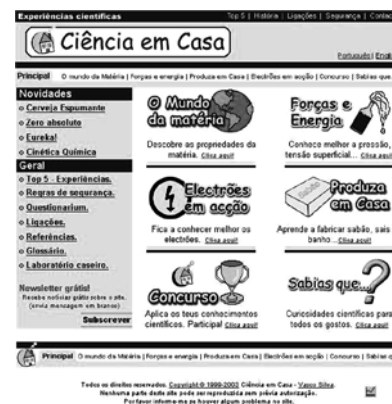
sobre fontes de informação de Engenharia Química, Engenharia Biológica, e de outras engenharias. Com uma organização exemplar, constitui um sítio de acesso obrigatório para quem tem necessidade de aceder a informação variada de uma forma rápida.



Ciência em Casa

<http://cienciaemcasa.cienciaviva.pt>

Ciência em casa é um sítio construído por Vasco Freitas, estudante de doutoramento da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, sobre curiosidades científicas da química e da física. O sítio apresenta também um conjunto de experiências, algumas delas que poderão ser realizadas em casa, sendo outras demonstradas através de vídeos.



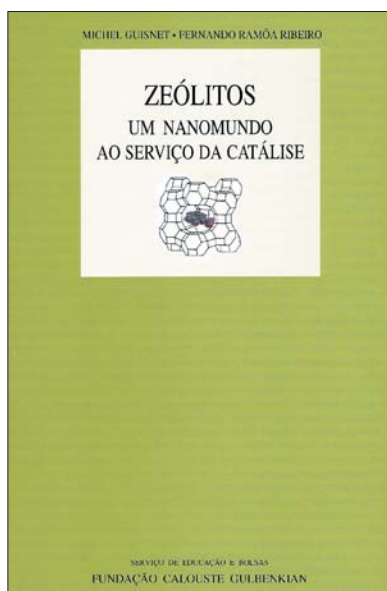
Fernando Gomes Martins (fgm@fe.up.pt) é Professor Auxiliar no Departamento de Engenharia Química da FEUP.

Zeólitos

Um Nanomundo ao Serviço da Catálise

por Michel Guisnet e Fernando Ramôa Ribeiro. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004, 221 p, 10 €. ISBN972-31-1071-7

JOSÉ LUÍS FIGUEIREDO*



"[Este livro] merece, como os bons vinhos franceses e portugueses, uma lenta e proveitosa degustação, permitindo que seus ensinamentos profundos penetrem em nossas mentes, e, porque não, em nossas latinas almas aventureiras. Este é um livro para ser pensado e repensado, divulgado e aproveitado por toda a comunidade de língua portuguesa, transmitido, por fim, para nossos discípulos e colegas. Este não é um livro que se deva guardar numa estante poeirenta de alguma biblioteca perdida. Seu destino e grandeza o conduzem a febris anotações feitas a lápis, a pecaminosas manchas multicores de reagentes e produtos, a borrões de frustradas lágrimas de estudantes pelo resultado não-obtido, estas lágrimas, sim, perdoem-me os autores, que não desonram..."

(Do prefácio por Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Consultor sênior do Centro de Pesquisas da Petrobras e Professor da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro)

A obra "ZEÓLITOS – Um nanomundo ao serviço da Catálise" constitui um excelente livro de texto, escrito de forma cuidada e didáctica, sobre um tema de indiscutível relevância científica e tecnológica.

Os autores são especialistas com créditos firmados na área da Catálise, particularmente no que se refere a zeólitos, tema específico deste livro. Ambos são investigadores com vasta obra publicada nas mais prestigiadas revistas científicas internacionais, que têm mantido ao longo dos últimos vinte anos uma colaboração estreita, traduzida na co-orientação de teses de doutoramento, em projectos de investigação conjuntos, na organização de Seminários e

Cursos Avançados. Colaboração que agora frutifica neste livro, em que os autores põem toda a sua experiência e saber.

Não é demais sublinhar a importância dos materiais zeolíticos no contexto das Indústrias Química e Petroquímica. Com efeito, desde a introdução dos zeólitos no processo de cracking catalítico para a produção de gasolina, em 1962, registaram-se enormes avanços, quer na síntese de novos materiais zeolíticos nanoestruturados, com propriedades específicas, quer no desenvolvimento de novos processos químicos baseados na sua utilização. De tal forma que os zeólitos são hoje usados como catalisadores, adsorventes ou

permutadores de iões numa vastíssima gama de processos industriais.

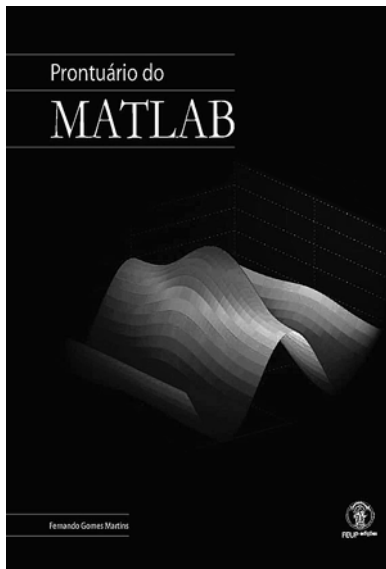
O livro trata este universo – ou "nanomundo", como dizem os autores no subtítulo – desde os fundamentos científicos até às aplicações mais recentes, cobrindo um amplo leque de tópicos especializados que os autores abordam com competência e rigor. O resultado final é uma obra fascinante, que certamente passará a ser uma referência incontornável para estudantes, investigadores, e de forma geral para todos os técnicos que usam estes materiais.

Saúda-se pois a publicação desta obra, que vem colmatar uma lacuna no conjunto dos textos disponíveis em língua portuguesa nesta área do saber.

Prontuário do MATLAB

Fernando Gomes Martins, FEUP Edições, Porto, 2003, 6 . ISBN 972-752-064-2

MADALENA MARIA DIAS*



"O e-book é desenhado por forma a que o leitor possa rápida e eficazmente adaptar-se ao ambiente da aplicação Matlab, possuindo também informação suficiente para a criação de pequenas aplicações, relacionadas com diversas áreas de cálculo numérico e científico e de visualização gráfica. Este e-book é constituído por 7 capítulos. O Capítulo 1 faz uma pequena introdução ao Matlab, descrevendo as principais potencialidades da aplicação em desenvolver cálculo algébrico e numérico. O Capítulo 2 apresenta algumas instruções de programação em Matlab e a sintaxe necessária à utilização de matrizes de células e matrizes de estruturas. No Capítulo 3 referem-se algumas capacidades gráficas do Matlab. O Capítulo 4 introduz a biblioteca de controlo do Matlab. No Capítulo 5 descreve-se os passos fundamentais da utilização do simulink. O Capítulo 6 aborda algumas potencialidades do Matlab na resolução de problemas de optimização. Por último, o Capítulo 7 apresenta a resolução em Matlab e simulink de problemas de alguma complexidade..."

(do prefácio)

O Prontuário do MATLAB é uma obra editada em CD-ROM cujo conteúdo pode ser impresso para uma leitura mais tradicional, mas que foi planeada para poder ser consultada no monitor de um computador pessoal. Adicionalmente cada CD-ROM possui uma chave que permite ao leitor aceder ao LUVIT (Plataforma de Ensino a Distância da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto) onde se localizam outros conteúdos e facilidades como por exemplo fóruns, chats, testes, actualizações, etc.

O Matlab é uma aplicação informática destinada a cálculo numérico e científico e visualização gráfica, cujas quali-

dade e capacidades são reconhecidas mundialmente. O livro inclui um primeiro capítulo de introdução e noções básicas de Matlab que complementado com o módulo de ajuda (*Help*) da própria aplicação permite, mesmo a quem nunca usou Matlab começar a produzir resultados com grande facilidade. Os capítulos seguintes incluem noções mais avançadas de Matlab, como programação e tratamento gráfico. Outros capítulos são dedicados ao tratamento de problemas de controlo e modelização de sistemas, incluindo uma introdução ao Simulink, um simulador de sistemas dinâmicos incorporado no Matlab. Finalmente foi incluído um capítulo de problemas de optimização.

A edição em CD-ROM permite o uso de hipertexto facilitando a consulta do texto, nomeadamente todos os exemplos estão listados de modo a poderem ser facilmente consultados. Os exemplos foram escolhidos com cuidado e na grande maioria a sua índole generalista permite serem compreendidos por pessoas com diferentes formações.

Esta obra pode ser usada para aprendizagem pessoal, o que é facilitado pela eventual interacção com o autor e outros utilizadores através do LUVIT, mas pode ainda ser usada como base de um curso avançado de modelização e métodos numéricos.

*Professora Associada do Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto onde lecciona Informática e Informática Industrial (dias@fe.up.pt)

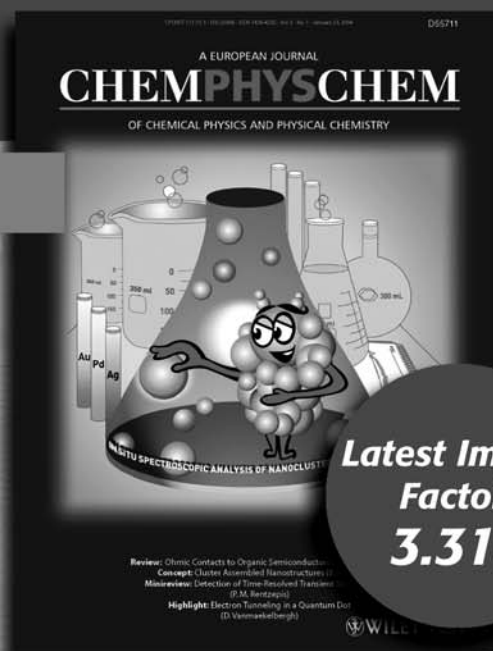
A successful concept

www.chemphyschem.org

ChemPhysChem
A European Journal of Chemical Physics
and Physical Chemistry

2004. Volume 5. 12 issues
ISSN 1439-4235 print
ISSN 1439-7641 electronic

Chairmen of the Editorial Advisory Board:
Frans C. De Schryver, James T. Hynes
Editor: Peter Gölitz



Order Form

Please enter my subscription for calendar year 2004 at the rate indicated.

	Institutional rates* Print or Electronic	Personal rates
Europe	<input type="checkbox"/> € 828	<input type="checkbox"/> € 92
Switzerland	<input type="checkbox"/> sFr 1528	<input type="checkbox"/> sFr 168
Other countries	<input type="checkbox"/> US\$ 998	<input type="checkbox"/> US\$ 98

* Institutions can also choose both print and online access for an additional 10%.
All prices are subject to change and exclusive of VAT.

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 subscription agent or to:

Customers in Germany, Austria, and Switzerland:
WILEY-VCH Customer Service Department
P. O. Box 10 11 61,
69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201 606-400
Fax: +49 (0) 6201 606-184
e-mail: service@wiley-vch.de
www.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) 1243-779777
Fax: +44 (0) 1243-843232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk
www.wiley-europe.com

 **WILEY-VCH**

ChemPhysChem – the premier international source for important primary and critical secondary information is an attractive mixture of:

- Communications and Articles
- Minireviews and Reviews
- Highlights and Concepts
- Book and Multimedia Reviews

across the whole field of physical chemistry and chemical physics

- Physical Chemistry and Chemical Physics
- Solid State and Soft Matter Research
- Electro- and Photochemistry
- Femtochemistry and Nanotechnology
- Complex Systems and Single Molecule Research
- Clusters and Colloids
- Catalysis and Surface Science
- Biophysics and Physical Biochemistry
- Atmospheric and Environmental Chemistry and many more.

ChemPhysChem – is co-owned by 9 national chemical societies.

 **WILEY InterScience®**
DISCOVER SOMETHING GREAT



EU ChemSoc

O Cientista como Observador e Actor

A . M . N U N E S D O S S A N T O S *

What we don't understand we explain to each other.

Robert J. Oppenheimer (1904-1967)

... There is a tendency to forget that all science is bound up with human culture in general, and that scientific findings, even those which at the moment appear the most advanced and esoteric and difficult to grasp are meaningless outside their culture context.

Erwin Schrödinger (1887-1961)

No man should escape our universities without... some sense of the fact that not through his fault, but in the nature of things, he is going to be an ignorant man, and so is everyone else.

Oppenheimer, Science Values and the Human Community

Em 23 de Novembro de 1952, Enrico Fermi publicava um artigo no jornal *Chicago Sun-Times*, um artigo comemorativo do décimo aniversário da realização da primeira reacção nuclear em cadeia controlada, um acontecimento que teve lugar debaixo da bancada ocidental do Estádio *Stagg Field* em Chicago, próximo da Universidade, e que a maior parte das pessoas associa ao desenvolvimento da bomba atómica e aos esforços subsequentes da construção da bomba de hidrogénio. Nesse artigo, Fermi afirmava o seguinte: "A história da primeira reacção nuclear em cadeia sob controlo, tal como qualquer acontecimento científico, começa com as primeiras especulações filosóficas do homem sobre a natureza do universo. As suas últimas consequências são sempre imprevisíveis. A sequência das descobertas conducente à reacção nuclear em cadeia faz parte da busca da ciência para uma melhor explicação da natureza e do mundo que nos rodeia. No início, ninguém tinha qualquer ideia ou intenção de contribuir para um de-

envolvimento crucial quer industrial quer militar".

E hoje, volvidos mais de sessenta anos, apesar de se conhecerem as consequências das aplicações das reacções nucleares, persiste o desafio intelectual para a aquisição do "novo" conhecimento provisório que anima o recontar das estórias, como se a missão da busca do aprofundamento e compreensão da natureza constituísse o único alvo do cientista. Foi assim que o senti, quando, em Dezembro de 1992, precisamente no dia dois, na reunião Comemorativa intitulada *Nuclear Chain Reaction 50th Anniversary* (An International Meeting at the Science Museum), numa audiência de 150 pessoas, ouvi Sir Rudolf Peierls (um dos físicos teóricos que, em 1940, em colaboração com Otto Frisch, foi autor do célebre *memorandum* que inclui o cálculo da quantidade de U^{235} necessária à produção da reacção nuclear em cadeia), e Harold Agnew e Warren Nyer, dois investigadores americanos que assistiram à reacção realizada em 1942¹. Animados, reviviam os momen-

tos em que abraçaram o início de uma era – a do nuclear – um passo crucial que teria profundas consequências para o estatuto da ciência: tida até então como o *habitat* da vida e do bem-estar das Nações, a ciência passava em breve a ser igualmente o *habitat da morte*. Era o momento em que a ciência maculava a sua inocência, ainda na forma de pressentimento que se tornaria realidade anos mais tarde; uma mácula tão leve que ainda hoje no imaginário contemporâneo, o nuclear é uma das metáforas simbólicas do Mal. É curioso que, após o sucesso de realização da experiência, nessa manhã de 2 de Dezembro de 1942, na culminação de um trabalho árduo e contínuo (os cientistas trabalhavam 18 h diárias) não houvesse discursos, nem vozes vibrantes e excitadas, nem fotografias; apenas um silêncio, um enorme silêncio não quebrado pelos brindes feitos com copos de papel contendo um *Chianti* que Eugene Wigner havia adquirido alguns meses antes para esta ocasião de modo a homenagear Fermi. Inconscientemente, a maioria pensava sobre as implicações da ex-

*Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (amns@fct.unl.pt)

perícia acabada de realizar, mas tal não era suficiente para atenuar o ânimo interior de muitos que nela participaram. Assim, quando Warren Nyer toma a palavra na referida reunião, relata-nos: "Contudo, eu pressentia, à idade de 23 anos, que os próximos 3 a 4 anos (na realidade até Agosto de 1945) seriam pontos culminantes da minha vida, em termos de impulso e estímulo intelectual, já que teria o privilégio de participar num acontecimento único e grandioso". E é muitas vezes este entusiasmo natural, este desafio intelectual que alicia os jovens investigadores para a necessidade de uma maior aprendizagem, que acalenta a curiosidade do homem, a sua compreensão para assimilar o que é novo, difícil e profundo, que lhe revela a beleza de uma nova estrutura lógica, e que o leva a partilhar o conhecimento, a comunicá-lo e a ser solidário numa grande aventura, algo profundamente inspirador.

Aqui temos o cientista na pele de observador nato: o seu interagir reflecte um olhar intenso, profundo e controlado – um verdadeiro perscrutador da natureza. Fá-lo, por vezes, por motivos inabaláveis e incontroláveis. Não se pode ser cientista se não acreditarmos na aprendizagem e na partilha do conhecimento. O secretismo colide com e corrompe a raiz mais profunda do que é a ciência. A permuta de informação deve ser aberta². Que razões levaram então uma comunidade a agir, a adaptar-se sem visível relutância a um secretismo que abala o espírito de irmandade³ o qual considera o conhecimento como valor intrínseco da humanidade, que, consequentemente deve ser sempre difundido? Aparentemente poder-se-ia pensar que tal secretismo era uma imposição exterior, já que o grande empreendimento – o Projecto Manhattan – que conduziu ao fabrico da bomba atómica, estava sob alçada militar. Contudo, os factos são diferentes. Quando Otto Hahn e Fritz Strassmann publicaram, em 1939, o artigo no *Naturwissenschaften* (vol 27, p. 11) em que indicavam ter encontrado bário radioactivo entre os produtos do bombardeamento do urânio pelos neutrões, um resultado que os tinha espantado⁴ mas que, do ponto de vista experimental não tinham outra alternativa senão acreditar

nesse fenómeno – o fenómeno da cisão nuclear – muitos censuraram-nos por terem publicado o artigo na íntegra, tornando-o disponível aos olhos do mundo. Mais apreensivos ficaram alguns cientistas com a publicação da "Letter" de Frédéric Joliot na *Nature*, em 22 de Abril de 1939, em que se divulgava a hipótese da construção de bombas nucleares a partir do fenómeno da cisão, já que grandes quantidades de energia eram libertadas nesse fenómeno juntamente com a libertação de 3 ou 4 neutrões que provocariam reacções em cadeia.

A repercussão desta publicação foi enorme: uma semana depois da publicação, a 25 de Abril, a Alemanha decidia adquirir todo o stock de urânio disponível nas minas de Joachimsthal da Checoslováquia, recentemente anexada, e os russos⁵ através do físico Igor Tamm, tomaram consciência da importância deste fenómeno:

"Sabem o que significa esta descoberta? Significa que se pode construir uma bomba que destruirá uma cidade num raio de 10 quilómetros" – comentava tal físico a um grupo de estudantes.

Tabela 1 – Prémios Nobel exilados no período 1933-1940

Prémio Nobel da Química	PN	Ano Saída	País Acolhedor
Fritz Haber	1918	1933	m.1934
Peter Debye	1936	1940	USA
George de Hevesy	1943	1934	Suécia
Gerhard Herzberg	1971	1935	Canadá
Prémio Nobel da Física	PN	Ano Saída	País Acolhedor
Albert Einstein	1921	1933	USA
James Franck	1925	1933	USA
Guslav Hertz	1925	1935	Alemanha Oriental
Erwin Schrödinger	1933	1938	Irlanda
Victor Hess	1936	1933	USA
Otto Stern	1943	1933	USA
Felix Bloch	1952	1933	USA
Max Bom	1954	1933	UK
Eugene Wigner	1963	1933	USA
Hans Bethe	1967	1933	USA
Dennis Gabor	1971	1933	UK
Prémio Nobel da Fisiologia	PN	Ano Saída	País Acolhedor
Otto Meyerhof	1922	1938	França, USA
Otto Loewi	1936	1938	USA
Boris Chain	1945	1933	UK
Hans A. Krebs	1953	1933	UK
Max Delbrück	1969	1937	USA

Albert Einstein
 Old Grove Rd.
 Nassau Point
 Princeton, Long Island
 August 2nd, 1939

F. D. Roosevelt,
 President of the United States,
 White House
 Washington, D.C.

Sir:

Some recent work by E. Fermi and L. Szilard, which has been communicated to me in manuscript, leads me to expect that the element uranium may be turned into a new and important source of energy in the immediate future. Certain aspects of the situation which has arisen seem to call for watchfulness and, if necessary, quick action on the part of the Administration. I believe therefore that it is my duty to bring to your attention the following facts and recommendations:

In the course of the last four months it has been made probable - through the work of Joliot in France as well as Fermi and Szilard in America - that it may become possible to set up a nuclear chain reaction in a large mass of uranium, by which vast amounts of power and large quantities of new radium-like elements would be generated. How it appears almost certain that this could be achieved in the immediate future.

This new phenomenon would also lead to the construction of bombs, and it is conceivable - though much less certain - that extremely powerful bombs of a new type may thus be constructed. A single bomb of this type, carried by boat and exploded in a port, might very well destroy the whole port together with some of the surrounding territory. However, such bombs might very well prove to be too heavy for transportation by air.

-2-

The United States has only very few ores of URANIUM in adequate quantities. There is some good ore in Canada and the former Czechoslovakia, while the most important source of uranium is Belgian Congo.

In view of this situation you may think it desirable to have some permanent contact maintained between the Administration and the group of physicists working on chain reactions in America. One possible way of achieving this might be for you to contract with this task a person who has your confidence and who could perhaps serve in an official capacity. His task might comprise the following:

a) to approach Government Departments, keep them informed of the further development, and put forward recommendations for Government action, giving particular attention to the problem of securing a supply of uranium ore for the United States;

b) to spend on the experimental work, which is at present being carried on within the limits of the budgets of University laboratories, by private funds, if such funds be required, through his contacts with private persons who are willing to make contributions for this cause, and perhaps also by obtaining the co-operation of industrial laboratories which have the necessary equipment.

I understand that Germany has actually stopped the sale of uranium from the Czechoslovakian mines which she has taken over. That she should have taken such early action might perhaps be understood, if the GOVERNMENT had the aid of the German Under-Secretary of State, von Weizsäcker, is attached to the Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin where some of the American work on uranium is now being repeated.

Yours very truly,
 A. Einstein
 (Albert Einstein)

figura 1 Carta de A. Einstein ao Presidente dos EUA, F. D. Roosevelt.

Concededores de alguns destes factos, nomeadamente do que se passava na Alemanha, os cientistas ficaram alarmados. A Alemanha era o verdadeiro inimigo e Hitler estava no auge do poder. Nunca, na história da humanidade, tinha havido tanto ressentimento pela perversão do poder político; nunca tinha havido antes uma depuração tão forte da *intelligentsia*, uma depuração baseada em preconceitos racionais (não se pense que membros da comunidade científica escapavam a esse preconceito: veja-se, por exemplo, o caso de Philipps Lenard (1862-1947), Prémio Nobel da Física em 1905, que, nos quatro volumes intitulados *Física Alemã*, contrastava a física ariana e a judaica, afirmando: "A Ciência, como qualquer outro produto humano, é racial e condicionada pelo sangue") independente da contribuição dada pelo cientista e do seu valor. No período de 1933-1940 saíram da Alemanha centenas de cientistas entre os quais vinte (!) eram ou vieram a ser galardoados com o Prémio Nobel (Tabela 1).

Face a esta situação trágica, Leo Szilard e Edward Teller (dois dos cientistas conhecidos como *Men from Mars*, já que nesse período se notabilizaram 7 cientistas provenientes da Hungria: além dos mencionados, Theodor von Kármán, George de Hevesy, Michael Polanyi, Eugene Wigner e John von Neumann) pressionaram Einstein a escrever em 2 Agosto desse mesmo ano a célebre carta ao Presidente Roosevelt (que chegou às mãos do Presidente dos Estados Unidos através do banqueiro Alexander

Sachs), a carta que ajudaria a acelerar o Projecto Urânio (figura 1).

O prestígio deste amante da Paz Mundial (por mais irónico que pareça!) pedia "atenção para certos factos e recomendações"; contudo, além desta etapa inicial, Einstein não teve qualquer contacto científico no decurso da realização da bomba e, em Março de 1945, quando teve conhecimento do estágio das investigações realizadas em Los Alamos, escreve ao mesmo Presidente alertando-o em nome da comunidade científica que "não era indispensável nem necessária a utilização da bomba". Contudo, estava lançada a primeira pedra para o apocalipse próximo que daria ao niilismo do Século XX uma solidez sombria, que desencadearia o falhanço na fé dos valores humanos e a desintegração das relações ciência-sociedade, que abalaria a fé inocente na ciência e na humanidade. Desde essa altura, cessou por completo a noção de que os civis deixavam os dissabores e atrocidades da guerra aos soldados e militares; daí em diante, mais do que nunca, o cientista não se pode alhear da sua participação de responsabilidade pelo destino da sociedade e alienar-se dos problemas que transcendem a sua competência científica especializada. Hoje, o cientista tem obrigatoriamente de estar cada vez mais consciente do imperativo de um respeito moral, de uma ciência livre e de uma sociedade justa.

Verdadeiro dilema para estes exploradores da matéria; a matéria que os alquimistas tinham simbolizado como o feminino (a palavra matéria tem a mesma

raiz arcaica de *mater* que significa mãe) era "*violada*", respondendo logo de modo terrífico. A sua potencialidade destrutiva, os receios de que a nova arma caísse primeiramente nas poderosas mãos de um demoníaco activou o desafio único de lidar com o fenómeno nuclear à grande escala, de congregar esforços de uma comunidade de cientistas nos seus anos mais produtivos e vigorosos. Estava assim lançada a semente de uma unidade social não muito usual em termos de criatividade. Até à década de quarenta, as grandes revoluções científicas estavam centralizadas em redor de figuras proeminentes (caso da primeira década, em torno de cientistas como Einstein, Planck, Rutherford ou Thomson) ou em algumas escolas de investigação (caso da Escola de Copenhaga e as dos mandarins germânicos: Born e Sommerfeld); agora iniciava-se o período da *Big Science*, que albergava centenas de cientistas; algo que era possível porque havia um objectivo comum - um desafio científico e tecnológico que alicia os mais criativos - e um enorme financiamento⁷ - que permitiu não só a mobilidade humana como a aquisição de materiais e instrumentos necessários à realização do projecto. O sucesso espectacular do Laboratório de Los Alamos⁸ foi tão grande que incentivou a construção ou reconversão de instituições científicas em grandes laboratórios como são demonstrativos os casos de Argonne (sul de Chicago), Oak Ridge, Brookhaven National Laboratory, The Radiation Laboratory (Berkeley), CERN, etc.

Resta ainda um ponto a salientar: desde a realização da experiência da primeira

reação nuclear em cadeia até à experimentação da primeira bomba atômica, os programas nucleares levaram sensivelmente dois anos e meio – a diferença entre os programas soviético e americano, embora diferindo no tempo⁹, é apenas de 18 dias (é de notar porém que o programa soviético beneficiou do serviço de espionagem¹⁰) – o que por si só constitui uma das maiores façanhas da história científica. É difícil imaginar que em tão pequeno período de tempo se conseguissem ultrapassar as dificuldades teóricas e tecnológicas inerentes ao projecto – para não falar dos problemas de organização, administração, regulamentação de segurança e sigilo e relações com o Exército. A máxima a ser cumprida e respeitada era: "When in doubt, act". Estes anos constituíram, sem dúvida, dias de grande avanço para a Física, épocas heróicas para a ciência; mas constituíram igualmente dias de reflexão e de angústia face às implicações da energia atômica: evitar a destruição e a corrida às armas atômicas.

A 16 de Julho de 1945, é testada a primeira bomba atômica em Alamogordo. Otto Frisch que assistia à experiência relata-nos:

«... E, de repente, sem qualquer ruído, um "sol" estava a brilhar. As encostas da areia na orla do deserto lançavam reflexos de uma luz quase sem cor e sem forma. Esta luz parecia não variar durante alguns segundos, e, posteriormente, começou a esbater-se. Voltei-me, mas o objecto no horizonte que parecia um pequeno Sol estava ainda demasiado luminescente para poder olhar para ele. Continuei a piscar os olhos para conseguir ver alguma coisa; passados mais ou menos dez segundos, tal objecto cresceu parecendo-se a um fogo com forma de morango. Lentamente elevava-se no céu, mas não se despegava do chão: continuava ligado a ele como se fosse um caule de pó em perfeito turbilhão. A única imagem que me ocorreu foi a de um elefante vermelho a baloiçar a tromba. Então, à medida que a nuvem de gás quente arrefecia e se tornava menos vermelha, via-se uma chama azul circundante, um clarão de ar ionizado... Era um espectáculo terrível; quem alguma vez presençaia uma ex-

plosão atômica nunca mais a esquecerá. E tudo em silêncio absoluto; a detonação veio minutos depois, bastante forte. Embora tapasse os ouvidos, ouvia um ruído prolongado semelhante ao das horas de ponta, mas muito distante. Ainda hoje o posso ouvir. Finalmente, algumas pessoas riram, outras gritaram, a maioria, porém, ficou silenciosa».

Silencioso estava J. Robert Oppenheimer, o mentor do projecto. Quando William L. Laurence, o repórter do *New York Times*, expressamente autorizado para assistir à experiência, lhe perguntou o que sentia nesse momento, Oppenheimer, lembrando-se de uma citação do *Bhagavad-Gita*, afirmou-lhe: *I am become death, the Shatterer of Worlds* – "eu sou a morte, o destruidor dos mundos". Eis aqui o exemplo do verdadeiro actor, o actor que interage com outros protagonistas e antagonistas, que procura tornar-se consciente a nível moral daquilo que faz e das suas consequências. O actor é um ser que colide constantemente no drama dos seus limites e suas limitações. Oppenheimer entende, com esta observação, que o seu agir, o seu actuar acarreta intrinsecamente um co-agir, ou seja, torna realidade a morte.

Nesse momento, talvez, sem o saber, adivinhava a sequência dos acontecimentos: o lançamento da bomba *Little Boy* em Hiroxima a 6 de Agosto e *Fat Man* em Nagasáqui a 9 de Agosto; sem o saber nesse momento, já que, por sua insistência, a Comissão de Energia Atômica havia recomendado a 10 de Maio que antes de qualquer lançamento da bomba, se deviam utilizar os efeitos psicológicos que induzissem o Japão à capitulação e que deveriam ser dadas provas do poder devastador das armas atômicas, de modo a que todas as nações sentissem a necessidade de uma cooperação internacional. Os cientistas alarmados fizeram um esforço enorme para influenciar o curso dos acontecimentos: Leo Szilard, um dos mentores da mencionada carta de Einstein enviada a Roosevelt, preparou uma petição endereçada ao Presidente Truman, uma petição assinada por 67 cientistas de Los Alamos, que apelava à não utilização da bomba, a menos que o Japão fosse previamente avisado e persistisse

em resistir à rendição. O General Groves (o Responsável militar do projecto) permitiu uma circulação limitada desta petição, que chegou à Casa Branca *deliberadamente* após a partida do Presidente para a Conferência Postdam.

Aviso tardio é certo, pois as decisões políticas já estavam tomadas.

Iniciavam-se os tempos da Idade da Ansiedade no dizer de W. H. Auden, da perda da dignidade humana, da condenação de uma arma numa base moral e ética, algo a que os cientistas não foram alheios¹².

Após o lançamento das bombas atômicas, na carta (17 de Agosto de 1945) que Oppenheimer enviou ao então Secretário da Guerra, Henry Stimson, um documento que tinha o apoio tácito da Association of Los Alamos Scientists (ALAS), afirmava¹³:

"No futuro próximo, o desenvolvimento de armas atômicas cada vez mais potentes poderá parecer o passo mais natural de qualquer política nacional que pretenda manter as forças militares no seu máximo poder de acção. Contudo, temos grandes dúvidas que um tal desenvolvimento possa contribuir essencial ou permanentemente para a prevenção da guerra. Acreditamos firmemente que a vitalidade e segurança desta Nação – em oposição à sua capacidade de infligir derrotas aos seus inimigos poderosos – não pode basear-se em todo ou no essencial nas proezas técnicas e científicas, mas sim em tornar as guerras impossíveis no futuro. Assim, é nossa recomendação unânime e urgente que, apesar das explorações incompletas das possibilidades técnicas nesta área científica, todos os passos a serem tomados, todos os acordos internacionais a serem efectuados, terão de cumprir este objectivo".

Einstein, essa figura carismática, vai ainda mais longe anunciando que é "impensável que se possa alcançar a paz sem a presença de uma organização genuinamente supranacional que governe as relações internacionais".

Como estas palavras contrastam com as eufóricas alocações do Presidente Truman, após o lançamento das bombas:

"O que fizemos foi o maior acontecimento histórico da ciência organizada. Foi feito sob elevada pressão e sem falhanço. Gastámos 2 mil milhões de dólares no maior jogo científico existente até esta data – e ganhámos".

A recusa de muitos cientistas participarem nos programas nucleares subsequentes com objectivo de construção das designadas super-bombas bem como apoiarem movimentos pacifistas ou propostas de controlo da energia atómica¹⁴ por agências internacionais, causaram-lhes muitos dissabores. Veja-se, por exemplo, o que aconteceu a Oppenheimer que, após a carta dirigida ao director do FBI, J. Edgar Hoover, por William Borden¹⁵ (7 NOV 1953), se viu privado do acesso à informação considerada secreta, após prolongadas audições perante a Comissão de Energia Atómica e, ainda o caso de Kapitza, o cientista de maior prestígio da Academia Soviética das Ciências, que, recusando-se a trabalhar na bomba, foi preso ou mantido em residência vigiada até à morte de Estaline¹⁶. Mais recentemente temos o caso de Andrei Sakharov.

As notícias de Hiroxima provocaram a bipolaridade da esperança e do medo. Quando Oppenheimer resignou do cargo de Director de Los Alamos em Agosto de 1946, e decidiu regressar de novo à vida académica aceitando um lugar de Professor no Instituto de Tecnologia da Califórnia, ao receber o *Certificate of Appreciation* dado pelo Governo dos Estados Unidos, refere-se implicitamente a essa bipolaridade: "É nossa esperança que no futuro se possa olhar para este *Certificado*, e para tudo o que ele significa, com orgulho. Hoje, esse orgulho tem de ser atenuado com uma profunda preocupação. Se as bombas atómicas forem consideradas como novas armas dos arsenais de países hostis ou de arsenais de nações que se preparam para a guerra, então haverá um tempo em que a humanidade amaldiçoará os nomes de Los Alamos e Hiroxima".

Ainda hoje balançamos entre esses dois pólos, entre a desconfiança irremediável conducente a um apocalipse e a utilização da energia atómica que se identifique com a ideia de progresso e bem-estar de uma civilização moderna.

Requiem Para o Novo Levantar Solar

Às oito e quinze, segunda-feira, na manhã do dia 6 de Agosto de 1945
Edith Sitwell

Transfixa estou ao meu coração como Ixião à sua roda,
Pregada a meu coração como o Ladrão à Cruz,
Suspendo-me entre o Cristo nosso e o abismo por onde o mundo
[se perdeu

E vejo o Sol-espectro na Via Faminta,
- O espectro do coração do Homem ... Caim vermelho
E o cérebro mais assassino
Do Homem, e Nero, mais vermelho ainda, que concebeu a morte
Da sua madre Terra, rasgou
O seu ventre, para descobrir o lugar onde ele fora concebido.

Mas nenhum olho escureceu -
Nenhum olhar resta que estremeça:
Olhos cegados como os anos
Desde que nasceu Cristo. Mãe ou Assassino, haveis
[ora arrebatado, ora dado a vida -
Hoje não há diferença!

Houvera antanho uma manhã quando a Luz sagrada
Alvorecia. A bela Primeira Criatura aproximava-se
À nossa fonte, e achou-nos sem mácula.
Os nossos corações pareciam seguros no peito e cantavam à
Luz-
A polpa dos nossos ossos
Julgávamos segura... o sangue nas veias, a seiva
[na árvore
Eram mananciais da Deidade.

Vi então os pequenos homens-Formigas a precipitarem-se
Carregando o peso da mácula do mundo (tão pesada como o mundo)
E a mácula no coração do Homem
Cada vez mais compacta até que a avareza e a cupidez
[atingiram um calor
[maior que o do Sol.

E o raio emitido por aquele calor aproximava-se silente, sacudiu
[o céu
Como se em busca de alimento, e comprimiu os troncos
De tudo o que cresce na terra até secarem
- E sugou a polpa aos nossos ossos:
Os olhos que viam, os lábios Que beijavam: já são abolidos
Ou negros qual um obscuro trovoar se prostram mostrando o seu
[ricto ao Sol assassinado.

Os vivos que já não podem ver e os Mortos Que vêm juntos
[se deitam

Como se unidos pelo amor... Cessou então o ódio;
Cessou então o amor: Extinto está o coração do Homem.

(Tradução de Christopher Aurette)

O redespertar do medo da guerra e os riscos que envolvem a energia nuclear não devem ser descurados em momentos de decisão tomados pela sociedade; a aquisição de armas nucleares e a corrida ao armamento devem ser denunciados e discutidos não só pela comunidade científica como também pelo cidadão-comum.

Até que ponto, poder-se-á perguntar, os instrumentos, as teorias, as operações mentais, as atitudes racionais face à criação, e, em última análise, a aquisição do conhecimento, acarretam também a destruição ou sentido de destruição?

Edith Sitwell, por exemplo, no prodigioso poema *Dirge for the New Sunrise*, escrito na segunda-feira fatídica de 6 de Agosto de 1945 (ver caixa) regista o que o mero observador esquece: a natureza conservar-se-á apenas quando o saber do Homem obriga o observador a sentir os rigores (o poema alude a uma crucificação colectiva) do seu protagonismo intrínseco e ambíguo: criador ou assassino?

Tem-se por vezes a ideia que o trabalho científico é efectuado em torres laboratoriais de marfim, impunes às pressões, influências e intromissões do mundo exterior, e que os cientistas, obcecados pelo desbravar do conhecimento, agem como se fossem verdadeiros magos em busca dos eternos polifacéticos segredos da natureza, ignorando os problemas mundanos.

Esta imagem, imposta pelo poder do cientismo, pode seduzir facilmente o ini-

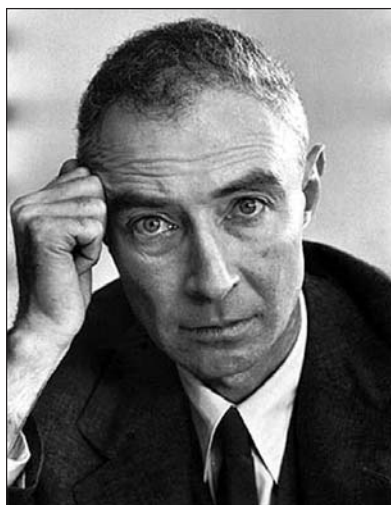


figura 2 J. Robert Oppenheimer (1904-1967)

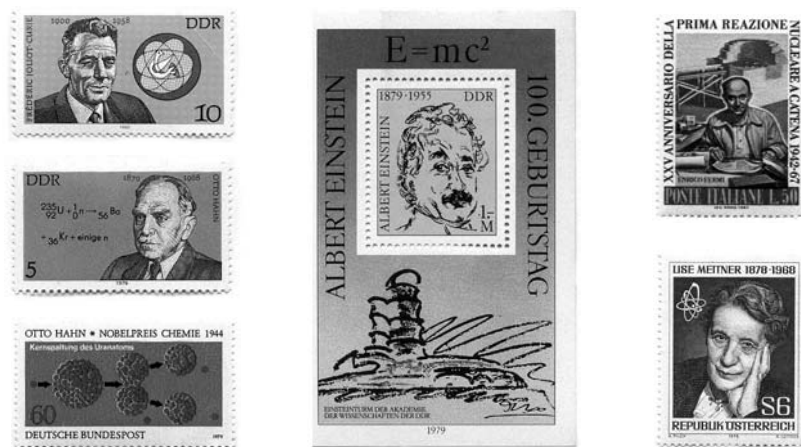


figura 3 Emissões filatélicas retratando alguns dos cientistas mencionados no texto: A. Einstein (1879-1955), Frederic Joliot-Curie (1900-1958), Otto Hahn (1879-1968) e a fissão nuclear do átomo de Urânio, Fermi (1901-1954) e Lise Meitner (1878-1968).

ciado, que, aparentemente, se encontra disponível para devotar a vida inteira à busca do conhecimento per si. Muitas vezes, os cientistas limitam-se a transportar para o estado adulto a sua curiosidade, o poder argumentativo e a rebeldia tão característicos do período juvenil, e tentam assim desbravar o "desconhecido", com ou sem companheiros de aventura. Contudo, se apenas este desafio intelectual constituir o seu único universo, o seu único objectivo, os cientistas poderão ser certamente observadores perspicazes e, embora possam contribuir para o progresso científico, na verdade, encontram-se demasiadamente empobrecidos. Não se deve esquecer que a decifração da natureza e a escrita da alma formam uma única linguagem, um singular idioma, um só tecido. Se o cientista conseguir alcançar essa unidade, então torna-se em verdadeiro actor, no sentido mais profundo: torna-se não só um contribuinte para o progresso da ciência mas também um árbitro consciente da história da Humanidade.

Uma das personagens da era do nuclear em que se visualiza uma maior interpenetração da dualidade actor/observador é sem dúvida Robert Oppenheimer. Em 1964, três anos antes de morrer, na Reunião de Mount Kisco afirmava o seguinte (e com estas palavras me despeço):

"Até hoje, e possivelmente com maior frequência nos dias da minha infanda prolongada adolescência, qualquer que fosse a minha actuação – bem sucedida

ou não –, fosse um artigo de Física, uma aula, uma leitura de um livro, uma conversa com um amigo, como gostei e amei as pessoas, surgiu sempre em mim um grande sentido de mudança e do que é injusto. Para mim, tornou-se impossível viver... humanamente, sem compreender que o que eu via era somente uma parte da verdade... e, na tentativa de surgir como, (e de ser) um homem racional, tive de perceber que as minhas preocupações eram válidas e importantes, mas não eram a história completa; havia igualmente um outro olhar complementar, porque outras pessoas as divisavam de modo diferente. E tive de sentir, que, para elas, tais critérios satisfaziam também as suas necessidades".

Notas

¹ À experiência assistiram 43 pessoas: Enrico Fermi, H. M. Agnew, S.K. Allison, H.L. Anderson, W. Arnold, H. M. Barton Jr. T. Brill, R. F. Christy, A. H. Compton, R. J. Fox, S. A. Fox, D. K. Froman, A. C. Graves, C. H. Greenewald, N.Hilberry, D. L. Hill, W. H. Hinch, W. R. Kanne, P. G. Koontz, H. E. Kubitschek, H. V. Lichtenburger, G. Miller, G. Monk Jr., R. G. Nobles, W. E. Nyer, W. P. Overbeck, H. J. Parsons, G. S. Pawlicki, L. Sayvetz, L. Seren, L. A. Slotin, F. H. Spedding, W. J. Sturm, L. Szilard, A. Wattenburg, R. J. Watts, G. L. Weil, E. P. Wigner, M. Wilkening, V. C. Wilson, E. O. Wollan, L. Woods, W. H. Zinn.

² É interessante ver que, em 1973, Andrei Sakharov e mais dois colegas enviaram um *memorandum* a Leonid Brezhnev indicando que o atraso científico soviético se devia à in-

suficiência de Instituições democráticas governamentais e à falta de liberdade intelectual e permuta livre de informação entre os cientistas.

³ Por vezes o cientista pode dissimular os seus conhecimentos ou até escondê-los quando pretende a prioridade da descoberta de algo que está a investigar. Contudo logo que conclui a sua missão, gosta de partilhar e divulgar o "novo" conhecimento. No contexto aqui mencionado, a circulação da informação para o exterior é completamente vedada.

⁴ Era difícil aceitar que os produtos do bombardeamento do urânio pelos neutrões não fossem elementos semelhantes ao urânio – os transurânicos. Essa era a tradição teórica vigente e, consequentemente, fazia parte do treino dos físicos que a aceitavam sem crítica. Assim, não é de admirar que Hahn e Strassmann no referido artigo referissem que como *químicos* teriam de concluir com relutância que os isótopos hipotéticos de Rádio eram de facto *bário*, mas que como *físicos nucleares* não podiam considerar esta hipótese senão como um facto dramático por si só, já que ela era contrária a todas as experiências nucleares anteriores. O fenómeno da cisão nuclear foi explicado por Lise Meitner e Otto Frisch (Lise Meitner já se encontrava a viver na Suécia) e foi divulgado por Niels Bohr na 5th Annual Conference on Theoretical Physics, em Washington D.C. (26-28 Janeiro de 1939). O impacto desta notícia junto da comunidade científica foi tão grande que, em 1939, publicaram-se 104 artigos provenientes de 12 países com base neste fenómeno, contrariamente ao que acontecera em anos anteriores.

⁵ O programa nuclear soviético teve início em 1943, sob orientação de Igor Kurchatov depois de G. N. Flerov, após consulta à literatura estrangeira, escrever à Comissão de Defesa: "não há tempo a perder para se iniciar a construção da bomba de urânio". O governo pediu a Peter L. Kapitza e Abram Joffe opinião sobre o assunto e constituiu-se o grupo de investigação que incluía além do orientador os seguintes físicos: I. K. Kiloyn, Ya, B. Zeldovitch, A. I. Alikhanov, G. N. Flerov, Yu. Ya. Pomeranchuk, B. V. Kurchatov (irmão de Igor), I. I. Gurevich, G. Ya. Schchepkin, Yu. B. Khariton, M. S. Kozodaev, V. P. Dzhelev, L. M. Nemerov, V. A. Davidendov. Ver in Herbert F. York, *The Advisor - Oppenheimer, Tel-*

ler and the Superbomb, W. H. Freeman and Co, 1976, p. 29.

⁶ É interessante notar que tal abalo é ainda hoje presente: Recentemente um psicólogo francês pedia num inquérito respostas imediatas à palavra "átomo". Apenas um pequeno número de pessoas respondeu com as palavras *progresso* ou *futuro*; a maioria mencionava: *Hiroxima, desastre, morte*.

⁷ Durante a guerra, o investimento federal dos Estados Unidos na investigação científica passou de 18% a 83% das Despesas Públicas e Privadas (de cerca de \$48x10⁶ a \$500x10⁶) in *Science and Public Policy* : a report to the President, 1947. Além disso, o empenhamento do Estado em qualquer projecto pode rodear barreiras burocráticas e técnicas impensáveis. Por exemplo, neste projecto foram pedidas ao Tesouro Americano – e cedidas (!) – toneladas de prata (o cobre encontrava-se esgotado) para serem utilizados em bobinas dos enormes imanes do calutrão, um instrumento necessário à separação do urânio.

⁸ O Laboratório que inicialmente empregava 100 pessoas, em menos de seis meses atingia um total de 3000. O Laboratório estava dividido em 4 Divisões: A Divisão de Física Teórica sob chefia de Hans Bethe; a Divisão de Física Experimental sob orientação de Robert Bacher; a Divisão de Química e Metalurgia sob a supervisão de Joseph W. Kennedy (um jovem de 26 anos) e a Divisão de Material Militar sob o Comando do Capitão William (Deke) Parsons.

⁹ O período americano vai de 2 de Dezembro de 1942 (1.ª reacção nuclear em cadeia, Chicago) a 16 Julho de 1945 (experiência Trinity em Alamogordo) e o soviético entre 25 de Dezembro de 1946 e 19 de Agosto de 1949.

¹⁰ Em 1950, descobriu-se que Klaus Fuchs, membro do grupo Britânico de Los Alamos era espião a favor da União Soviética. A "paranóia" da espionagem científica aliada à Segurança do Estado levaram a que Robert Oppenheimer, o responsável do projecto de Manhattan (que no dizer de Robert Serber "Los Alamos poderia ter alcançado êxito sem ele [Oppenheimer] mas certamente somente com uma maior tensão, menos entusiasmo e mais lentidão"), fosse inquirido e sujeito a audiências em 1954, de modo a testemunhar a sua idoneidade e conservar o acesso a toda a informação secreta, que acabaria por perdê-lo nesse mesmo ano.

¹¹ Shervin, Martin J., *A World Destroyed: The Atomic Bomb and the Grand Alliance*, Alfred A. Knopf, 1975, p. 229-230.

¹² Não deixa de ser curioso notar toda uma carga política utilizada na descrição do teste da bomba atómica soviética realizada a 28 de Agosto de 1949 na presença das altas chefias militares e governamentais, uma bomba denominada *Joe I* pelos americanos: "Quando os físicos que criaram a bomba viram o *flash* brilhante, mais brilhante que o Sol, e a nuvem em forma de cogumelo subir na atmosfera, deram um sinal de alívio. Tinham realizado os seus deveres. Ninguém sentiu medo como no caso dos físicos americanos que a esconderam e que fabricaram uma arma para o exército de um país que, para a maioria deles, não era o seu, e cujo governo a utilizou contra as populações pacíficas de Hiroxima e Nagasáqui.

Os físicos soviéticos sabiam que criaram a arma para o seu próprio povo e exército que defendia a paz. O seu trabalho, as noites sem dormir e o enorme esforço dispendido durante os últimos anos não tinham sido em vão: tinham retirado o trunfo das mãos dos diplomatas americanos".

¹³ Robert Oppenheimer – *Letters and Recollections*, Harvard University Press, 1980, p. 294.

¹⁴ Caso dos Relatórios Acheson-Lilienthal (Oppenheimer estava por trás do relatório que indicava que o controlo internacional da energia atómica implicava a anulação do monopólio dessa energia por qualquer país para salvaguarda das nações) e dos movimentos Pugwash.

¹⁵ O propósito desta carta – escrevia William Borden – é afirmar a minha convicção, baseada em anos de estudos de documentos disponíveis ainda sob sigilo que, mais provavelmente do que não, J. Robert Oppenheimer é um agente da União Soviética" in USAEC, *In the Matter of J. Robert Oppenheimer*, MIT Press, p. 837.

¹⁶ Curiosamente ambos os cientistas seriam reabilitados posteriormente: Kapitza receberia pela segunda vez a Medalha de Herói dos Trabalhadores Socialistas em 1974, aquando do 80.º aniversário do seu nascimento, e, Oppenheimer receberia, em 1963, o Prémio Enrico Fermi dado pelo Presidente Johnson.

Um livro teórico para as aulas práticas

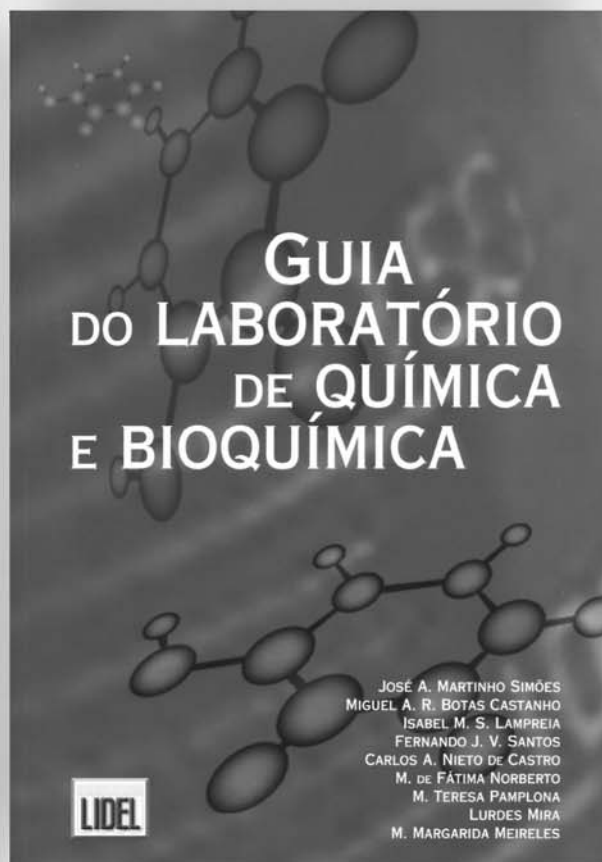
Porque é que este livro é único?

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



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

Escola Padre Benjamim Salgado, Joane

CONDUZIDA POR CARLOS FOLHADELA SIMÕES

Pretende-se neste espaço continuar a dar conhecimento do que se vai fazendo, em prol da Química, nas escolas deste país. A deslocação à Escola Secundária Padre Benjamim Salgado, em Joane, Vila Nova de Famalicão, foi motivada pela conquista do prémio "Ciência na Escola",

promovido pela Fundação Ilídio Pinho, com o projecto "Quimicando – Ciência e Tecnologia na Alimentação".

Um motivo para visitar a escola e conversar com a Dr.^a Fernanda Araújo (FA), coordenadora do projecto e com o Dr. Alfredo Mendes (AM), Presidente do Conselho Executivo.

Dr. Alfredo Mendes (AM), agradecia-lhe que nos apresente a Escola Secundária Padre Benjamim Salgado.

AM – A escola está a funcionar há vinte anos. É uma escola que apesar de secundária possui, neste ano escolar, 15 turmas do 3.º ciclo e 25 turmas do ensino secundário. Em termos de ensino secundário predominam nos cursos de carácter geral, os cursos científico-natural. Há uma grande procura deste tipo de oferta.

A escola tem condições para dar resposta a tantos alunos?

AM – Sim. Temos a escola bem equipada a fazer face à procura. A escola foi ganhando, nestes últimos anos, uma cultura em termos de trabalho prático e experimental na área das ciências, de grande valor e que neste momento está consolidado. Faz parte integrante da cultura da Escola.

Posso depreender que essa cultura implica o apoio a projectos que visem o desenvolvimento de novas práticas e o enriquecimento dos alunos?

AM – Apoiamos e acompanhamos projectos realizados quer este ano, quer em anos anteriores e preocupamo-nos, sobretudo, em dotar a escola das condições materiais para que possam existir condições para o desenvolvimento de

projectos quer no âmbito da química, da física e de outras ciências.

...o que não deve ser fácil...

AM – Não, não é. Nesta tentativa de melhorar as condições, temos conseguido, embora nem sempre com a rapidez desejada, o apoio da DREN, para a remodelação das instalações e temos feito um forte investimento na aquisição de material e aparelhagem necessários a esse tipo de actividades.

Se a escola fosse exclusivamente secundária, as condições proporcionadas aos alunos seriam outras ou por outro lado considera benéfica esta convivência entre alunos de faixas etárias diferentes?

AM – Tendo em conta o meio, acho que se fosse só secundária pouco ou nada acrescentaria ao que é neste momento. É importante e penso que até em termos de política educativa já se constatou isso, que as escolas secundárias não sejam puramente do ensino secundário pois é importante que convivam, integrem e estudem no mesmo espaço alunos de escalões etários diferentes e de níveis de ensino igualmente diferentes. Isso proporciona e contagia um determinado tipo de actividades escolares que provavelmente não se verificariam se a escola tivesse outro cariz.

Dr.^a Fernanda, como surgiu e ideia de concorrer com um projecto da área alimentar?

FA – A ideia surgiu a partir da vivência diária, nomeadamente da vivência familiar. Observamos diariamente jovens e crianças a consumir guloseimas e alimentos muito coloridos: pastilhas elásticas, rebuçados, "pintarolas", gomas, chupa-chupas, gelatinas, bolos ... disponíveis no mercado em todos os feitios, aromas e cores. A finalidade do trabalho era que eles próprios averiguassem o perigo que o consumo excessivo de alimentos coloridos pode acarretar para a sua saúde.

Acredito que a equipa que coordenou se sintia particularmente satisfeita com a conquista do prémio. Esperavam alcançá-lo?

FA – O objectivo do trabalho não tinha em vista o prémio classificativo, mas sim o aspecto educativo que lhe estava subjacente: alertar a comunidade para a existência dos aditivos nos alimentos e suas consequências ao nível da saúde em termos toxicológicos e de reacções alérgicas.

...mas o prémio é também a recompensa do trabalho efectuado...

FA – Claro!

figura 1 Alunos da Escola Secundária Padre Benjamim Salgado envolvidos no projecto Quimicando.



Dr. Alfredo, o prémio alcançado, 7500 euros, será investido na dotação de melhores equipamentos para estas áreas?

AM – Sim, claro. Será para aquisição de equipamentos e para apoiar mais projectos. Creio que o próximo será no âmbito da Física assim como para outro em que sejamos convidados ou desafiados a participar.

Em que consistiu o projecto?

FA – Consistiu em extrair corantes de guloseimas, utilizando lã de ovelha não tratada e a sua identificação por cromatografia em camada fina e espectroscopia de UV/Vis. O processo seguinte era avaliar a sua nocividade e averiguar se o rótulo do produto o identificava. De referir que verificamos irregularidades em vários rótulos e encontramos produtos sem rótulo. Pretendia-se ainda que os alunos com os conhecimentos adquiridos promovessem acções de sensibilização (teóricas e práticas), abertas à comunidade escolar, família e comunidade em geral.

... mas isso deve ter envolvido muitas horas de trabalho...

FA – Sim, de facto todo o projecto foi concebido e realizado em horas extracurriculares quer por parte dos professores quer por parte dos alunos e devo referir que a parte experimental é muito morosa.

...à noite?

FA – E não só, ao sábado também. De facto toda a parte de concepção do pro-

jecto, relatórios, artigos jornalísticos, acções de sensibilização ... foram realizadas em horas subtraídas ao lazer e à família.

O contágio de que falava à pouco também se estende à comunidade?

AM – Temos tido algumas experiências, como foi exemplo o projecto deste ano, com sessões abertas ao mundo exterior e temos tido sempre respostas positivas.

A comunidade teve conhecimento do trabalho realizado e do prémio conquistado?

FA – Sim já que o mesmo foi objecto de ampla cobertura da comunicação social (jornais, rádio e televisão). Para além disso um dos objectivos do projecto era a sensibilização da comunidade, o que foi conseguido com a realização de acções de sensibilização que se revelaram fortemente mobilizadoras e participativas.

Qual o grau de satisfação dos alunos quer na participação no projecto quer com os resultados alcançados?

FA – Muito grande. Foi demonstrado pelo entusiasmo, empenho e participação na implementação do projecto. De salientar que de um projecto feito para alunos, rapidamente se transformou num projecto dos alunos já que os mesmos se revelaram um elemento essencial na sua concretização.

A ESPBS é também conhecida por diversas acções na área do ambiente...

AM – Sim, é verdade. Penso que se tem feito um bom trabalho em termos ambientais de exploração dos recursos da região, de detecção de focos de poluição e de lançamento de campanhas de sensibilização sobre essa matéria. Desenvolveram-se também projectos na área dos 3R's. Para além do mais, tem sido prosseguida uma campanha de separação de resíduos dentro da própria escola de modo a sensibilizar os alunos e a contribuir para que essas práticas extravasem os muros da escola.

Acredita que estes concursos promovidos por instituições públicas, ou privadas como neste caso, podem contribuir para a motivação e empenho dos alunos no âmbito da Química?

FA – Vivamente. É sempre bom haver motivos que proporcionem situações de aprendizagem extracurriculares e que permitam desenvolver o gosto pela ciência, nomeadamente pela Química.

Que mais gostaria de ver surgir que pudesse contribuir para esse desígnio?

FA – Que outras instituições, públicas ou privadas, contribuíssem de algum modo para o desenvolvimento da ciência e consequentemente para o desenvolvimento do país. É importante este tipo de apoio e incentivo às escolas.

AM – Há alguns anos, participamos e também fomos premiados num concurso, então organizado por uma companhia de seguros, em que o trabalho apresentado, sistematizava os diversos projectos realizados na área-escola e



figura 2 O Dr. Alfredo Mendes (esq.), Presidente do Conselho Executivo da ESPBS e a Dr.ª Fernanda Araújo (dir.) coordenadora do projecto Quimicando.

versava temas como ambiente, higiene e segurança no trabalho, num único tema : "Saúde".

Foi a primeira vez que aderiram a uma participação desta natureza?

FA – Foi a primeira vez que aderimos a um projecto desta natureza que tem um carácter selectivo e que premeia a qualidade, no entanto participamos em outro tipo de programas, nomeadamente no Galileu e no Ciência Viva.

E que pensam do desaparecimento do "Ciência Viva"?

FA – Lamento, já que ele proporcionava o desenvolvimento de projectos e o apetrechamento dos laboratórios das escolas, contribuindo grandemente para o desenvolvimento do estudo experimental das ciências.

AM – Foi pena. O Ciência Viva permitiu que vários professores apresentassem candidaturas e desenvolvessem projectos. Com o fim desses apoios obviamente que se torna tudo mais difícil. Durante vários anos apresentamos duas a três candidaturas anuais, em diversas áreas. Revestiam-se de grande significado em termos educativos e também serviam, como sabe, para aumentar o apetrechamento da escola.

Considera então importante o trabalho laboratorial no ensino secundário...

FA – Considero que o trabalho laboratorial não só é importante como deve ser incrementado. Acredito que aprender experimentando é uma pedagogia que

adquire maior pertinência numa escola para todos e numa sociedade que valoriza, cada vez mais, o conhecimento activo e pró-activo, por oposição ao conhecimento inerte e apenas memorizado.

Acredita que os novos programas de 10.º e 11.º anos, o de 12.º ainda se desconhece, irão permitir que os alunos terminem o secundário com as mesmas competências no trabalho experimental?

FA – Creio que a não existência das disciplinas técnicas são um forte revés nessa situação. No entanto e apesar de algumas dificuldades inerentes à mudança gostaria que o resultado final fosse o mesmo.

Que feed-back tem da implementação dos novos curricula?

AM – Como deve calcular este ano foi extremamente complicado: com muitas incertezas, inclusive e sobretudo por parte da Administração Central, com algumas ideias que por vezes, nem sempre eram realizadas e com uma grande falta de planeamento a médio prazo. Falta saber o que irá acontecer a estes alunos que terminaram o 10.º ano quando chegarem ao 12.º. Como irão ser avaliados? O que lhes vai ser pedido? Os professores face a esta indefinição do Ministério, face a esta falta de apoio e de orientações concretas, tentaram fazer o melhor possível. Tentaram realizar com os alunos as actividades que consideraram importantes no sentido de assegurarem o cumprimento dos programas,

sob pena de, nalguns casos, não poderem realizar algumas daquelas para que os próprios programas apontavam. Acabou por se ter de abdicar de actividades em função dos conhecimentos.

Mas voltando aos projectos, que outros foram ou são realizados na escola?

FA – Síntese de polímeros utilizados no quotidiano bem como o impacto que estes produzem no ambiente. Identificação de polímeros mais utilizados no dia-a-dia e a produção de alguns materiais poliméricos. Alertar para a importância da reutilização/reciclagem e eliminação dos diversos materiais, incutindo nos jovens a responsabilidade no tratamento desses materiais.

O Quimicando envolveu também a produção de um CD e de um DVD. Foi um trabalho interdisciplinar com o grupo de informática?

FA – Foi. Tivemos ainda a colaboração do grupo de biologia no tocante às questões alimentares.

A escola aposta nas novas tecnologias de informação. Essa aposta dá maior visibilidade à escola?

AM – É uma conclusão que não tiro, ou não tenho elementos para assim concluir. Sei é que temos uma política para apetrechar a escola com equipamento informático e multimédia que irá ser continuada. São um recurso importante para apoio a diversas actividades. É um projecto em desenvolvimento e expansão. Tínhamos algumas limitações técnicas

figura 3 Projecto Quimicando em acção.



cas que vão ficar resolvidas e vamos poder equipar os laboratórios com projectores multimédia, ligações à internet para que os professores possam utilizar esses recursos de modo eficaz e conveniente. Queremos levar a cada sala a rede interna e os terminais. Vamos começar pelos laboratórios e salas específicas de algumas disciplinas e estender ao resto da escola num futuro, que desejo, não longínquo.

É uma aposta significativa na criação de mais e melhores condições...

AM – Sim, a disponibilidade e o apoio do Conselho Executivo é para todos os grupos disciplinares e para todos os professores. É óbvio que nalgumas áreas há a possibilidade ou até a necessidade de fazer uma aposta diferente já que as metodologias são também mais exigentes nos recursos. O importante para além de criar as condições materiais é também criar as condições para que exista predisposição da parte dos professores para desenvolver esses trabalhos. É nisso que apostamos.

Já participaram nas Olimpíadas de Química?

FA – Não.

Porquê? Desconhecimento, desinteresse dos alunos...?

FA – Não por desconhecimento, mas porque no âmbito do nosso grupo disciplinar ainda não houve uma atitude de dinamização dos alunos para a participação nas Olimpíadas de Química.

Actualidades Científicas

Óxidos tipo Fulereo

Os óxidos tetraédricos, como os silicatos e os aluminatos, têm suscitado um grande interesse, devido ao seu potencial para aplicações em várias áreas, desde a catálise, a permuta iónica e os peneiros moleculares, até à termo e fotoluminescência. Apesar do seu carácter tetraédrico, nunca se tentou relacionar a sua estrutura com a de diferentes formas de carbono, como por exemplo, os fulerenos. Recentemente, investigadores Franceses do laboratório CRISMAT, do centro nacional de investigação científica de Caen, sintetizaram pela primeira vez um óxido tipo fulereo, constituído por esferas de Al_{84} (Hervieu *et al.*, *Nature Materials*, (2004) **3**, 269). A grande similaridade desta estrutura com a do isómero D2d dos fulerenos C_{84} abre o caminho para a exploração de outros possíveis membros desta série, variando o tamanho das esferas Al_n e o seu modo

de ligação, por alteração da natureza e quantidade dos catiões alcalino-terrosos relativamente às espécies de alumínio tetraédricas, considerando também a possibilidade de introduzir outras espécies tetraédricas nas posições dos alumínio, como Si, Ge, Ga, Fe e outros, bem como outros catiões ou aniões dentro da esfera Al_n . Como consequência, estes materiais deverão ser potenciais para várias propriedades e aplicações, desde a fotoluminescência e termoluminescência, ao magnetismo, propriedades ópticas não lineares e catálise.

Helder Gomes

Novos materiais para cultura celular

A utilização de novos materiais, cuja estrutura é desenvolvida e adaptada à função que desempenham, é cada vez mais frequente. Com este intuito, um grupo de investigadores em Israel desenvolveu um novo tipo de material para

suportar o crescimento de células que permite a substituição das convencionais placas de petri revestidas por poliestireno (Zolkov *et al.*, *J. Mat. Chem.* (2004) **14**, 2200). O novo material é obtido através da técnica sol-gel, sendo composto por filmes híbridos de sílica, contendo L-lisina. Foram testadas diferentes composições, tendo sido verificado que a hidrofobicidade da superfície do filme é um factor muito importante para a adesão e posterior crescimento das células testadas.

Dado o sucesso desta primeira abordagem, os investigadores pretendem o desenvolvimento de novos filmes adaptados a diferentes tipos de cultura, usufruindo da versatilidade da técnica proposta no que diz respeito à inclusão de diferentes grupos funcionais (adaptado de *Chemical Science* (2004) **1**, C45).

Marcela Segundo

Concepções, crenças e hábitos de consumo de uma comunidade escolar relativamente aos produtos *light*

ROSA CODEÇO*

Resumo

Apesar da importância que a Educação Alimentar tem no momento actual, ainda é grande a desinformação e o desconhecimento sobre a influência da alimentação na saúde cardiovascular. Sabendo que a escola deve ser um local fomentador de um estilo de vida saudável, o objectivo deste estudo é caracterizar os conhecimentos e comportamentos relacionados com os produtos *light* de alunos de uma Escola Pro-

motora de Saúde que terminam a escolaridade básica e das pessoas que têm a responsabilidade de os formar nesta área.

Os dados, recolhidos junto de alunos, professores, encarregados de educação e responsável pelos bares e refeitório, indicam que os participantes no estudo têm um conhecimento limitado destes produtos, associado a comportamentos pouco fundamentados.

1. Introdução

A necessidade da Educação para a Saúde torna-se cada vez mais premente, à medida que os cidadãos compreendem que os problemas de saúde e de doença estão associados ao estilo de vida e ao comportamento. Estes são os principais responsáveis pelo bem-estar individual e pela qualidade de vida das populações. Por isso, actualmente, a saúde dos indivíduos depende essencialmente da adopção de comportamentos saudáveis (Coucello, 1997).

É urgente e necessário encorajar a adopção de um estilo de vida saudável o mais cedo possível, devendo esse estilo ser iniciado na escola, através da educação e da prevenção (por meio de acções pontuais contextualizadas e/ou por intermédio do currículo). Pese embora o facto de esta ser uma responsabilidade de todas as escolas, as Escolas Promotoras de Saúde devem estar especialmente motivadas para esta acção.

Hoje em dia é cada vez mais comum encontrar produtos *diet* ou *light* nas prate-

leiras de supermercados. Uma volta no supermercado é o suficiente para se encontrar dezenas de produtos com estas características, desde bebidas até lacticínios, passando por doces e biscoitos. Na busca de novos e saudáveis hábitos alimentares, estes produtos com menos calorias e gorduras, são apresentados pela publicidade, aos consumidores, como produtos mais saudáveis.

Assim, os objectivos deste estudo são:

- Identificar as concepções e as crenças dos diferentes intervenientes em uma comunidade escolar (alunos, professores, encarregados de educação e responsáveis) acerca de alguns produtos que interferem com o coração, nomeadamente os produtos *light*;
- Caracterizar as práticas dos intervenientes relativamente ao consumo desses produtos;
- Identificar as origens/causas da inclusão desses produtos nos hábitos alimentares dos membros dessa comunidade escolar.

1. 1 Os produtos *light* e *diet* e a educação para a saúde

O uso dos produtos *light* de forma correcta requer uma clarificação do respectivo conceito que permita distingui-los dos produtos *diet* e melhor conhecimento das suas características e influências na saúde.

Nos alimentos industrializados, o termo *light* é usado para designar uma redução de, pelo menos, 25% de calorias, gorduras, hidratos de carbono ou proteínas, isto é, há uma diminuição de um ou mais dos componentes calóricos e não a sua eliminação total do alimento. Essa redução deve estar claramente descrita na embalagem. A ingestão de produto *light* é uma opção leve, menos calórica, direccionada para os consumidores que desejem uma alimentação mais saudável, e que não necessitem de fazer um regime alimentar específico (Pereira, 2000).

A palavra *diet*, quando presente na embalagem dos alimentos, significa que aquele alimento apresenta exclusão total de um determinado componente para

* Professora da Escola Secundária/3.º Ciclo Tomaz de Figueiredo, Rua Dr. Joaquim Carlos da Cunha Cerqueira, Apartado 109, 4974 -951 Arcos de Valdevez, Portugal, rcodeco@portugalmail.pt

atender a necessidades metabólicas específicas (por exemplo, ela pode significar ausência de açúcar, glúten, sal, etc.), embora isso não signifique que ocorra sempre uma redução de calorias. De facto, os componentes excluídos são geralmente substituídos por outros para manter o gosto ou a característica do produto, podendo os novos componentes ser tão ou mais calóricos que os antigos. A título de exemplo, refira-se que em chocolates *diet* o açúcar é substituído por adoçantes, o que modifica a sua consistência, pelo que, para manter a textura habitual do chocolate, aumenta-se a gordura na sua composição, o que os deixa com valores calóricos equivalentes. Desta forma, a ingestão de produtos *diet* é apenas útil para pessoas que não podem ingerir um determinado tipo de alimento: um diabético necessitará de produtos *diet* com ausência de açúcar, um hipertenso de alimentos com ausência de sal, etc. (Monteiro, 2001).

Em relação aos produtos *light*, o seu consumo também não deve ser feito de forma indiscriminada. Sendo menos calóricos, estes produtos só ajudarão a melhorar a alimentação dos seus consumidores, desde que a soma de calorias dos alimentos *light* consumidos seja menor que a dos alimentos normais, ou seja, evitando-se o erro de aumentar a quantidade de produtos *light* consumidos relativamente aos mesmos produtos normais (Nan, 1999). Em síntese, os produtos *light* poderão contribuir para uma alimentação saudável, desde que o

seu consumo obedeça a critérios nutricionais claros.

A legislação portuguesa é omissa na definição dos valores-limite para que determinado produto se apresente como *light* ou *diet*, apenas definindo o teor máximo de gordura para diferenciar produtos magros, meio-gordos e gordos, como é o caso dos leites, margarinas, iogurtes e queijos. No entanto, há uma nova proposta da Comissão Europeia no sentido de estabelecer os valores máximos e mínimos para que um produto se apresente como *light* ou *diet*, a ser aprovada brevemente, cabendo depois aos Estados membros adaptar-se a ela até 2006, no sentido de melhorar a informação e a saúde do consumidor. Até ao presente, a Organização Mundial de Saúde e a comunidade científica parecem não se ter debruçado sobre a influência na saúde deste tipo de produtos (WHO, 2002).

2. Metodologia

Este estudo incidiu na comunidade escolar da Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Tomaz de Figueiredo em Arcos de Valdevez, por ser uma Escola Promotora de Saúde e a escola onde trabalha a autora da investigação.

Para a sua concretização, utilizou-se uma amostra constituída por quatro subgrupos: alunos ($n_A = 113$), pertencentes às cinco turmas do 9.º ano de escolaridade existentes na Escola, no ano lectivo 2001/02, a totalidade dos seus professores ($n_P = 26$), a totalidade dos

encarregados de educação ($n_E = 31$) e o membro do Conselho Executivo responsável pela gestão dos espaços escolares bares e refeitório ($n_{CE} = 1$). A metodologia inicial pressupunha o preenchimento de questionários enviados para casa. Contudo, dado existir uma forte possibilidade de os mesmos não serem devolvidos, e atendendo a que a maioria dos encarregados de educação possuem habilitações literárias limitadas (a escola está inserida num meio fortemente rural, em que as habilitações literárias dos encarregados de educação são, geralmente, baixas, com um elevado nível de analfabetismo, e não ultrapassando, na generalidade, o quarto ano de escolaridade, o que dificultaria o cabal preenchimento do questionário) e para além de não ficarem esclarecidas as condições em que os questionários seriam (eventualmente) preenchidos, optou-se por solicitar aos encarregados de educação que fizessem o preenchimento do questionário, na presença da investigadora, aquando de uma deslocação à escola. Essa decisão, embora acarretando um menor número de respondentes, trouxe a vantagem de conferir uma maior fiabilidade às respostas.

O estudo decorreu em duas fases. A primeira fase consistiu na aplicação de um questionário aos subgrupos da comunidade escolar (alunos, professores e encarregados de educação), com os objectivos de investigar as concepções e as crenças dos intervenientes bem como de caracterizar as suas atitudes de consumo relativamente a produtos *light*. Para a concretização do estudo,

Tabela 1 – Distribuição percentual das respostas dos vários subgrupos sobre Onde ou Com quem ouviram falar dos produtos *light* (%) (N=150)

Onde ou com Quem ouviu falar dos produtos <i>light</i> ?	Alunos ($n_A = 104$)	Professores ($n_P = 26$)	Encarregados de Educação ($n_E = 20$)
Supermercados	72,1	92,3	65,0
TV / Rádio	77,8	84,6	65,0
Jornais / Revistas	39,4	61,5	25,0
Cartazes publicitários	49,0	80,8	25,0
Familiares	33,7	42,3	20,0
Colegas	51,9	42,3	25,0
Professores	8,7	–	–
Outros. Quais?	3,9	–	5,0
Não responde	1,0	–	–

Tabela 2 – Informações que os alunos que ouviram falar de produtos *light* na Escola recordam ter ouvido dos seus professores, ordenadas por categoria, subcategoria e frequência do número de respostas (f), num universo de nove alunos (N=9).

Categoria	Subcategoria	f	Extractos das respostas
Respostas que associam os produtos <i>light</i> à sua composição específica	Como produtos com redução de calorias ou gorduras	1	" <i>são produtos que não têm tantas calorias ou gorduras que os outros produtos</i> "(A-52)
	Como produtos que não contêm açúcar	1	" <i>são produtos que não contêm açúcar</i> " (A-38)
	Como produtos que contêm menos produtos prejudiciais à saúde	1	" <i>são produtos que contêm menos produtos que fazem mal</i> " (A-72)
	Como produtos que contêm substâncias em quantidades que fazem bem à saúde	1	" <i>disseram que são produtos que contêm as quantidades certas e necessárias quase sempre para o nosso corpo</i> " (A-103)
Respostas que associam os produtos <i>light</i> aos seus efeitos	Como manutenção da forma física	3	" <i>disseram que são produtos que não fazem engordar</i> " (A-108)
Respostas que associam os produtos <i>light</i> aos que não são <i>light</i>	–	2	" <i>são normais como os outros</i> " (A-110)

construiu-se e validou-se um questionário focando quatro vertentes: familiaridade dos inquiridos com o tipo de produto, concepções sobre ele, frequência do consumo e opinião sobre a influência do consumo do produto na saúde do coração. Versões com as necessárias adaptações foram aplicadas aos membros de cada um dos subgrupos.

Na segunda fase e a fim de explicitar as eventuais preocupações inerentes (sob o ponto de vista nutricional, económico, etc.) dos responsáveis da Escola onde decorreu o estudo na gestão diária dos espaços escolares relevantes para o efeito – bares e refeitório – foi realizada uma entrevista ao membro do Conselho Executivo responsável pela gestão desses espaços. O protocolo de entrevista foi organizado de modo a que as questões focassem, fundamentalmente, dois aspectos: caracterização do entrevistado no que respeita à sua experiência como responsável pela gestão do refeitório e dos bares escolares e caracterização dos critérios adoptados na gestão daqueles espaços.

Além disso, os dados obtidos através dos questionários e da entrevista foram complementados com a análise de do-

cumentos adicionais compostos por relatórios semanais respeitantes à venda de produtos nos bares da escola em períodos distintos.

Por uma questão de simplificação e funcionalidade de consulta, atribuiu-se a cada membro do subgrupo uma letra, em função da inicial do seu subgrupo. Assim, os alunos são referidos, no decorrer do estudo, por *A-1* a *A-113*, os professores por *P-1* a *P-26*, os encarregados de educação por *E-1* a *E-31* e o membro do Conselho Executivo é identificado por *CE-1*. Designou-se por N a dimensão do universo das respostas em cada caso.

3. Resultados

3.1 Familiaridade dos participantes com os produtos *light*

A análise das respostas ao questionário permite concluir que a grande maioria dos alunos (92,0%), a totalidade dos professores e uma maioria considerável dos encarregados de educação (64,5%) afirma já ter ouvido falar dos produtos *light*.

Quando se questionam os membros que responderam afirmativamente sobre onde, ou com quem ouviram falar neste tipo de produtos, verifica-se que esse conhecimento vem, sobretudo, de fora da escola: em particular, da TV e rádio, dos supermercados, dos jornais e revistas e dos cartazes publicitários e que são os colegas, logo seguidos dos familiares, os interlocutores privilegiados na divulgação destes produtos aos elementos dos três subgrupos (Tabela 1).

A percentagem de alunos que assinalaram a opção "Professores" como fonte de divulgação deste tipo de produtos é muito baixa (9 alunos, ou seja, 8,7% dos alunos). Analisando a Tabela 2, verifica-se que as respostas dos nove alunos acerca do que os professores lhes disseram sobre tais produtos fazem referência, sobretudo, à especificidade da composição dos produtos *light* (quatro referências), aos seus efeitos na forma física dos seus consumidores (três respostas) e à inexistência de quaisquer diferenças entre este tipo de produtos e os restantes (duas respostas).

A análise dos valores e destas respostas permite concluir que, segundo os alunos, os produtos *light* não são um tema

Tabela 3 – Distribuição das respostas apresentadas pelos sujeitos que já ouviram falar de produtos *light* em termos de frequência da respostas (f) e de percentagem por subgrupo (N=150))

Categorias de resposta	Alunos (n = 104)		Professores (n=26)		Encarregados de educação (n=20)	
	f	%	f	%	f	%
Cientificamente aceite	–	–	–	–	–	–
Incompleta	52	50,0	20	76,9	19	95,0
Com concepções alternativas	2	1,9	–	–	–	–
Outras	36	34,6	4	15,4	–	–
Não responde	14	13,5	2	7,7	1	5,0

abordado com regularidade pelos docentes ao longo do percurso escolar dos alunos e que os poucos alunos que ouviram os professores falar deles não foram capazes de apresentar uma ideia cientificamente aceite e adequada sobre este tipo de produtos.

3.2 Concepções sobre o conceito de produto *light*

Quando inquiridos sobre o que são, em sua opinião, os produtos *light*, verificou-se que nenhum dos membros dos três subgrupos apresenta uma definição cientificamente aceite, sendo metade das respostas apresentadas pelos alunos, três quartos das apresentadas pelos professores e a quase totalidade das apresentadas pelos encarregados de educação incluídas na categoria das incompletas (Tabela 3).

A análise das respostas classificadas como incompletas permite verificar que estes produtos são associados pelos subgrupos com a sua composição específica (25,9% das respostas dos alunos, 61,5% dos professores e 50,0% dos encarregados de educação) e pelos efeitos que produzem no corpo humano (24,1% dos alunos, 15,4% dos professores e 45,0% dos encarregados de educação). Em relação à composição desses produtos, os três subgrupos associam os produtos *light* a uma redução do teor calórico (12,5% dos alunos, 34,6% dos professores e 35,0% dos encarregados de educação) e a uma redução no teor dos açúcares (11,5% dos alunos, 26,9% dos professores e 15,0% dos encarregados de educação). Embora este tipo de produtos signifique, efetivamente, uma redução nos teores de

hidratos de carbono ou calorias, verifica-se que nenhum dos sujeitos dos diferentes subgrupos associou os produtos *light* a uma, também possível, redução nos teores de gorduras, proteínas ou sódio, etc. (Pereira, 2000), identificando apenas duas características dos produtos (valor calórico e conteúdo em hidratos de carbono reduzidos) como associadas à designação *light*.

3.3 Hábitos de consumo de produtos *light*

A análise dos padrões de consumo dos diferentes subgrupos relativamente a alguns produtos *light* (margarina, iogurtes, refrigerantes e sumos) permite comprovar que estes não fazem parte dos hábitos alimentares dos três subgrupos, sendo elevadas as frequências de consumo dos elementos que afirmam que nunca ou quase nunca consomem margarina (85% dos alunos, 92,2% dos professores e 80,6% dos encarregados de educação), iogurtes (63,7% dos alunos, 61,6% dos professores e 61,3% dos encarregados de educação) e bebidas *light* (cerca de 40% dos alunos, 88,3 dos professores para os refrigerantes e 77,0% para os sumos e 74,2% dos encarregados de educação para os refrigerantes e 51,5% no caso dos sumos).

Note-se que o consumo reduzido de produtos *light* por parte dos subgrupos de alunos e professores poderá estar relacionado com o facto de não haver qualquer produto deste tipo à venda nos bares, tal como referiu no decorrer da entrevista a responsável pela gestão daqueles espaços escolares. Embora se afirme uma não consumidora deste tipo de produtos, reitera que a inexistência

destes produtos na escola não é devida às suas opções pessoais, mas antes se deve sobretudo à falta de solicitação dos utentes e ao seu desconhecimento da eventual procura desse tipo de produtos. Definindo-os incompletamente como produtos em que há uma redução de hidratos de carbono – “são produtos em que há uma diminuição de açúcares” –, esta responsável considera a hipótese de os colocar à venda no bar se tal for solicitado pela comunidade escolar.

3.4 Efeitos do consumo de produtos *light* na saúde

Os subgrupos divergem quando associam os produtos *light* aos efeitos que estes produtos poderão ter sobre a saúde: enquanto um conjunto considerável de encarregados de educação (40,0%) e de alunos (18,3%) associa os produtos *light* à manutenção da forma física e a um (possível) emagrecimento, os professores (11,5%) associam o consumo deste tipo de produtos a uma alimentação mais saudável. Verifica-se, assim, que há uma preocupação do subgrupo dos professores com a saúde e a convicção por parte destes de que os produtos *light* podem ajudar a melhorar a alimentação, proporcionando, tal como mostra Pereira (2000), um estilo de vida mais saudável, enquanto os subgrupos dos alunos e encarregados de educação associam o consumo deste tipo de produtos a indivíduos que precisam ou querem manter a forma física, numa perspectiva de culto do corpo. No entanto, e como já referimos, o consumo de produtos *light* só propiciará diminuição de peso, se for consumido nas mesmas quantidades de um produto convencional (Nan, 1999).

Tabela 4 – Distribuição percentual por subgrupo relativamente às respostas obtidas sobre a relação entre o consumo de alguns produtos *light* e a saúde do coração (N=170).

Efeitos	Produtos											
	Margarina <i>light</i>			Iogurtes <i>light</i>			Refrigerantes <i>light</i>			Sumos <i>light</i>		
	A	P	E	A	P	E	A	P	E	A	P	E
Faz bem ao coração o consumo:												
ocasional de uma pequena quantidade, ainda que pequena, do produto	12,4	7,7	3,2	15,9	7,7	9,7	6,2	3,8	6,5	8,0	3,8	6,5
regular mas moderado do produto	9,7	19,2	19,4	14,2	23,0	9,7	7,1	7,7	3,2	11,5	15,4	9,7
regular ainda que exagerado do produto	1,8	–	3,2	9,7	–	12,9	1,8	–	3,2	12,4	–	3,2
Faz mal ao coração o consumo:												
de qualquer quantidade de produto	7,1	11,5	–	0,9	–	–	8,0	3,8	3,2	4,4	–	–
regular embora moderado do produto	3,5	–	–	0,9	–	–	8,8	–	–	6,2	3,8	3,2
exagerado do produto	6,2	7,7	3,2	–	–	–	3,5	15,4	3,2	7,1	7,7	3,2
Não tenho conhecimentos dos efeitos do consumo do produto no coração	18,6	30,8	32,3	15,9	38,5	35,5	13,3	46,2	35,5	18,6	42,4	35,5
Não responde	40,7	23,1	38,7	42,5	30,8	32,2	51,3	23,1	45,2	31,8	26,9	38,7

Nota: A = alunos ; P = professores ; E = encarregados de educação

3.4.1 Efeitos do consumo de produtos *light* e saúde do coração

Em relação às consequências que o consumo de alguns produtos *light* pode trazer para o funcionamento do coração de pessoas saudáveis (Tabela 4), verifica-se que a maioria dos elementos dos diferentes subgrupos considera que o consumo ocasional ou mesmo moderado de margarina *light* é benéfico para a saúde do coração. Da mesma forma, a maioria dos sujeitos de qualquer um dos subgrupos afirma que o consumo de qualquer quantidade de iogurtes *light* traz benefícios para o coração.

No que toca às bebidas *light*, as opiniões dos três subgrupos divergem: em relação aos sumos *light*, as opiniões são concordantes relativamente aos benefícios que o consumo destes produtos pode trazer para o funcionamento do coração (mesmo que esse consumo seja exagerado); contudo, em relação aos refrigerantes *light*, enquanto a maioria dos alunos e dos professores considera que o consumo regular ou exagerado destes produtos poderá ser maléfico para o coração, os professores afirmam que o consumo ocasional de pequenas quantidades de refrigerantes *light* terá efeitos benéficos no coração.

Note-se, no entanto, que qualquer que seja o produto considerado, há uma elevada percentagem de sujeitos que não responde às questões ou que se afirma desconhecadora dos efeitos que o consumo desses produtos pode trazer ao coração.

A comunidade científica parece ainda não ter opinião formada sobre os efeitos do consumo deste tipo de produtos na saúde do coração. Com efeito, não foi realizado até hoje, pelo menos que seja do nosso conhecimento, qualquer estudo que se debruce sobre este aspecto, e que valide ou não, a utilização destes produtos como benfazejos do coração, o que nos impede de ajuizar sobre a adequação e correcção, ou não, do comportamento alimentar dos membros dos subgrupos relativamente a estes produtos.

4. Conclusões

O diagnóstico das ofertas alimentares e do consumo dos produtos *light* e da análise das linhas de política nutricional que regem o funcionamento dos bares e refeitório na escola onde decorreu o estudo, permite concluir que a escola, apesar da ausência de oferta de venda de qualquer tipo de produto *light* nos bares, dá, genericamente, cumprimento

às Recomendações Nutricionais e Alimentares expressas pelo Conselho Nacional de Alimentação e Nutrição (CNAN, 1997) para a população portuguesa e as recomendações para bufetes emanadas dos serviços centrais do Ministério da Educação (Circular n.º 43/94 de 30/11/1994) e é, nesse sentido, uma escola Promotora de Saúde, na verdadeira acepção da palavra, no que respeita à Educação Alimentar. A oferta de venda de produtos *light* nos bares escolares estará dependente, segundo a responsável, da solicitação da comunidade escolar para tal.

Apesar disso, os resultados obtidos com a população escolar participante no estudo permitem concluir que:

- nenhum dos membros dos três subgrupos apresenta uma definição cientificamente aceite de produtos *light*, sendo a maioria das respostas incompletas. As respostas indicam que estes produtos são associados pelos subgrupos com a sua composição específica (nomeadamente, com uma redução nestes produtos do teor calórico e do teor de açúcares) e com os efeitos que produzem no corpo humano, quer ao nível da manutenção da forma física (alunos

e encarregados de educação), quer ao nível de alimentação mais saudável (professores);

- b) os produtos *light* não fazem parte dos hábitos alimentares dos participantes no estudo, sendo elevadas as percentagens de elementos dos diferentes subgrupos que afirmam que nunca ou quase nunca consomem margarina, iogurtes e bebidas *light*. Para tal, poderá contribuir a inexistência deste tipo de produtos à venda nos bares da escola;
- c) relativamente à opinião dos participantes no estudo sobre a influência que o consumo dos produtos investigados poderá provocar no funcionamento do coração de pessoas saudáveis, verifica-se que a maioria dos elementos dos diferentes subgrupos considera que o consumo de alguns produtos *light* (margarina, iogurte e sumos) é benéfico para a saúde do coração. No entanto, enquanto a maioria dos alunos e dos professores considera que o consumo regular ou exagerado de refrigerantes *light* poderá ser maléfico para o coração, os professores afirmam que o consumo ocasional de pequenas quantidades de refrigerantes *light* terá efeitos benéficos no coração;
- d) a grande maioria dos sujeitos participantes no estudo já tinha ouvido falar de produtos *light*. A origem desse conhecimento é atribuído por uma grande percentagem de indivíduos, à TV e à rádio, aos supermercados, aos jornais e revistas, aos cartazes publicitários e aos colegas e familiares. A percentagem de alunos que refere terem sido os professores os veículos de informação sobre este tipo de produtos é manifestamente reduzida.

Estas conclusões acarretam consequências quer na incorporação dos produtos *light* na dieta dos participantes quer em termos de implicações para o ensino-aprendizagem da Química, o que permite referenciar várias implicações para a Educação em Química, ao nível dos diferentes intervenientes: alunos, professores e encarregados de educação.

Se o Ensino Básico pretende formar cidadãos mais esclarecidos e críticos relativamente à sua alimentação e, se no final da escolaridade os alunos desconhecem ou não têm atitudes que indiquem comportamentos salutares, torna-se necessário que os produtos *light* passem a integrar o Currículo Nacional do Ensino Básico. Dado que o currículo já prevê a leccionação do tema Alimentação ao longo dos três ciclos, mas que há ausência de quaisquer referências aos produtos *light*, defende-se a sua divulgação através da integração de uma vertente de educação alimentar, ao nível da sala de aula, na área de Ciências Físicas e Naturais do Ensino Básico e a construção de um projecto de educação alimentar na escola, de modo a que os envolvidos nesse projecto (alunos, professores e encarregados de educação) melhorem a sua capacidade de fazer escolhas alimentares conscientes e críticas. A análise das orientações curriculares da disciplina de Ciências Físicas e Naturais permite que essa abordagem seja feita no âmbito da leccionação do tema organizador *Viver melhor na Terra* (DEB, 2002).

Por outro lado, o desenvolvimento do tema "Ciência e Tecnologia e qualidade de vida", incluído no tema organizador *Viver melhor na Terra*, afigura-se também passível de suscitar a abordagem dos produtos *light*, devido ao carácter transversal do tema e ao facto de ter como linha orientadora o aprofundamento de "aspectos específicos, essenciais para a compreensão e tomada de decisões face a assuntos que preocupam as sociedades, debatendo factores ambientais, económicos e sociais" (DEB, 2001, p. 35).

Para além disso, os resultados obtidos pelo subgrupo dos professores relativamente aos produtos investigados (reduzido número de respostas cientificamente aceites) tornam urgente a sua formação, seja no âmbito dos cursos de formação inicial, seja em cursos de formação contínua, de modo a melhorar aspectos conceptuais e a alterar hábitos de consumo relacionados com os produtos em causa. A adopção da metodologia de formação assente na aprendizagem baseada na resolução de

problemas (Boud & Feletti, 1997) permitiria um tratamento dos assuntos sob novas perspectivas, fazendo sentir aos professores a necessidade de modificar os seus conhecimentos e a prática docente (Pérez, 1991), e poderia depois ser transposta para a sala de aula de modo a promover a mudança de concepções e de hábitos de consumo referente aos produtos *light* pelos alunos.

Bibliografia

- Boud, D. & Feletti, G. Changing problem-based learning. Introduction to the second edition. In Boud, D. & Feletti, G. (Eds.). *The challenge of Problem-Based Learning*. Londres: Kogan Page Limited, (1997), 1-14.
- Codeço, R. *Química Alimentar – Um estudo sobre as concepções, as crenças e os hábitos de consumo de uma comunidade escolar relativamente a alguns produtos que interferem com o coração*. Dissertação de Mestrado (não publicada), Universidade do Minho, (2003).
- Conselho Nacional de Alimentação e Nutrição (CNAN). *Recomendações para a Educação Alimentar da População Portuguesa*. Lisboa: CNAN (1997).
- Coucello, T. *Educação Alimentar: práticas e discursos dos médicos de clínica geral*. Lisboa: Educa-Formação (1997).
- DEB (Divisão de Ensino Básico). *Currículo nacional do ensino básico. Competências essenciais*. Lisboa: Ministério da Educação (2001).
- DEB (Divisão de Ensino Básico). *Ciências Físicas e Naturais – Orientações curriculares para o 3.º ciclo do ensino Básico*. Lisboa: Ministério da Educação (2002).
- Nan, P. *Diet ou Light? O consumidor*, 8 (1999) 10-11.
- Pereira, D. *Light ou Die? Eis a questão! O consumidor*, 15 (2000) 24-25.
- Pérez, G. *Qué hemos de saber y saber hacer los profesores de ciencias? Enseñanza de las Ciencias*, 9 (1), (1991), 69-77.
- WHO (World Health Organization) Study Group. *Diet, Nutrition and the Prevention of Chronic Diseases*. Genebra: WHO (2002).

Catálise por obra e graça do Espírito Santo

CARLOS CORRÊA*

É vulgar, mesmo em livros de autores aparentemente conceituados¹, apresentar-se uma primeira ideia de catálise para uma reacção $A \rightarrow B$ de um modo bastante leviano, utilizando uma figura com duas curvas da função $E = f(\text{coordenada reaccional})$ correspondentes a dois processos elementares, um com maior energia de activação (reacção não catalisada) e outro, de menor energia de activação, que corresponderia à mesma reacção catalisada (figura 1).

Esta figura mostra que, por obra e graça do Espírito Santo, a reacção passou a ter menor energia de activação devido à presença de um catalisador! O primeiro erro, o menos grave, é o de se tentar explicar um fenómeno (a maior rapidez) com base noutro fenómeno (a menor energia de activação), que fica por explicar.

O segundo erro consiste em associar à figura a explicação simplista de que o catalisador proporciona um *novo caminho* para a reacção, falando-se até na analogia de um automóvel que transpõe uma montanha, dando uma ideia errada do que significa um *novo caminho*. O uso de analogias não pode ser levado ao extremo e as analogias devem somente ser aproveitadas para explicar uma parte do fenómeno, sendo perigoso estendê-las para além do permitido.

O terceiro erro, o mais grave, é o de dar um ar milagroso ao catalisador que, por magia, baixa a energia de activação! A figura 1 passa por cima da ideia fundamental de que, numa reacção catalisada, *um processo lento é substituído por dois ou mais processos mais rápidos* e daí o efeito do catalisador, como se mos-

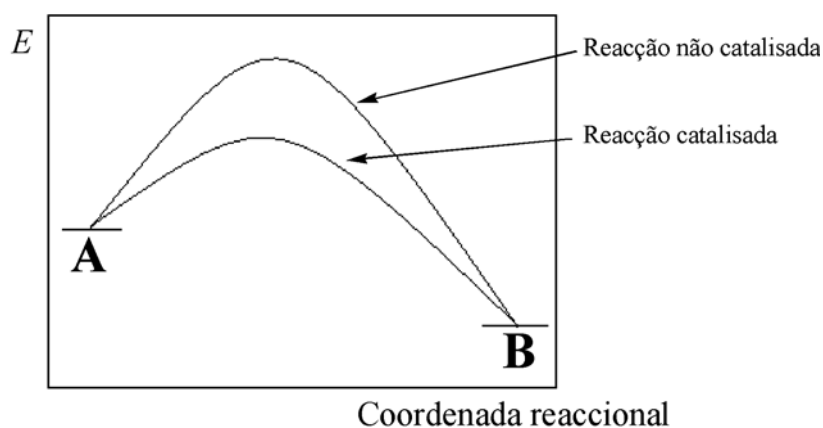


figura 1

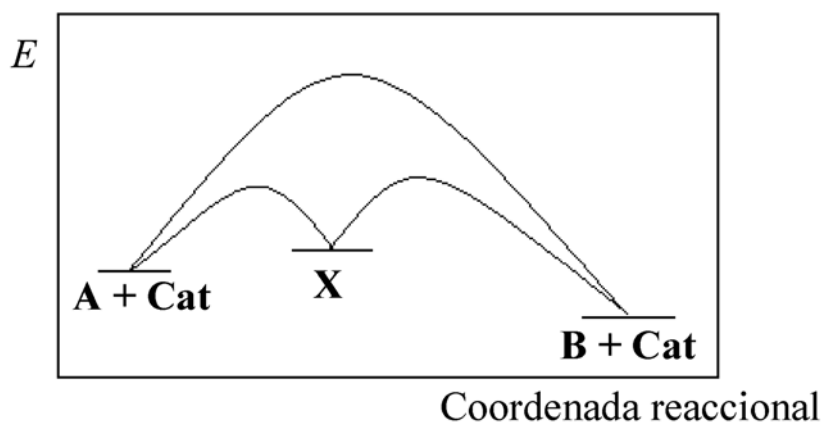


figura 2

tra na figura 2 para a reacção $A \rightarrow B$ (lenta) e aqui percebe-se claramente que significa um novo caminho para a reacção:

- Sem catálise: $A \rightarrow B$ (lenta)
- Na presença de um catalisador:
 - $A + \text{Cat} \rightarrow X$ (mais rápida)
 - $X \rightarrow B + \text{Cat}$ (mais rápida)

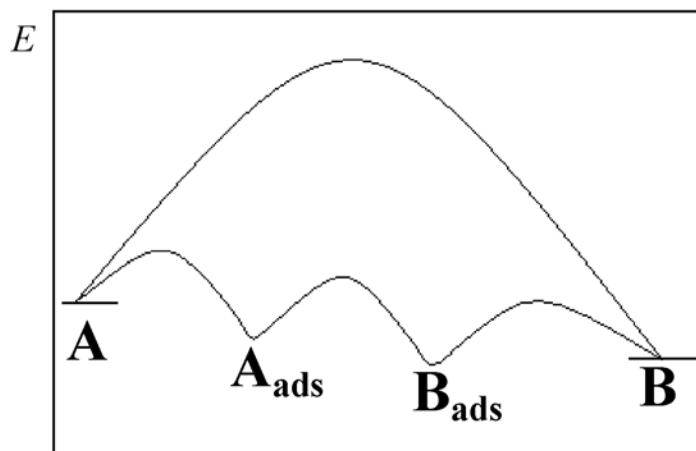
Mesmo para reacções com catálise heterogénea (onde se podia pensar numa

certa “magia” pelo facto de o catalisador não se encontrar na mesma fase...), como as reacções de hidrogenação catalisadas por metais, existem pelo menos dois intermediários, A_{ads} e B_{ads} , (fig. 3) sendo sempre verdadeira a ideia fulcral de que um processo mais lento é substituído por vários processos mais rápidos.

Curioso é que alguns livros de Química Orgânica mais modernos², alguns deles mais “abonecados”, procuram fazer

*Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (ccorrea@fc.up.pt)

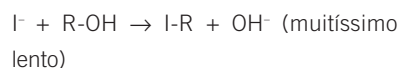
figura 3



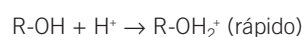
Coordenada reaccional

uma espécie de revisão de conceitos gerais e vão decalcar os mesmos erros que aparecem em livros de Química Geral, apesar de muitas reacções orgânicas simples serem catalisadas, processando-se em vários processos elementares, como por exemplo:

a) sem catálise:



b) com catálise ácida:



Por que será que estes autores, em fila indiana, tropeçam todos na mesma as-

neira?! Parece uma questão de tradição, como a escrita de OH^- !

Agradecimento


Ao Professor José Luís Figueiredo o muito obrigado pela sua contribuição.

Notas

¹ Por exemplo D. Reger, S. Goode e E. Mercer, "Química: Princípios e Aplicações", tradução portuguesa, Fundação Calouste Gulbenkian (1997); R. Chang, "Química", tradução portuguesa, McGraw-Hill (1994); P. Atkins e L. Jones, "Chemistry, Molecules, Matter and Change", W. H. Freeman & Company, 3.ª edição (1997); S. Russo e M. Sil-

nes, "Introductory Chemistry", Addison Wesley Longman Inc. (2002); G. C. Hill e J. S. Holman, "Chemistry in Context", Nelson (1978); M. Freemantle, "Chemistry in Action", Mac Millan (1987); G. Pimentel, "Química, uma Ciência Experimental", tradução portuguesa, Fundação Calouste Gulbenkian (1972); B. Segal, "Chemistry, Experiment and Theory", J. Wiley & Sons, (1989) e outros.

² Por exemplo, K. P. Vollhardt e N. E. Schore, "Organic Chemistry, Structure and Function", W. H. Freeman & Company (2003); W. H. Brown, "Organic Chemistry", Saunders College Publishing (1995); N. L. Allinger et al., "Organic Chemistry", Worth Publishers Inc. (1971).



APCER Certificado de Conformidade
Certificate of Registration

NÚMERO/Number **96/CEP.410**

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

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

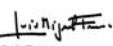
Implementado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipments, meets the requirements of


NP EN ISO 9002:1995

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

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

Data de emissão/Date of issue: 1999-06-18 Válido até/Valid until: 2002-06-17


Luís 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

Bolas de Sabão: preparação, estrutura e propriedades

MÁRIO NUNO BERBERAN E SANTOS^a, CLEMENTINA TEIXEIRA^b



*Bola de sabão, memória
indelével da infância.
Efémera esfera furta-cores
feita de coisa nenhuma.*

*Soprada para o ar,
abandona-se à brisa e às
correntes. Ao menor toque,
ou por puro capricho,
desfaz-se silenciosa em
ínfimos salpicos.*

I.Preparação: no rescaldo do Euro 2004, receitas para as claques¹

"I would remind you then that when we want to find out anything that we do not know, there are two ways of proceeding. We may either ask somebody else who does know, or read what the most learned men have written about it, which is a very good plan if anybody happens to be able to answer our question; or else we may adopt the other plan, and by arranging an experiment, try for ourselves."

C. V. Boys, Soap Bubbles: Their Colors and Forces Which Mould Them.

1. Breve historial a.E. (antes do Euro)

A primeira vez que me deparei com bolas de sabão gigantes, a sério!, foi aqui há uns anos largos, após a queda do muro de Berlim: a televisão transmitia um programa de variedades, onde a estrela, creio que um malabarista vindo de um dos países de Leste, dominava de forma impressionante a técnica de as produzir. Metia bolas dentro de bolas, saía e entrava paulatinamente de dentro e para dentro delas, enchia-as de fumo de cigarro e dava-lhes todas as formas possíveis e imaginárias. E ele não era nenhum anão, até era avantajado. Também não creio que se tratassem de efeitos especiais – por cá os tugas ainda não eram especialistas nisso.

Da segunda vez, deparei-me com outras bolas no Encontro da SPQ em Guimarães/Braga, dedicado ao tema "A Cor": à laia de recepção dos participantes e de forma muito bem humorada, mostrando uma das facetas do Professor Hernâni Maia, seu promotor, os estudantes produziam-nas, ao mesmo tempo que distribuíam um papelinho verde com a cobijada receita. Este papelinho guardei-o religiosamente em parte incerta, para reler em altura mais oportuna.

Da terceira vez as bolas perseguiam-me de novo, vindas do Norte, atrás do Excelentíssimo Ministro Mariano Gago, durante um Forum Ciência Viva no Parque da Nações.

Decididamente as bolas andavam atrás de mim.

Na altura do Carnaval, resolvi animar o pagode tristonho que sofria pelas garras da recessão. Viviam-se então tempos de triste calma, sem vento para soprar as velas, ou seja, sem massa para os projectos. De facto, uma curta visita à contabilidade do IST, confirmou as piores suspeitas: as pessoas pareciam mais calmas, tinham menos olheiras pois o ritmo das noitadas necessárias à entrega de relatórios de contas e novas propostas tinha indiscutivelmente abrandado... Além do mais, o Técnico começou então a cobrar dívidas antigas, o que me levou a pensar que finalmente tinha conseguido pôr as contas em dia. Por detrás deste panorama de organização burocrática falsamente positivo, escondiam-se

^a Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa

^b Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa

¹ por Clementina Teixeira

diam-se os sinais da crise e a quebra no financiamento externo (e interno!)

Temporariamente livre da burocracia inerente a quem se arma em free lancer no campo de projectos da ciência e quejandos, parei para reflectir e imaginar como poderia combater experimentalmente esse marasmo. Contagiada pelas festas Carnavalescas da tão menosprezada zona do interior do País (Penamacor) andei à procura do papel verde e achei:

Paper verde

Autores incógnitos, Universidade do Minho, Guimarães/Braga

Receita para fazer bolas de sabão gigantes:

10 partes de água, de preferência destilada

1 parte de detergente concentrado Fairy (não temos comissão nas vendas)

0,25 partes de glicerina

Comprovei que funcionava, rodeada por familiares que rapidamente se integraram na brincadeira e fizemos furor. Aprimorei então a mistura e bisbilhotei nos livros. **Afinal existem muitas mais receitas o que comprova a impossibilidade de controlar de forma sistemática todos os factores que afectam a formação destes curiosos fenómenos, nomeadamente:**

1. A qualidade da água, em especial a sua dureza.
2. O tipo de detergente, sabão ou champô. Dado o grande número de aditivos presentes, deve ser sempre indicada a sua marca.
3. As condições atmosféricas: temperatura, humidade e existência de vento.
4. O tipo de dispositivo usado para fazer as bolas e as formações tubulares.
5. A destreza do operador.

Passemos a analisar cada um destes factores:

–Verifiquei que a água destilada da drogaria pode ser perfeitamente substituída por água da torneira, a não ser que esta seja especialmente dura, o que se mani-

festa pela dificuldade em fazer espuma nas nossas utilizações diárias.

– **O detergente para louça foi imediatamente chumbado e substituído por champô, gel de banho ou sabão líquido não irritante** e este, preferencialmente, de glicerina. De facto, os rótulos do Fairy e detergentes similares são bem específicos quanto ao facto de serem irritantes para a pele, com recomendações de que sejam mantidos fora do alcance das crianças. São também conhecidas as dermatoses e alergias provocadas por estes produtos de limpeza. Ora, ao re-bentarem, as bolas projectam a mistura para a cara, olhos e esta pode até ser aspirada pelas crianças que acabam sempre soprando e tornando a soprar (ginástica respiratória recomendada pelos pediatras?). Nesses casos o champô de bebé, mais inócuo, impõe-se. Além disso a glicerina também não é inócua e para brincadeiras de soprar com palhinhas basta fazê-lo apenas com mistura de champô e água. Como alguns autores aconselham a substituição de glicerina por açúcar, ou xaropes de açúcar, testei também algumas receitas com essa composição e acabei, para tornar a mistura ainda mais inócua por utilizar uma mistura de água, champô de bebé e mel!

As receitas são mais eficazes no exterior com o tempo húmido e pouco ventoso, o que é óbvio, dado que a evaporação da água é a morte da bolha. Convém também ter em conta a sujeira que a actividade provoca caso seja feita dentro de casa: piso muito escorregadio, manchas de glicerina difíceis de tirar (da

roupa dos estendais dos vizinhos) dos revestimentos de granito da cozinha que ficam manchados... **Proibida também é a utilização de lixívia para a limpeza do local do crime, dada a sua incompatibilidade com os detergentes e a redutora glicerina** (ver Tabela 1).

Quanto ao material para fazer as bolhas e graças à minha tendência para aproveitar e reciclar tudo, penso que são úteis os seguintes objectos, muitas vezes deitados ao lixo:

Para soprar e fazer bolas pequenas e médias:

- palhinhas de fresco
- carrinhos de linhas
- argolas metálicas ou plásticas para fazer queijos frescos
- rolos de cartão das embalagens de papel aderente e de alumínio da cozinha
- batedor de claras de arame enrolado
- anéis de plástico de utensílios diversos
- chaminés de vidro de candeeiros (cuidado)

Para fazer tubos e bolas gigantes:

- argolas de ferro com pega vertical para segurar,
- suspensores de vasos de jardim
- formas de tartes com buraco circular
- Até jantes de pneus!

Além da forma também interessa a qualidade do material usado para suporte

Tabela 1 Propriedades da glicerina

Nome/fórmula/Observações	Densidade	T _{eb} / ° C	Tensão Superficial / mJ m ⁻²	Viscosidade / mPa s
Glicerol; glicerina (nome comum), CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH	1.26	290	63.4 (água: 73.0)	945 (água: 1.0)

Higroscópica, pode explodir com oxidantes fortes tais como clorato de potássio, permanganato de potássio, trióxido de crómio, ácido nítrico, etc.. Nociva para o aparelho respiratório por inalação. Pode irritar a pele e os olhos (ver por exemplo <http://msds.chs.cornell.edu>).

Caixa 1*Receitas Finais recomendadas*

I)

*Champô ou sabão líquido, de glicerina ou não: 5 medidas (cerca de 200 g)**Glicerina: 2 medidas (100 g)**Água (destilada se necessário): 40 medidas (1400 g)**Argolas metálicas de preferência em ferro.**Misturar bem e armazenar. Mantém-se por longos períodos (meses).*

II)

*Champô de bebé, mel em substituição da glicerina, em tudo o mais igual a I).**A mistura não é tão eficaz e não foi testada para longos períodos de armazenamento.*III) *Receita adaptada do J.Chem. Educ. [1]**Solução A:**200 ml de sabonete líquido em vez do detergente**40 ml de glicerina**1260 ml de água**Solução B**40 g de açúcar branco**460 ml de água**Misturar bem cada solução em separado e só no fim misturar as duas.*

do filme. O vidro e o ferro são mais eficazes do que o plástico. No entanto, o vidro pode partir e tornar-se perigoso se levado à boca e o ferro, se apresentar ferrugem, acaba por contaminar as soluções.

Garrações de plástico, frascos de compota e outras embalagens de produtos caseiros são óptimos para o armazenamento das saponárias por longos períodos (meses). Se forem utilizados materiais plásticos de cozinha para armazenamento **não podem ser usados de novo para preparar alimentos** pois alguns componentes da mistura ficam adsorvidos. A saponária resulta melhor no dia seguinte, após um período de repouso.

Quanto à minha destreza, estimulada pela euforia do rock e do EURO, foi suficiente para contagiar a Zé Afonso (FCUL), o Mário Nuno, e também os meninos do infantário da APIST, com quem passei uma tarde bem divertida.

Deitar a saponária numa tina grande. Mergulhar a argola na mistura e retirá-la com cuidado, de forma a que nela se forme um filme aderente. Deixar escor-

rer o excesso de saponária, mas sempre mantendo o filme. Executar movimentos lentos erguendo a argola e deslocando-a contra o vento. Com um movimento rápido da argola, como quem faz efeitos de bola com a raquete do ténis, soltar a bolha gigante que imediatamente sobe no ar mostrando as cores do arco-íris. Para os tubos gigantes mergulha-se a argola e retira-se rapidamente puxando para cima logo após se ter formado o filme aderente.

2. Breve historial d.E. (depois do Euro)

Durante o Euro, o que restava da minha receita I ainda funcionava e foi excelente para acalmar as minhas claques familiares. Teria feito sucesso nos estádios se o suporte de vasos conseguisse furar a barreira dos pistácios. Mas mesmo cá fora, na vizinhança dos estádios, talvez tivesse conquistado novos adeptos para a Química – e que grande audiência então teríamos! Como a temperatura subiu e a humidade desceu, foi preciso fazer alguns pequenos ajustes, mesmo no chutómetro, como diria Scolari. De facto, fazer bolas de sabão comprova a

necessidade que existe em ultrapassar a teoria e experimentar **mesmo**, dada a dificuldade em controlar todos os parâmetros em jogo.

Fiz também com sucesso bolas brancas, cheias de vapor de água, produzidas pelo meu vaporizador *Projet* para a asma. O caudal de vapor é óptimo, as bolas são bem brancas e opacas, alimtam de moléculas de água a fina membrana elástica retardando a sua evaporação e evitam a tradicional utilização do fumo de cigarro, para não ensinar as crianças a fumar! Só que, em vez de subirem, como seria de esperar, devido à menor densidade do vapor de água em relação ao ar, descem: na realidade a nuvem branca a que chamamos vapor é constituída por minúsculas gotículas de água líquida suspensas na mistura ar/vapor. Assim a bolha aumenta de peso e desce mais rapidamente.

As formulações que melhor permitem fazer bolas de sabão gigantes e duráveis não são em geral divulgadas, mantendo-se esotericamente ligadas à empresa ou ao artista que as produz. Por isso mesmo a optimização daquelas que aqui são apresentadas e de outras referenciadas na literatura, ou na Internet, pode constituir um projecto facilmente exequível em casa, com a participação da família. E por que não tentar filmá-las ou fotografá-las à laia de Walter Wick [2]?

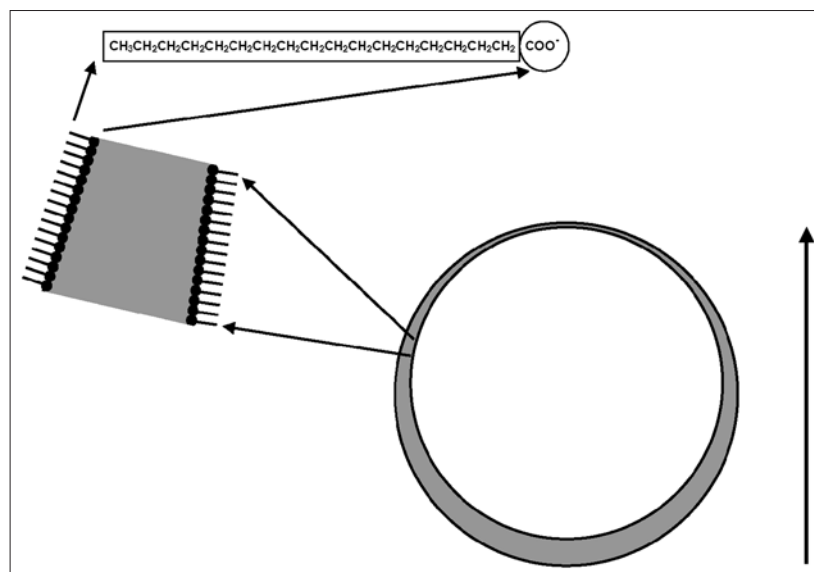
3. Interpretação dos fenómenos

Para interpretar convenientemente a formação das bolas de sabão torna-se necessário recordar os seguintes conceitos [3,4]:

– quais as forças intermoleculares existentes na água (forças de van der Waals e pontes de hidrogénio) responsáveis pela sua elevada tensão superficial (Tabela 1).

– o que é a tensão superficial de um líquido e de que forma se manifesta. Saliar algumas das suas consequências: a elasticidade da superfície livre da água líquida; a esfericidade das gotas de água; o rápido colapso das bolhas de água, formando gotas, na ausência de um agente tensoactivo.

figura 1 Esquema de uma bola de sabão. A espessura está muito exagerada, quando comparada com o raio. A seta (à direita) indica a vertical. A espessura do filme é mínima no topo, e máxima na base. Na ampliação do filme (à esquerda), representam-se as duas monocamadas de tensoactivo, separadas por um meio aquoso. O tensoactivo representado é a base conjugada do ácido esteárico, componente típico de um sabão clássico (mas não de um detergente ou champô).



– caracterizar quimicamente os agentes tensoactivos mais comuns: sabões e detergentes, tipos de detergentes e de que forma baixam a tensão superficial da água.

– explicar a auto-organização destas substâncias na água, dando origem a micelas, bicamadas e outros agregados.

– explicar o que é o efeito hidrofóbico e caracterizá-lo do ponto de vista estrutural e termodinâmico.

– quais as forças intermoleculares da glicerina e de que modo se comparam com as da água, referindo nomeadamente a sua temperatura de ebulição muito superior.

– explicar o que é a viscosidade de um líquido.

– o que é quimicamente um açúcar.

– discutir as propriedades redutoras da glicerina (segurança!) e dos açúcares.

II. Estrutura e propriedades: de Newton à modernidade²

As obras científicas que tratam de bolas de sabão, e.g. [5-7], começam geralmente por uma introdução defensiva, em que se declara que o assunto não é (apenas) pueril, e que cientistas eminentes como Newton, Rayleigh, Gibbs, e Langmuir (grupo a que devemos acrescentar Perrin e de Gennes) não desdenharam de o investigar em pro-

fundidade. Por outro lado, vários grandes pintores foram sensíveis à sua beleza, e dignificaram as bolas de sabão, retratando-as em quadros famosos, de Mignard (1674, Château de Versailles) a Manet (1867, Museu Gulbenkian). É ainda quase desnecessário acrescentar que as bolas de sabão podem e têm sido usadas na motivação dos jovens para a Ciência.

Os filmes transparentes de que são feitas as bolas de sabão observam-se em vários fenómenos do dia-a-dia onde estão presentes espumas aquosas: abluções com detergentes e champôs, libações com cerveja, etc.

Estas espumas e esferas ocas formam-se com soluções aquosas de um tensoactivo, de que é exemplo o sabão clássico, constituído por uma mistura de sais de ácidos gordos, e.g. palmitato e estearato de sódio. Os tensoactivos são moléculas constituídas por duas partes distintas, uma “cabeça” polar (iónica ou não) e uma “cauda” apolar (uma cadeia alifática). A interacção da parte apolar com a água não é favorável termodinamicamente (sobretudo devido à diminuição da entropia da água), pelo que esta tende a ser segregada pela água, quer pela formação de agregados de tensoactivo (e.g. micelas), quer pela formação de uma (mono)camada superficial em que a parte polar fica orientada para o interior da solução, e a parte apolar fica orientada para o ar. Em ambos os

casos, a parte apolar fica isolada do contacto com a água.

É a existência das monocamadas superficiais que explica a relativa estabilidade das bolas de sabão e das espumas. São constituídas por um filme aquoso, essencialmente uma camada fina de água (e algum tensoactivo) delimitada por

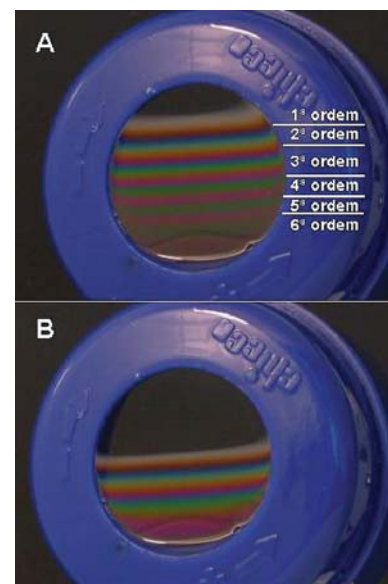


figura 2 Fotografias de um filme de tensoactivo (detergente da louça diluído) colocado verticalmente, intervaladas de alguns segundos. Para suportar o filme usou-se uma tampa de biberão. Observam-se as franjas de interferência resultantes de iluminação com luz branca (lâmpada de incandescência) e o filme negro, que aumenta com o tempo. Na primeira imagem (A), observam-se faixas coloridas até à 6.ª ordem, e na segunda (B) até à 3.ª (ver caixa 2).

² por Mário Nuno Berberan e Santos

duas monocamadas superficiais de tensoactivo, figura 1. Inicialmente, o filme tem uma espessura considerável, da ordem de vários μm . No entanto, essa espessura diminui depressa, quer por evaporação, quer por efeito da gravidade, que faz a água do interior do filme concentrar-se nas partes mais baixas, figura 1. Num filme disposto verticalmente, observa-se ao fim de pouco tempo a formação de bonitas faixas coloridas, figura 2, devidas a fenómenos de interferência construtiva e destrutiva da luz reflectida (ver caixa 2). A espessura é agora de algumas centenas de nm, isto é, da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível. Pouco tempo depois, a parte superior perde a cor e parece negra por contraste. Na realidade é transparente, mas sem irisado, e ainda reflecte um pouco a luz. Essa zona tem uma espessura de uma centena de nm, ou menos. Na obra clássica *Les Atomes* [8], Jean Perrin discute estes *filmes negros*, aliás já descritos por

Hooke [6] e por Newton [9]. Citando vários autores, aponta-lhe um valor mínimo de 60 \AA (6 nm), isto é, pouco mais que a soma das espessuras das duas monocamadas de tensoactivo (a este filme negro de espessura mínima dá-se por vezes o nome de *filme negro de Newton*, pelo facto de Newton já ter observado que a zona negra não era homogénea, contendo sectores ainda mais negros, isto é, menos espessos). Quando a zona negra ocupa uma parte significativa do filme, o colapso está iminente.

Observa-se exactamente o mesmo fenómeno das faixas coloridas numa bola de sabão imobilizada, figura 3. Ao fim de algum tempo, começam a aparecer faixas circulares horizontais de várias cores, numa sequência idêntica à dos filmes verticais, devido ao progressivo adelgaçamento das paredes do filme, tanto mais fino quanto mais próximo do topo (“Pólo Norte”) da bola, figura 1. É nesta zona polar que se forma o filme

negro. Com o tempo, a área ocupada pelo filme negro vai alastrando, (figura 3), até que a bola acaba por rebentar. O crescimento de um buraco na superfície da bola ocorre com uma velocidade de dezenas de metros por segundo [10, 11], pelo que o rebentamento da bola se dá em milissegundos.

Como foi referido anteriormente, a adição de glicerol (glicerina) à solução de tensoactivo torna as bolas e os filmes mais duradouros, retardando a evaporação e o escoamento de água no filme. Obtém-se um efeito igualmente interessante usando açúcar (sacarose) em vez de glicerol. A água, ao evaporar-se do filme, deixa uma finíssima película de açúcar e tensoactivo, que acaba por abrir um buraco circular cujo crescimento é suficientemente lento para ser facilmente observável.

É possível produzir bolas de sabão e filmes de grande duração. Numa redoma ou recipiente fechado, desde que em

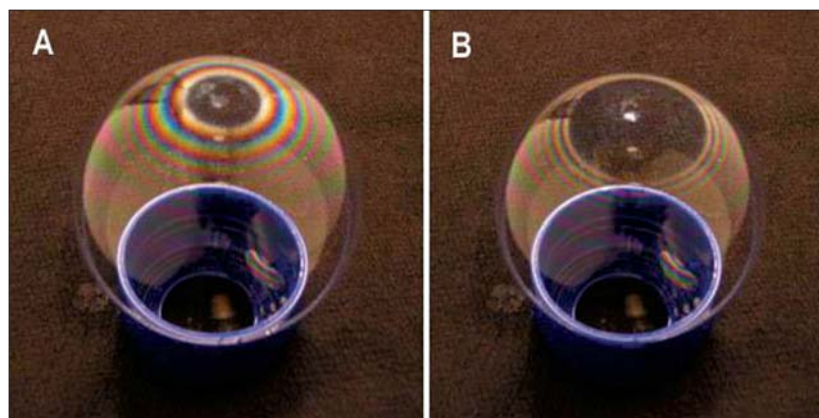


figura 3 Fotografias da parte superior de uma bola de sabão (detergente da louça) imobilizada num suporte e iluminada com luz branca (lâmpada de incandescência). B é posterior a A em alguns segundos. Observam-se de novo as faixas coloridas horizontais, agora circulares, e também o filme negro, no topo, com a forma de uma calote polar. O filme negro vai aumentando com o tempo. A mancha branca visível no “pólo” é o reflexo da lâmpada no filme negro.

equilíbrio com vapor de água, podem durar meses, ou mesmo anos, no caso de tensoactivos modificados [12].

É também possível fazer bolas e tubos gigantes, estes últimos com mais de 15 metros de comprimento [13]!

A acrescentar aos argumentos apresentados de início, há ainda uma outra razão, muito recente, para não menosprezarmos os filmes e bolas de sabão. Segundo a definição da *National Science Foundation* (EUA), um nanomaterial – expoente máximo da modernidade e das oportunidades de financiamento – é qualquer objecto em que pelo menos

uma das suas três dimensões lineares está entre 1 e 100 nm. Como vimos, nas bolas de sabão atingem-se estas espessuras. Estamos assim também a lidar com um nanomaterial macroscópico, talvez mesmo o mais fácil de produzir, observar e manipular.

Bibliografia

- [1] S. Sato, *J. Chem. Educ.* **65** (1988) 616. Nesta referência é dada uma receita com sabão em barra, noutras proporções. Experimentada com sabão azul comum, não funciona.
- [2] W. Wick, *A Drop of water*, Scholastic Press, New York, 1997.

- [3] N. Gettys, E.K. Jacobsen, *J. Chem. Educ.* **78** (2001) 40 A.
- [4] E.J.M. Filipe, *Colóquio/Ciências* **18** (1996) 25.
- [5] C.V. Boys, *Soap bubbles*, Dover, N.Y., 1959 (reimpressão da edição de 1911. A 1.ª edição é de 1890).
- [6] C. Isenberg, *The science of soap films and soap bubbles*, Dover, N.Y., 1992 (reimpressão da edição de 1978).
- [7] D. Lovett, *Demonstrating science with soap films*, IOP, Bristol, 1994.
- [8] J. Perrin, *Les atomes*, Alcan, Paris, 1913.
- [9] I. Newton, *Opticks*, Dover, N.Y., 1979 (reimpressão da 4.ª edição, 1730. A 1.ª edição é de 1704).

[10] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Queré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, Paris, 2002.

[11] A velocidade é dada aproximadamente por $v=(2\gamma/\rho\delta)^{1/2}$ em que γ é a tensão superficial, ρ a massa volúmica do filme e δ a sua espessura.

[12] A.V. Grosse, *Science* **164** (1969) 291.

[13] J. Cassidy, *The unbelievable bubble book*, Klutz, Palo Alto, 1987.

Caixa 2 – As cores das bolas de sabão e dos filmes

As cores dos filmes e das bolas de sabão (figs. 2 e 3) resultam de fenómenos de interferência. Consideremos o caso mais comum, observação da luz reflectida. Para simplificar a análise, suporemos que a radiação incide perpendicularmente ao filme. Num filme existem duas interfaces com o ar. Em cada uma destas interfaces há reflexão parcial (ca. 3%) da onda incidente. Estas duas reflexões não são idênticas, pois numa a onda provém de um meio com menor índice de refração (reflexão na interface ar-filme), e na outra dá-se o oposto (reflexão na interface filme-ar). No primeiro caso, a fase da onda reflectida altera-se de 180° , mas no segundo não há alteração de fase, pelo que existe desde logo uma diferença de percurso óptico efectiva de $\lambda/2$, em que λ é o comprimento de onda no filme, $\lambda=\lambda_0/n$, sendo n o índice de refração do filme e λ_0 o comprimento de onda da radiação no ar. Assim, quando a espessura do filme é muito inferior ao comprimento de onda, as duas ondas reflectidas, com amplitudes semelhantes, mas de sinal oposto, cancelam-se, e o filme é "negro", isto é, praticamente não reflecte radiação*. Quando a espessura do filme, d , não é desprezável, o percurso óptico suplementar da segunda onda em relação à primeira é de $2d+\lambda/2$. Assim, as duas ondas estão em fase quando $2d+\lambda/2$ é um múltiplo do comprimento de onda da radiação,

$$2d + \frac{\lambda}{2} = m\lambda \quad (m = 1, 2, \dots)$$

ou seja,

$$d = \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2} \quad (m = 1, 2, \dots)$$

ou ainda, explicitamente,

$$d = \frac{\lambda}{4} \quad (1^{\text{a}} \text{ ordem})$$

$$d = 3 \frac{\lambda}{4} \quad (2^{\text{a}} \text{ ordem})$$

$$d = 5 \frac{\lambda}{4} \quad (3^{\text{a}} \text{ ordem})$$

.....

Deste modo, quando a espessura do filme é um múltiplo ímpar de $\lambda/4$, a intensidade é máxima para esse comprimento de onda. Como esta condição não se verifica simultaneamente para todos os comprimentos de onda correspondentes ao visível (λ_0 de 390 a 770 nm), cada espessura tem uma cor própria, resultante da combinação das diversas intensidades. Com efeito, a cor observada é determinada pela distribuição espectral da radiação reflectida, que por sua vez é função da espessura do filme. A obtenção rigorosa do perfil de cores levar-nos-ia demasiado longe, pelo que se apresenta apenas uma discussão qualitativa. Supondo um índice de refração para o filme de 1.4, independente da espessura e do comprimento de onda, tem-se que λ varia entre 280 e 550 nm. Considerando, para simplificar, que o vermelho corresponde a 680 nm, o verde a 530 nm, e o azul a 470 nm, os correspondentes comprimentos de onda no filme são 490 nm, 380 nm, e 340 nm. Para espessuras muito pequenas (bastante inferiores a $340/4=85$ nm), a intensidade da luz reflectida é desprezável para todos os comprimentos de onda, e o filme é "negro". A primeira ordem inicia-se aproximadamente aos 20 nm de espessura, mas a intensidade é muito fraca e a cor é cinza. Quando a espessura atinge os 60-90 nm, a intensidade aumenta, e há uma contribuição significativa do azul mas também, embora menor, do verde, o que leva a uma cor cinza-azulado. O filme começa assim por apresentar essa cor (figura 2). Para espessuras maiores, da ordem de

120-150 nm, a contribuição do vermelho é significativa, e a do azul reduzida, e o filme tem uma cor branco-prateado (figura 2). Segue-se uma cor amarela, e depois vermelho-carregado, para ca. de 200 nm. Esta cor corresponde ao fim das primeiras ordens. Segue-se depois a sequência das segundas ordens, que se inicia por um violeta, para uma espessura de 210 nm, passa por azul, verde, amarelo, laranja, e acaba noutra violeta, para uma espessura de ca. 400 nm. A sequência das terceiras ordens é azul (410 nm), verde, amarelo, carmim, e violeta-cinza (600 nm). A partir da quarta ordem, a sequência de cores simplifica-se, tornando-se quase bicolor: verde seguido de rosa apagado. A partir de alguns micrómetros de espessura (ordens muito elevadas), a única cor observada é o branco, isto é, tem-se uma reflexão "normal". Na figura 2A e na figura 3 podem ver-se as primeiras seis ordens descritas, e na figura 2B as primeiras três ordens. A sequência de cores de interferência foi observada e pormenorizadamente descrita por Newton há trezentos anos [9], que também calculou as correspondentes espessuras. Os valores obtidos por Newton, embora da ordem de grandeza correcta, não são exactos, uma vez que resultam da teoria corpuscular da luz (devida ao próprio Newton).

*Quando o filme está depositado num substrato (e.g. vidro) de índice de refração superior ao do filme, a segunda reflexão também apresenta uma alteração de fase de 180° , e nesse caso a interferência destrutiva dá-se para uma espessura de $\lambda/4$. É este o princípio das camadas anti-reflectoras, por exemplo de MgF_2 . Os revestimentos anti-reflectores reduzem muito mas não eliminam totalmente a reflexão, e têm uma eficiência que depende do comprimento de onda e do ângulo de observação. Dão origem aos reflexos coloridos fracos, por exemplo púrpura, que se observam nas lentes de óculos, binóculos, etc.

Aprender Química para saber Química

O Novo Projecto de Programa do 12.º Ano

M A R I A F I L O M E N A C A M Õ E S *

Na última semana de Julho de 2004 fui informada de que já estaria disponível para debate até 15 de Setembro de 2004 o Projecto de Programa de Química – 12.º ano, para que em Março – Abril de 2005 saiam livros de texto a condizer, para serem seleccionados para adopção pelas escolas em Maio-Junho de 2005, para se iniciar o ano lectivo de 2005/06 em Setembro de 2005! Tanto bastaria para reear o processo. Fazê-lo sair nesta altura significa, na melhor das hipóteses, que não conseguiram os autores completá-lo mais cedo e que terá sido concluído à pressa, antes de irem de férias e no limite do tempo, ou para além dele, sem terem sido consultadas as fontes mais adequadas e, sequer, ter sido garantida a consistência interna na abordagem dos assuntos; pô-lo à discussão nesta altura e neste curto espaço de tempo, significa que os professores, solicitados a debatê-lo, simplesmente desconhecem a situação, ou, necessitados de férias, optem por gozá-las no único período em que lhes é possível fazê-lo e assim, facto consumado, o programa ganharia por falta de comparência do adversário; fazê-lo sair tão tarde significa que, dificilmente sairão atempadamente livros de texto de qualidade e que os autores do Programa, que assim como assim já escreveram 83 páginas, estão por esta via, com grande vantagem na corrida editorial (inside trading); iniciar o ano lectivo com este programa em Setembro de 2005 significa passar à prática um programa completamente novo, de qualidade altamente questionável, com professores que não terão recebido formação direccionada, nem tive-

ram tempo suficiente para virar agulhas e preparar com a profundidade que se esperaria de um 12.º ano, matéria de considerável diversidade.

Trata-se da disciplina de QUÍMICA do 12.º ano do Ensino Secundário, o último, mas também a 1.ª disciplina de QUÍMICA de todo o sistema de ensino. Tal como dizem os autores do Projecto de Programa, **trata-se de uma disciplina terminal do Ensino Secundário que deve proporcionar uma visão actual de aspectos relevantes do conhecimento químico, estruturantes de uma forma científica de interpretar o mundo, e permite prosseguir para interpretações mais aprofundadas em estudos de nível superior.**

Após leitura deste Projecto de Programa, não partilho nada a opinião expressa pelos autores de que, este Programa será motivador e decisivo a ponto de que "...muitos dos alunos que optaram por esta disciplina se interessem por continuar estudos nesta área". Aliás esta própria frase é um contra-senso: "...**optaram** (passado)...**se interessem** (futuro)..."; optam primeiro e interessam-se depois? Só masoquistas ou distraídos! Mas esta é a minha opinião pessoal, meramente baseada numa sensibilidade desenvolvida ao longo de décadas de carreira, logo subjectiva e, como tal, falível. Quisesse Deus que, tornando-se este Projecto realidade, eu estivesse enganada. Não fiz o estudo organizado que os autores terão certamente feito, quer especificamente para este efeito, quer ao longo das suas carreiras profissionais, não só de aspectos de natureza

psicológica sobre a aquisição de conhecimentos dos jovens (que são a esmagadora maioria dos alunos do 12.º ano) e de etapas de desenvolvimento intelectual e cognitivo, como em termos de comparabilidade internacional, desejavelmente com os sistemas bem sucedidos. Se há um acordo de Bolonha para os cursos superiores, isso terá que assentar num ensino secundário equivalente. De qualquer modo, não gosto, acho-o confuso, extenso (ou talvez não; depende! Lembro uma "piada" que li há anos estampada pelos editores na capa de um livro de texto da autoria do autor do Programa de então; dizia assim, mais palavra menos palavra, "O único livro que interpreta correctamente o Programa da Disciplina"), com avanços e recuos não criteriosos no nível de exploração dos vários pontos, nuns a pretender duvidosamente raiar os últimos avanços científicos, noutros de um nível quase ingénuo, numa nuvem não diferenciada do que é essencial e do que é acessório. Já quanto aos objectivos acima citados, aí tenho fundamentos muito concretos para afirmar que este Projecto não só não vai ao encontro da sua satisfação, como é a sua própria negação. Pela questão do que deve ser o Programa em termos gerais e pela questão da qualidade científica daquilo em que ele se materializa, este assunto não pode ficar restrito a um mini-grupo sem a representatividade científica no domínio da Química, que leve a identificá-lo como constituído por especialistas, se não em todas, em parte das matérias que apresenta. Ninguém é onisciente, mas há limites. Chegou-se ao fundo e a hora é

* CECUL – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, (fcamoes@fc.ul.pt)

(deveria ser) inadiável para um grande debate nacional e um compromisso dos órgãos competentes que dê confiança à sociedade nacional e internacional, sobre a formação escolar dos jovens portugueses. A Química não mudou, evoluiu (ver § 2.1 do Projecto – novamente um discurso desastrosamente incoerente). A mente humana não mudou, passou a dispor de mais meios de acesso à informação. Em menos de 15 anos é o 3.º cenário de programas de Química dos Ensinos Básico e Secundário. De uma abordagem tipo "Progredindo no Estudo de ..." passa-se para uma abordagem generalista que me fez lembrar o meu 4.º ano do Liceu (actual 8.º); só que ao entrar por essa via no 12.º ano, a faixa etária é outra, o contexto é outro, as exigências são outras. É o ano pré-universitário, ou/e o ano de entrada no mercado de trabalho.

Este ano, mais uma vez, a comunicação social fala dos resultados negativos dos exames nacionais do 12.º ano, Química-7, Matemática-6! O que é que isto quer dizer? Os próprios autores do Projecto de Programa já escreveram sobre isso e, resumidamente, apontaram para a culpa estar nos exames! Sim, se aceitarmos que os exames deverão ir descendo, descendo, acompanhando a queda vertiginosa do nível de conhecimentos dos alunos. Com este Projecto, os alunos responderiam melhor aos exames deste ano, ou aos dos passados? Deixou de ser importante aquilo que nos anos anteriores era essencial? A génese do problema está no Programa? Este Projecto é a resposta desejada e desejável? Este Programa resolve a crise, ou é o veículo apropriado para a sua resolução? Os professores que fazem os enunciados dos exames, esmeram-se (mesmo assim acontece o que acontece), pois além do mais, milhares de olhos estão em cima da sua obra, já que desse momento depende a definição da vida de muita gente. Mas a realidade que dia após dia se passa nas salas de aula, essa não está exposta aos olhos do público com a mesma incidência e se há professores que se tentam especializar, actualizar e ano após ano procuram corresponder ao que se lhes pede, este ano isto, para o ano aquilo, num ritmo que não raras vezes leva ao esgotamen-

to, outros haverá e não serão a minoria, que, por uma razão ou por outra ficam muito aquém dessa meta movediça que constantemente se lhes escapa. Os que, no ano passado, prepararam e deram o 10.º ano, são, muito possivelmente, os que se têm estado a preparar este ano para o 11.º e começarão a preparar para dar o 12.º para o ano que vem. Houve já professores de Química/12.º ano, profissionalizados, experientes, que, tendo dado uma vista de olhos ao Projecto, me disseram que ficaram assustados; além disso quando leram a pequena nota que produziu a 27 de Julho, quando folheei o Projecto pela 1.ª vez, motivada na altura pela leitura casual da página 21 e seguintes e me saltaram à vista alguns erros científicos, disseram-me "nós não teríamos sido sensíveis, mas agora que vemos, de facto estão lá". E estes são dos melhores. Para a grande generalidade, o Programa, ou qualquer outra coisa que sair do Ministério é olhado como uma "Bíblia", raramente questionada e isto pode ser pernicioso. Já houve quem, ao corrigir exames nacionais de 12.º ano, me tivesse dito em desespero "O que é que eu faço? Estão a obrigarme a corrigir como certo aquilo que está errado!" Como é que deveriam proceder outros potenciais autores de livros de apoio à disciplina a que este Projecto de Programa se dirige; corrigindo os erros em que o Programa é rico, ou violentando-se a repeti-los para estarem de acordo com o Programa? Não podem!

No 12.º ano esperar-se-ia que os alunos de Química aprendessem Química de uma forma organizada e criteriosa. Consideram os autores que foram escolhidos tópicos e abordagens tipicamente químicos e que o nível de conhecimentos adquiridos nas disciplinas de Ciências Físico-Químicas, nos 10.º e 11.º ano foram os adequados a uma progressão em Química para o Ensino Superior, não sendo já necessário no 12.º ano avançar numa formação estruturante? É que aquele Programa não é estruturante, particularmente pela abrangência com que os tópicos são tratados, não sei se de engenharia, eventualmente mais uns que outros. A correcção de linguagem, a introdução apropriada e oportuna de termos e conceitos, essa é

estruturante. Falar com linguagem acessível não significa adular os termos, é até uma oportunidade para os introduzir e explorar o seu significado, enriquecendo o vocabulário de quem anda a aprender. Não se deve ensinar hoje mal, para amanhã, ou nunca, corrigir. Costumo dizer aos meus alunos estagiários ou de pós-graduação que, se não se pode dizer toda a verdade científica aos alunos, com o argumento de que eles não perceberiam, não se pode é mentir! Admitem os autores a possibilidade de a comunidade química considerar não ser necessariamente o tema Materiais, ou os Materiais introduzidos desta forma divagante, o de maior pertinência para centrar o ensino da Química? Será que a Química tem que encontrar desculpas para se justificar? Há ali vários assuntos que eu aprendi e associo a outras disciplinas que não a Química. Essas outras disciplinas deixam de os abordar? E se abordam está garantida consistência e coerência? Com este Programa, o que é que os autores pensam que os alunos que o frequentarem (que não é a mesma coisa que "o interiorizarem") vão mais tarde recordar? Eu recordo-me que, por exemplo, no meu 6.º ano do Liceu (agora 10.º) aprendi a ver o significado físico das equações que relacionam grandezas entre si e a conferir as dimensões de um e do outro lado do sinal de igual. Considero que isso foi estruturante, já que pela vida fora me tem sido muito útil nos meus raciocínios químicos. Considero até que tem sido determinante na bem sucedida resolução de alguns problemas analíticos que a indústria e outros sectores da sociedade me têm colocado. Há tempos dei comigo a constatar que "antigamente" havia coisas que todos nós, do Norte ao Sul, sabíamos e que isso deixou de ser verdade (por razões familiares eu frequentei sete escolas diferentes, em regiões muito diversificadas, antes de entrar para a Universidade). Talvez sejam essas coisas que todos sabemos, a um determinado nível de formação, as estruturantes. Será por isso que eu me sinto ofendida como química e como pessoa, com os formulários dos exames do 12.º ano com "fórmulas" para calcular Massa molar, Número de partículas, Massa volúmica, Concentração de solu-

ção, Frequência de uma radiação electromagnética e Temperatura absoluta (já agora, T não é igual a $\theta + 273!$).

Citam os autores do Projecto de Programa, o *National Research Council of the National Academies* dos Estados Unidos (2000) e a listagem por este enumerada dos pretensos grandes desafios que actualmente se colocam aos químicos e aos engenheiros químicos. Ora os alunos de 12.º ano não são nem uma coisa nem outra e os desafios enumerados colocar-se-ão e terão possibilidade de ser tratados por quem saiba Química, não ao contrário. Estarão os autores do Projecto habituados a corrigir exames escritos de disciplinas de Química do 3.º ano da Universidade? Eu tenho vários exemplares de pontos escritos de Química Analítica I, II e Química e Ambiente que são verdadeiros documentos históricos do estado lastimoso a que chegámos. Claro que uma questão adicional é saber como é que aqueles alunos entretanto conseguiram chegar ali sem que os "buracos" tenham entretanto sido detectados por eles ou pelos professores. Dos poucos alunos que se consciencializam que não passam sem saber, que querem verdadeiramente estudar, progredir e ultrapassar a barreira da iliteracia e que não basta um fim-de-semana a "colar com cuspo" o conteúdo de umas fotocópias de apontamentos em português (que se "mastiga" mais depressa), tenho ouvido sistematicamente frases "devíamos ter começado mais cedo...", ou "agora é que eu percebo porque chumbei...", "...agora é que eu precisava de 15 dias para começar a estudar para o exame", "...é pena só me terem feito ver as coisas tão tarde...". Ainda no § 2.1 do Projecto, dizem os autores "... Para a identificação de fenómenos atmosféricos.... foi crucial o contributo das ciências químicas (destaca-se a degradação do ozono estratosférico...)". Pois é, mas foram também as ciências químicas que escolheram os CFCs para aplicações industriais, por serem compostos muito pouco reactivos, inócuos! Só que o raciocínio era para as condições laboratoriais e não para os níveis energéticos da Estratosfera; aí já a realidade é outra, a que sabemos agora (desde o Prémio Nobel de

1995), *too late!*, apesar de mais valer tarde do que nunca.

Falam os autores no conceito de literatura científica; o que é ou o que não é. Não é certamente aquilo que as fórmulas e os formulários "empinados" promovem. Aqui estou outra vez a falar em particular dos exames nacionais; dar aos meninos a fórmula para calcular a massa molar, a massa volúmica, a temperatura absoluta, etc., é oficializar a iliteracia; é dizer "vocês não precisam de SABER que, por exemplo, a massa de duas moles é o dobro da massa de uma mole, ou que a massa molar de uma substância é metade da massa de duas moles, porque eles dão a fórmula no exame". Como é que é possível que as autoridades admitam que um aluno a terminar o 12.º ano precise de uma "muleta" para calcular uma concentração? Isto é o mesmo que dizer que SABER Química não implica pensar, não implica saber ler o significado físico de uma relação algébrica por mais simples que seja, ou de modo análogo, não implica que, perante um fenómeno, se consiga estabelecer uma simples relação de proporcionalidade entre as grandezas observadas. Oficializar isto e defendê-lo significará, porventura, que a geração dos professores que está já a fazer os pontos de exame, sente que as fórmulas, estas fórmulas, são (lhes são?) precisas. E isto é aterrador, além de ser a negação do seu próprio trabalho de formação dos alunos ao longo dos anos lectivos de ensino.

Achei bonito que um dos oito "...princípios utilizados na concepção do Programa..." (melhor, Projecto de Programa) seja de ordem "estética"; pelo contrário achei, no entanto, estranho que **não se ensine Química para se ficar a saber Química.**

Um programa nacional de Química não pode omitir os termos científicos recomendados, substituindo-os por outros. Não havendo uma nomenclatura oficial em português, sancionada pela SPQ ou outros organismos reconhecidos, não pode um grupo restrito, eventualmente não representativo, mas com impacto (e até por isso mesmo), abolir, por exemplo, o termo "célula electroquímica" da terminologia apresentada aos alunos de

Química do 12.º ano e do vocabulário científico nacional. Parece-me abusivo e discordo que se tente traduzir "cell" por "pilha". Além do mais não tem lógica. Embora na Unidade 1 desta proposta de Programa, onde o conceito pretende ser introduzido, nunca exista a palavra "célula", é "cell" que consta em todas as referências bibliográficas em língua inglesa que os autores indicam, nomeadamente da IUPAC, que tive oportunidade de consultar mais uma vez, se é que tal era preciso. A não ser que os autores da proposta de Programa traduzam "cell" por "pilha", à semelhança do que fazem os tradutores do Chang! Em português "pilha" é, vide dicionário, "um montão de coisas umas em cima das outras", que é de facto o que se vê, por exemplo, na Pilha de Volta e foi assim que o termo "pilha eléctrica" foi historicamente introduzido. Há células e há pilhas; uma pilha é uma série de células. Quando é célula é célula, quando é pilha é pilha. Em inglês diz-se "battery/bateria", para a pilha do relógio, do rádio, etc.. "Battery" é o que está escrito nas pilhas comerciais, que começaram por ser de facto pilhas (amontoado de células) e ainda o são em grande número de situações. Consultando a versão portuguesa do livro "Electroquímica" de A.M. Brett e C. Brett, editora Almedina, obra nacional e internacional (em inglês) de referência, pode ver-se sistematicamente "célula", não constando o termo "pilha" sequer do respectivo índice.

Estas e outras deficiências científicas multiplicadas pela necessidade de investimento na formação urgente dos professores, para quem este tipo de abordagens e conteúdos são, no mínimo, novidade, são altamente preocupantes. Já o facto de ter sido libertada para o público esta versão é sobejamente preocupante. Quando se chega ao exame final/nacional, está certo o que está certo, ou tem a cotação quem responde como está no programa (e nos livros escolares), embora, por ventura, falho de correcção?

Espero ansiosamente que, no pouco tempo disponível, se proceda às correcções minimamente necessárias, para evitar erros científicos flagrantes. Tenho no entanto fortes dúvidas sobre tal pos-

sibilidade, pela amostra e pela patente omissão de nomes e obras nacionais de referência. Em alternativa, que se suspenda a introdução deste programa e se proceda à sua cuidada reformulação. Para o bem da formação científica nacional, espero que haja a atitude de querer apresentar os assuntos com correcção, mais do que fazer prevalecer pontos de vista sectoriais investidos de autoridade. Esta minha apreciação sumária e avulsa, que peca por incompleta, leva-me a defender que é impensável permitir a aprovação deste Projecto, sob pena de se ter prestado um péssimo

serviço ao País e ao Mundo. Não se pode aceitar ou permitir que um Ministério da Educação de um País da União Europeia, no século XXI ratifique este documento desprestigiante. Caso ele, utopicamente, fosse avante, então aí teríamos uma razão oficial, logo no cimo da cadeia hierárquica, a atestar uma das causas do desaire.

E por aqui, por agora, me fico, porém com uma outra certeza; é que uma parte do mal que agora veio a lume, reside e provém do facto de não se pro-

mover a publicação científica em língua portuguesa.

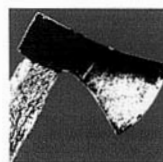
Nota

N.A.: A esta nota enviada para o Ministério da Educação, na postura construtiva de sempre, foi anexada uma listagem casuística, que, por falta de tempo, não pretende ser exaustiva, meramente ilustrativa de alguns aspectos de conteúdo e pormenor que carecem de reflexão, revisão, correcção e reformulação.

Retsch



Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



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

21-352 72 93

22-618 42 32

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto

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

Onde param os electrões?

Análise topológica da natureza das ligações intra e intermoleculares

JOSÉ R. B. GOMES¹, BERNARD SILVI² E FRANCESC ILLAS³

Resumo

São aqui apresentadas, sucintamente, as origens da Teoria dos Átomos em Moléculas e da aproximação da Função de Localização Electrónica. Seguir-se-á uma colec-

tânea de exemplos interessantes, que resultam de uma análise topológica da natureza das ligações entre átomos e entre moléculas.

Introdução

A localização electrónica num átomo ou conjunto de átomos foi, desde sempre, um tema de grande interesse para os estudiosos da Química. Tal interesse advém da necessidade de se compreender a natureza das interacções entre os átomos e como contribuem estes átomos e os grupos funcionais para as propriedades de uma molécula. Porém, a complexidade molecular dificulta o estudo destas interacções devido a problemas causados pela definição das fronteiras atómicas numa molécula e consequentemente da localização electrónica. Estas dificuldades podem ser traduzidas, por exemplo, pela existência de vários tipos de raio atómico para um mesmo átomo: raio covalente, raio iónico, raio de van der Waals, etc. As fronteiras atómicas têm resolução simplificada no caso de moléculas diatómicas homonucleares mas, em todos os outros casos, as coisas são bem diferentes. Os problemas na definição das fronteiras atómicas dificultam a partição da densidade electrónica – probabilidade de encontrar um electrão numa qualquer posição r – pelos átomos que compõem um dado sistema. Por este motivo, um dado átomo ou grupo fun-

cional pode estar negativa ou positivamente carregado conforme a aproximação teórica usada para essa partição.

Existem várias soluções para o cálculo de populações atómicas: i) o método de Mulliken¹ ou o esquema de partição de Löwdin², baseados numa divisão simplista (50-50%) da contribuição das funções de base em átomos distintos e, consequentemente, da função de onda, para a população final; ii) métodos baseados no ajuste de um potencial electrostático à função calculada para um átomo ou um conjunto de átomos; iii) método de Bader³(AIM, do inglês Atoms in Molecules), baseado na direcção do gradiente da densidade electrónica em cada ponto do espaço. De todas as aproximações anteriormente referidas, a aproximação AIM é a mais rigorosa pois trata directamente a densidade electrónica definida pela função de onda do sistema. O máximo da densidade electrónica ocorrerá para volumes espaciais próximos de um núcleo atómico pois, visto serem fontes de carga positiva, actuam como atratores da densidade electrónica.³ O gradiente da densidade electrónica "aponta" para o *atractor* e o volume espacial definido por este máximo e pelos mínimos da densidade elec-

trónica em redor do *atractor* denomina-se de *bacia*. O gradiente da densidade electrónica tende assintoticamente para zero quanto mais afastado do atractor, qualquer que seja a direcção considerada. Finalmente, a integração da densidade electrónica numa *bacia* permite a obtenção da população atómica.

Desenvolvimento teórico

Partindo das considerações referidas no ponto anterior, se tomarmos dois *atractores* vizinhos que interactuam entre si, existe uma linha que une os dois núcleos onde a densidade electrónica é um máximo local em todas as direcções perpendiculares a esta linha, figura 1a. O ponto deste *caminho da ligação* em que o gradiente da densidade electrónica é nulo denomina-se de *ponto crítico da ligação*. As linhas de contorno da densidade electrónica em redor dos núcleos dão alguma informação adicional sobre o tipo de ligação. Por exemplo, a ausência de deformação das linhas de isocontorno da densidade electrónica na molécula de LiCl, figura 1b, mostra que estas são semelhantes às encontradas para os iões separados; conclui-se por isso que a ligação é muito iónica.

¹ Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, P-4169-007 Porto, Portugal

² Laboratoire de Chimie Théorique (UMR-CNRS 7616), Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu 75252 Paris cédex, França

³ Departament de Química-Física i Centre especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona i Parc Científic de Barcelona, C/ Martí I Franquès 1, E- 08028 Barcelona, Espanha

^{a)} Em alguns agregados metálicos podem ser observados atratores não nucleares.

Mais informação sobre o tipo de ligações entre núcleos pode ser obtida através da função de localização electrónica (ELF, do inglês *Electron Localization Function*) devida a Becke e Edgecombe⁵. Estes autores propuseram a ELF como uma medida da probabilidade de encontrar um electrão na vizinhança de um outro electrão possuindo o mesmo *spin*. A aproximação foi baseada na análise do comportamento local da função de distribuição de Hartree-Fock para electrões com o mesmo *spin*. A função é normalizada para que a ELF varie apenas no intervalo entre 0 (localização zero) e 1 (forte localização). Por outras palavras, valores mais elevados da ELF identificam regiões do espaço em que os electrões se encontram mais localizados, i.e., com maior probabilidade de encontrar electrões isolados ou em pares de electrões com *spin* oposto. Savin e colaboradores⁶ reformularam a aproximação ELF em termos do excesso da densidade de energia cinética (energia cinética por unidade de volume) devido à repulsão de Pauli. Deste modo, a ELF depende apenas da densidade electrónica o que permite a sua aplicação em cálculos baseados na teoria dos funcionais da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*)^{b)}.

A ELF é definida como

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma(r)}{D_\sigma^0(r)}\right)^2} \quad (1)$$

onde $D_\sigma(r)$ é o excesso da densidade de energia cinética devido à repulsão de Pauli (electrões com o mesmo *spin* – ζ – lacuna de Fermi) definido pela diferença entre a densidade da energia cinética de um sistema de electrões e a densidade da energia cinética de um sistema não interactuante de bósons com a mesma densidade. Para uma representação da função de onda construída em termos das orbitais de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham (monodeterminante, camada fechada), pode-se expressar $D_\sigma(r)$ como

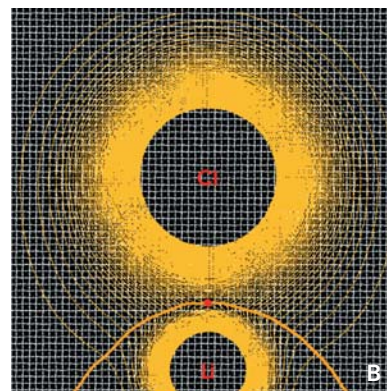
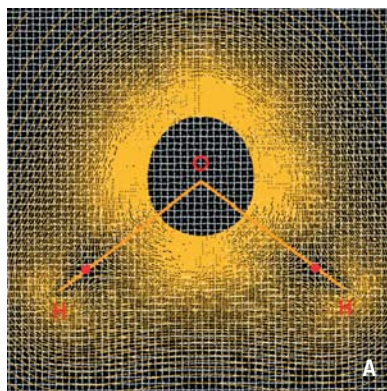


figura 1 Mapas de densidade electrónica para H₂O (a) e para LiCl (b). Os pontos críticos das ligações O-H e Li-Cl aparecem marcados com um ponto vermelho. A traço amarelo mais grosso evidenciam-se os caminhos das ligações O-H, (a), e a linha da superfície interatómica CLLi, (b). Mapas obtidos com o programa MOLDEN⁴ considerando a densidade electrónica proveniente de um cálculo Hartree-Fock (mapas idênticos aos obtidos experimentalmente).

$$D_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\nabla \varphi_j(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \quad (2)$$

e com a densidade electrónica $\rho(r)$ definida em termos das orbitais φ_j (Hartree-Fock ou Kohn-Sham) por

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2 \quad (3)$$

Na equação (1), $D_\sigma^0(r)$ é a densidade da energia cinética de Thomas-Fermi para um gás de electrões homogêneo com a mesma densidade local, podendo ser definida como

$$D_\sigma^0(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} \quad (4)$$

Recentemente, foi introduzida uma definição alternativa mas equivalente da ELF em termos da função de composição de pares de *spin* com perfis da função de localização análogos (para valores do número quântico de *spin*, M_S , iguais a zero).⁷

De uma forma análoga à aproximação AIM, sendo a função ELF escalar, a análise do gradiente da densidade permite a localização de *atractores* e pode também ser usado para definir *bacias* onde se podem encontrar electrões isolados ou pares de electrões com *spin* oposto.⁸ Valores de ELF próximos de 1 apontam

para ligações covalentes ou dupletos não compartilhados, enquanto que valores próximos de 0,5 caracterizam ligações metálicas. Na análise ELF podem ser encontrados três tipos de *bacias*: i) *bacias* que correspondem a um átomo específico têm o nome de *bacias do cerne*, C(X), e referem-se a electrões internos que envolvem ou contêm um núcleo atómico; ii) *bacias de valência monossinápticas*, V(X), referem-se a pares de electrões não compartilhados; iii) *bacias de valência polissinápticas*, V(X,Y,...), que correspondem ao espaço internuclear entre *bacias de cerne*. Assim, uma ligação entre dois núcleos será uma *bacia de valência dissináptica*, V(X,Y), uma ligação que envolva três núcleos será uma *bacia de valência trissináptica*, V(X,Y,Z), etc. Cabe aqui destacar que o hidrogénio e o hélio constituem excepção, por não possuírem electrões do cerne. Esta excepção à Teoria de Lewis⁹ (regra do octeto) está também contemplada na aproximação ELF pois o par isolado de electrões em redor de um átomo de hidrogénio, quando inserido numa molécula, está incluído na chamada *bacia de valência dissináptica* protonada, V(X,H), que descreve a ligação desse átomo de hidrogénio a um qualquer outro átomo. Por exemplo, na molécula de água teremos uma *bacia do cerne*, C(O), duas *bacias dissinápticas* protonadas, V(O,H_a) e V(O,H_b) e duas *bacias monossinápticas*

^{b)} Para uma melhor compreensão dos termos aqui usados é sugerida a consulta do livro "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", R. B. Parr, W. Yang, Oxford University Press, Inc., New York, 1989.

correspondentes aos pares de electrões não compartilhados no átomo de oxigénio, $V_a(O)$ e $V_b(O)$.

A população, N_i , de uma bacia ELF, Ω_i , pode ser obtida através da integração da densidade electrónica total, $\rho(r)$, no volume da bacia

$$N_i = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr \quad (5)$$

Os valores próprios deste operador dão o número (praticamente inteiro) de electrões em cada bacia e o conjunto destas formam estruturas electrónicas no sentido de Lewis. Desta forma, o conceito de mesomeria é introduzido de uma forma totalmente baseada na mecânica quântica.¹⁰

Análise topológica

Para se poder efectuar uma análise topológica de um qualquer sistema, é condição essencial o conhecimento prévio da função de onda (ou das orbitais) que descreve esse sistema. Como foi referido anteriormente, a reformulação da aproximação ELF, em termos da repulsão de Pauli, permite a aplicação da teoria à função de onda construída em termos das orbitais, quer de Hartree-Fock, quer de Kohn-Sham, e conseqüentemente, tem um elevado interesse dum ponto de vista matemático. É assim permitida a aplicação de uma combinação linear de orbitais atómicas, LCAO, para a descrição das orbitais moleculares e assim o estudo de sistemas não hidrogenóides. É também de realçar que a ELF depende da qualidade da aproxima-

ção teórica usada para o cálculo da função de onda (método teórico e base de funções). O termo qualidade, aqui introduzido, refere-se à inclusão de termos importantes para a descrição da energia total do sistema. A correlação electrónica é um desses termos, ausente na aproximação de Hartree-Fock, mas incluído em aproximações mais sofisticadas como as de Moller-Plesset, DFT, entre outras.

Existem diversos pacotes de programas de mecânica quântica que se podem usar para a obtenção da função de onda que descreve o sistema em estudo, como são os casos do ADF,¹¹ do GAMESS,¹² do GAUSSIAN,¹³ do CPMD,¹⁴ ou do VASP.¹⁵ Os três primeiros são muito usados para estudos de sistemas moleculares, enquanto que os dois últimos, pela sua concepção baseada em ondas-planas, permitem um estudo eficiente de sistemas cristalinos, e em tempo razoável, com ou sem acesso à dinâmica molecular *ab-initio*. A função de onda deve ser calculada de modo a que todos os electrões do sistema (valência e cerne) sejam incluídos. Porém, em alguns casos, a ELF baseada apenas nos electrões de valência representa uma topologia idêntica à função obtida quando todos os electrões são considerados.

A análise topológica da função de onda é efectuada com uma interface associada ao programa que originou a função de onda. Nos exemplos que serão apresentados nesta comunicação, o programa TOPMOD¹⁶ foi usado para obter os gráficos nos casos em que a função de

onda foi obtida com o programa GAUSSIAN. O pacote de programas VASP tem inserido um programa que permite uma análise directa da ELF.

Aplicações

Nesta secção serão apresentados alguns exemplos da aplicação das aproximações AIM e ELF a vários sistemas moleculares. De modo a ser mais facilmente perceptível para o leitor qual a informação que se pode obter com estas aproximações, irão ser apresentados vários exemplos que vão desde a análise topológica das ligações na molécula de água, passando por mecanismos de ligação mais complexos como a ligação iónica, ligação de hidrogénio, etc., até uma análise topológica de um defeito num óxido metálico.

H₂O – A organização das ligações químicas e dos pares de electrões não ligantes na molécula de água encontra-se ilustrada na figura 2. Tal como descrito anteriormente, as bacias aí representadas são de três tipos diferentes: ligações de carácter covalente O-H, dupletos não compartilhados e electrões do cerne no átomo de oxigénio. É preciso notar que para a superfície de isodensidade representada na figura 2a, os dupletos não compartilhados no átomo de oxigénio, em forma de banana, não se encontram totalmente separados. A separação em duas bacias com forma de gota, evidenciada na figura 2b, só se observa para valores mais altos da ELF. Estas observações sugerem uma grande localização

figura 2. Isosuperfície ELF de uma molécula de água isolada: (a) ELF=0,90; (b) ELF=0,92. Cores das bacias: vermelho [V(O)], magenta [C(O)] e lilás [V(O-H)]. Visualização da isosuperfície obtida com o programa AMIRA 3.1.¹⁷

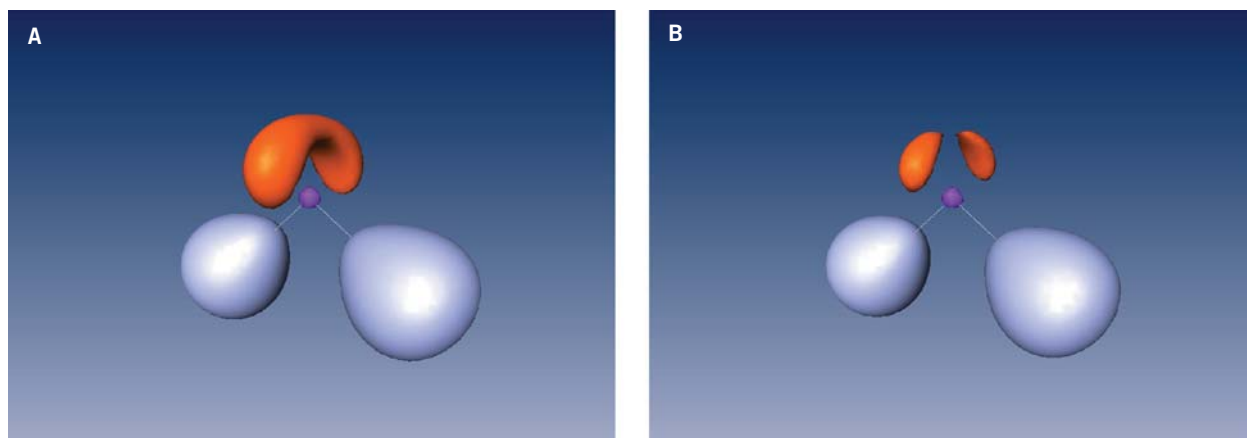
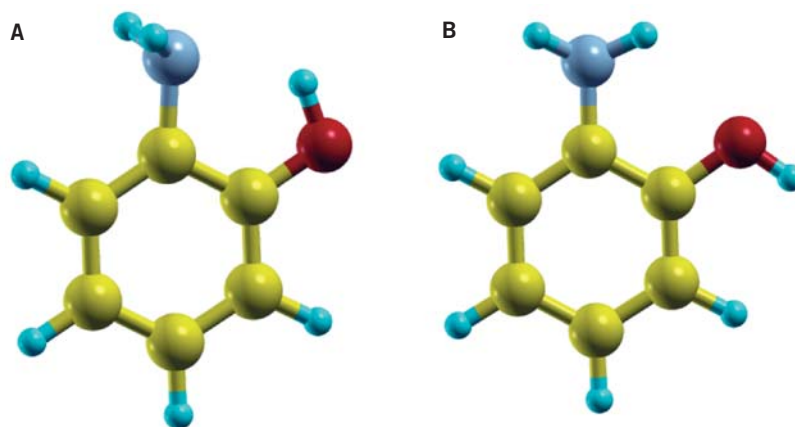


figura 3 Estruturas optimizadas para os isómeros *cis*-H-O-C-N (a) e *trans*-H-O-C-N (b) da molécula de 2-aminofenol obtidas com o programa XcrysDen¹⁹.



electrónica em torno do átomo de oxigénio, devido à elevada electronegatividade deste elemento.

Uma análise quantitativa da função ELF, calculada a partir da função de onda de um cálculo de optimização de geometria efectuado ao nível RHF/6-31G(d), permite obter mais informação que a ilustrada na figura 2. Assim, a integração da densidade electrónica nas *bacias* origina a seguinte distribuição electrónica: C(O)=2,11 u.a.; 2X V(O)= 2,34 u.a.; 2XV(O,H)= 1,60 u.a.. Os valores obtidos mostram um carácter covalente para a ligação O-H na molécula de água e com uma indicação de alguma polaridade visto que a integração da densidade electrónica nas *bacias monossinápticas* do átomo de oxigénio originam um valor superior a 2 electrões. Ainda ao nível RHF, as populações atómicas baseadas na aproximação AIM são 9,22 u.a. no oxigénio e 0,38 u.a. nos átomos de hidrogénio. Por outras palavras, dos 1,60 electrões de uma ligação O-H, apenas

23,75 % pertencem ao átomo de hidrogénio, o que evidencia novamente a polaridade das ligações O-H na molécula de água. As populações totais de Mulliken calculadas também ao nível RHF/6-31G(d) são 8,86 u.a. (O) e 0,57 u.a. (H). A população atómica é mais baixa para o átomo de oxigénio quando calculada segundo a aproximação de Mulliken, deve-se ao facto de esta aproximação considerar uma divisão 50-50% para a população entre os dois núcleos, que não traduz o efeito da polarização da densidade electrónica na direcção do átomo mais electronegativo.

2-aminofenol – Esta molécula tem dois isómeros facilmente identificáveis através da orientação do hidrogénio do grupo fenol, i.e., os isómeros com os átomos H-O-C-N em posição *cis* ou *trans*. A geometria optimizada, para estes dois isómeros, ao nível B3LYP/6-311+G(2d,2p), encontra-se representada na figura 3. A geometria local do grupo NH₂, na molécula

esquematizada na figura 3b, é muito semelhante à observada na anilina.¹⁸

Várias propriedades termodinâmicas das moléculas 2-, 3- e 4-aminofenol foram recentemente calculadas ao nível B3LYP²⁰. A diferença energética entre os isómeros *cis* e *trans* do 2-aminofenol varia no intervalo [-2,+3] kJ/mol, dependendo da base de funções utilizada. Quanto mais completa a base de funções, mais estável surge o isómero *cis* (figura 3a) relativamente ao *trans*. Tal facto aponta para a existência de uma interacção forte do tipo N...H-O no composto *cis*, pois a anilina é bastante estabilizada (~24 kJ/mol, B3LYP/6-31G(d)) quando o par de electrões não ligantes do átomo de azoto se encontra co-planar com o anel aromático.

A ELF para o isómero *cis* (figura 4) mostra que as *bacias dissinápticas* referentes às ligações carbono-carbono têm diferente carácter devido à substituição de átomos de H no benzeno pelos grupos

figura 4 Isosuperfície ELF (0,70) para a molécula de 2-aminofenol, H-O-C-N em posição *cis*. Definição de cores: vermelho [V(X)], lilás [V(C-H)], verde [V(C-C) ou V(C-X)], magenta [C(C)], com X=N ou O.

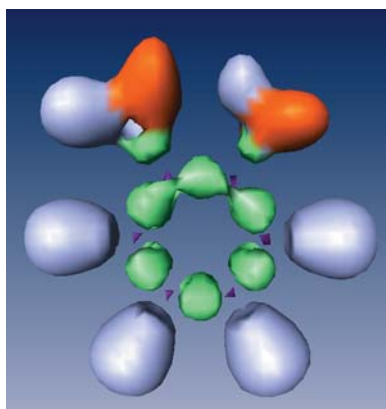
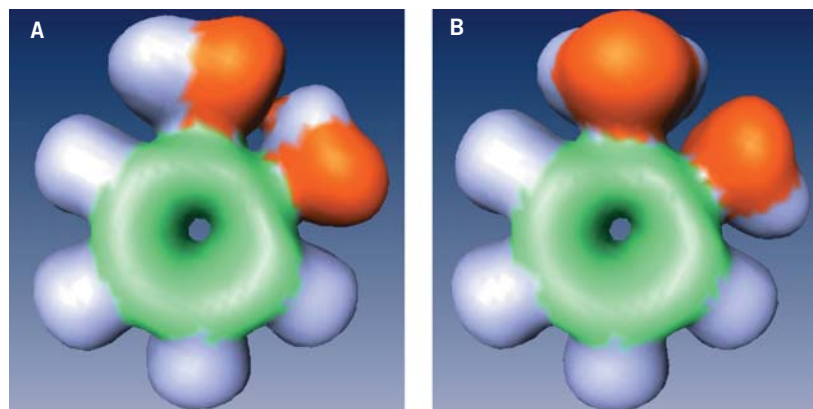


figura 5 Isosuperfície ELF (0,10) para a molécula de 2-aminofenol com H-O-C-N em posição *cis* (a) ou com H-O-C-N em posição *trans* (b). Definição de cores: vermelho [V(X)], lilás [V(C-H)], verde [V(C-C) ou V(C-X)], com X=N ou O.



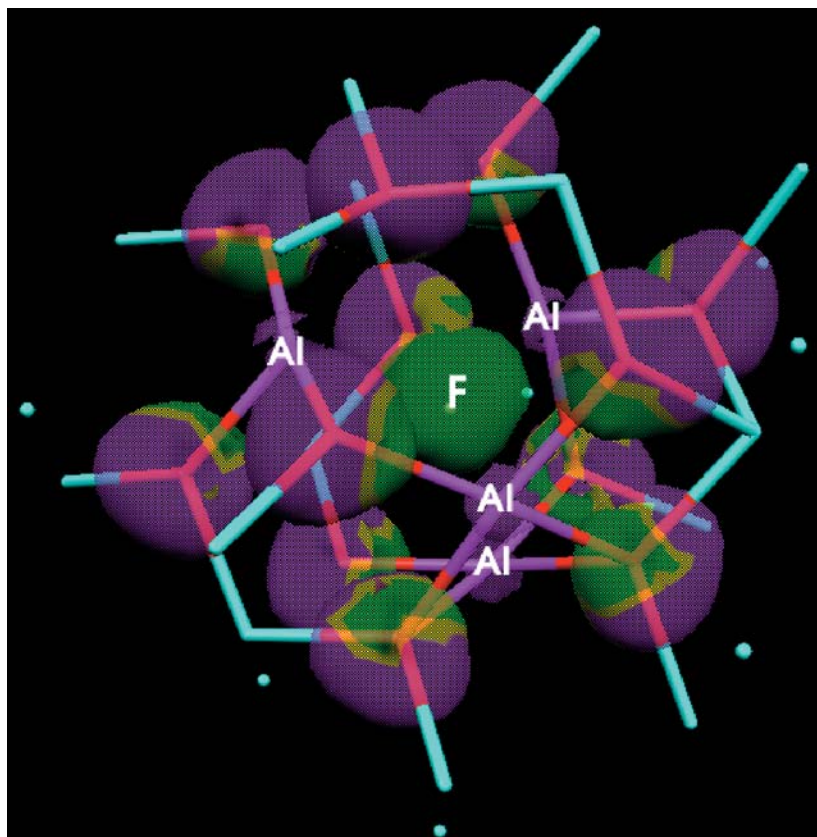


figura 6. Isosuperfície ELF (0.80) na vizinhança de uma lacuna, F, no óxido de alumínio obtida por remoção de um átomo de oxigênio neutro. Os cátions mais próximos encontram-se assinalados com Al e têm cor magenta; a vermelho aparecem os aniões e a azul claro os cátions da segunda esfera de coordenação. Ilustração obtida com os programas Molekel²⁶ e Gimp²⁷.

OH e NH_2 . Pode retirar-se mais informação se observarmos o que se passa quando o valor de ELF é igual a 0,1 (figura 5). Pare este valor da isosuperfície, nota-se uma interacção entre os grupos NH_2 e OH no caso do isómero *cis*, figura 5a.

A análise AIM da densidade electrónica dos dois compostos mostra o aparecimento de um *ponto crítico de ligação* na linha que une o H(OH) ao N(NH_2) no isómero *cis* e a ausência de qualquer ponto crítico entre o H(NH_2) e o O(OH) no isómero *trans*.²¹ Os valores da densidade electrónica no ponto crítico, $\rho = 0,021$, e do laplaciano da densidade, $\nabla^2\rho = 0,086$, sugerem uma ligação muito fraca, com as características de uma ligação de hidrogénio,²² o que confirma os dados retirados da observação da função ELF para o isómero *cis*. A comparação com os dados obtidos por Koch e Popelier²² sugere que a energia da ponte de hidrogénio N...H intramolecular no isómero *cis* é semelhante à energia da ponte de hidrogénio O...H intramolecular na molécula de AZT e maior que a da ligação de hidrogénio O...H intermolecular entre a acetona e o clorofórmio. A energia calculada para a

ponte de hidrogénio entre a acetona e o clorofórmio é de 15,5 kJ/mol o que está de acordo com o valor proposto para a energia de ligação N...H no isómero *cis*, *i.e.*, aproximadamente o valor da energia da rotação NH_2 na anilina.

Defeito de Frenkel no óxido de alumínio (corundum) – Muitas propriedades dos materiais são devidas à presença de defeitos na malha cristalina. No caso específico dos óxidos de alumínio, a presença de impurezas à base de crómio ou à base de titânio/ferro dá cor intensa aqueles óxidos, que não são mais do que o rubi (vermelho) e a safira (azul), respectivamente. Os defeitos estão também na origem das propriedades electrónicas dos semi-condutores, tendo uma natureza muito variada. São mais frequentes em óxidos devido à possibilidade de existirem vários estados de oxidação, quer para os aniões, quer para os cátions que os formam. Um defeito bastante comum é originado pela ausência de alguns átomos de oxigénio na malha cristalina e depende da carga localizada nessa lacuna.²³

Recentemente, foram estudados defeitos devidos à ausência de O, O⁻, O²⁻ e Al³⁺ no interior e na superfície do óxido de

alumínio.²⁴ Com este trabalho pretendeu-se estudar a energética da formação de defeitos naquele óxido, por forma a explicar a observação experimental de transições espectroscópicas (UV: 4 – 6,45 eV) que relacionam a detecção de dois picos com a presença de lacunas com carga localizada -2 e -1. Uma simples análise de populações de Mulliken não nos permite obter este tipo de informação. Por esse motivo, recorremos novamente às aproximações AIM e ELF, que foram calculadas para dois sistemas onde foi removido O ou O⁻, deixando o super-sistema com carga -2 ou -1, respectivamente. A integração da densidade electrónica nas bacias localizadas na lacuna (ver figura 6) mostra que a carga é de -1,28 u.a. um pouco inferior ao valor calculado para a carga dos átomos de oxigénio no sólido (-1,79 u.a.). Mostra-se também que mais de 70% da carga está localizada na lacuna. A carga localizada no defeito devido à remoção de O⁻ é de -0,57 u.a. Estes resultados são idênticos às cargas calculadas para lacunas de oxigénio em MgO.²⁵

Adsorção de átomos de Pd em óxidos – A adsorção de átomos metálicos em superfícies de óxidos metálicos tem sido

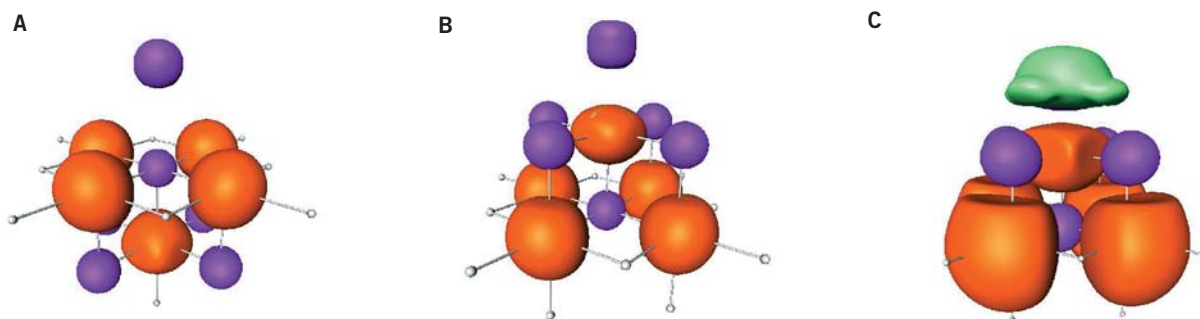


figura 7. Isosuperfície ELF para a adsorção de Pd sobre MgO(001). ELF (0,75) para Pd sobre Mg (a); ELF (0,75) para Pd sobre O (b); ELF (0,25) para Pd sobre O (c). Definição de cores: vermelho [V(O)], magenta [C(Mg) ou C(Pd)], verde [V(Pd-superfície)].

bastante estudada, devido ao seu interesse em catálise heterogénea e às suas aplicações em novas tecnologias.²⁸ Experimentalmente, já é possível estudar a adsorção e deposição de átomos metálicos isolados na superfície de um óxido²⁹, mas o conhecimento detalhado da interacção metal-suporte só pode ser obtido através de estudos realizados com modelos. Os estudos teóricos adquirem grande importância pois é possível analisar este tipo de sistemas em condições bem conhecidas. A interacção de átomos de Pd com uma superfície de óxido de alumínio foi estudada através da aplicação de técnicas computacionais que incluíram diferentes aproximações teóricas (HF, LDA, GGA semi-empírico, meta-GGA, etc.) e diferentes aproximações para a descrição da superfície do óxido de suporte (modelo do agregado, modelo periódico em 2D e modelo periódico em 3D). A análise de populações de Mulliken mostrou que o átomo de Pd colocado em 5 sítios diferentes de adsorção – em topo ou cavidades – tem carga ~ 0 . Ao mesmo tempo, o declive do momento dipolar em função da distância do Pd à superfície é muito pequeno. Estes dados sugerem que a interacção Pd/Al₂O₃ está muito longe de uma ligação química. Da mesma forma, a densidade de estados (DOS) mostra que o átomo de Pd é praticamente neutro e que o óxido se comporta como um isolante. Contrariamente a estas observações, os mapas de densidade electrónica para um recobrimento baixo de paládio sobre o óxido (33% MC: 1 átomo de Pd por cada 3 átomos de oxigénio da superfície que definem uma *Mono-Camada*), mostram o que

parece ser uma interacção localizada entre os átomos de Pd e os átomos de oxigénio da superfície.³⁰

Estas contradições foram o ponto de partida para um novo projecto de investigação, centrado nas interacções Pd/MgO, Pd/Al₂O₃ e Pd/SiO₂.³¹ Foram observadas *bacias polisinápticas* da interacção Pd-óxido para os sítios de adsorção mais estáveis. No caso do óxido de magnésio, a energia de interacção é bastante superior se esta se efectuar sobre os sítios aniónicos.³² A análise AIM para Pd adsorvido sobre Mg²⁺ na superfície MgO(001) mostra que há uma pequena transferência de carga para o átomo de Mg. Os valores da $\rho = 0,015$ e do $\nabla^2\rho = 0,068$ no ponto crítico do caminho de ligação Pd-Mg são consistentes com uma ligação muito frágil. No caso da adsorção sobre sítios aniónicos, há uma transferência de carga do oxigénio para o átomo de Pd, e os valores de $\rho = 0,081$ e do $\nabla^2\rho = 0,376$ no ponto crítico são característicos de uma ligação iónica. Na representação da ELF para Pd sobre Mg/MgO, figura 7a, não aparece nenhuma *bacia polisináptica*. Apenas se mostra uma *bacia do cerne* no átomo de Pd e a sua forma esférica permite concluir que a configuração do átomo de Pd é [Kr]d¹⁰. No caso da adsorção sobre sítios O/MgO, figura 7b, nota-se que a *bacia do cerne* no Pd, para o mesmo valor da isosuperfície ELF da figura 7a, não tem forma esférica. Para um valor mais baixo da ELF (figura 7c), aparecem 4 braços direccionados para os átomos de Mg que rodeiam o sítio de adsorção. A população resultante da integração da densidade electróni-

ca na *bacia do cerne* no átomo de ⁴⁶Pd é 42,69 u.a., consistente com a configuração electrónica [Kr]d⁶.

As conclusões retiradas para a adsorção sobre o óxido de alumínio são semelhantes às obtidas para o óxido de magnésio. Para os 5 centros de adsorção distintos considerados nesta superfície, a análise AIM mostra que há transferência de carga para o átomo de Pd e este fica com carga total de +0,1 u.a. Na representação ELF, aparecem *bacias de valência polisinápticas* para os sítios de adsorção mais estáveis mas, nesses casos, a população de valência é muito baixa. Como há alguma semelhança com a adsorção sobre a superfície de MgO(001), as representações da ELF não são aqui apresentadas, podendo ser encontradas na referência 31.

A adsorção de átomos de Pd em sítios regulares da superfície de SiO₂ é muito fraca, com energias de interacção inferiores a 0,2 eV.³³ No entanto, a interacção é muito forte quando ocorre sobre defeitos na superfície, podendo chegar a valores como 2,85 eV para adsorção directa sobre átomos desprotegidos, i.e., com terminação $\equiv\text{Si-O}^\bullet$ ou $\equiv\text{Si}^\bullet$. Para a adsorção de Pd sobre estes dois sítios, conclui-se que os respectivos modos de ligação são de natureza diferente. No caso da adsorção sobre $\equiv\text{Si-O}^\bullet$, os valores muito positivos de $\nabla^2\rho$ apontam para uma ligação iónica muito forte que leva a uma carga +0,59 u.a. no átomo de Pd. Para o sítio de adsorção $\equiv\text{Si}^\bullet$, um valor negativo de $\nabla^2\rho$ evidencia uma ligação Pd-Si de carácter covalente. Na representação ELF para o sítio de

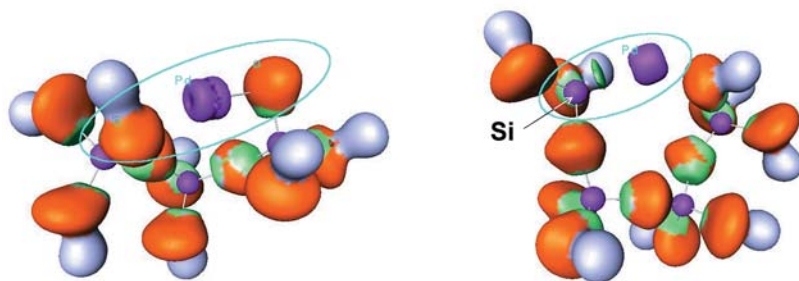


figura 8 Isosuperfície ELF (0.75) para a adsorção de Pd nos sítios Si-O₂ (a) e Si₂ (b) da superfície de SiO₂. Definição de cores: vermelho [V(O)], magenta [C(Si) ou C(Pd)], verde [V(Pd-Si) ou V(O-Si)], lilás [V(O-H)].

adsorção \equiv Si*, aparece uma *bacia dis-sináptica* V(Pd,Si) com uma população muito próxima à de um par de electrões (figura 8), o que corrobora os resultados provenientes da análise AIM. Um resultado importante adveio da maior energia da interacção metal-óxido obtida para o sítio \equiv Si-O*, onde ocorre ligação iónica, em comparação com o sítio \equiv Si*, onde se dá a ligação covalente. Assim, conclui-se que a energia de adsorção depende não só do tipo de ligação metal-óxido, dada pela população na bacia de valência, mas também do grau de transferência de carga.

Considerações finais

As aproximações topológicas AIM e ELF aqui apresentadas podem ser encaradas como ferramentas importantes para a análise de interacções intra e inter-moleculares. Estas têm a vantagem de serem bastante mais económicas que a obtenção e análise de mapas de densidade electrónica provenientes de experiência de difracção de raios-X. As aplicações apresentadas mostram como é que as aproximações AIM e ELF podem ajudar a responder à questão colocada no início deste texto, i.e., onde param os electrões?

Alguns outros avanços importantes no campo da localização electrónica têm vindo a ser desenvolvidos nos últimos anos. Marques e colaboradores, têm vindo a implementar no programa OC-TOPUS uma aplicação da função de localização electrónica para cálculos DFT dependente do tempo (TD-DFT). Uma outra aproximação no âmbito da localização electrónica foi introduzida nos anos 30 por Wannier mas, até há bem pouco tempo, tinha uma aplicação ex-

clusiva a sólidos periódicos e por isso com menos interesse para os Químicos. Porém, recentemente a função de Wannier foi reformulada tendo em conta os estados de Bloch que não são mais do que a generalização das orbitais localizadas de Boys (LCAO) em sistemas periódicos.³⁶ Este avanço permite uma representação das orbitais localizadas no espaço real para sistemas cristalinos e também de pequenas moléculas. Talvez ainda mais importante é a possibilidade de se poder estudar a localização electrónica na evolução de um qualquer sistema ao longo do tempo (dinâmica molecular Car-Parrinello³⁷). Exemplos interessantes da aplicação das funções de Wannier podem ser encontrados nas referências 38- 40.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Doutor J.P.P. Ramalho, Universidade de Évora a leitura cuidada do manuscrito e as frutuosas discussões sobre localização electrónica. J.R.B.G. agradece à Fundação para a Ciência e a Tecnologia a atribuição de uma bolsa de pós-doutoramento (SFRH/BPD/11582/2002).

Referências

- [1] – S. Mulliken, J. Chem. Phys. 36 (1962) 3428.
- [2] – O. –O. Löwdin, Adv. Quantum. Chem. 5 (1970) 185.
- [3] – R. F. W. Bader, Atoms in Molecules, Clarendon Press, Oxford 1990.
- [4] – G. Schaftenaar, J. H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for mo-

lecular and electronic structures", J. Comput.-Aided Mol. Design, 14 (2000) 123.

[5] – A. D. Becke, K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5397.

[6] – A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, Angew. Int. Ed. 30 (1991) 409.

[7] – B. Silvi, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 3081.

[8] – B. Silvi, A. Savin, Nature 371 (1994) 683

[9] – G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 762.

[10] – B. Silvi, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 256.

[11] – Amsterdam Density Functional Program Package v 2003.01, Scientific Computing and Modelling NV, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 2003.

[12] – GAMESS-US Version 12/12/2003, M. W. Schmidt *et al.* J. Comput. Chem. 14 (1993) 1347.

[13] – M. J. Frish *et al.* GAUSSIAN 98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[14] – CPMD, J. Hutter *et al.* Copyright IBM Zurich Research Laboratory and MPI für Festkörperschunung 1995-2001.

[15] – G. Kresse J. Hafner. Phys. Rev. B 47 (1993) 558; *idem*, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251; G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. 6 (1996) 15; *idem*, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.

[16] – S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMod package 1997, disponível em: <http://www.lct.jussieu.fr/silvi>

[17] – AMIRA 3.1, ZIB, Indeed – Visual Concepts GmbH, Berlin, 1999-2003.

[18] – J. R. B. Gomes, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 2119.

[19] – XCrySDen version 0.9.3, A. Kokalj, J. Mol. Graphics Modelling 17 (1999) 176.

- [20] – J. R. B. Gomes, M. A. V. Ribeiro da Silva, *Int. J. Quant. Chem.* aceite para publicação.
- [21] – J. C. O. Alba, C. B. Jane, *X Atoms in Molecules Interface*, Version 1.0, 1998, <http://www.quimica.urv.es/XAIM>
- [22] – U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9747.
- [23] – Mais informação sobre lacunas de oxigénio pode ser encontrada na *minireview*: G. Pacchioni, *CHEMPHYSICHEM* 4 (2003) 1041.
- [24] – J. Carrasco, J. R. B. Gomes, F. Illas, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 064116.
- [25] – P. Mori-Sanchez, J.M. Recio, B. Silvi, C. Sousa, A.M. Pendas, V. Luaña and F. Illas, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 075103
- [26] – MOLEKEL 4.3, P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000-2002.
- [27] – The Gimp Toolkit, version 1.2.3, <http://www.gimp.org>
- [28] – Ver por exemplo: J. R. B. Gomes, Z. Lodziana, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6411 e referências aí citadas.
- [29] – U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento, W. – D. Schneider, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 1986; U. Heiz, W. – D. Schneider, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) R85; S. Abbet, E. Riedo, H. Brune, U. Heiz, A. M. Ferrari, L. Giordano, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6172.
- [30] – J. R. B. Gomes, F. Illas, N. Cruz Hernández, A. Márquez, J. F. Sanz, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 125414; J. R. B. Gomes, F. Illas, N. Cruz Hernández, J. F. Sanz, A. Wandler, N. M. Harrison, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 1684.
- [31] – J. R. B. Gomes, F. Illas, B. Silvi, *Chem. Phys. Lett.* 388 (2004) 132.
- [32] – N. López, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1430.
- [33] – N. López, F. Illas, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 813.
- [34] – M. A. L. Marques et al. <http://www.tddft.org/programs/octopus/>.
- [35] – G. H. Wannier, *Physical Review* 52 (1937) 191.
- [36] – N. Marzari, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 12847.
- [37] – R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471.
- [38] – A. -V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. P. P. Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, *Angew Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 120.
- [39] – M. Pagliai, S. Raugei, G. Cardini, V. Schettino, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 9063.
- [40] – K. Leung, S. B. Rempe, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 344.

Actualidades Científicas

Aumento da pressão em sistemas cromatográficos

Tradicionalmente, os sistemas de HPLC usam colunas com diâmetro entre 2 e 5mm e comprimento até 250 mm. Estas colunas são preenchidas com fase estacionária composta por partículas com 3 a 5 mm de diâmetro. A redução do tamanho das partículas proporciona uma separação mais eficaz, mas surge um problema: a pressão elevada necessária para a passagem de fase móvel através das partículas de menor diâmetro ocasiona a produção de calor devido à fricção. Este fenómeno pode causar alterações da temperatura de forma não-uniforme que afectam a separação. Actualmente, para evitar este efeito, é possível diminuir o caudal da fase móvel utilizando colunas capilares, com diâmetro inferior a 1 mm.

Numa comunicação recente, um grupo de investigadores norte-americano demonstrou que é possível a operação de sistemas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) a elevada pressão usando equipamento disponível comercialmente, sem necessidade de recorrer a colunas capilares (Colón *et al.*, *Analyst* (2004) **129**, 503).

Recorrendo a equações que relacionam as diversas variáveis em sistemas cromatográficos, foi calculado e demonstrado experimentalmente que o uso de colunas com 1 mm de diâmetro contendo partículas com 1 µm de diâmetro gera tanto calor devido à fricção quanto as separações executadas rotineiramente sob os moldes convencionais. Desta forma, é realmente necessária uma redução no diâmetro da coluna, mas não tão drástica que implique o uso de uma coluna capilar (adaptado de *Chemical Science* (2004) **1**, C50).

Marcela Segundo

Processo verde para a remoção do enxofre

A remoção de enxofre é um passo importante na produção de combustíveis (gasóleo e gasolina). Este processo tem recebido especial atenção nos últimos 30 anos pois combustíveis com elevado teor em enxofre causam a produção de gases contendo SO_x, que contribui de forma significativa para a poluição atmosférica e formação da chuva ácida.

Actualmente a técnica mais usada para a remoção do enxofre é designada por hidrodessulfuração (HDS) em que os compostos orgânicos que contêm enxofre são convertidos em H₂S e respectivos

hidrocarbonetos. Este processo exige condições de elevada temperatura e pressão (350°C e 30-100 bar), além de elevadas quantidades de hidrogénio, tornando-o caro e com elevado impacto ambiental.

Recentemente um grupo de investigação alemão propôs um método alternativo com reduzido impacto ambiental, recorrendo a líquidos iónicos não-halogenados (Eber *et al.*, *Green Chem.* (2004) **6** (7), 316). O novo processo é executado em condições de temperatura e pressão próximas das ambientais, com elevada conservação de energia e utilização de compostos pouco poluentes, como é o caso de líquidos iónicos não-halogenados. Além disso, as propriedades selectivas apresentadas pelos líquidos iónicos permitem a remoção de alguns compostos que são dificilmente removidos do gasóleo quando é usada a técnica corrente. A investigação realizada até ao momento também englobou os aspectos práticos da nova técnica, desde a regeneração dos líquidos iónicos contendo o enxofre removido até à engenharia do processo, tendo em conta a aplicação e integração em refinarias já existentes (adaptado de *Chemical Science* (2004) **1**, C59).

Marcela Segundo

Potencialidades das técnicas uni e multidimensionais de GC-TOF-MS para a caracterização de óleos essenciais

EDUARDO MATEUS¹, M.D.R. GOMES DA SILVA², JITKA ZROSTLÍKOVÁ³, HIGUINALDO CHAVES DAS NEVES⁴ E MARIA ROSA PAIVA¹

Resumo

Neste trabalho efectuou-se a separação e identificação dos componentes voláteis presentes em agulhas numa amostra compósita do óleo essencial de 11 espécies diferentes de pinheiros (*Pinus spp*), após destilação-extracção simultânea. Foram utilizadas técnicas de cromatografia gás-líquido, uni e multidimensionais compreensivas (GCxGC), hifenadas a analisadores de massa de tempo de voo (TOF-“time-of-flight”). Demonstrou-se neste trabalho a potencialidade da utilização de técnicas uni e multidi-

mensionais na separação e desconvolução espectral dos analitos, conduzindo a identificações mais seguras, incluindo de compostos desconhecidos.

A caracterização do óleo essencial da matriz referida será uma ferramenta importante na descodificação do processo da escolha das árvores hospedeiras, por insectos herbívoros mediante comunicação olfactiva, nomeadamente pela “processionária ou lagarta do pinheiro” *Thaumetopoea pityocampa*.

1. Introdução

A análise de compostos voláteis em matrizes naturais, origina frequentemente cromatogramas complexos compostos por dezenas de picos, que em condições ideais devem ser separados. No entanto o desafio que se coloca ao analista perante uma análise de compostos voláteis não se limita apenas ao problema da capacidade cromatográfica, mas prende-se ainda com as semelhanças, quer estruturais quer das propriedades físico-químicas de muitos dos componentes destas misturas. Estes factos são os principais responsáveis pelas dificuldades de separação encontradas, que se traduzem nas conhecidas e muito frequentes co-eluições. As co-eluições dos componentes da mistura são impossíveis de detectar e identificar através de cromatografia-gás líquido de alta resolução-deteccção por ionização de chama (GC-FID – “*flame ionisation detector*”) e em vários casos mesmo por

cromatografia-gás líquido unidimensional-espectrometria de massa (1D-GC-MS), onde apesar do uso de complexos processos de desconvolução, muitas das co-eluições permanecerão invisíveis para o operador. Um problema adicional resulta da vastíssima gama de concentrações em que os compostos voláteis se encontram presentes nas variadas matrizes. Consequentemente os componentes vestigiais podem nunca vir a ser detectados, se co-eluírem com compostos de concentração mais elevada, não sendo mesmo raro, que compostos presentes numa concentração reduzida constituam os compostos activos do ponto de vista biológico para uma dada matriz. Neste contexto, a caracterização do óleo essencial de diferentes espécies de pinheiros constitui uma ferramenta importante na descodificação do processo da escolha das árvores hospedeiras, por insectos herbívoros mediante comunicação olfactiva, nomeadamente

pelo desfolhador muito comum em Portugal “lagarta do pinheiro” *Thaumetopoea pityocampa*.

Os óleos essenciais, são amostras complexas, que possuem na sua constituição desde compostos muito voláteis (menos de 100 unidades de massa) até compostos semi-voláteis (300 unidades de massa). Estas amostras são fundamentalmente constituídas por compostos terpenóides, um grupo de compostos com muitas estruturas isómeras que originam espectros de massa, em Impacto Electrónico (EI), muito semelhantes ou idênticos, associados geralmente, do ponto de vista cromatográfico, em conjuntos complexos dentro de janelas estreitas de tempos de retenção [1]. Estas características ditaram a análise por GC de alta resolução como a técnica analítica de eleição, dado o seu forte poder separativo.

¹ GUECKO/DCEA, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2825-516 Caparica, Portugal

² Centro de Química Fina e Biotecnologia CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

³ LECO Application Laboratory Prague, Sokolovská 219, 190 00 Prague, Czech Republic

⁴ UBIÁ – Unidade de Biotecnologia Ambiental, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

Quando se pretende efectuar a separação e a identificação analíticas, em amostras complexas como os óleos essenciais, é importante observar, além da técnica separativa, a adequação da fase estacionária (selecção da “coluna certa”) onde essa separação poderá resultar mais eficaz, e ainda da instrumentação analítica (por exemplo selecção do sistema de injeccção) e sistemas de detecção [2]. Como exemplo, a hifenação com infravermelho-transformada de Fourier (GC-FTIR “*gas chromatography – Fourier transform infrared*”) constitui uma técnica de identificação poderosíssima. No entanto esta técnica exige elevadas concentrações de soluto/analito e separações cromatográficas ideais a fim de se obterem espectros limpos com boas intensidades e assim se evitarem co-eluições indesejáveis [3]. Estas condições tornam muito difícil a obtenção de bons espectros de FTIR, e inviabilizam uma aplicação efectiva desta técnica na identificação em amostras complexas, visto as condições enunciadas serem dificilmente alcançadas em simultâneo.

A GC-MS é hoje a técnica hifenada mais utilizada para fins de caracterização e identificação de óleos essenciais. Porém, apesar do contínuo desenvolvimento dos equipamentos, técnicas e métodos analíticos, uma separação total de todos os constituintes da mistura é hoje ainda, com frequência, pratica e fisicamente inalcançável, devido à complexidade das amostras a analisar (elevado número de componentes, semelhanças estruturais, formas isoméricas e gamas largas de concentração dos analitos). São assim expectáveis fortes semelhanças entre índices de retenção de muitos dos analitos, independentemente da fase estacionária utilizada, levando à sua co-eluição. O emergir de novas técnicas de análise que maximizem a separação dos analitos, constituiu sempre uma evolução, que pode ser exemplificada através da cromatografia capilar como progressão natural da cromatografia de empacotamento, ou do surgimento das cromatografias gás-líquido em fases múltiplas, por acoplamento de colunas (MP-GC), multidimensional (MD-GC) e compreensiva (GCxGC) como extensão da cromatografia gás-líquido unidimensional. Qualquer

um destes avanços teve como propósito, conseguir mais “espaço cromatográfico” para se alcançar a adequada separação de todos os analitos presentes nas amostras [4,5]. Esta pretensão é, na prática, para separações realizadas em sistemas de uma dimensão, limitada física e estatisticamente pelo número máximo de pratos teóricos de uma coluna [6,7,8]. Assim, a capacidade de uma coluna capilar padrão (50 m x 0,25 mm, $df = 0,25\mu\text{m}$) poderá ser estimada pela equação 1.

$$n = \frac{\sqrt{N}}{4R} \cdot \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) + 1 \quad (1)$$

Na eq.1 [6], em que **n** é o *factor de capacidade da coluna*, **N** é o *número de pratos teóricos efectivos da coluna*, **R** a *resolução* e **t₂** e **t₁** são a janela de retenção considerada, se $R = 1$, e admitindo que t_2/t_1 é 10, sabendo que um tempo morto típico de uma coluna de 50 m é de 100 s, onde esta coluna consegue separar, em 60 minutos, em condições ideais, 260 compostos (note-se que nestas condições o primeiro pico a ser eluído, sem perturbação do solvente, tem pelo menos um k – factor de capacidade – de 3 e logo um tempo de retenção de 400 s). [8,9,10]

Esta limitação, da cromatografia unidimensional, é ainda mais evidente se aplicarmos a teoria estatística da sobreposição de componentes (*statistical theory of overlap* - STO) [5,8,11,12]. Na eq. 1 o *factor de capacidade (n)* de uma coluna constitui apenas o número máximo dos constituintes de uma amostra que o sistema cromatográfico poderá hipoteticamente separar. Estatisticamente este valor é manifestamente reduzido atendendo a que os analitos estarão aleatoriamente, e não discretamente, distribuídos ao longo do cromatograma final. Atendendo à elevadíssima complexidade de determinadas amostras, como as de óleos essenciais, que facilmente atingem uma centena de compostos numa muito variada gama de concentrações, será inevitável a co-eluição de alguns dos componentes. A utilização da STO (equação 2) permitiu mostrar como numa análise cromatográfica o *número de picos separados (S)* está relacionado com o *factor de capacidade*

(**n**) da coluna e com o *número total dos componentes (m)* presentes na amostra [5,8,11]:

$$S = m \exp\left(-\frac{2m}{n}\right) \quad (2)$$

A *probabilidade P*, que um dado componente tem de se apresentar no cromatograma final como um pico individual é igual a,

$$P = \exp\left(-\frac{2m}{n}\right) \quad (3)$$

A aplicação desta expressão conduz à necessidade teórica de se utilizarem colunas com capacidade para 290 analitos, de forma a garantir a separação de metade dos componentes presentes em amostras com 100 analitos [8]. Fica assim clara a limitação da cromatografia unidimensional, apesar do seu poder separativo, admitindo sempre condições ideais de separação, ou seja, inexistência de picos sem arrastamento (“tailing”), ruído do sistema e diferentes magnitudes de concentração dos analitos, que a STO não prevê [5].

A introdução das colunas capilares quirais para GC veio promover a necessidade da utilização da cromatografia multidimensional, na análise de óleos essenciais, pois revelou-se necessária a simplificação dos cromatogramas resultantes. A separação dos analitos agora também nos seus enantiómeros, conduziu ao aumento do número total de picos e a uma maior complexidade dos cromatogramas obtidos. Assim, surgiram sistemas de “*heart-cut*” (corte) como a “*live-T piece*” que permitem o isolamento do pico desejado, por transferência parcial da fracção de interesse de uma pré-coluna para uma segunda coluna, esta quiral, onde apenas os analitos alvo são cromatografados, promovendo a separação dos enantiómeros de um dado composto e eliminando as potenciais co-eluições protagonizadas pelos compostos rejeitados (não transferidos) [4,5]. Não obstante a sua comprovada eficácia, a MD-GC associada, ou não, a colunas quirais, é um método muito moroso com tempos de análise sempre muito elevados, o que não se compadece com as necessidades de rotina. Adicionalmente não são aconselháveis

transferências consecutivas numa janela estreita de tempos de retenção, já que os diferentes componentes a separar podem vir a co-eluir na segunda coluna.

Outro problema que se coloca na análise de amostras complexas contendo terpenóides, é o facto de serem muitas as formas isoméricas possíveis. É portanto expectável uma forte semelhança de espectros de massa e índices de retenção, para compostos distintos, o que dificulta seriamente o trabalho da identificação. A obtenção de espectros de elevada qualidade exige que o operador assegure que nenhuma co-eluição ocorra, e mesmo assim, a análise dos espectros obtidos deve ser prudente e rigorosa. A disponibilização comercial de bibliotecas de espectros cada vez mais completas e específicas, associadas a melhores algoritmos de cálculo, permitiram que a GC-MS seja actualmente a técnica, mais difundida na identificação de compostos. No entanto, são muitos os compostos não descritos nas bibliotecas comercialmente disponíveis, sendo por isso aconselhável cada laboratório construir a sua própria biblioteca de acordo com as condições do equipamento e tipo de detector de massa que utiliza. A conjugação destes dados espectrais com índices de retenção obtidos para colunas de polaridade diferentes, constitui em 1D-GC-MS um instrumento muito valioso na identificação de compostos [13,14].

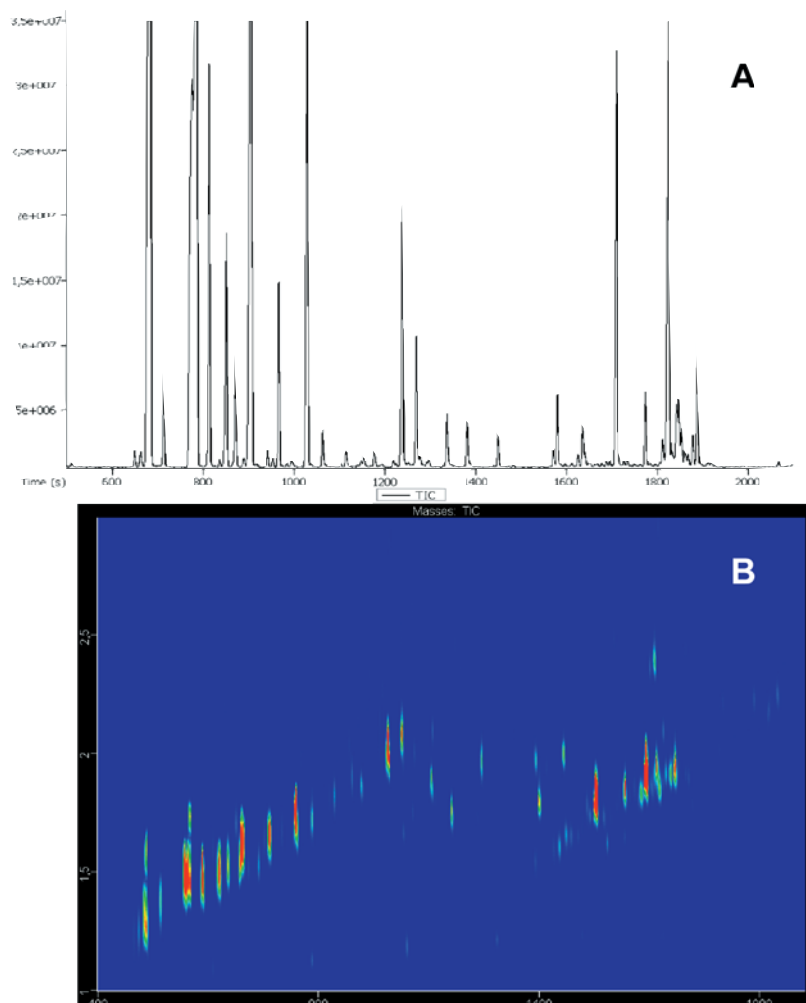
Os espectrómetros de massa são geralmente classificados com base nos seus analisadores de massa, sendo os instrumentos de GC-MS de mais comum utilização os quadropolos e os de armadilha de iões (“ion-trap”) seguidos dos de sector magnético. Recentemente têm vindo a conquistar adeptos os GC-MS com analisador de massa de “time-of-flight” (GC-TOF-MS). Nas aplicações em GC o processo pelo qual a informação espectral é obtida, em relação ao eixo do tempo, pode ser classificada em “processos de varrimento” e “processos de array”. Os instrumentos de sector magnético e de quadropolo, armadilha de iões são instrumentos de varrimento que produzem espectros de massa medindo sequencialmente a intensidade de cada m/z individual, na gama de massas seleccionada. Os analisadores de TOF, ba-

seados no facto de que após aceleração uniforme na fonte iónica, os iões vão chegando ao detector numa razão inversamente proporcional à sua massa, são instrumentos com detectores multicanal que medem a intensidade de todos os m/z , na gama de massas seleccionada, simultaneamente. A introdução do TOF-MS veio permitir a obtenção de espectros de massa, que independentemente da região do pico, se mantêm de perfil constante durante toda a sua eluição, devido à eliminação dos efeitos de distorção dos espectros de massa colectados em analisadores de massa de varrimento, consequentes da eluição dinâmica dos analitos. Devido à sua elevada taxa de extracção de iões que pode gerar até 500 espectros por segundo e à detecção simultânea de todos os iões, que garante a ausência de deformação espectral ao longo do pico, o TOF-MS permite, mesmo em perfis de co-eluição, a utilização com sucesso de algoritmos de desconvolução espectral e de detecção de picos e assim introduzindo uma verdadeira resolução espectral [15]. Estes algoritmos permitem resolver, com precisão, cada um dos compostos presentes na amostra em análise, mas não obstante, a variável operador é ainda mais importante do que anteriormente, no sentido de providenciar uma correcta utilização desta potente ferramenta. O TOF-MS permitindo uma maior velocidade de aquisição de dados potenciou finalmente a utilização de “fast” GC (GC em modo rápido) como metodologia analítica para amostras complexas em rotina, e abriu as portas à utilização de um novo modo de cromatografia multidimensional, chamada cromatografia compreensiva bidimensional (GCxGC) [15]. Um processo cromatográfico é considerado “compreensivo” se respeitar as seguintes condições: a transferência quantitativa e qualitativa de toda a amostra a analisar da primeira para a segunda coluna cromatográfica e o princípio da ortogonalidade, isto é, a independência total da separação entre os dois sistemas separativos [16]. Em GCxGC duas colunas diferentes estão conectadas em série, mediante uma interface apropriada, passando a amostra na sua totalidade pelas duas colunas ao longo da análise.

A interface entre as duas colunas é, regra geral, um modulador térmico [17,18]. O modulador em GCxGC recolhe a amostra que vai eluindo, após separação, da primeira coluna, e liberta-a rápida e sequencialmente, em pulsos curtos, na direcção da segunda coluna a um ritmo que permita a preservação e o fraccionamento (“heart-cut”) total da separação original obtida na primeira dimensão. A este conjunto de tarefas chama-se modulação. Nesta operação cada pico eluído da primeira coluna é “partido” em diferentes segmentos (com a conservação da massa do pico original, mas com intensidades maiores que este), que focados em bandas estreitas, por acção do modulador, são injectados na segunda coluna, onde irão gerar um segundo cromatograma. O conjunto dos cromatogramas gerados na segunda coluna para cada segmento da amostra modulado constitui o cromatograma de GCxGC. O cromatograma de contornos (“contour plot”) assim obtido, resulta da reconstrução através de software adequado dos cromatogramas lineares projectados na 2.^a dimensão em cada modulação. Estes são alinhados num plano bidimensional em que o eixo do X representa a separação na primeira coluna, o eixo do Y representa a separação na segunda coluna e o eixo do Z a intensidade de cada pico. Visto de cima, este cromatograma reconstruído apresenta-se ao observador na forma de contornos [18,19,20].

Os mecanismos de separação em ambas as colunas deverão ser sempre baseados em mecanismos de retenção diferentes e independentes (ex. volatilidade vs. polaridade), ou seja ortogonais, conduzindo à maximização das capacidades separativas individuais [16-20]. A segunda coluna de separação em GCxGC-TOFMS é, idealmente, de “fast” GC, com reduzidas dimensões de comprimento, diâmetro e espessura de filme, pelo que o tempo adicional de cromatografia em relação à cromatografia 1D não ultrapassará alguns segundos. O resultado final é, não só um aumento da sensibilidade, dada a focagem sucessiva a que os analitos estão submetidos, como também a um poderoso sistema de resolução, permitindo separar e identificar compostos de matrizes

figura 1 Cromatogramas obtidos para a amostra compósita do óleo essencial de agulhas de pinheiro. 1A: Cromatograma obtido por GC-TOF-MS (condições ver texto). 1B: Cromatograma de contornos resultante da análise por GC x GC (condições ver texto).



complexas sem prejuízo do tempo de análise [18,20].

Neste trabalho as técnicas de 1D-GC-TOFMS e de GCxGC-TOF-MS foram aplicadas no estudo da caracterização de uma amostra compósita de óleos essenciais provenientes da extracção-destilação simultânea de agulhas de 11 espécies de *Pinus*. São apresentados alguns dos resultados obtidos demonstrativos do poder de separação, identificação e resolução espectral destas técnicas (GC-TOFMS e GCxGC-TOFMS).

2. Materiais e Métodos

2.1 Padrões. À excepção do dissulfureto de isopropilo, todos os padrões dos compostos identificados nas figuras, foram adquiridos a Aldrich (Deisenhofen, Alemanha), Fluka (Neu-Ulm, Alemanha) e Kasei (Tokyo, Japão).

2.2 Material em estudo. As agulhas foram obtidas de 11 diferentes espécies de pinheiros, *P. pinea*, *P. pinaster*, *P.*

brutea, *P. elliottii*, *P. halepensis*, *P. kensyia*, *P. radiata*, *P. patula*, *P. sylvestris*, *P. nigra* and *P. taeda*, plantados num talhão experimental no distrito de Abrantes (N39° 26'; W8° 04'), Portugal, em 1991. Após a recolha as amostras foram armazenadas e transportadas sob condições de refrigeração até ao laboratório, em sacos de plástico hermeticamente fechados. Todas as amostras foram extraídas por SDE (destilação e extracção simultâneas) nas 48 horas seguintes.

2.3 Destilação e extracção simultâneas (SDE). Cerca de 25 g de agulhas, não cortadas, de cada uma das espécies de pinheiro, foram colocadas num balão de 0.5 L com 350 mL de água bidestilada (Milli-Q RG™, Millipore, Molsheim, França), acoplou-se um aparelho de extracção “Veith and Kius” para destilação por arrastamento de vapor e extracção por solvente simultâneos. A extracção foi efectuada durante 2 horas com 10 mL de 2:1 v/v pentano / éter etílico (p.a. E. Merck, Darmstadt, Alemanha). O re-

síduo foi seco sobre sulfato de magnésio (E. Merck, Darmstadt, Alemanha) e concentrado até um volume final de 1 mL sob uma suave corrente de azoto (Air Liquide, Lisbon, Portugal). Uma alíquota de 1 µL de um compósito das 11 variedades de pinheiro foi utilizada para a análise cromatográfica.

2.4 GC-TOFMS. A cromatografia gás-líquido foi realizada utilizando um cromatógrafo Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) acoplado a um espectrómetro de massa Leco Pegasus III TOFMS (Leco Corp., St. Joseph, MI, EUA). A injeção de 1 mL foi realizada com partição de fluxo de 1:50 a 250 °C. O gás de arrastamento foi hélio a 1,0 mL/min a fluxo constante. Os espectros de massa foram obtidos por ionização por impacto electrónico, com uma energia da fonte iónica de 70 eV, com a fonte a 220 °C e interface a 280 °C A velocidade de aquisição de dados foi de 7 Hz. Os equipamentos foram controlados pelo software ChromaTOF (Leco Corp.,

St. Joseph, MI, EUA) que efectuou também o processamento dos dados. A coluna foi uma DB-5MS de 15 m x 0,25 mm x 0,25 μm (J&W Scientific, Folsom, EUA), sendo a programação do forno inicial de 30 °C durante 2 minutos seguindo de uma rampa a 4 °C/min até aos 250 °C onde se mantém durante 10 minutos.

2.5 GC x GC – TOFMS de monoterpenos. A cromatografia gás-líquido compreensiva (GC x GC) foi realizada utilizando um sistema Leco Pegasus 4D GC x GC – TOFMS (Leco Corp., St. Joseph,

MI, EUA), constituído por um cromatógrafo Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA), equipado com um forno secundário e um modulador dual-stage jet e acoplado a um espectrómetro de massa Leco Pegasus III TOFMS. A injeção de 1 mL foi realizada com uma partição de fluxo de 1:100 a 250 °C. O gás de arrastamento foi hélio a 1,0 mL/min a fluxo constante. Os espectros de massa foram obtidos por ionização por impacto electrónico, com uma energia da fonte iónica de 70 eV, com a fonte a 220 °C e a interface a 280 °C. A velocidade de aquisição de

dados foi de 125 Hz. A temperatura de modulação foi colocada a 20 °C, e o ciclo de modulação foi de 3 s (com 0,6 s de pulso de aquecimento). Os equipamentos foram controlados pelo software ChromaTOF (Leco Corp., St. Joseph, MI, EUA) que efectuou também o processamento dos dados. As colunas utilizadas foram uma DB-5MS de 15 m x 0,25 mm x 0,25 μm (J&W Scientific, Folsom, EUA) para a 1.ª dimensão e uma coluna BPX-50 de 1 m x 0,1 mm x 0,1 μm (Agilent, Michigan, EUA) para a 2.ª dimensão. O programa de temperaturas foi o seguinte: forno principal 35 °C durante 2

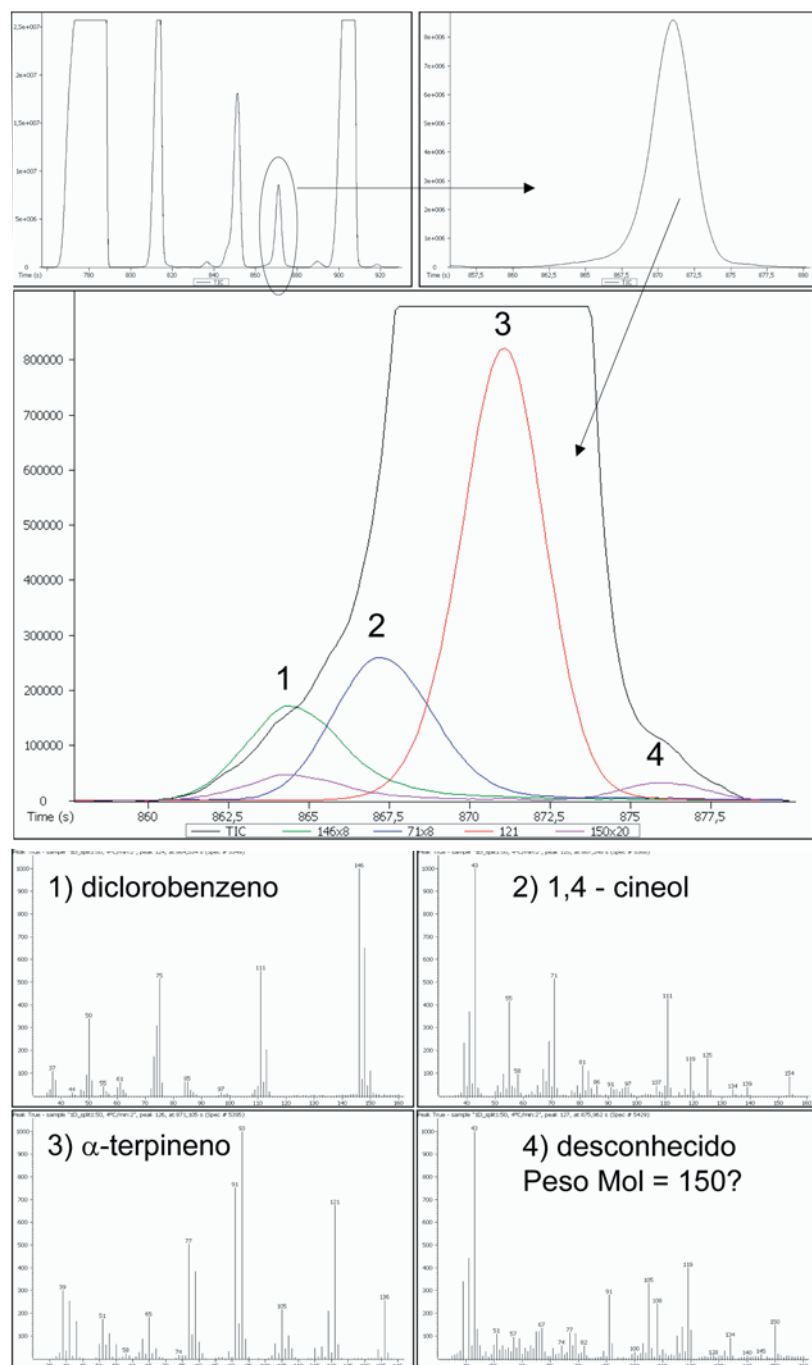


figura 2 Detalhe de zona com co-eluição do cromatograma da figura 1A, após aplicação dos algoritmos de desconvolução espectral e detecção de picos. Indicam-se as identidades afectadas a cada um dos componentes detectados com os respectivos espectros de massa.

minutos seguido de uma rampa de 4 °C/min até 250 °C, mantendo-se a essa temperatura durante 2 min. O forno secundário: temperatura inicial 40 °C, 2 min, seguido de uma rampa de 4 °C/min até 255 °C onde se mantém 2 min.

Cromatografia quiral: Na 1.ª dimensão foi utilizada uma coluna de 23 m x 0,25 mm i.d. revestida com 0,25 µm de espessura de filme de 15% de heptaquis (2,3-di-O-metil-6-O-*terc*-butildimetilsililo-β-ciclodextrina sobre SE 52 (DiMe)); na 2.ª dimensão foi utilizada uma coluna Supelwax de 2,5 m x 0,1 mm x 0,1 µm (Supelco, Belfonte, EUA). O programa de temperaturas foi o seguinte: forno principal 40 °C durante 1 minuto seguido de uma rampa de 2 °C/min até 200 °C, mantendo-se a essa temperatura durante 2 min. O forno secundário: temperatura inicial 50 °C, 1 min, seguido de uma rampa de 2 °C/min até 210 °C onde se mantém 2 min. Os espectros de massa foram obtidos por ionização por impacto electrónico, com uma energia da fonte iónica de 70 eV, com a fonte a 220 °C e a interface a 250 °C. A velocidade de aquisição de dados foi de 100 Hz. A

temperatura de modulação foi colocada a 30 °C, e o ciclo de modulação foi de 5 s (com 1,75 s de pulso de aquecimento).

3. Resultados e Discussão

A amostra sob caracterização, foi uma amostra compósita obtida a partir de 11 extractos individuais de óleo essencial de 11 espécies de pinheiro no sentido de obter uma amostra representativa da composição total das espécies de pinheiro em estudo. Esta amostra foi sujeita a dois tipos de análise: Análise por 1D-GC-TOF-MS e GCxGC-TOF-MS. As figuras 1A e 1B ilustram os cromatogramas tipo obtidos para uma amostra de *Pinus (spp)*, depois da análise em 1D-GC-TOF (cromatograma de corrente iónica total) e GCxGC (cromatograma de contornos). Na figura 1B o eixo dos X representa os tempos de retenção da separação na 1.ª dimensão, em minutos (na prática a separação da figura 1A). O eixo dos Y representa os tempos de retenção da separação, em segundos, na segunda coluna (fast GC) ou 2.ª dimensão (ver materiais e métodos), obtida para cada fracção modulada de 5 se-

gundos do cromatograma 1A. A separação exibida no cromatograma de contornos reflecte a natureza das duas dimensões de separação e é essencialmente uma representação dos componentes da amostra nas coordenadas volatilidade versus polaridade (DB-5 versus PBX-50). Uma das características importantes do TOF-MS é mostrada na figura 2 que exhibe o resultado da aplicação dos algoritmos de desconvolução espectral e de detecção de picos (“*mass spectral deconvolution*” e “*peak find*”) em 1D-GC-TOF-MS, numa zona de co-eluição do cromatograma da figura 1A. Não obstante a simetria do pico seleccionado, os algoritmos são capazes de reconhecer variações mínimas em espectros sobrepostos, detectar a co-eluição de quatro compostos e assim proceder à sua separação. A desconvolução espectral, executada pelo algoritmo, permite identificar 3 dos 4 compostos (como se indica na figura 2). A figura 3 exhibe a mesma zona de co-eluição, da figura 2, após análise por GCxGC, confirmando-se a presença dos 3 compostos anteriormente observados, sendo que o quarto composto não identificado, resulta na

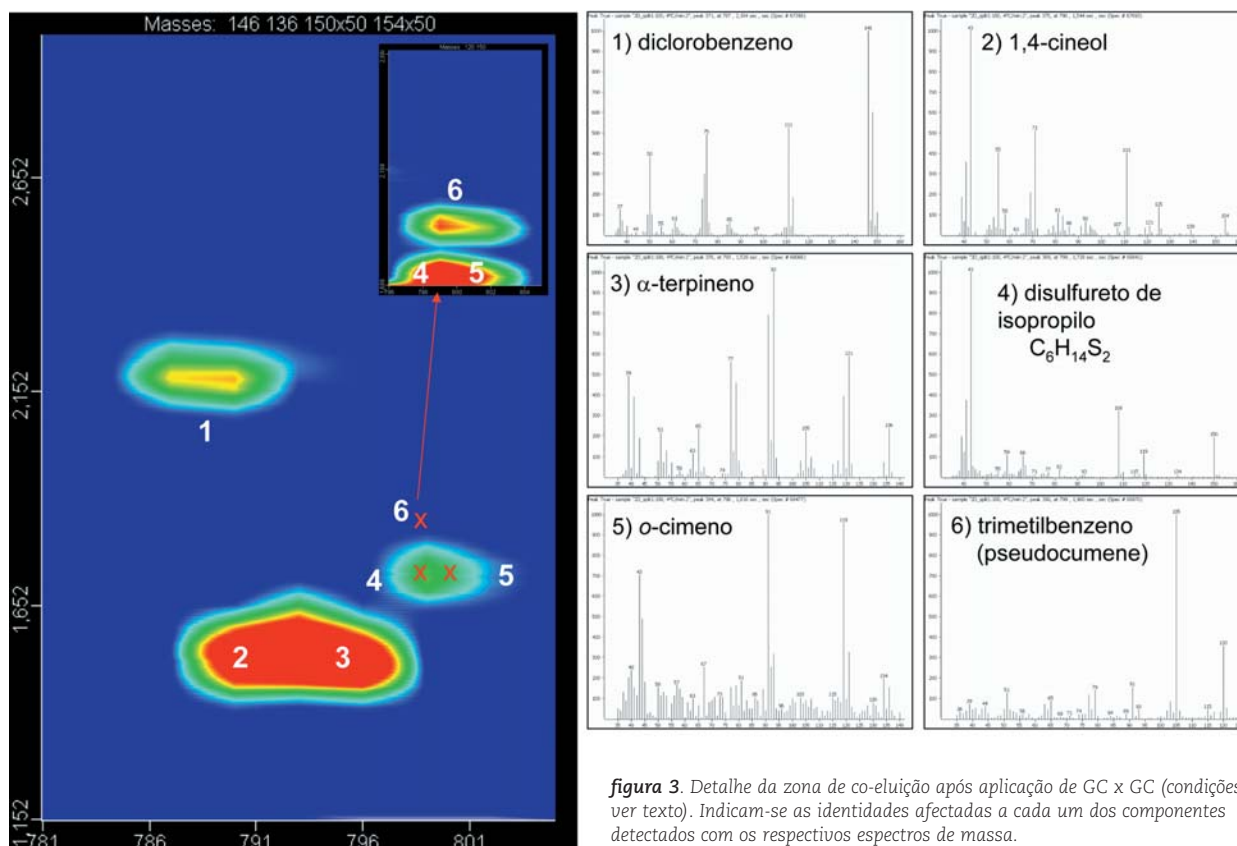


figura 3. Detalhe da zona de co-eluição após aplicação de GC x GC (condições ver texto). Indicam-se as identidades afectadas a cada um dos componentes detectados com os respectivos espectros de massa.

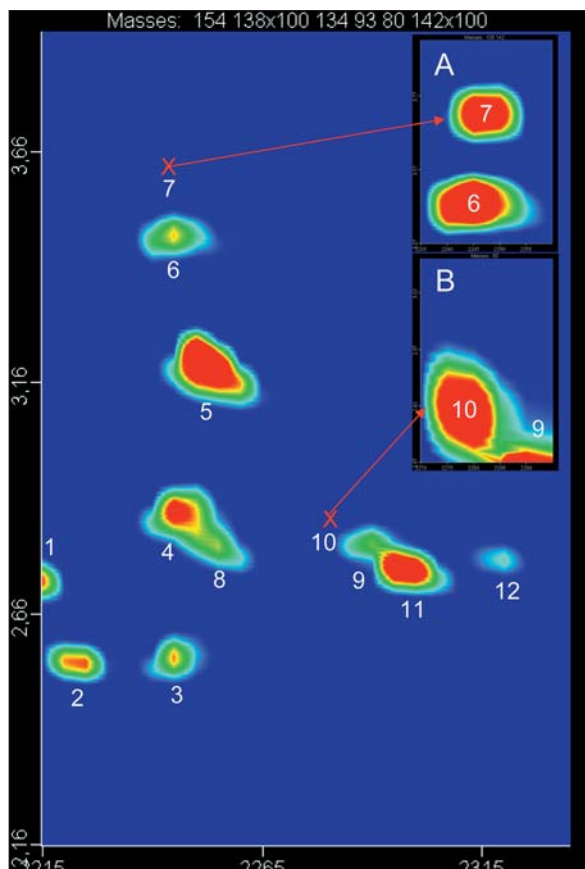


figura 4 GC x GC com a primeira coluna quiral (condições ver texto). Pico 1: α -terpineno, pico 2: (-)-carvomenteno; pico 3: (-)-carvomenteno; pico 4: 1,8-cineol; pico 5: cimeno (isómero); pico 6: acetato de hexen-2-ilo; pico 7: 1,2,4-trimetilbenzeno; pico 8: (-)-limoneno; pico 9: (-)- β -felandreno; pico 10: trans-ocimeno; pico 11: (+)-limoneno; pico 12: (+)- β -felandreno.

realidade da co-eluição de 3 compostos, em concentrações vestigiais, detectáveis agora por GCxGC em virtude do aumento da sensibilidade (após modulação), do poder de separação analítico e da resolução espectral. Noutro exemplo, em análise quiral, a figura 4 mostra o cromatograma de contornos obtido por GCxGC na análise quiral de monoterpenos, estando os picos identificados na legenda da figura. Os picos de 3 a 8 apresentam em 1D-GC, total ou parcial co-eluição, sendo apenas possível a sua separação nestas condições cromatográficas por GCxGC.

Utilizando GCxGC-TOF-MS separou-se e identificou-se uma grande variedade de compostos, entre monoterpenos, sesquiterpenos, terpenóides oxigenados, e voláteis inferiores – fundamentalmente álcoois, aldeídos e ésteres de baixa massa molecular ou “voláteis verdes” (“*green volatiles*”), muitos dos quais não seriam directamente visualizados e identificados por 1D-GC-TOF-MS sem o recurso dos algoritmos de desconvolução.

Com a utilização do GC-TOF-MS foi possível uma resolução espectral tal, que permitiu, em casos de co-eluição, a ob-

tenção de espectros viáveis, passíveis de identificação e quantificação. A utilização de GCxGC permitiu incrementar a separação analítica dos componentes da amostra em estudo. A sua hifenação com TOF-MS reuniu as duas vantagens, resolução espectral e maximização separativa, resultando uma poderosíssima ferramenta para a caracterização de óleos essenciais.

A aplicação destas técnicas à análise de óleos essenciais permitirá, não só alcançar os objectivos tradicionais desta área como a caracterização, o controlo de qualidade, e os estudos de taxonomia química entre outros, mas também avançar, na investigação das relações entre níveis tróficos, designadamente entre insectos fitófagos e plantas hospedeiras. É possível acoplar a um GC um aparelho de electro-antenografia (que regista a resposta sensorial dos insectos aos estímulos dos compostos voláteis que vão sendo separados), e descodificar assim com exactidão quais os sinais com efeito biológico.

Os campos de aplicação da GC-TOF-MS e da GCxGC-TOF-MS são múltiplos, não se esgotando nos óleos essenciais, po-

dendo estender-se à análise de outros tipos de amostras complexas, no âmbito ambiental, alimentar, forense, petroquímico e biológico.

Agradecimentos

Os autores desejam agradecer ao Eng.º Rui Rocha da LECO Instrumentos S.A. e à LECO Corporation por todo o apoio logístico prestado e pelo acesso ao sistema Pegasus 4D. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo projecto da União Europeia PROMOTH (Contracto n.º: QLK5-CT-2002-00852) e pelo projecto POCTI/QUI/305/94/2001.

Bibliografia

- [1] R.P. Adams, in Identification of Essential Oil Components by GC/MS, Allured Publishing Corporation, 1995.
- [2] P. Sandra, M. Proot, G. Diricks, F. David, in Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis, P. Sandra, C. Bicchi, Huething Verlag, 1987, p.29.
- [3] S.L. Smith, in Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis, P. Sandra, C. Bicchi, Huething Verlag, 1987, p.367.

- [4] F. David, P. Sandra, in *Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis*, P. Sandra, C. Bicchi, Huething Verlag, 1987, p.387.
- [5] W. Bertsch, *Journal of High Resolution Chromatography*, 22, 12 (1999) 647.
- [6] E. Grushka, *Analytical Chemistry*, 42, 11(1970), 1142.
- [7] H. J. Chaves das Neves, A. M. Costa Freitas, in *Introdução à Cromatografia Gás-Líquido de Alta Resolução*, Dias de Sousa Ltda., 1996.
- [8] K.D. Bartle, in *Multidimensional Chromatography*, L. Mondello, A.C. Lewis, K.D. Bartle, John Wiley & Sons Ltd., 2002, p. 3-15.
- [9] K. Grob Jr, G. Grob, K. Grob, *Journal of Chromatography*, 156 (1978), 1.
- [10] K. Grob, G. Grob, K. Grob Jr., *Journal of Chromatography*, 219 (1981), 13.
- [11] J.M. Davis, J.C. Giddings, *Analytical Chemistry*, 55 (1983), 418.
- [12] M. Martin, D.P. Herman, G. Guiochon, *Analytical Chemistry*, 58 (1986), 2200.
- [13] T. Shibamoto, in *Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis*, P. Sandra, C. Bicchi, Huething Verlag, 1987, p.259.
- [14] G. Vernin, M. Petitjean, J. Metzger, D. Fraisse, K.N. Suon, C. Scharff, in *Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis*, P. Sandra, C. Bicchi, Huething Verlag, 1987, p.287.
- [15] J.F. Holland, B.D. Gardner, in *Flavor, Fragrance and Odour Analysis*, R. Marsili, Marcel Dekker, 2002, p. 107.
- [16] P. Schoenmakers, P. Marriott, J. Beens, *LC•GC Europe* June 2003, 1.
- [17] J.B. Phillips, J. Beens, *Journal of Chromatography A*, 856 (1999) 331..
- [18] P. Marriott, R. Shellie, *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 9 e10 (2002), 573.
- [19] J.M.D. Dimandja, *American Laboratory*, 35 (2003) 42.
- [20] J. Dalluge, J. Beens, A.Th. Brinkman, *Journal of Chromatography A*, 1000(2003), 69.

Actualidades Científicas

O Processo *GASLESS*

Investigadores da Universidade de Nottingham, Inglaterra, desenvolveram um novo processo contínuo de hidrogenação que não necessita de gases para que a reacção ocorra (processo *GASLESS*). A tecnologia proposta consiste na decomposição de ácido fórmico líquido (HCO_2H), a 450°C , usando um catalisador de platina ou de paládio num primeiro reactor, obtendo-se H_2 e CO_2 supercrítico. Os produtos da decomposição são misturados com o substrato a hidrogenar e enviados a um segundo reactor, contendo um catalisador metálico.

A mistura H_2/CO_2 produzida no processo *GASLESS* no primeiro reactor, permite hidrogenar substratos como o ciclohexeno ou o 1-octeno no segundo reactor. A decomposição do HCO_2H produz H_2 e CO_2 numa razão 1:1. Alimentando formato de etilo líquido ($\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) no primeiro reactor, obtém-se CO_2 e etano. A decomposição paralela de HCO_2H e $\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ permite controlar a concentração de H_2 na mistura supercrítica $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$.

A decomposição de $\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ na ausência de HCO_2H abre possibilidades para a realização de outras reacções em fluidos supercríticos. Os mentores do processo (Professor Martin Poliakoff e o pos-doc Jason Hyde), demonstraram, por exemplo, que o equipamento pode ser usado para alquilações Friedel-Craft catalisadas em meio ácido.

Este processo irá certamente revolucionar a indústria da química fina, uma vez que permite reduzir os riscos inerentes à manipulação de recipientes contendo gás a alta pressão. Existem no entanto alguns problemas por resolver. Por exemplo, a decomposição do HCO_2H conduz à geração de pequenas quantidades de monóxido de carbono e água. Se esta decomposição não for controlada, a concentração de CO nos gases gerados irá aumentar. Os investigadores procuram agora estudar como é que a presença de CO na mistura H_2/CO_2 pode ser aproveitada em reacções de hidrogenação em meio supercrítico (adaptado de *Chemical & Engineering News* (2004) **82** (24), 12).

Helder Gomes

Novo Material para a Separação de Hidrogénio

O Professor Jerry Atwood e o Dr. Agoston Jerga da Universidade de Missouri, EUA, em colaboração com o Professor Leonard Barbour da Universidade de Stellenbosch, África do Sul, descobriram que cristais não porosos de um dímero calixareno absorvem e retêm selectivamente CO, CO_2 e outros gases, rejeitando H_2 (Atwood *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004), 43, 2948). O fenómeno observado permite que os cristais orgânicos possam ser usados para purificar hidrogénio em células de combustível, à semelhança do carvão activado e dos zeólitos.

Em trabalhos anteriores com calixarenos, os investigadores observaram que o p-tert-butilcalix-4-areno forma uma fase cristalina na qual moléculas em forma de chávena dimerizam. Os lados abertos das “chávenas” juntam-se através de interacções de van der Waals, formando-se uma cavidade. Descobriram que os cristais podiam absorver líquidos como o brometo de vinilo, confinando as moléculas nas cavidades.

Em novas experiências, os investigadores observaram que os cristais também absorvem gases quando armazenados em ar. Descobriram esta característica quando os cristais de calixareno foram submersos em nitrobenzeno, libertando-se ar. Estudos posteriores revelaram que os cristais expostos a cerca de 1 atm de CO_2 absorvem o gás até a sua pressão baixar a cerca de 0.05 atm. Os cristais absorvem também CO, N_2 e O_2 , mas não tão rápido ou tanta quantidade como o observado para o CO_2 . Mas, o fenómeno mais interessante que a equipa observou foi que os cristais de calixareno absorvem CO_2 de uma mistura CO_2/H_2 , rejeitando o H_2 .

O hidrogénio produzido a partir de água e CO na reacção de “water-gas shift” é contaminado com CO e CO_2 , sendo a separação do H_2 complicada e cara. Embora ainda não se compreenda como os calixarenos não porosos absorvem gases, o material é promissor para a purificação do H_2 .

Helder Gomes

Microscopia de Força Atômica de moléculas de DNA adsorvidas na superfície de HOPG

A. M. CHIORCEA PAQUIM E A. M. OLIVEIRA BRETT*

Resumo

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada no estudo dos processos de adsorção da base purínica guanina, de ácidos nucleicos de hélice dupla (dsDNA) e de hélice simples (ssDNA), na superfície de eléctrodos de grafite pirolítica altamente orientada (HOPG). A adsorção na superfície de HOPG, a partir de soluções saturadas de guanina, determinou a formação de múltiplas camadas moleculares estáveis e resistentes. Métodos electroquímicos de adsorção permitiram a condensação da guanina, conjuntamente com dímeros, trímeros e outros produtos de oxidação, formando filmes espessos, heterogéneos, menos compactos e resistentes. As imagens de AFM de ssDNA e de dsDNA, imobilizados na superfície de HOPG, mostraram a tendência das moléculas para uma auto-organização espontânea na superfície. Os ácidos nucleicos condensaram-se em redes bidimensionais densas, exten-

sas, cobrindo uniformemente toda a superfície. A interacção com a superfície de HOPG hidrofóbica induziu sobreposições de moléculas e interacções intra e intermoleculares. A aplicação de um potencial positivo ao eléctrodo de HOPG durante a adsorção aumentou a robustez e a estabilidade mecânica dos filmes de DNA, devido a múltiplas interacções electrostáticas estabelecidas entre o esqueleto de açúcar-fosfato do DNA negativamente carregado e a superfície carregada positivamente. As características estruturais, a espessura, a sobreposição das moléculas da rede e o grau de cobertura da superfície dependiam da concentração, do pH e do método de imobilização utilizado.

Keywords: DNA, AFM, adsorção, biossensor electroquímico com DNA.

Introdução

Os ácidos nucleicos, nomeadamente o ácido desoxiribonucleico (DNA) e o ácido ribonucleico (RNA), são macromoléculas biológicas de extrema relevância que possuem propriedades químicas e biofísicas muito importantes [1]. O DNA tem um papel fundamental na determinação das características hereditárias, dado que armazena a informação genética necessária à génese dos organismos vivos, transmitindo-a às gerações seguintes. Devido às suas características de reconhecimento e interligação com outras moléculas pela complementaridade e emparelhamento das suas bases, os ácidos nucleicos têm sido usados na construção de novos dispositivos em nanotecnologia [2, 3]. A capacidade de adsorção interfacial dos ácidos nucleicos, bem como das bases,

nucleótidos e nucleósidos que entram na sua composição, tem várias aplicações na tecnologia dos biossensores, com diversos usos em biotecnologia e medicina [4-6].

Os biossensores são dispositivos que incluem um receptor e um sensor. Os biossensores com DNA utilizam os ácidos nucleicos como agente biológico de reconhecimento, para detectar compostos químicos, normalmente por intermédio de um sensor eléctrico, térmico ou químico. Os biossensores electroquímicos com DNA receberam uma atenção especial, dada a sua aplicação na detecção dos danos no DNA em diagnósticos clínicos, no controlo de qualidade dos alimentos, na detecção dos agentes poluentes no meio ambiente, na investigação da interacção dos fármacos com

o DNA e na monitorização directa dos processos de hibridização [4-6].

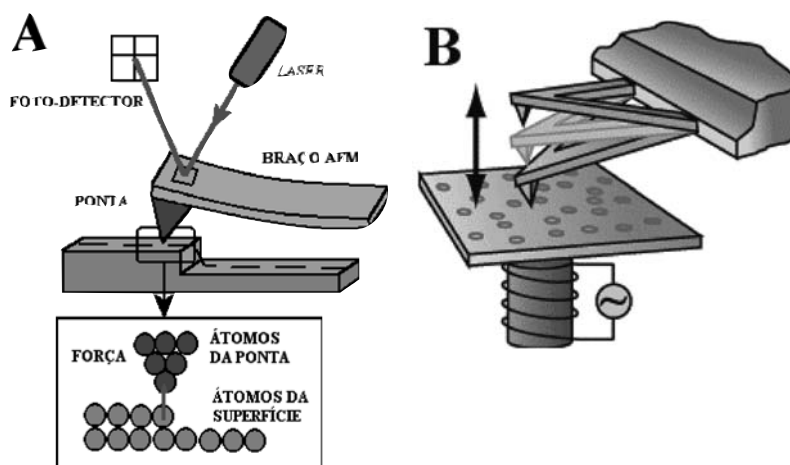
A imobilização e estabilização das moléculas de ácidos nucleicos na superfície do sensor electroquímico (o eléctrodo) é de grande importância na construção de um biossensor electroquímico com DNA. O fenómeno de adsorção de DNA na superfície de eléctrodos sólidos permite a modificação das propriedades químicas e estruturais do sensor e apresenta uma importância fundamental na compreensão de muitos processos fisiológicos.

A natureza específica das interacções das moléculas de DNA com a superfície dos eléctrodos, as diferentes estruturas e conformações que o DNA pode adoptar durante o processo de imobilização, a morfologia e o grau de cobertura da superfície do eléctrodo têm vindo a ser

*Endereço para correspondência: Ana Maria Oliveira Brett

Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal
e-mail: brett@ci.uc.pt, Tel/Fax:+351-239-835295

figura 1 Esquema do princípio de funcionamento do: (A) microscópio de força atômica (AFM) e (B) modo magnético de corrente alterna de AFM (Modo MAC de AFM).



investigadas. A formação e a estabilidade dos filmes de DNA, bem como a resposta electroquímica dos eléctrodos modificados dependem de variados factores, como por exemplo as características e as condições de pré-tratamento do eléctrodo, o método de imobilização utilizado, o tempo de adsorção, a sequência e o comprimento da cadeia da molécula, a concentração, o pH da solução de DNA utilizada, a composição e a força iónica do electrólito suporte.

As bases, os nucleósidos e os nucleótidos que entram na composição dos ácidos nucleicos participam, em conjunto, na adsorção e na orientação interfacial das moléculas de DNA. Para uma melhor compreensão do processo de adsorção dos ácidos nucleicos na superfície dos eléctrodos, é muito importante investigar separadamente os fenómenos de adsorção das bases, dos nucleósidos e dos nucleótidos.

As técnicas de microscopia de varrimento de sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) têm a capacidade de caracterizar em três dimensões e ao nível

atómico e molecular a topografia das superfícies sólidas [7-9]. A microscopia de túnel de varrimento (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*) e a microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) permitem a observação das amostras tanto em ar como em solução, possibilitando o estudo das amostras biológicas num meio ambiente muito mais real, mantendo a hidratação das moléculas.

Os eléctrodos de carbono, como por exemplo o carbono vítreo, as fibras de carbono, a pasta de carbono ou diferentes formas de grafite, possuem normalmente um intervalo de potencial útil bastante largo, em especial para os valores de potencial positivo, o que permite a detecção dos danos oxidativos causados ao DNA, através da obtenção dos picos de oxidação das bases purínicas guanina e adenina [4-6]. A investigação por AFM da adsorção de moléculas de DNA imobilizadas em substratos condutores de carbono, necessárias em aplicações electroquímicas, é de grande importância para o esclarecimento da morfologia adoptada por estas moléculas

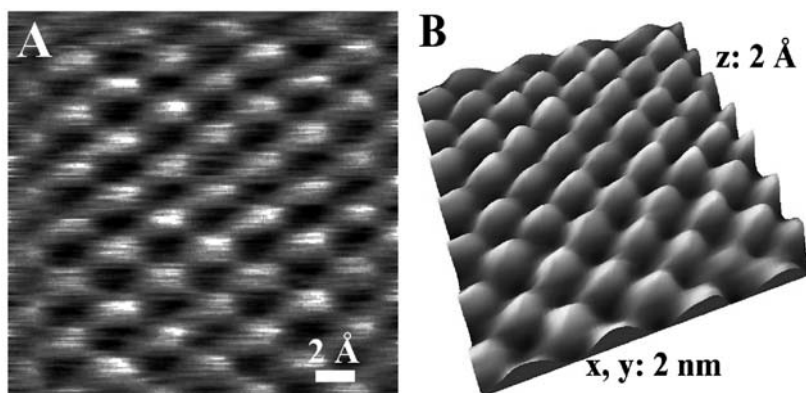
las imobilizadas na superfície dos biossensores electroquímicos com DNA.

Neste contexto, este trabalho mostra os resultados obtidos utilizando o AFM no estudo dos processos de adsorção, nucleação e crescimento de filmes moleculares de mono e múltiplas camadas, constituídas pela base guanina ou por DNA, na superfície dos eléctrodos sólidos de grafite pirolítica altamente orientada (HOPG – *highly oriented pyrolytic graphite*), em condições electroquimicamente controladas, com o objectivo da caracterização morfológica da superfície, construção e melhoria da especificidade e sensibilidade dos biossensores electroquímicos com DNA.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica desenvolvida por Binnig, Quate e Gerber em 1986, como resultado de uma colaboração entre a IBM e a Universidade de Stanford, e que permite obter imagens reais, em três dimensões, da topografia das superfícies, com

figura 2 Imagem topográfica do eléctrodo de HOPG, obtida em ar, com AFM de contacto, mostrando resolução atômica do substrato, com o arranjo hexagonal dos átomos de carbono. (A) Imagem original não tratada. (B) Imagem em três dimensões de A, modificada por um processamento digital, após a sua aquisição, que consiste numa filtragem utilizando a transformada de Fourier, passando apenas as frequências correspondentes aos átomos e associadas com a topografia da superfície.



uma resolução espacial que se aproxima das dimensões atómicas [7-9]. O microscópio de força atómica permite a caracterização das propriedades interfaciais dos eléctrodos, possibilitando a observação directa da arquitectura da superfície. Consequentemente, a técnica de AFM pode trazer informações importantes sobre a morfologia da superfície dos eléctrodos modificados com moléculas biológicas.

Em AFM é efectuado o varrimento da superfície da amostra utilizando uma sonda sensível à força (sensor de força), que consiste numa ponta de dimensões

atómicas integrada num braço em movimento, figura 1A. À medida que a ponta se aproxima da superfície, os átomos da ponta interagem com os átomos e as moléculas da superfície do material, causando a deflexão do braço de AFM. Esta deflexão do braço de AFM é medida através da mudança de direcção (angular) de um feixe laser emitido por um díodo de estado sólido e reflectido pelo braço de AFM, sendo o feixe laser reflectido captado por um fotodetector de fendas. A sonda de AFM segue os contornos da superfície. Durante a deslocação da ponta pela superfície o computador ana-

lisa, em cada posição na superfície, a força de interacção entre a ponta de AFM e a amostra e traça o diagrama das alturas, construindo a topografia da amostra.

O modo magnético de corrente alterna de AFM (modo MAC de AFM – *Magnetic AC Mode AFM*) é uma nova técnica de AFM desenvolvida para a investigação de moléculas biológicas frágeis. Em modo MAC de AFM é induzida uma oscilação no braço AFM, com uma frequência perto da sua frequência de ressonância [10], por intermédio de um campo magnético controlado por um solenóide colocado por baixo do suporte da amostra,

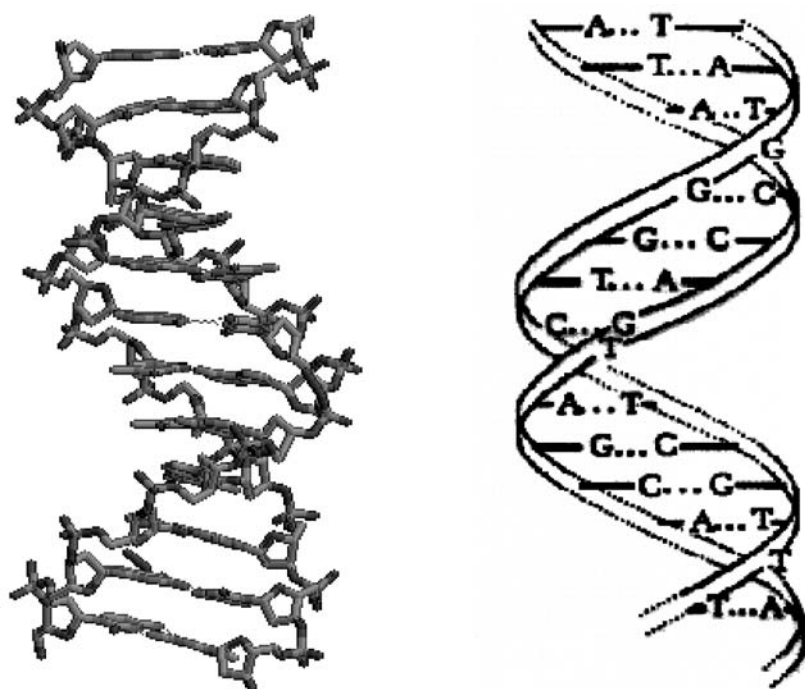


figura 3. Representação esquemática do B-DNA

figura 1B. Durante o varrimento da amostra, o braço de AFM mantém o movimento oscilatório, tocando a amostra apenas uma vez em cada ciclo de oscilação, diminuindo a interacção com a superfície e minimizando os danos provocados nas amostras biológicas.

Para ser possível efectuar a investigação por técnicas de microscopia, as moléculas biológicas devem ser immobilizadas na superfície de um substrato sólido muito plano, com resolução atómica. O substrato de HOPG apresenta uma estrutura atómicamente plana, inerte em ar, fácil de limpar, com uma morfologia homogénea e ordenada à escala atómica com um ar-

ranjo regular e periódico dos átomos, figura 2. Por esta razão, o eléctrodo de HOPG representa uma óptima escolha para a investigação do processo de adsorção do DNA, de modo a estudar a adsorção, nucleação e crescimento de agregados de DNA na superfície de um biossensor electroquímico com DNA [11-13].

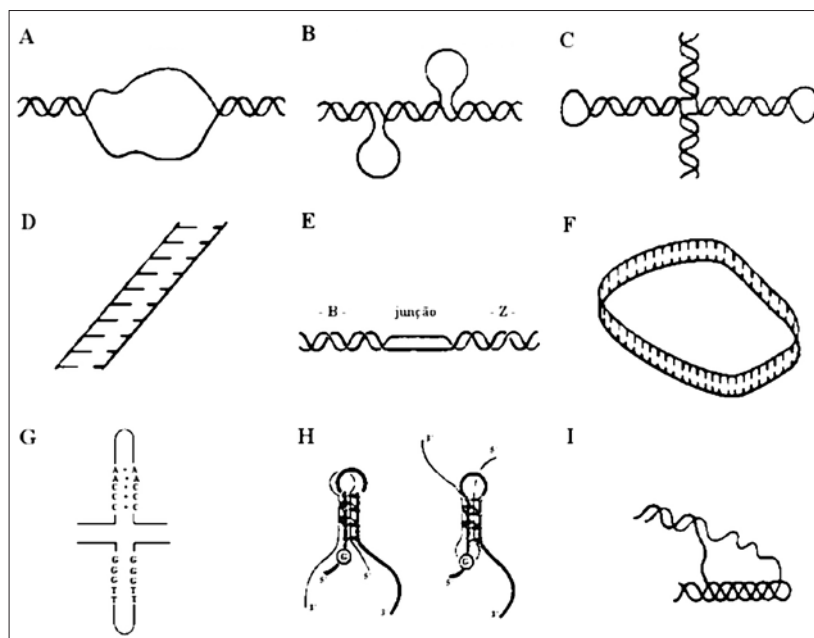
No entanto, as moléculas de DNA interagem de maneira fraca com a superfície do substrato de HOPG e a ponta de AFM tende a limpar a superfície, varrendo as moléculas adsorvidas para as margens dos degraus do substrato de grafite. Consequentemente, a utilização do modo MAC de AFM em condições

electroquimicamente controladas é imprescindível para a investigação do processo de imobilização de moléculas de dsDNA, de ssDNA e da natureza da interacção destas moléculas com a superfície do eléctrodo de HOPG [14-16].

Estrutura do DNA

O DNA é um polímero linear, constituído por quatro unidades monoméricas denominadas nucleótidos [1]. Cada nucleótido é composto por três fragmentos moleculares: um açúcar, uma base heterocíclica e um agrupamento fosfato. As partes açúcar-fosfato representam a

figura 4 Estruturas pouco usuais de DNA que se podem formar localmente, no interior da molécula de DNA [16]: (A) cadeias simples; (B) estrutura desalinhada; (C) DNA cruciforme; (D) estrutura dupla paranémica; (E) estrutura alternante B-DNA e Z-DNA; (F) forma V; (G) estrutura com cabeça de alfinete CA; (H) G-DNA; (I) DNA hélice tripla.



espinha dorsal dos ácidos nucleicos com função apenas estrutural. As bases purínicas, adenina e guanina, e as bases pirimidínicas, citosina e timina, entram na constituição do DNA e codificam a informação genética celular, em função da proporção e respectiva ordem consecutiva, existente ao longo da cadeia polinucleotídica.

O modelo tridimensional do DNA proposto em 1953, por James Watson e Francis Crick [14], descreve a estrutura da forma B do DNA (B-DNA), figura 3. O B-DNA apresenta duas cadeias de polinucleótidos complementares enroladas ao longo de um eixo comum, formando uma hélice dupla. A característica essencial deste modelo é o facto das bases do DNA estarem empacotadas no interior da hélice dupla, com as unidades fosfato e desoxirribose na parte exterior [15]. As bases ficam ligadas por pontes de hidrogénio, a adenina forma com a timina duas pontes de hidrogénio e a guanina forma com a citosina três pontes de hidrogénio. Interações hidrofóbicas e ligações de van der Waals contribuem também para a estabilidade da dupla hélice.

No entanto, os polinucleótidos são moléculas extremamente flexíveis, com uma grande capacidade de adoptar várias configurações estruturais, em função da sequência, concentração de iões, temperatura e humidade relativa [1] originando, entre outras, as conformações

denominadas de estruturas A-DNA e Z-DNA. Estruturas pouco usuais de DNA, que se podem formar localmente, no interior da molécula de DNA [16] estão esquematizadas na figura 4.

Além da estrutura secundária de dupla hélice, o DNA assume conformações tri-dimensionais superhelicoidais (superhélice), definidas como enrolamentos das duplas hélices sobre si mesmas. Deformação e formação de superhélices do DNA circular ou linear aparecem durante a replicação, transcrição e ligação com várias proteínas.

Microscopia de força atómica da adsorção da guanina

A guanina adsorve espontaneamente na superfície de HOPG, por intermédio de interações não covalentes, tais como ligações hidrofóbicas, pontes de hidrogénio e forças de van der Waals, formando múltiplas camadas moleculares. O processo de adsorção da guanina na superfície do eléctrodo de HOPG e a formação de filmes moleculares espessos foram observados dentro da solução de guanina, com o modo MAC de AFM, utilizando a adsorção em condições electroquimicamente controladas.

As imagens topográficas obtidas em solução de guanina indicaram que as moléculas adsorviam de modo rápido e espontâneo na superfície de HOPG, formando uma cobertura da superfície

extremamente compacta. O procedimento electroquímico de adsorção influenciou o processo de nucleação e crescimento das moléculas de guanina adsorvidas na superfície do eléctrodo de HOPG [17, 18]. As imagens de AFM mostraram que a guanina condensou, formando núcleos mais largos, com 10-30 nm de altura e de 90 a 150 nm de largura, a meia altura, figura 5B. Os núcleos ficavam agrupados em cadeias semelhantes a estruturas poliméricas, de diferentes tamanhos, algumas maiores que 1 μm , intercaladas e entrecruzadas umas com as outras e distribuídas uniformemente na superfície de HOPG.

Além de ser uma molécula importante na constituição dos ácidos nucleicos, a base purínica guanina, figura 5A, desempenha também outras funções biológicas. A guanina é oxidada mais facilmente do que as outras bases do DNA (a purina adenina, e as pirimidinas timina e citosina), apresentando o potencial de oxidação mais baixo nas mesmas condições experimentais [4, 19]. Os estudos electroquímicos demonstraram que a guanina é oxidada irreversivelmente na posição C8-H, por um mecanismo em dois passos, cada um envolvendo a perda de electrões e protões. O principal produto de oxidação da guanina é a 8-oxoguanina, que é também electroactiva, mutagénica e um biomarcador dos danos oxidativos no DNA e do stress oxidativo [20]. A 8-oxoguanina é oxidada a

+ 0,45 V, num valor de potencial bastante inferior ao valor da guanina, e os seus produtos de oxidação sofrem rapidamente hidrólise para a solução. Os estudos electroquímicos da guanina em soluções saturadas mostraram também a formação de dímeros, figura 5E, e trímeros, entre os produtos de oxidação.

As moléculas de guanina adsorvem na superfície de HOPG em conjunto com estes produtos de oxidação, constituindo as cadeias observadas nas imagens de AFM, figura 5B.

Com o objectivo de determinar a estabilidade do filme formado com o método de adsorção assistida por electroquímica, foi efectuado, simultaneamente com a imagem de AFM, um voltamograma cíclico na solução saturada de guanina. As modificações das características do filme de guanina foram analisadas durante o processo de aquisição das imagens de AFM, figura 5, em paralelo com

o varrimento electroquímico entre 0 e +1,3 V. Foi possível constatar que, no intervalo de potencial de 0 a + 0,75 V, o filme de guanina permaneceu completamente estável na superfície de HOPG. Para o potencial de oxidação da guanina de + 0,75 V, foram observadas mudanças radicais no filme de guanina. Aumentando o potencial além do valor de + 0,9 V, as cadeias existentes nas imagens de AFM foram dissolvidas por completo da superfície do eléctrodo de HOPG, devido à hidrólise dos produtos de oxidação da 8-oxoguanina formada, figura 5D. Na superfície de HOPG, foram observados os dímeros e os trímeros de guanina, adsorvidos fortemente, figura 5F, e também identificados por electroquímica.

Os filmes moleculares de guanina adsorvida na superfície de HOPG, em conjunto com os seus produtos de oxidação obtidos electroquimicamente, mostraram-se menos estáveis na superfície, do

que os filmes de guanina obtidos por adsorção espontânea. Este fenómeno deve-se provavelmente a uma menor interacção existente entre as diferentes moléculas envolvidas na adsorção e à orientação destas moléculas na superfície de HOPG.

A investigação das estruturas e da morfologia das múltiplas camadas de guanina, adsorvida nas superfícies de substratos sólidos com métodos electroquímicos de adsorção, contribuiu para a compreensão do mecanismo de adsorção e da natureza das interacções destas moléculas com a superfície carregada do eléctrodo.

Adsorção espontânea de dsDNA e ssDNA na superfície de HOPG

A adsorção espontânea de DNA na superfície do eléctrodo de HOPG representa um processo muito simples de imobi-

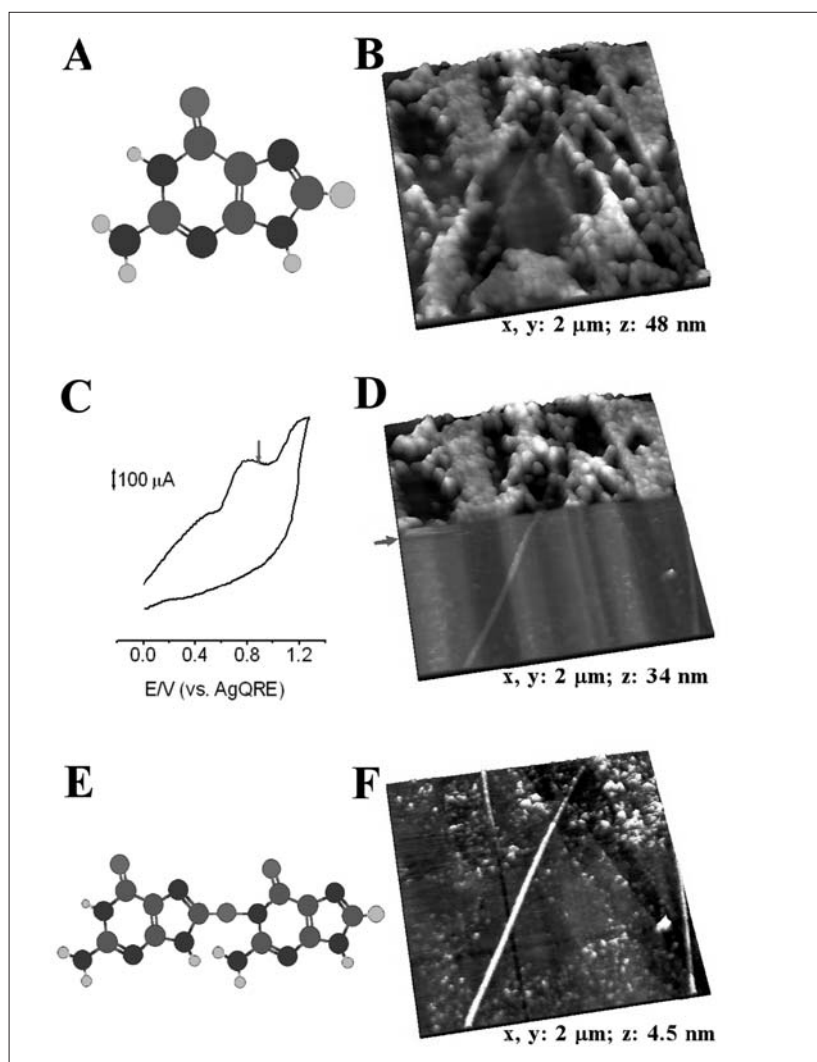
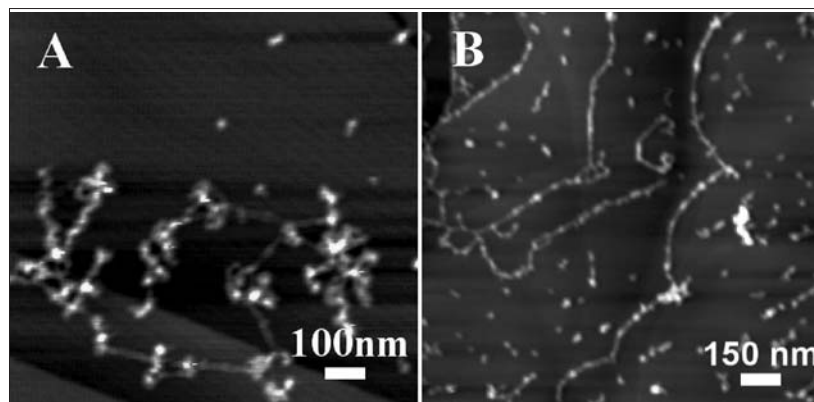


figura 5 (A) Estrutura da molécula de guanina. (B, D, F) Sequência de três imagens topográficas sucessivas, obtidas na solução saturada 10^{-3} M de guanina em electrólito tampão acetato 0,2 M, pH 4,5, com o modo MAC de AFM. As imagens mostram a dissolução do filme de guanina preparado na superfície de HOPG utilizando um procedimento electroquímico, sendo as imagens registadas (B) antes, (D) durante e (F) depois de efectuar o voltamograma cíclico (C). (C) Voltamograma cíclico de 0 a 1,3 V, vs. AgQRE, velocidade de varrimento $0,1 \text{ V s}^{-1}$, registado durante o varrimento de AFM. (E) Modelo esquemático de um dímero da guanina.

figura 6 Imagens topográficas de dsDNA, obtidas em ar, com o modo MAC de AFM. O dsDNA foi imobilizado na superfície de HOPG, por adsorção espontânea durante 3 min, a partir duma solução de 1 $\mu\text{g/mL}$ dsDNA em: (A) electrólito tampão fosfato 0,1 M, pH 7,0; (B) água.



lização de DNA na superfície dos eléctrodos, pois não envolve nenhuma modificação química do DNA nem da superfície do eléctrodo. O eléctrodo de HOPG foi modificado com um filme fino de dsDNA ou de ssDNA, formado por adsorção espontânea, a partir de soluções de diferentes concentrações de DNA em electrólito tampão. A caracterização da morfologia da superfície do eléctrodo de HOPG, modificado com moléculas de dsDNA e ssDNA imobilizadas por adsorção espontânea, é extremamente importante na preparação de biossensores electroquímicos com DNA, e foi investigada em ar, com o modo MAC de AFM.

Adsorção espontânea de dsDNA

As imagens topográficas de dsDNA, imobilizado no eléctrodo de HOPG a partir de soluções de muito baixa concentração, mostraram que as moléculas de dsDNA adsorvem espontaneamente na superfície do eléctrodo, figura 6, sendo a adsorção muito rápida. As moléculas formaram estruturas enroladas e torcidas, numa extensão larga de superfície. Contudo, as moléculas de dsDNA que se encontram adsorvidas no eléctrodo de HOPG estão fortemente desidratadas, adoptando a forma A-DNA. A altura das moléculas de dsDNA obtidas com o AFM em estudos em ar varia entre 0,5 nm e 1,9 nm [21], valores que são geralmente muito inferiores ao diâmetro real de ~2,6 nm da forma A-DNA [1].

As partes lineares de dsDNA permitiram a determinação das dimensões das moléculas de dsDNA imobilizadas na superfície de HOPG. As alturas das moléculas, calculadas em secções transversais nas imagens, correspondem

duma maneira mais precisa ao verdadeiro diâmetro do dsDNA, e a altura média e o desvio padrão do dsDNA foi de 0,7 nm \pm 0,2 nm.

A adsorção espontânea de dsDNA sobre a superfície de HOPG foi também estudada, utilizando soluções mais concentradas de dsDNA, que variaram entre 5 e 60 $\mu\text{g/mL}$, figura 7A. Foi observado, como esperado, um progressivo aumento do grau de cobertura e foi possível seguir o crescimento da rede bidimensional de dsDNA, espalhada por toda a superfície do eléctrodo. A adsorção na superfície de HOPG mostrou um filme reticular de dsDNA que apresentava poros, correspondentes às regiões escuras na imagem, e exibindo no fundo dos poros a superfície de HOPG situada por debaixo. O contorno do filme ao longo da rede de dsDNA foi ligeiramente irregular. As análises por secção, realizadas em diferentes imagens, permitiram a construção do gráfico de distribuição da espessura do filme, figura 7B, mostrando valores para duas alturas típicas, 0,99 nm \pm 0,25 nm e 2,15 nm \pm 0,25 nm. As maiores alturas podem estar associadas a estruturas mais complexas, em consequência de fenómenos de agregação do dsDNA e da sobreposição de moléculas, que conduzem à formação de múltiplas camadas moleculares.

O dsDNA é uma molécula hidrofílica, devido aos grupos fosfato existentes no exterior da hélice, dando origem a uma carga negativa elevada ao longo da dupla hélice. Em teoria, estas características particulares deviam reduzir a interacção espontânea com a superfície hidrofóbica de HOPG. Em solução, as extremidades da hélice dupla de dsDNA não são estáticas e ocorre uma associa-

ção-dissociação contínua das bases complementares existentes nas cadeias da molécula, expondo esporadicamente as bases hidrofóbicas [1]. A molécula de dsDNA adsorve assim na superfície de HOPG, por intermédio de múltiplas interacções hidrofóbicas entre a superfície hidrofóbica de HOPG e os anéis hidrofóbicos das bases existentes nas extremidades livres do dsDNA.

Na interface sólido-líquido, o ambiente do dsDNA difere de maneira substancial do ambiente no interior da solução. O dsDNA é uma molécula extremamente flexível, e pode apresentar várias conformações estruturais na superfície do eléctrodo [11, 12]. No dsDNA com uma cadeia longa, a probabilidade de encontrar sequências repetidas é muito elevada e a grande variedade de sequências origina uma grande variedade de estruturas possíveis, adoptadas pelo dsDNA na superfície de HOPG.

Adsorção espontânea de ssDNA

As imagens topográficas de ssDNA, imobilizado no eléctrodo de HOPG, mostraram que as moléculas condensavam na superfície em grandes agregados de moléculas enroladas, figura 8A. O aumento da concentração levou à formação duma rede incompleta de ssDNA, auto-organizada em duas dimensões, com poros que deixavam descoberta a superfície do eléctrodo, figura 8B.

As moléculas de ssDNA genómico têm uma cadeia com muitos pares de bases e adoptam, em solução, configurações flexíveis semelhantes aos polímeros, com partes formando hélice dupla, devido a fenómenos de hibridização espontânea das zonas que apresentam aleatoriamente bases complementares. No

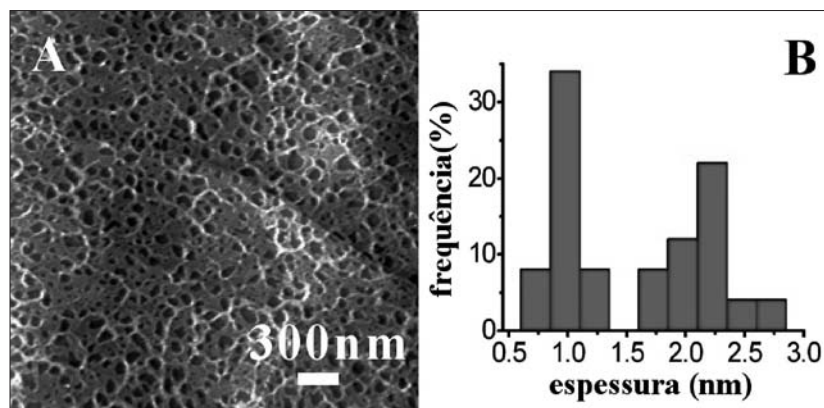


figura 7 (A) Imagem topográfica de dsDNA, obtida em ar, com o modo MAC de AFM. O dsDNA foi imobilizado na superfície de HOPG por adsorção espontânea durante 3 min, a partir duma solução de 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ dsDNA em electrólito tampão fosfato 0,1 M, pH 7,0. (B) Gráfico experimental da distribuição da espessura do filme de dsDNA efectuado a partir de análises por secções transversais na imagem.

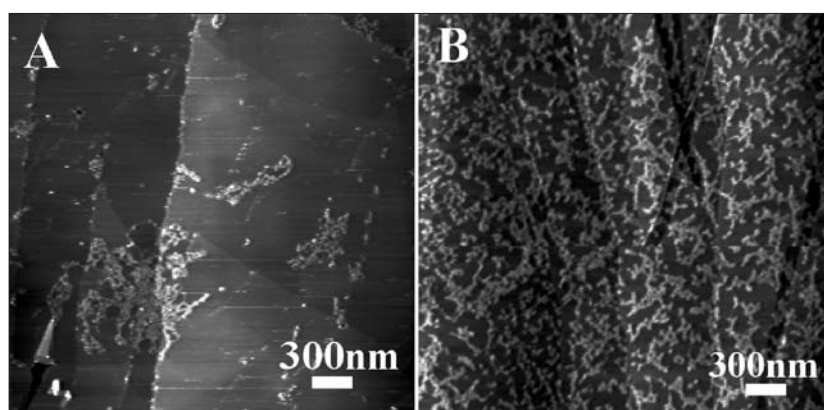


figura 8 Imagens topográficas de ssDNA, obtidas em ar, com o modo MAC de AFM. O ssDNA foi imobilizado na superfície de HOPG, por adsorção espontânea durante 3 min, a partir duma solução em electrólito tampão fosfato 0,1 M, pH 7,0 de: (A) 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ e (B) 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ssDNA.

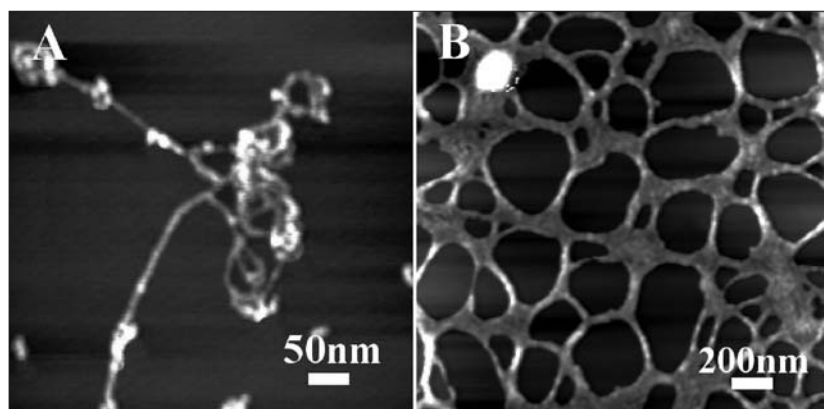


figura 9 Imagens topográficas de dsDNA, obtidas em ar, com o modo MAC de AFM. O dsDNA foi imobilizado na superfície de HOPG, aplicando um potencial de adsorção de + 300 mV, vs. AgQRE, durante 3 min, ao eléctrodo mergulhado numa solução em electrólito tampão fosfato 0,1 M, pH 7,0 de dsDNA: (A) 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$; (B) 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

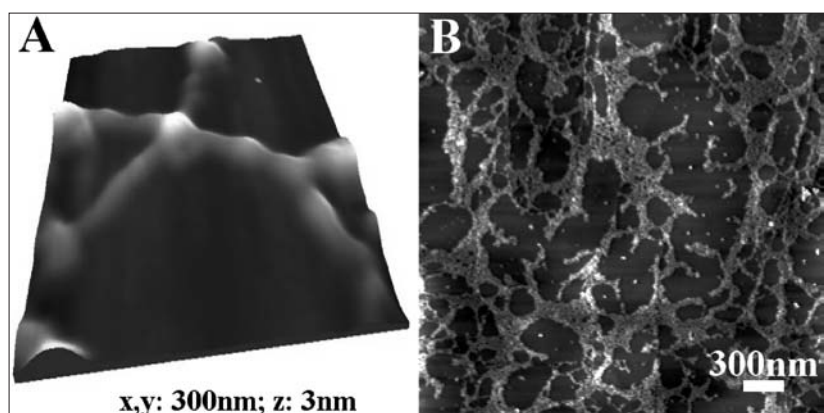
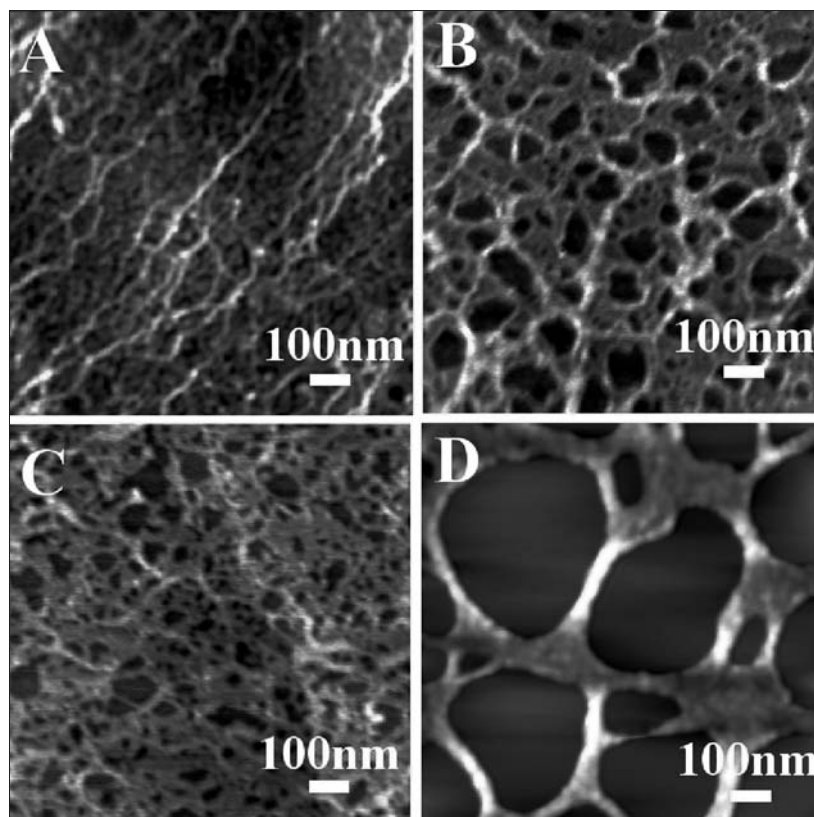


figura 10 Imagens topográficas de ssDNA, obtidas em ar, com o modo MAC de AFM. O ssDNA foi imobilizado na superfície de HOPG, aplicando um potencial de adsorção de + 300 mV, vs. AgQRE, durante 3 min, ao eléctrodo mergulhado numa solução em electrólito tampão fosfato 0,1 M, pH 7,0 de ssDNA: (A) 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (B) 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

figura 11 *Imagens topográficas de dsDNA, obtidas em ar, com o modo MAC de AFM. O dsDNA foi imobilizado na superfície de HOPG, por adsorção durante 3 min, a partir duma solução de 60 µg/mL dsDNA em electrólito suporte de 0,1 M: (1) adsorção espontânea: (A) tampão acetato pH 5,3 e (B) tampão fosfato pH 7,0; (2) adsorção com potencial de + 300 mV, vs. AgQRE: (C) tampão acetato pH 5,3 e (D) tampão fosfato pH 7,0.*



entanto, a conformação da molécula é modificada pela transição da sua estrutura em três dimensões existente em solução, para uma estrutura bidimensional ao nível da superfície. As moléculas de ssDNA ficam estabilizadas na superfície hidrofóbica de HOPG pela formação de interacções hidrofóbicas com os anéis aromáticos hidrofóbicos das bases.

A topografia das superfícies modificadas com ssDNA demonstrou que o ssDNA interage e adsorve de maneira mais forte com a superfície de HOPG, em comparação com o dsDNA adsorvido a partir de soluções com a mesma concentração. A interacção do ssDNA com o substrato é facilitada, dado que as moléculas de ssDNA apresentam as bases purínicas e pirimidínicas expostas para o exterior da hélice, estando livres para estabelecerem ligações hidrofóbicas com a superfície de HOPG.

Adsorção de dsDNA e ssDNA na superfície de HOPG com potencial aplicado

Com o objectivo de aumentar as forças de interacção do DNA com o eléctrodo de HOPG, evitando deste modo a deslocação das moléculas adsorvidas, foi

efectuada a adsorção do DNA em condições electroquimicamente controladas. O eléctrodo carregado positivamente exerce uma atracção electrostática sobre a estrutura açúcar-fosfato dos ácidos nucleicos, carregada negativamente. A adsorção de moléculas de DNA na superfície do eléctrodo de HOPG foi conseguida aplicando ao eléctrodo um potencial de +300 mV, valor escolhido de modo a não ser demasiado elevado para oxidar as bases do DNA [4-6], sendo no entanto suficiente para atrair as moléculas para a superfície. Durante as experiências de AFM realizadas, foram investigadas as características topográficas do eléctrodo de HOPG modificado por filmes finos e secos de dsDNA e ssDNA.

Adsorção de dsDNA com potencial aplicado

As moléculas de dsDNA adsorvidas com potencial aplicado, figura 9A, apresentaram uma estabilidade superior na superfície de HOPG, quando comparada com os resultados obtidos com o dsDNA adsorvido espontaneamente a partir de uma solução da mesma concentração. O dsDNA apresentava um grande número de cruzamentos intramoleculares e as regiões de cadeias em colapso coexis-

tiam com cadeias estreitas. Foram observados agregados esféricos com dimensões entre 1,7 nm e 4 nm ao longo das cadeias de hélice dupla, provavelmente em forma A-DNA, com a altura de $1,1 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$.

As imagens do eléctrodo de HOPG modificado, a partir duma solução concentrada de dsDNA, mostraram a formação duma rede bidimensional, distribuída por toda a superfície de maneira uniforme, figura 9B. As redes de dsDNA eram constituídas por fibras enroladas e unidas, formadas devido à agregação das extremidades livres das moléculas que as estabilizavam na superfície do eléctrodo de HOPG. As moléculas de dsDNA condensaram em conjuntos torcidos, formando cruzamentos largos e flexíveis. Partes extensas da superfície não ficaram cobertas pela malha de dsDNA.

A espessura do filme, medida ao longo dos cruzamentos da rede, foi muito irregular, com alturas a variar desde 3,5 nm até 7,5 nm. Os valores obtidos foram muito superiores aos valores que se esperavam para o dsDNA em forma A-DNA, sugerindo que no processo de condensação estavam envolvidas várias camadas de moléculas de dsDNA.

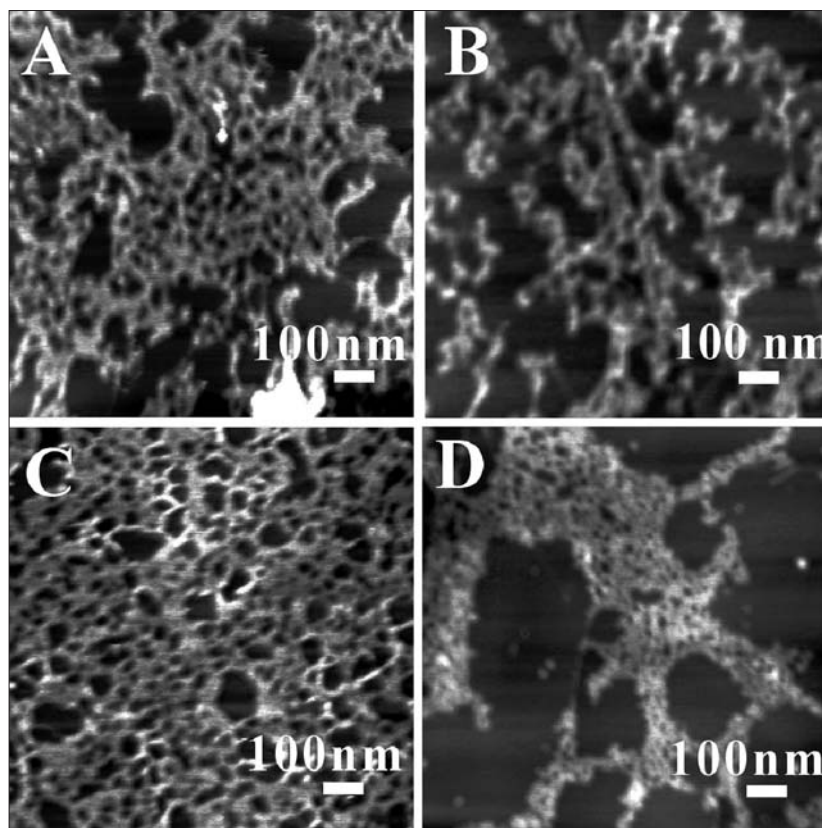


figura 12 Imagens topográficas de ssDNA, obtidas em ar, com o modo MAC de AFM. O ssDNA foi imobilizado na superfície de HOPG, por adsorção durante 3 min, a partir duma solução de 5 $\mu\text{g/mL}$ dsDNA em electrólito suporte de 0,1 M: (1) adsorção espontânea: (A) tampão acetato pH 5,3 e (B) tampão fosfato pH 7,0; (2) adsorção com potencial de +300 mV, vs. AgQRE: (C) tampão acetato pH 5,3 e (D) tampão fosfato pH 7,0.

Em conclusão, o potencial aplicado ao eléctrodo de HOPG aumentou a interacção lateral atractiva entre as hélices adjacentes de dsDNA, causando uma condensação espontânea e uma agregação lateral forte das moléculas de dsDNA na superfície de HOPG e formando uma rede complexa. A estabilidade do filme na superfície aumentou consideravelmente em consequência desta interacção electrostática com a superfície de HOPG carregada positivamente, mas o filme ainda apresentava os poros até à superfície do eléctrodo de HOPG.

Adsorção de ssDNA com potencial aplicado

A imobilização de forma estável de ssDNA na superfície de eléctrodos é muito importante, especialmente nos estudos de detecção de fenómenos de hibridização. A adsorção espontânea mostrou que as moléculas tinham tendência a formar grandes agregados, figura 8A. No entanto, em condições electroquimicamente controladas, a agregação das moléculas foi completamente evitada e pôde ser observada a formação duma rede bidimensional constituída pelas cadeias simples individuais, alastrando por toda a superfície de HOPG. Este resulta-

do sugere que, no caso do ssDNA, a adsorção com potencial aplicado é muito eficiente. As cadeias da rede formavam ângulos variados, figura 10A, e tanto nos pontos de confluência das bifurcações como ao longo dos segmentos lineares foi observada a aparição de conglomerados globulares.

A agregação ocorreu por meio de partes de moléculas entrelaçadas e entrecruzadas, ou pela condensação e interacção das hélices simples, no momento da formação da rede. É muito provável que partes das hélices simples apresentem sequências de bases complementares, hibridizando com outras partes da mesma cadeia ou de outras cadeias, conduzindo à formação de hélices duplas.

O grau de cobertura da superfície de HOPG foi analisado para concentrações mais elevadas de ssDNA, mostrando uma rede densa, com zonas onde a superfície de HOPG está completamente descoberta, figura 10B. Muitos dos poros existentes dentro da camada de ssDNA não eram suficientemente largos para deixar exposta a superfície de HOPG após uma possível re-hidratação do substrato.

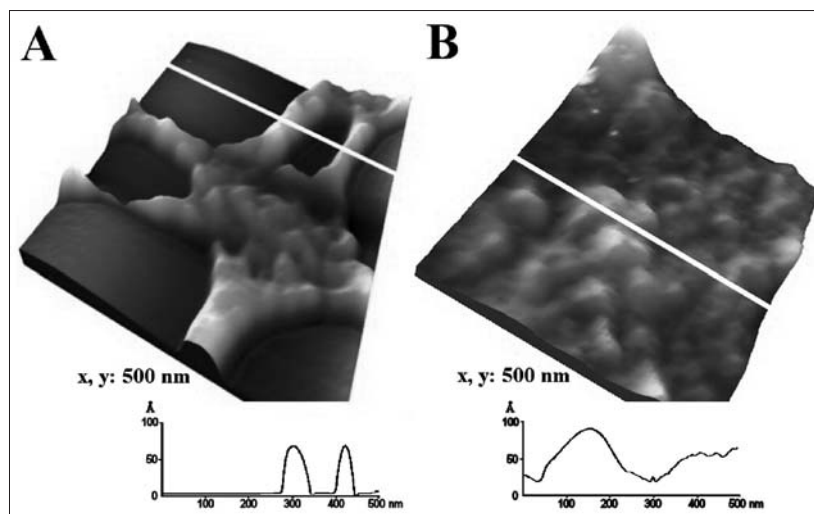
Efeito do pH na adsorção de dsDNA e ssDNA na superfície de HOPG

O processo de adsorção de dsDNA e de ssDNA, com ou sem potencial aplicado, é directamente influenciado pela composição e pH do electrólito suporte, determinando o grau de cobertura e a robustez dos filmes de DNA adsorvidos no eléctrodo de HOPG.

Para poder compreender a influência exercida pelo pH da solução de electrólito suporte na preparação de filmes finos de DNA, foi estudada a adsorção de dsDNA e ssDNA na superfície do eléctrodo de HOPG para o pH 5,3, onde o DNA tem maior eficiência de ligação com as superfícies hidrofóbicas, e comparada com a adsorção a pH fisiológico de 7,0.

Os filmes finos de dsDNA revelaram uma cobertura reticulada da superfície de HOPG. As moléculas de dsDNA organizaram-se numa camada semi-compacta, espalhada uniformemente sobre o eléctrodo, e moléculas de dsDNA sobrepostas, figura 11. As experiências com potencial aplicado mostraram, em especial para o pH 7,0, uma forte interacção lateral entre as hélices adjacentes de dsDNA, causando uma conden-

figura 13 (A, B) Imagens topográficas em três dimensões, e secções transversais obtidas ao longo das linhas brancas nas imagens, da superfície de HOPG modificada por filmes: (A) finos e (B) espessos de dsDNA, obtidas em ar, com o modo MAC de AFM. O filme fino de dsDNA foi preparado aplicando um potencial de adsorção de + 300 mV, vs. AgQRE, durante 3 min, ao eléctrodo de HOPG mergulhado numa solução de 60 µg/mL dsDNA em tampão fosfato 0,1 M, pH 7,0. O filme espesso de dsDNA foi preparado por evaporação a partir duma solução de 37,5 mg/mL dsDNA em tampão acetato 0,1 M, pH 4,5.



sação e agregação das moléculas de dsDNA na superfície de HOPG, e formando uma rede complexa. Contudo, o cruzamento das moléculas de dsDNA e a cobertura do eléctrodo aumentaram consideravelmente em pH 5,3. Os resultados por AFM confirmam resultados existentes na literatura, em que a melhor eficiência de adsorção do dsDNA nas superfícies hidrofóbicas ocorre preferencialmente para o pH de 5,5 [11]. Os filmes formados com potencial aplicado continuaram a apresentar uma robustez superior aos filmes adsorvidos espontaneamente.

As características morfológicas dos filmes de ssDNA obtidos em pH 5,3 foram também comparadas com as dos filmes obtidos em pH 7,0. As imagens de filmes obtidos utilizando os procedimentos de imobilização por adsorção espontânea e com potencial aplicado mostraram sempre um filme reticular, com cruzamentos inter e intramoleculares, figura 12. As moléculas agrupavam-se em redes bidimensionais, que cobriam completamente a superfície de HOPG, mostrando a existência de alguns defeitos e poros. Contudo, o eléctrodo modificado em pH 5,3 apresentava uma cobertura mais densa.

Para os dois valores de pH, com métodos de imobilização por adsorção espontânea e com potencial aplicado ao eléctrodo de HOPG, a densidade de poros nos filmes foi muito elevada, mas os seus diâmetros estavam bastante reduzidos, em consequência das ligações múltiplas com a superfície hidrofóbica

de HOPG e das interações DNA–DNA. O método de adsorção com controlo de potencial aumentou a solidez do filme de ssDNA em ambos os pHs.

Morfologia da superfície de HOPG modificada por filmes finos e espessos de dsDNA

A estrutura e o grau de cobertura da superfície do eléctrodo representam um aspecto importante na construção de um biossensor electroquímico com DNA, que pode ser utilizado de maneira eficiente nas aplicações práticas. Com o objectivo de contribuir para o desenvolvimento e melhoria dos biossensores electroquímicos com dsDNA, utilizados na detecção e caracterização das interações de fármacos e de proteínas com o DNA, foi analisada a morfologia da superfície de HOPG modificada por adsorção de um filme fino e de um filme espesso de dsDNA, sendo comparadas as diferenças estruturais e o grau de cobertura da superfície.

A superfície do eléctrodo de HOPG foi modificada pela adsorção de um filme fino de dsDNA, e as imagens de MAC modo AFM já descritas mostraram a organização do filme de dsDNA numa rede bidimensional não uniforme, figs. 9B, 11D e 13A. A camada de dsDNA apresentava poros que deixavam descobertas partes do eléctrodo.

Um outro método de imobilização de dsDNA na superfície de HOPG foi por evaporação completa do solvente de uma solução concentrada de dsDNA colocada

na superfície do eléctrodo de HOPG, resultando na formação de um filme espesso. Depois da desidratação completa do gel de dsDNA, o eléctrodo ficou coberto por um filme de dsDNA visível a olho nu. As imagens obtidas com o modo MAC de AFM mostraram a superfície de HOPG completamente coberta por um filme uniforme de dsDNA, figura 13B. A topografia do filme apresentava núcleos de tamanhos muito variados, de 3 nm até 50 nm em altura e de 50 nm a 400 nm de largura a meia altura.

As redes bidimensionais de dsDNA, geradas na superfície do eléctrodo de HOPG na formação dos filmes finos de dsDNA, definem regiões activas diferentes na superfície do sensor electroquímico. Devido à existência de poros na camada de dsDNA, na superfície de HOPG aparecem zonas que não ficam cobertas pelo filme molecular, figura 14A. Estas zonas descobertas da superfície do eléctrodo de HOPG podem actuar como sistemas de microeléctrodos com dimensões nanométricas e micrométricas. Neste contexto, as propriedades do eléctrodo e das moléculas de dsDNA adsorvidas na superfície condutora podem levar a aplicações muito interessantes, pois podem ser utilizadas como matrizes de biomateriais para ligar e estudar outras moléculas de interesse, como proteínas e fármacos.

As modificações do dsDNA, devido à interacção específica com proteínas e fármacos, são em geral detectadas pela modificação do comportamento electroquímico dos componentes do dsDNA

imobilizado, nomeadamente as bases purínicas [6]. No entanto, certos fármacos apresentam uma forte adsorção, na superfície dos eléctrodos de carbono, e podem ter actividade electroquímica, tal como o dsDNA danificado. O maior problema que se põe na utilização de eléctrodos modificados por um filme fino de dsDNA é a cobertura incompleta do eléctrodo, que permite a difusão das moléculas de fármacos do interior da solução para a superfície descoberta do eléctrodo, seguida pela adsorção não-específica na superfície do eléctrodo, além da interacção com o filme de dsDNA, figura 14B. Este processo conduz a duas contribuições para o sinal electroquímico, o sinal proveniente do fármaco electroactivo adsorvido na superfície e o sinal do dsDNA modificado ou danificado.

A adsorção não-específica do fármaco no eléctrodo não ocorre nos biossensores electroquímicos de filme espesso de dsDNA, devido à cobertura completa do eléctrodo, figura 14C. A resposta do biossensor é determinada apenas pela interacção do dsDNA com as moléculas intercaladas na espessa camada de filme, figura 14D, sem contribuição do fármaco existente no interior da solução [6].

Conclusão

A investigação efectuada por AFM contribuiu para uma melhor compreensão dos processos de adsorção, nucleação e crescimento de filmes moleculares finos ou espessos de guanina, dsDNA e ssDNA, obtidos sobre uma superfície condutora.

A guanina adsorveu na superfície do substrato de HOPG, cobrindo uniforme e completamente o eléctrodo com um filme molecular muito estável e resistente, e a adsorção pôde ser controlada utilizando métodos electroquímicos de deposição.

As imagens obtidas com o modo MAC de AFM indicaram que o dsDNA e o ssDNA adsorvem espontaneamente na superfície do eléctrodo de HOPG, mostrando um processo de adsorção muito rápido. Estas moléculas apresentam a capacidade de auto-organização no suporte sólido, a partir da solução, formando redes bidimensionais que cobrem o eléctrodo de maneira uniforme. A interacção das moléculas com a superfície hidrofóbica de HOPG induziu à sobreposição das moléculas e a interacções intra e intermoleculares. Os filmes de ácidos nucleicos são mantidos imobilizados na superfície de HOPG por intermédio de interacções não-covalentes, tais como pontes de hidrogénio, empa-

cotamento das bases, forças electrostáticas, forças van der Waals e interacções hidrofóbicas. A formação de redes de dsDNA e de ssDNA com grande resistência e estabilidade mecânica foi obtida por adsorção assistida electroquimicamente.

Os resultados obtidos e apresentados ao longo deste trabalho mostram claramente a importância da compreensão do processo de adsorção dos ácidos nucleicos na superfície dos eléctrodos e da avaliação correcta de todos os factores que influenciam a resposta do biossensor electroquímico com DNA. O desenvolvimento de biossensores com DNA deve incluir uma caracterização adequada da morfologia das moléculas adsorvidas e da cobertura da superfície do biossensor, obtida pela escolha apropriada da concentração da solução, do pH e dos métodos de deposição.

Relativamente a perspectivas futuras, a capacidade das técnicas de AFM de permitirem efectuar a observação das amostras *in situ*, no decorrer das experiências electroquímicas, poderá permitir a análise directa, em tempo real, de vários processos na superfície dos biossensores electroquímicos com DNA, incluindo a interacção do DNA com fármacos ou proteínas.

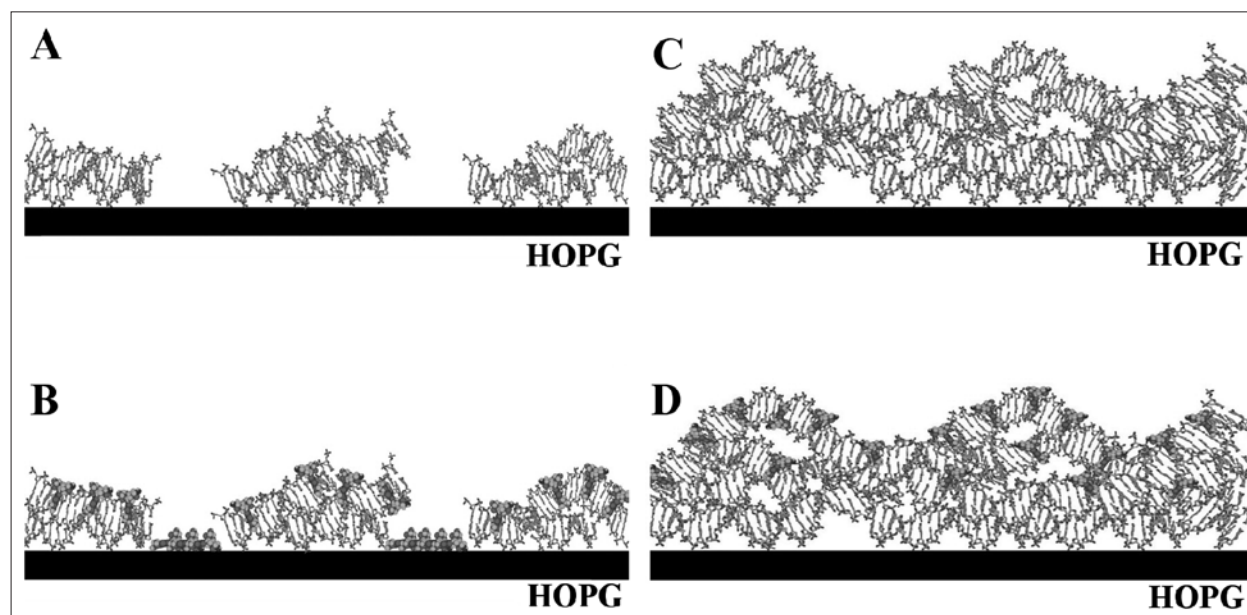


figura 14 Modelos esquemáticos da adsorção de: (A, C) dsDNA na superfície de HOPG, com a formação de um filme (A) fino e (C) espesso; (B, D) um fármaco na superfície de HOPG modificada por um filme (B) fino e (D) espesso de dsDNA.

Agradecimentos

Financiamentos pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT): Bolsa de Pós-doutoramento SFRH/BPD/14425/ 2003 (A.-M.C.P.), POCTI (co-financiado pelo FEDER) e ICEMS (Research Unit 103).

Bibliografia

1. W. Saenger, in Principles of nucleic acid structure, Springer Advanced Text in Chemistry, C. R. Cantor (ed.), Springer-Verlag, New York, 1984.
2. N. C. Seeman, Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 27 (1998) 225.
3. I. Willner, Science 298 (2002) 2407.
4. A. M. Oliveira Brett, S. H. P. Serrano e J. A. P. Piedade, in Comprehensive Chemical Kinetics, Applications of Kinetic Modeling, vol. 37, R. G. Compton, G. Hancock (eds.), Elsevier, Oxford, UK, 1999, capítulo 3, 91.

5. A. M. Oliveira Brett, in Comprehensive Analytical Chemistry. Biosensors and Modern Specific Analytical Techniques, L. Gordon (ed.), Elsevier, Oxford, UK, 2004, em impressão.
6. A. M. Oliveira-Brett, M. Vivan, I. R. Fernandes e J. A. P. Piedade, Talanta 56 (2002) 959.
7. M. Miles, Science 277 (1997) 1845.
8. D. A. Bonnell e B. D. Huey, in Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications, 2.^a edição, D. A. Bonnell (ed.), Wiley-VCH, New York, 2001, capítulo 2, 7.
9. R. Wiesendanger, in Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications, R. Wiesendanger (ed.), Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1994.
10. W. Han, S. M. Lindsay e T. W. Jing, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 4111.
11. A. M. Oliveira-Brett e A.-M. Chiorcea, Electrochem. Commun. 5 (2003) 178.
12. A. M. Oliveira Brett e A.-M. Chiorcea, Langmuir 19 (2003) 3830.

13. A. M. Oliveira Brett e A.-M. Chiorcea, Biochemistry 63 (2004) 229.
14. J. D. Watson e F. H. C. Crick, Nature 171 (1953) 737.
15. R. Franklin e R. G. Gosling, Nature 172 (1953), 156.
16. V. N. Soyfer e V. N. Potaman, in Triple-helical Nucleic Acids, R. C. Garber (ed.), Springer-Verlag New-York, Inc., New-York, 1996.
17. A.-M. Chiorcea e A. M. Oliveira-Brett, Bioelectrochemistry 55 (2002) 63.
18. A.-M. Chiorcea e A. M. Oliveira Brett, in ASI NATO on Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials, P. Vilariño (ed.), 2004, em impressão.
19. A. M. Oliveira Brett e F. - M. Matsyik, J. Electroanal. Chem. 426 (1997) 95.
20. I.A. Rebelo, J.A.P. Piedade e A.M. Oliveira-Brett, Talanta, 2004, 63 (2004) 323.
21. H. G. Hansma, I. Revenko, K. Kim e D. E. Laney, Nucleic Acids Res. 24 (1996) 713.

Actualidades Científicas

Mais Pistas para o Ciclo do Azoto

De acordo com estudos recentes, o passo de nitrificação do ciclo do azoto conhecido apenas em microorganismos, ocorre também em algumas plantas. O ciclo do azoto é mediado por interações entre plantas, animais e microorganismos. Algumas plantas são fundamentais, porque possuem bactérias com capacidade para reduzir o azoto atmosférico a amónia, o passo conhecido como fixação de azoto. No passo de nitrificação, o azoto orgânico é convertido a nitrito e a nitrato. Este processo é mediado por microorganismos, principalmente bactérias.

Investigadores da Universidade de Wales, Swansea, descobriram que a nitrificação também ocorre em algumas plantas, em particular na espécie *Hippocrepis comosa*, um membro da família das leguminosas com a capacidade de fixação de azoto [Hipkin *et al.*, *Nature* (2004) **430**, 98]. Esta planta acumula ácido 3-nitropropiónico (3-NPA) nas suas folhas, um composto altamente tóxico que protege a planta de herbívoros. Quando as suas folhas estão a morrer, a planta degrada o 3-NPA a ácido 3-oxopropanóico, formando nitrito e nitrato. Quando as folhas caem, estes iões re-

gressam ao solo. O trabalho revela que o nitrato pode ser depositado no solo, mesmo na ausência de microorganismos nitrificadores. Os investigadores, adiantam no entanto que a extensão da nitrificação através desta via é várias ordens de grandeza mais baixa que a da via microorganismos, não deixando de ser significativo o facto de ela existir (adaptado de *Chemical & Engineering News* (2004) **82** (27), 6).

Helder Gomes

Nanotubos Macios

Investigadores da Universidade de Basel, Suíça, sintetizaram nanotubos poliméricos capazes de serem preenchidos com substâncias solúveis em água. Estes materiais poderão encontrar aplicações na libertação controlada de fármacos e na síntese inorgânica. A equipa, liderada por Wolfgang P. Meier, desenvolveu um novo método, fácil e eficiente, para a preparação de nanotubos macios preenchidos com água, estáveis mecânica e quimicamente, com diâmetros de cerca 50 nm e comprimentos de até dezenas de micrómetros (Grumelard *et al.*, *Chem. Commun.*, (2004) **1462**). Estas estruturas são baseadas em blocos de copolímeros auto-

organizados, que podem ser fixos permanentemente por polimerização cruzada. Os tubos têm um volume interno grande e podem ser preenchidos com qualquer espécie solúvel em água.

Os macromonómeros que se auto-organizam para formar os nanotubos são copolímeros tri-bloco ABA. Os dois blocos A são constituídos por poli-2-metiloxazolina (PMOXA), hidrofílico, e o bloco B consiste em poli-dimetilsiloxano (PDMS), hidrofóbico. A equipa de investigadores sintetizou os copolímeros por polimerização catiónica com abertura do anel da 2-metiloxazolina em PDMS activado. Os blocos PMOXA tem grupos terminais hidroxilos, que permitem funcionalização com ácido metacrílico. Em solução aquosa, os macromonómeros tri-bloco formam estruturas supramoleculares que podem ser quimicamente cruzadas por polimerização dos grupos ácidos metacrílicos. Para verificar que a superfície interna dos nanotubos é hidrofílica, encapsularam carboxifluoresceína (um corante fluorescente solúvel em água) nos nanotubos e fizeram a sua observação por microscopia de fluorescência.

Helder Gomes

Destaques



Fórum Ciência

18 e 19 de Outubro 2004 no Porto, Portugal

A Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto vai realizar em 18/19 de Outubro um Fórum de reflexão sobre a cultura científica. Neste primeiro Fórum Ciência propõe-se uma reflexão sobre o estado preocupante da cultura científica em Portugal, a qualidade e solidez da formação científica ministrada no Ensino, a defesa do espírito científico e do espírito crítico, o rigor na transmissão e análise da informação e a consciência social de que, sem Ciência e espírito de rigor, não há Progresso. O encontro está estruturado em vários temas, nomeadamente, a cultura científica no ensino básico e secundário, o conhecimento científico e outros conhecimentos, reflexos numa cultura não científica na comunicação social e a cultura científica, Estado e sociedade.

E: forum@fe.up.pt

URL: www.fe.up.pt/forumciencia

Encontro Nacional de Ciência e Tecnologia 2004. Dinamização de Redes Temáticas de Investigação

22 e 23 de Outubro 2004 em Aveiro, Portugal

O Conselho dos Laboratórios Associados (CLA) promove a organização de um Encontro Nacional de Cientistas, na Universidade de Aveiro. Este Encontro Nacional tem por objectivo o reforço da

colaboração entre instituições científicas nacionais.

O Encontro dinamizará a constituição de Redes Temáticas de Investigação ou cooperação científica que juntem várias instituições para a resolução de problemas científicos comuns. A criação de novos laboratórios, designadamente novos Laboratórios Associados, a formação de redes de cooperação em matéria de ensaios ou partilha de infraestruturas, e ainda a criação de redes de formação, informação ou comunicação científica cabem também no âmbito deste Encontro. Para mais informações consulte a respectiva página web.

E: enct2004@labs-associados.org

URL: enct2004.labs-associados.org/



8.ª Conferência Nacional de Ambiente

27-29 Outubro 2004 em Lisboa, Portugal

Organizada alternadamente pela Universidade de Aveiro e pela Universidade Nova de Lisboa, a Conferência Nacional de Ambiente, pretende constituir um

Fórum Nacional de discussão de diferentes temas e estudos sobre o Ambiente, promovendo a divulgação de actividades de I&D realizadas em Portugal, através de uma frutuosa troca de experiências e de contactos (universidades, empresas, serviços, etc.).

Procura-se que a Conferência seja abrangente, sendo o seu âmbito alargado aos principais domínios da Área de Ambiente, desde Alterações Globais, Impactes Ambientais, Gestão do Ambiente e Tecnologias de Despoluição.

E: cnambiente2004@fct.unl.pt

URL: cnambiente2004.fct.unl.pt

3rd Portuguese-Spanish Biophysics Congress

29 Outubro – 1 Novembro 2004 em Lisboa, Portugal

De 29 de Outubro a 1 de Novembro irá realizar-se em Lisboa o terceiro congresso Ibérico de Biofísica. O evento terá como tópicos principais a estrutura e dinâmica de membranas e de proteínas, a bioenergética, o transporte celular, a termodinâmica das proteínas (representando este tópico um tributo ao Professor J. Laynez), a modelação biomolecular, a bioinformática e os avanços da biofísica como aplicação em biomedicina. De entre as várias comunicações orais previstas é de destacar as lições plenárias a proferir por cientistas de reconhecido mérito, nomeadamente, pelo Professor Robert Huber (Prémio Nobel da Química) do Max-Planck-Institut für Biochemie, Alemanha, pelo Professor Horst Vogel da École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça, pelo Professor Manuel Prieto da Universidade Técnica de Lisboa e pelo Professor José Lopez Barneo da Universidad de Sevilla.

Para mais informações sobre o programa e inscrição no congresso, consultar a respectiva página web.

E: bioener@itqb.unl.pt

URL: www.itqb.unl.pt/congress_biophysics

6th Green Chemistry Conference

8-9 Novembro 2004 em Barcelona, Espanha

De 8 a 9 de Novembro de 2004 irá realizar-se em Barcelona a sexta conferência da química verde. Neste encontro serão focados recentes desenvolvimentos científicos em química verde, destacando-se, entre outros, os tópicos sobre redução do uso de substâncias nocivas causadoras da chuva ácida e das emissões de gases com efeito estufa, o uso da química como fonte de redução de poluentes tóxicos e para a minimização dos consumos de água e de energia, sínteses químicas ambientalmente benignas, desenvolvimento de solventes e reagentes mais limpos e seguros, catálise ambiental e aplicações industriais da química verde.

E: green-chem@iuct.net,
URL: www.iuct.net

Simpósio em Corantes e Pigmentos Orgânicos

12-13 Novembro 2004 em Vila Real, Portugal

À semelhança do que tem vindo a ser feito nos últimos anos, a Divisão de Química Orgânica da Sociedade Portuguesa de Química tomou a iniciativa de organizar um Simpósio temático que, este ano, é sobre "Corantes e Pigmentos Orgânicos". O evento está previsto para os dias 12 e 13 Novembro de 2004, na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, em Vila Real.

O encontro terá duas lições plenárias, várias lições convidadas e comunicações em painel. Duas das lições convidadas serão escolhidas entre os resumos apresentados para comunicação. Pretende-se abranger um leque alargado de tópicos de grande interesse nesta área: fenómenos crómicos, corantes naturais e sintéticos, corantes funcionais, compostos fotocromicos, corantes para aplicações médicas, etc. Como usualmente, este Simpósio será também um local privilegiado de encontro e de debate de temas de interesse comum para a comunidade desta área científica.

No dia 13, sábado, estão previstas duas Sessões Experimentais, especialmente

destinadas a professores do Ensino Secundário, que decorrerão em simultâneo para um número limitado de participantes (15 vagas para cada Sessão).

E: Icarv@utad.pt, amcampos@quimica.uminho.pt

4as Jornadas da Revista Corrosão e Protecção de Materiais

25 Novembro 2004 em Lisboa, Portugal

Com o objectivo de estimular a investigação e a divulgação de temas interligados com a corrosão e a protecção de materiais, a Revista "Corrosão e Protecção de Materiais", publicada trimestralmente pelo Laboratório de Tratamento de Superfícies e Revestimentos (LTR) do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETI), vai promover a realização das suas 4^{as}. Jornadas, que terão lugar a 25 de Novembro do ano em curso, no Pólo Tecnológico de Lisboa (Campus do Lumiar) – Edifício «Fórum Tecnológico».

Estas Jornadas irão debater temas relacionados com a corrosão e protecção em betão armado, revestimentos metálicos, revestimentos orgânicos e tratamento de superfícies e ambiente. Para mais informações sobre o programa do evento, consultar a respectiva página web.

E: jornadas.cpm@ineti.pt,
URL: www.ineti.pt



VI Conferência de Química Inorgânica

31 Março – 2 Abril 2005 no Funchal, Portugal

A Divisão de Química Inorgânica da SPQ vai organizar no Funchal, pela primeira vez fora do seu espaço geográfico habitual (Região Centro), a VI Conferência de Química Inorgânica. A Mostra da Química Inorgânica feita por portugueses dará uma particular atenção aos investigadores mais novos, a trabalhar no país ou no estrangeiro, que terão, aqui, a oportunidade de apresentar e ver discutido o seu trabalho, pelo que a sua participação massiva, além de incentivada, será muito apreciada.

A conferência decorrerá durante três dias, de quinta a sábado, e será constituída por oito (8) plenárias (max. 45 min), dezasseis (16) comunicações orais (máx. 20 min, seleccionadas após análise dos resumos submetidos) e uma sessão de posters que se prolongará por dois dias. Três das plenárias serão proferidas por especialistas estrangeiros de reconhecido mérito internacional estando, neste momento, já confirmada a presença do Professor Jean-Pierre Sauvage, membro da Academia Francesa de Ciências, Director de investigação do Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, Université Louis Pasteur de Strasbourg e especialista em motores moleculares usando complexos de metais de transição.

Todos os participantes e acompanhantes vão poder tirar partido das excelentes condições de acolhimento do Hotel da Conferência (Crowne Plaza Resort, unidade hoteleira de 5 estrelas) e de um pacote de serviços, a preços especiais, que inclui transporte, alimentação e alojamento de quinta a domingo.

Os interessados em participar na VI Conferência de Química Inorgânica deverão submeter, obrigatoriamente, o resumo da comunicação até 30 de Novembro de 2004. Informações adicionais, permanentemente actualizadas, e o modelo do resumo estão disponíveis na página web do encontro. Sejam bem vindos à festa da Divisão de Química Inorgânica da SPQ (31 de Março a 2 de Abril de 2005, no Funchal).

P'la Comissão Organizadora Nacional
João Rodrigues

E: 6thcic@uma.pt
URL: www.uma.pt/6thcic

7.º Encontro da Química dos Alimentos

Alimentos: Tradição e Inovação, Saúde e Segurança

13 –16 Abril 2005 em Viseu, Portugal

Sob os auspícios da Divisão de Química dos Alimentos da Sociedade Portuguesa de Química, e na sequência de outros Encontros que tiveram lugar em Santarém, Aveiro, Faro, Coimbra, Porto e Lisboa, vai realizar-se, em Viseu, o 7.º Encontro de Química dos Alimentos. Estes

Encontros, que se têm vindo a realizar desde 1993 com frequência bienal, constituem já uma referência no domínio da Química e da Ciência dos Alimentos em Portugal. Os Encontros de Química dos Alimentos têm como principal objectivo fomentar a troca de conhecimentos e de experiências entre os profissionais dos meios académico e industrial e da sociedade em geral, bem como estimular o debate crítico em áreas de interesse comum.

O programa científico incluirá sessões plenárias, comunicações orais e em painel, em torno das seguintes áreas temáticas:

- Análise de alimentos – Novos desafios
- Alimentação e saúde
- Alimentos do século XXI: matérias-primas, processos e produtos
- Química e propriedades sensoriais: atitude e motivação do consumidor

Terão, ainda, lugar duas mesas redondas subordinadas aos temas:

- Inovar na tradição
- Comportamentos alimentares e estilos de vida

A submissão de resumos de comunicações deve ser efectuada através da página web do Encontro, indicando o tipo de comunicação preferido (oral ou em painel, não vinculativo) e a área temática do programa em que melhor se enquadra o trabalho descrito no resumo.

Datas importantes:

- Pré-inscrição, até 28 de Setembro de 2004
- Submissão de resumos, até 22 de Novembro de 2004
- Inscrição – pagamento, até 28 de Fevereiro de 2005
- Textos completos – livro de actas, até 28 de Fevereiro de 2005

E: 7eqa2005@esav.ipv.pt

URL: www.esav.ipv.pt/7eqa2005/

1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2005)

6-8 Julho 2005 em Aveiro, Portugal

A First International Conference on Diffusion in Solid and Liquids, DSL-2005, é uma oportunidade única para trocar informações, apresentar os últimos resultados, bem como obter acesso a importantes publicações sobre pesquisas de Difusão. Os jovens cientistas são especialmente encorajados a participarem na Conferência e a constituírem redes de trabalho internacionais com cientistas de renoma.

A First International Conference on Diffusion in Solids and Liquids será realizada de 6 a 8 de Julho de 2005 na Universidade de Aveiro. Os sócios da SPQ beneficiam de um desconto sobre o preço da inscrição e alguns dos trabalhos apresentados poderão ser seleccionados para divulgação no *Química*.

E: DSL-2005@mec.ua.pt

URL: event.ua.pt/dsl2005/

MATRIX 2005 – Recent Progress and New Developments in the Physics and Chemistry of Matrix-Isolated Species

24-29 Julho 2005 no Funchal, Portugal

O congresso é organizado pelo Laboratório de Espectroscopia Molecular a Baixa Temperatura do Centro de Química de Coimbra (Departamento de Química – Universidade de Coimbra) e pelo Centro de Química da Universidade da Madeira e insere-se na série de conferências bianuais realizadas alternadamente na Europa e nos Estados Unidos sob os auspícios da World Community of Matrix-Isolation Scientists.

O programa científico do congresso incide sobre todas as áreas tradicionais onde a técnica de isolamento em matrizes tem vindo a desempenhar papéis relevantes, com incidência nos seguintes domínios: novas perspectivas e recentes progressos na espectroscopia de espécies isoladas em matrizes, métodos espectroscópicos em astrofísica e astroquímica, espectroscopia em feixes moleculares, métodos teóricos e computacionais em espectroscopia, fotoquímica em matrizes, matrizes iónicas e matrizes quânticas, espectroscopia em

gotículas de hélio, crioespectroscopia de agregados e zeólitos, intermediários reactivos e novas espécies químicas, espectroscopia em fluídos supercríticos e em soluções criogénicas, física e química das superfícies.

O método de isolamento de substâncias em matrizes criogénicas permite a estabilização, por tempo indeterminado, de espécies químicas instáveis noutras condições e o seu estudo por um grande número de técnicas experimentais. Intermediários importantes em síntese química e espécies de importância vital na química atmosférica, do espaço ou biológica podem ser estudados por este método. A caracterização de moléculas estáveis é também favorecida pelo seu isolamento em matrizes criogénicas, porque, nestas condições, a sua complexidade estrutural se reduz apreciavelmente (alguns dos seus graus de liberdade são total ou parcialmente suprimidos e componentes menos estáveis podem converter-se na forma molecular mais estável). Esta técnica possui, assim, para além de um grande interesse sob o ponto de vista da ciência fundamental, também uma grande importância na perspectiva da ciência aplicada, na identificação de substâncias, determinações quantitativas em análise química, química ambiental, etc... Visto que as condições a que a amostra se encontra são semelhantes às que as espécies químicas encontram no espaço (espécies isoladas, mantidas a temperaturas muito baixas), este tipo de estudos tem também grande relevo em astrofísica e astroquímica.

Informação detalhada sobre o congresso pode ser consultada na página Web do congresso.

Durante o congresso será organizada uma exposição de instrumentação, equipamentos, livros e outro material científico e técnico relevante para as áreas científicas cobertas no evento.

Rui Fausto, Prof. Doutor, MATRIX_2005 – Presidente da Comissão Organizadora

E: matrix2005@qui.uc.pt

URL: www.who.who.pt/~rfausto/matrix2005

Secção compilada por Helder Gomes

Agenda

18 e 19 de Outubro 2004 no Porto, Portugal

Fórum Ciência
E: forum@fe.up.pt
URL: www.fe.up.pt/forumciencia

18-22 Outubro 2004 em Havana, Cuba

Vth International Congress on Chemistry and Chemical Engineering
E: alberto@cgf.co.cu
URL: http://www.geocities.com/scq_2004/

22 e 23 de Outubro 2004 na Universidade de Aveiro, Portugal

Encontro Nacional de Ciência e Tecnologia 2004. Dinamização de Redes Temáticas de Investigação
E: enct2004@labs-associados.org
URL: enct2004.labs-associados.org/

27-29 Outubro 2004 em Lisboa, Portugal

8.ª Conferência Nacional de Ambiente
E: cnambiente2004@fct.unl.pt
URL: cnambiente2004.fct.unl.pt

29 Outubro-1 Novembro 2004 em Lisboa, Portugal

3rd Portuguese-Spanish Biophysics Congress
E: bioener@itqb.unl.pt
URL: www.itqb.unl.pt/congress_biophysics

8-9 Novembro 2004 em Barcelona, Espanha

6th Green Chemistry Conference
E: green-chem@iuct.net
URL: www.iuct.net

12-13 Novembro 2004 em Vila Real, Portugal

Simpósio em Corantes e Pigmentos Orgânicos
E: lcarv@utad.pt
amcampos@quimica.uminho.pt

16-18 Novembro 2004 em Moscovo, Russia

The 2nd International Conference on Chemical Education and Sustainable Development
E: rector@muctr.edu.ru
URL: www.iupac.org/publications/ci/2004/2604/1_tarasova.html

25 Novembro 2004 em Lisboa, Portugal

4as Jornadas da Revista Corrosão e Protecção de Materiais
E: jornadas.cpm@ineti.pt
URL: www.ineti.pt

2-4 Fevereiro 2005 em Amsterdam, Holanda

2nd International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules (SCM-2)
E: scm@ordibo.be
URL: www.ordibo.be/scm

18-19 Fevereiro 2005 em Piraeus, Grécia

IV Congresso Internacional de Tecnologia Alimentar
E: contact@petet.org.gr
URL: www.petet.org.gr

31 Março-2 Abril 2005 no Funchal, Portugal

VI Conferência de Química Inorgânica
E: 6thcic@uma.pt
URL: www.uma.pt/6thcic

13-16 Abril 2005 em Viseu, Portugal

7.º Encontro da Química dos Alimentos
E: 7eqa2005@esav.ipv.pt
URL: www.esav.ipv.pt/7eqa2005/

5-8 Junho 2005 em Heidelberg, Alemanha

4th International Conference on Environmental Catalysis
E: geiling@dechema.de
URL: www.dechema.de/ICEC

15-18 Junho 2005 em Portotose, Eslovénia

5th International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors & 4th International Symposium on Multifunctional Reactors
E: camure5-ismr4@ki.si
URL: www.camure5-ismr4.ki.si

20-24 Junho 2005 em Washington, EUA

2nd International Conference on Green and Sustainable Chemistry & 9th Annual

Green Chemistry and Engineering Conference
URL: www.epa.gov/greenchemistry/calendar.html

27 Junho-2 Julho 2005 em Puerto Vallarta, México

5th International Symposium on Acid-Base Catalysis
E: stu.soled@exxonmobil.com ou jose.g.santiesteban@exxonmobil.com
URL: www.abs-v.org

4-8 Julho 2005 em Helsínquia, Finlândia

The 14th European Symposium on Organic Chemistry
E: orgkm-esoc14@helsinki.fi
URL: www.helsinki.fi/esoc14

6-8 Julho 2005 em Aveiro, Portugal

1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2005)
E: DSL-2005@mec.ua.pt
URL: event.ua.pt/dsl2005/

10-14 Julho 2005 em Glasgow, Escócia

7th World Congress of Chemical Engineering
E: info@chemengcongress2005.com
URL: www.chemengcongress2005.com

17-21 Julho 2005 em Geneve, Suíça

13th International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-13)
E: Peter.Kundig@chiorg.unige.ch

24-29 Julho 2005 no Funchal, Portugal

MATRIX 2005 – Recent Progress and New Developments in the Physics and Chemistry of Matrix-Isolated Species
E: matrix2005@qui.uc.pt
URL: www.qui.uc.pt/~rfausto/matrix2005