

# QUÍMICA

<b>Editorial</b>	<b>2</b>
<b>Noticiário SPQ</b>	<b>3</b>
<b>Livros &amp; Multimédia</b>	<b>8</b>
<b>Opinião</b>	
Massa e peso	9
<b>Química e Ensino</b>	
Contributo para o ensino /aprendizagem do conceito de elemento químico	11
<i>M. F. P. Silva, M. C. T. Lourenço, Joana M. M. Filipe</i>	
<b>Química e Ensino</b>	
A utilização de <i>software</i> educativo pelos professores de Química e Física	17
<i>Conceição Pedruco, João Paulo Leal</i>	
Construção de dois modelos simples de geometrias moleculares para utilização na sala de aula	25
<i>Mário Valente, Helena Moreira</i>	
<b>Artigos</b>	
Magnetismo molecular	27
<i>J.M. Herrera, M. Verdaguer</i>	
História breve dos pigmentos: 4 – Das Artes da Idade Média (2. <sup>a</sup> parte)	39
<i>João M. Peixoto Cabral</i>	
<b>Química e Sociedade</b>	
A Química é divertida	51
<i>Helena Tomás</i>	
<b>Folhas de Química</b>	
Soluções tampão de pH	53
<i>Maria Filomena Camões</i>	
<b>Tomar Nota</b>	<b>57</b>
<b>Agenda</b>	<b>60</b>

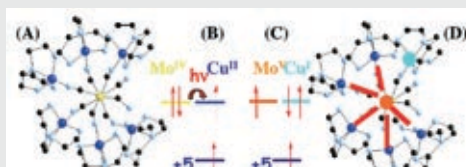
## A utilização de *software* educativo 17

Apresentam-se os resultados de um estudo que pretende dar a conhecer a utilização de *software* educativo pelos professores de Química e de Física. Qual o *software* mais usado e em que áreas e qual o seu impacto na aprendizagem, são alguns dos tópicos abordados.



## Magnetismo molecular 27

Como obter magnetos tridimensionais a partir de moléculas? A capacidade de, por design molecular, se poder controlar quer o *spin* de moléculas e de complexos metálicos quer as suas interações nos sólidos, está a ser usada para o desenvolvimento de novos magnetos moleculares. Também a informação poderá ser armazenada sob a forma de estado de *spin* das moléculas (magnetismo unimolecular).

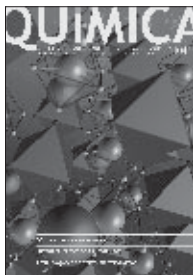


## História breve dos pigmentos 39

O pigmento azul mais belo e mais caro era o azul-ultramarino, produzido a partir do lápis-lazúli. Ticiano pintou o manto da Virgem com azul-ultramarino misturado com branco-de-chumbo, em diferentes proporções, o que lhe permitiu obter diferentes gradações de azul e realçar admiravelmente a beleza do vestido.



Boletim da  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Capa de Nuno Gonçalves

**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 104, Janeiro - Março 2007

**Redacção e Administração**

Av. da República, 37 - 4.º  
1050-187 LISBOA  
Tel.: 217 934 637  
Fax: 217 952 349  
E-mail: bqumica@ist.utl.pt  
www.spq.pt

**Editor**

Jorge Morgado

**Editores-Adjuntos**

Palmira Silva  
Helder Gomes  
Carlos Folhadela

**Comissão Editorial**

Hugh Burrows  
Joaquim L. Faria  
Ana Lobo  
M. N. Berberan e Santos  
A. Nunes dos Santos

**Publicidade**

Helder Gomes  
Tel.: 273 303 110  
Fax: 273 313 051  
hlgomes@ipb.pt

**Grafismo**

sentido: designers / Nuno Gonçalves

**Execução Gráfica**

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

**Tiragem**

2.200 exemplares

**Preço avulso**

€12,50

Assinatura anual - quatro números

€45,00

(Continente, Açores e Madeira)

Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direcção de "Química".

São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas. A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração podem ser encontradas nas páginas interiores deste fascículo

**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



Tendo integrado a equipa cessante do QUÍMICA, enquanto Editor-Adjunto, decidi aceitar o desafio de coordenar, nos próximos três anos, este projecto. Este é o primeiro número coordenado pela nova equipa, ainda em fase de adaptação.

Pretendemos dar continuidade a este projecto, procurando manter o nível e qualidade imprimidos pelo Director cessante, o Prof. Joaquim Faria. O Boletim é especialmente dirigido aos sócios da SPQ. Entre estes, há, em particular, professores que se distribuem pelos níveis de ensino secundário e universitário. O QUÍMICA procurará manter um papel importante no apoio à actividade docente, enquanto veículo informativo e formativo sobre temas actuais e relevantes para o ensino da Química. Pretende-se, por isso, que os temas aqui abordados tenham um carácter transversal, evitando a abordagem de temas muito específicos ou particularmente destinados a grupos científicos muito restritos. Apenas o carácter excepcionalmente relevante desses temas poderá justificar a sua divulgação no QUÍMICA. Por isso, não pretendo, na continuidade da orientação editorial anterior, criar espaço para contribuições de índole científica muito específica, pois, para essas, há outras publicações mais adequadas, algumas das quais apoiadas pela SPQ. Procuraremos, por isso, pautar a aceitação das contribuições que nos chegarem por esses critérios. O QUÍMICA propõe-se promover a discussão de temas de interesse actual para o ensino e divulgação da Química, mesmo que polémicos, sem que isso corresponda, de forma alguma, a uma corresponsabilização da Direcção da SPQ ou do QUÍMICA.

A situação conjuntural actual levanta novos desafios. Está em voga "uma revolução tecnológica" que é acom-

panhada de cortes significativos no financiamento, em particular do ensino superior, e de uma vaga reformista que abrange todos os níveis de ensino. Sem dúvida que a racionalização de custos e optimização dos recursos devem ser objectivos constantes em todas as áreas de actividade e, por isso, também na educação. Contudo, não se concebe um "choque tecnológico" sem um esforço e investimento significativos na qualidade do ensino a todos os níveis. Será este esforço compatível com a actual redução de financiamento? Pretendemos acompanhar e dar expressão às implicações que esta situação terá na qualidade do ensino, em particular da Química.

Neste número, construído em fase transitória, o leitor pode encontrar, em particular, artigos dedicados ao ensino da Química e outros de divulgação. Nos primeiros, queria salientar duas contribuições: uma que avalia o modo como alunos e professores apreendem o conceito de elemento químico e outra que avalia o grau de utilização de *software* no ensino. Um dos artigos de divulgação aborda os pigmentos na Idade Média e fecha uma série de contribuições sobre este tema que tem vindo a ser publicado no QUÍMICA. O artigo sobre magnetismo molecular ilustra bem o papel da Química na preparação de novos magnetos, e pode servir como paradigma da contribuição dos químicos para o desenvolvimento de novos materiais.

Para finalizar, gostava de realçar que, para que este projecto continue activo, é necessário o apoio de todos. Aguardarei, expectante, as vossas contribuições.

Jorge Morgado  
bqumica@ist.utl.pt  
www.spq.pt

# Boletim da SPQ – orientação editorial

QUIMICA, o Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, versa todos os assuntos relacionados com a Química, e em particular todos aqueles que dizem respeito à Química em Portugal.

QUIMICA publica entrevistas, reportagens, artigos solicitados e propostos, noticiário, recensões de livros e outras publicações e correspondência dos leitores. É incentivada a submissão voluntária de artigos de carácter rela-

vamente geral e escritos de modo a despertar interesse a um vasto leque de leitores.

QUIMICA, não sendo especializado na história e filosofia da química, está aberto e pretende encorajar a publicação de contribuições nesta área. O QUIMICA pode também incluir artigos de autores especialmente convidados para publicarem sobre temas específicos da história e da filosofia da química.

## Normas de colaboração e instruções para os autores

1. Os artigos devem ser enviados por correio electrónico, para o endereço [bquimica@ist.utl.pt](mailto:bquimica@ist.utl.pt) dirigidos ao Editor do QUIMICA. O material submetido deverá conter o seguinte:

a) Um arquivo MS Word ou PDF com as figuras e tabelas incorporadas. O texto deve ser escrito com espaçamento duplo. Tabelas, gráficos e ilustrações devem ser numerados e incorporados com as respectivas legendas descrevendo sumariamente o seu conteúdo. As citações longas devem ficar destacadas no texto; as curtas devem ser colocadas entre aspas.

b) Um arquivo adicional devidamente identificado, por cada gráfico ou ilustração, em formato JPG, com a resolução adequada a uma boa reprodução gráfica no tamanho original.

2. Os artigos devem conter um resumo de 50 a 200 palavras com a descrição do respectivo conteúdo. Salvo casos excepcionais, os textos não devem exceder cerca de 30 000 caracteres (5 a 6 páginas da revista, incluindo as figuras). As figuras deverão ter a qualidade indispensável.

3. Os artigos devem seguir, tanto quanto possível, as recomendações da IUPAC quanto à nomenclatura e unidades.

4. As referências devem ser numeradas consecutivamente à medida que forem citadas ao longo do texto e indicadas por

um número colocado entre parênteses rectos (exemplos: [1] ou [2, 3] ou [4-8]). As referências devem ser reunidas no fim do texto, obedecendo aos seguintes formatos:

### Livros:

[1] S.J. Formosinho, *Fundamentos de Cinética Química*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.

[2] R.S. Turner, 'University Reformers and Professional Scholarship in Germany, 1760-1806', in L. Stone (ed.), *The University in Society*, Princeton: Princeton University Press (1974) 495-531.

[3] R.S. Turner, op. cit. 'University', 496-497.

### Publicações periódicas:

[4] G. Krager, *Nachrichten aus der Chemie* **53** (2005) 136-138.

[5] A.N.L. Lopes, J.G. Ferreira, *Analytical Biochemistry* **342** (2005) 195-197.

### Fontes manuscritas:

As fontes manuscritas devem conter todas as informações necessárias que permitam a localização da fonte; referências posteriores devem citar nome, data e abreviatura da fonte, caixa, número da página ou fólio:

[6] Carta de Adolphe Wurtz a Jean-Baptiste Dumas, 15 de Fevereiro de 1864, Paris, Archives de l'Académie des Sciences, Dossier Wurtz.

### Endereços electrónicos:

A utilização de endereços electrónicos deve ser evitada e limitada a fontes institucionais fidedignas; deve conter o endereço completo de modo a permitir a localização da fonte e a data de acesso.

[7] SDBS Web: <http://www.aist.go.jp/RIODDB/SDBS> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, acessado em 01-01-2006).

5. Os agradecimentos devem ser colocados no fim dos artigos, antes das referências.

6. O corpo editorial acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores. Com base nas apreciações obtidas, será decidida a aceitação, recusa das colaborações propostas, ou eventualmente a revisão dos textos pelos autores antes de tomar uma decisão definitiva.

7. Em casos especiais, sujeitos à concordância da Comissão Editorial do QUIMICA, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.

8. Os artigos submetidos para publicação no QUIMICA não podem ser submetidos a outras revistas. A reprodução de figuras já publicadas carece da devida autorização pelo detentor dos direitos. A autorização para reproduzir imagens é inteiramente da responsabilidade do

autor, o que deverá ser referido nos casos em que se aplique.

9. Os direitos de autor dos artigos publicados são propriedade da Sociedade Portuguesa de Química, não se autorizando a sua reprodução total ou parcial, mesmo sob a forma de tradução numa língua diferente, salvo com autorização escrita da Comissão Editorial.

10. No caso dos autores desejarem corrigir as provas dos textos aceites para

publicação, deverão indicá-lo expressamente quando da submissão do manuscrito.

11. As provas tipográficas dos artigos em co-autoria bem como as separatas serão enviadas para o autor responsável, a menos que o Editor seja informado do contrário.

12. A inobservância de qualquer das normas de colaboração poderá levar à devolução do texto recebido.

#### Contactos

Editor do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

Jorge Manuel Ferreira Morgado  
Departamento de Engenharia Química e Biológica  
Instituto Superior Técnico

Avenida Rovisco Pais 1049-001 Lisboa  
Tel.: 218418451

e-mail: bquimica@ist.utl.pt

### Órgãos Directivos da SPQ para o triénio 2007-2009

No passado dia 5 de Janeiro, durante a Assembleia Geral realizada nas instalações da Sede da SPQ, em Lisboa, foram eleitos os novos órgãos sociais, que passaram a ter a seguinte constituição:

#### Presidência

José Luís Cabral da Conceição Figueiredo (FE-UP, Porto), Presidente  
Mário Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos (IST-UTL, Lisboa), Vice-Presidente

#### Conselho Executivo

Paulo Jorge de Almeida Ribeiro Claro (DQ-UA, Aveiro), Secretário-Geral  
Isabel Maria D. J. Marrucho Ferreira (DQ-UA, Aveiro), Secretária-Geral Adjunta

João Paulo Arriegas Estevão Correia Leal (ITN, Lisboa), Secretário-Geral Adjunto  
Maria Manuel Martinho Sequeira Barata Marques (DQ-UNL, Lisboa), Tesoureira

#### Mesa da Assembleia Geral

José João Galhardas Moura (DQ-UNL, Lisboa), Presidente

Margarida M. Correia dos Santos Romão (DEQB-IST, Lisboa), 1.ª Secretária  
Isabel Maria F. Ligeiro da Fonseca (DQ-UNL, Lisboa), 2.ª Secretária

#### Conselho Fiscal

Maria das Dores M. Cruz Ribeiro da Silva (DQ-FC-UP, Porto), Presidente  
Maria Manuel Oliveira (DQ-UTAD, Vila Real), Secretária  
Rui Teives Henriques (DEQB-IST, Lisboa), Relator

### Mensagem do Presidente



Ao assumir a Presidência da SPQ envio a todos os sócios uma cordial saudação, fazendo votos para que a nossa Socie-

dade continue a desempenhar adequadamente a sua missão de servir todos aqueles que desenvolvem uma actividade profissional no âmbito da Química. Pela nossa parte, daremos todo o apoio ao Conselho Executivo para que possa concretizar o Programa de Acção que propôs para o triénio 2007-2009. Quero no entanto aproveitar esta oportunidade para salientar alguns problemas que nos devem merecer uma atenção particular. Nos anos mais recentes temos assistido a uma diminuição acentuada do número de estudantes com vocação para a Química, verificando-se também uma preparação cada vez mais deficiente daqueles que ingressam no Ensino Superior nos cursos de Química e de Engenharia Química. Não pretendemos analisar aqui as causas deste fenó-

meno, que são certamente variadas. No entanto, um factor importante é sem dúvida a imagem negativa que a sociedade civil tem da Química. Este não é um problema específico do nosso País, e tem sido objecto de vários debates recentes, tanto na Europa como nos Estados Unidos. Seja como for, esta é uma tendência que urge contrariar, sendo imperioso motivar mais jovens para a Ciência e, em particular, para a Química. A Sociedade Portuguesa de Química pode, e deve, desempenhar aqui um papel decisivo. Estou certo de que, com o empenho de todos, podemos vencer este desafio, a bem da Química em Portugal.

José Luís Figueiredo



## Mensagem do Secretário-Geral



Caros Sócios

Pela primeira vez na sua história, a Sociedade Portuguesa de Química tem um Secretário-Geral que não está profissionalmente sediado em Lisboa. Este é um desafio adicional para a actual Direcção, mas é também uma prova de adaptação à evolução do mundo à nossa volta: numa época de comunicações rápidas e de interfaces via internet, muitas das tarefas de um Secretário-Geral podem ser efectuadas em frente a um qual-

quer computador. Claro que para isso é indispensável a existência de uma estrutura de apoio adequada e impõe-se aqui registar o esforço dos meus colegas da Direcção anterior na criação desta estrutura – um trabalho de bastidores, muitas vezes invisível para a maioria dos sócios, mas cujos efeitos começam a fazer-se sentir. Ainda assim, há muitas situações em que a presença física e o contacto pessoal são importantes e os 240 km que separam Aveiro e Lisboa ainda representam perto de 3 horas de viagem. Por isso, tenho de agradecer a todos os sócios – membros da Direcção ou apenas sócios dedicados – que se têm disponibilizado para garantir a representação da SPQ quando tal não me for possível.

A SPQ atravessa actualmente um período que é simultaneamente um período difícil e de crescimento. Difícil pela situação externa (a imagem negativa da Química na sociedade, as dificuldades orçamentais que afectam instituições e empresas, o período conturbado no ensino da disciplina), mas de crescimento das suas actividades e capacidade de intervenção. De facto, a SPQ tem de-

monstrado uma capacidade crescente de afirmação da sua presença na vida dos seus sócios e na sociedade em geral. Uma presença que se nota pelo número e dimensão dos eventos organizados (como os encontros científicos e as diversas fases das olimpíadas de química), pelas ligações internacionais (representação na IUPAC, EuCheMS e revistas europeias), e também pelo dinamismo dos seus sócios (novas divisões e grupos, novos projectos de colaboração) e pela afirmação da sua posição como sociedade científica independente (de que é exemplo a posição face aos exames nacionais do 12.º ano em 2006). A entrada em funções de uma nova Direcção é sempre uma oportunidade para recordar que a vitalidade da SPQ, enquanto sociedade científica, tem como pilares fundamentais os contributos individuais dos seus sócios. Esperamos que este triénio mantenha a afirmação da SPQ como casa dos Químicos portugueses e como voz da química em Portugal – e contamos com todos os sócios para apoiar as múltiplas actividades da nossa Sociedade.

Paulo Ribeiro Claro

## Fase Regional do Algarve das Olimpíadas de Química<sup>+</sup> 2007

Pelo segundo ano consecutivo, decorreu na Universidade do Algarve, no dia 15 de Janeiro de 2007, a Fase Regional do Algarve das Olimpíadas de Química<sup>+</sup>. Participaram 72 alunos de 5 escolas secundárias de Faro, Loulé, Odemira, Portimão e Tavira. Comparativamente à primeira edição, em que apenas concorreu uma escola com dois grupos, nesta edição houve um aumento muito significativo de participação de alunos e professores. Uma clara demonstração da maior motivação dos professores que acompanharam as equipas, mas principalmente dos alunos que quiseram vir à nossa Universidade para participarem nesta fase, apesar de não ser eliminatória, das Olimpíadas de Química<sup>+</sup>. Du-



Participantes na Fase Regional do Algarve das Olimpíadas de Química<sup>+</sup> 2007

rante duas horas, as 24 equipas de três alunos distribuíram-se pelos laboratórios de aulas do Departamento de Química, Bioquímica e Farmácia para resolverem problemas práticos e questões teóricas incidindo sobre a matéria leccionada em

Química até ao 10.º ano. Depois de um almoço na cantina e de uma visita aos laboratórios de investigação do Departamento, seguiu-se a sessão de divulgação de resultados no Anfiteatro Azul da Faculdade de Ciências e Tecnologia.

A equipa vencedora veio da Escola Secundária Dr. Jorge Augusto Correia de Tavira, composta pelos alunos Margarida Alexandra Pereira Gomes, Pedro Miguel Correia da Silva Pires Faleiro e Tiago Alberto Gorgulho Gonçalves. O primeiro prémio consiste na deslocação desta equipa à semifinal. Todos os participantes receberam lembranças oferecidas pela Plátano Editora, Sigma-Al-



drich e José Manuel Gomes dos Santos, e um lanche oferecido pela Fundação Belmiro de Azevedo através do Hipermercado Continente da Guia.

Isabel Cavaco

*Equipa vencedora da Fase Regional do Algarve das Olimpíadas de Química+ 2007*

### Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ 2007

A edição de 2007 da Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ decorreu no passado dia 15 de Janeiro nas instalações da Escola Superior de Tecnologia e de Gestão (ESTiG) do Instituto Politécnico de Bragança (IPB), tendo contado com a participação de 18 equipas (51 alunos dos 10.º e 11.º anos do ensino secundário), provenientes de 4 escolas do distrito: ES/3 Emídio Garcia e ES/3 Abade de Baçal, de Bragança, ES/3 de Macedo de Cavaleiros e ES/3 D. Afonso III, de Vinhais.

Esta competição regional, organizada pelo Departamento de Tecnologia Química e Biológica da ESTiG (DTQB), sob os auspícios da Sociedade Portuguesa de Química, tem como objectivos possibilitar às escolas do distrito de Bragança a selecção e a preparação das suas equipas para a semifinal nacional da competição, este ano a realizar no dia 3 de Março. Adicionalmente, as 3 escolas melhor classificadas são premiadas com o financiamento da viagem da respectiva equipa ao local da semifinal e do alojamento na noite anterior. A prova deste ano contou com o precioso apoio da Câmara Municipal de Bragança, da Caixa Geral de Depósitos, da ANET e de várias empresas ligadas ao ensino e à Química, nomeadamente, a Paralab, a Elnor, a José M. Vaz Pereira, a Rotoquímica e a McGraw-Hill.

Os participantes começaram a chegar às instalações da ESTiG pelas 10 h, tendo a sessão de abertura sido aproveitada



*Ambiente de concentração vivido numa das salas utilizadas para a resolução da prova escrita da Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ 2007*

para fornecer informações importantes sobre a organização geral das Olimpíadas de Química+, das Olimpíadas Internacionais e Ibero-americanas e, em particular, sobre o modelo de organização da Fase Regional.

Para apurar os vencedores, os participantes tiveram de mostrar os seus co-



*Atribuição de prémios à equipa vencedora da Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ 2007*

nhcimentos sobre Química, resolvendo da parte da manhã uma prova teórica seguindo o modelo adoptado nas semifinais, isto é, com questões elaboradas tendo por base o programa de Química até ao 10.º ano. Os participantes tiveram de seguida oportunidade de recuperar forças no almoço oferecido pela organização na cantina dos Serviços de Acção Social do IPB para, por volta das 14 h, realizarem actividades experimentais e de demonstração de Química e de Engenharia Química nos laboratórios de ensino e de investigação associados ao DTQB. Destacam-se, entre outras, a determinação de açúcares e adoçantes em bebidas, a determinação do teor de sulfatos numa água, a detecção de perfumes falsos e a síntese de nylon.

A cerimónia de divulgação dos resultados e distribuição de prémios decorreu de uma forma animada, pois todos os participantes ambicionavam ganhar, dada a elevada qualidade das provas realizadas por muitas equipas, que tornou a definição das 3 primeiras posições uma tarefa difícil para o Júri da Prova. Todos os alunos receberam um diploma de participação e lembranças diversas. Os alunos das 3 equipas melhor classificadas receberam medalhas e ganharam o prémio Rotoquímica, um kit de construção de modelos moleculares. As medalhas ficaram assim distribuídas: 1.º lugar – Manuel Cardoso, Manuela Fernandes e João Pinto da ES/3 de Macedo de Cavaleiros; 2.º lugar – Alexandre Afonso, João Estevinho e André Carneiro da ES/3 Abade de Baçal; 3.º lugar – Sara Pires, Rafael Santos e João Cruz da ES/3 Emídio Garcia.

A Escola Secundária de Macedo de Cavaleiros arrebatou o 1.º lugar por escolas, tendo a ES/3 Abade de Baçal e a ES/3 Emídio Garcia obtido as 2.ª e 3.ª posições, respectivamente. Todas elas foram premiadas com o financiamento da sua participação na semifinal das Olimpíadas de Química<sup>+</sup>, recebendo ainda o prémio McGraw-Hill, a mais que reconhecida obra de referência no ensino da Química Geral: “Química”, de Raymond Chang, para as respectivas

bibliotecas, prémio entregue pelo Dr. António Gabriel, responsável pela Promoção da McGraw-Hill Educação.

Depois do entusiasmo vivido na cerimónia de divulgação dos resultados e distribuição de prémios, todos os elementos envolvidos na Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química<sup>+</sup> tiveram novamente oportunidade de retemperar forças num bem merecido lanche convívio.

De referir ainda que a semifinal do próximo dia 3 de Março apurará os finalistas da prova nacional das Olimpíadas de Química<sup>+</sup> que se realiza no dia 5 de Maio de 2007 em Aveiro. Esta, por sua vez, permitirá apurar os alunos que representarão Portugal nas Olimpíadas de Química Internacionais, a realizar em Budapeste, Hungria e nas Olimpíadas de Química Ibero-americanas a realizar na Costa Rica, ambas em 2008.

Helder Gomes

## XX Encontro Nacional da SPQ

Decorreu, de 14 a 16 de Dezembro de 2006, na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, no Campus de Caparica, o XX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química subordinado ao tema “Química Sustentável: Um tema...Uma reflexão”.

A Comissão Organizadora pretendeu dar a este encontro um cariz diferente, focando um tema preciso e actual (QUÍMICA SUSTENTÁVEL) e desenvolvendo, num espaço temporal curto, um encontro dinâmico com muitas actividades distribuídas por: Sessões Plenárias e Temáticas; Apresentação de Posters; Workshop e Mesa Redonda.

O XX ENSPQ é um encontro nacional que deve, por isso, ser o espelho da investigação global que se desenvolve em Portugal nos seus mais variados aspectos. O facto de este encontro ter um carácter temático – Química Sustentável – resultou de este ser um momento adequado para os químicos portugueses reflectirem sobre a mensagem que a Química deve transmitir ao grande público em temas de grande preocupação global. Quem melhor do que os químicos portugueses, através da investigação, ensino e indústria podem enviar estes sinais?

O encontro conseguiu atrair todas as áreas de actividade da química, e este objectivo só pôde ser conseguido através de uma participação activa de todos, com contributos e comunicações cien-



tíficas, que tiveram um espaço próprio para uma discussão alargada.

As Sessões Temáticas foram uma aposta forte e deram uma personalidade marcante a este encontro, que foi acompanhado por uma importante componente social.

O Workshop foi uma experiência nova, *hands-on*, de pesquisa na Internet da realidade fascinante e nova da Química Verde. A participação no workshop proporcionou o contacto com os *websites* onde esta disciplina tem vindo a ser progressivamente estruturada, daí se partindo para os exemplos da aplicação prática dos seus conceitos e princípios.

Durante o encontro, foram atribuídos o Prémio Ferreira da Silva e a Medalha Vicente Seabra. O Prémio Ferreira da

Silva, instituído pela SPQ em 1981, é atribuído bianualmente durante os Encontros Nacionais a um químico português que, pela obra científica produzida em Portugal, tenha contribuído significativamente para o avanço da Química. O Prémio Ferreira da Silva 2006 foi atribuído ao Professor José Artur Martinho Simões, Prof. Catedrático da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, cuja actividade científica envolve várias áreas mas que se distinguiu, em particular, na área da Termoquímica. A Medalha Vicente Seabra destina-se a premiar a alta qualidade, originalidade e autonomia do trabalho de investigação em Química desenvolvido em Portugal por um investigador de idade não superior a 40 anos. A de 2006 foi atribuída ao Professor João Sérgio Seixas de Melo, Prof. Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Tem desenvolvido a sua investigação principalmente na área dos polímeros e oligómeros orgânicos conjugados.

## Erratum

No artigo *Estudo conceptual sobre produto de solubilidade e solubilidade* de N. Fernanda P. Silva, M. Rosário M.S. Afonso e Susana C. Rocha, Química **103** (2006) 21-24, a última linha da Tabela 4 (pág. 23) deverá ler-se:

Q3	92	40	--
----	----	----	----

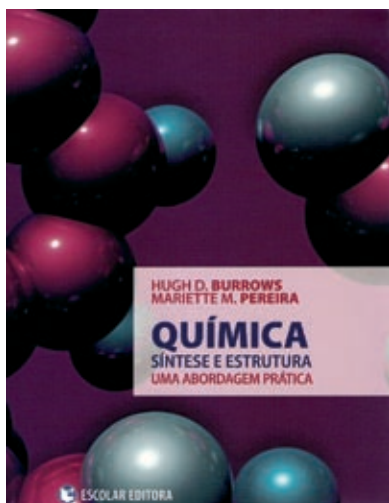


# Química – síntese e estrutura.

## Uma abordagem prática

por Hugh D. Burrows e Mariette M. Pereira, Escolar Editora, Lisboa, 2006,  
376 pág. € 27,80 ISBN 972-592-177-1

JOAQUIM LUÍS FARIA\*



É hoje certo para todos os estudantes de um curso de química que grande parte do seu tempo vai ser passado no laboratório. Será aí que uma parte significativa da teoria e das descrições, várias vezes lidas e revistas nos manuais, vai ganhar sentido. Eventualmente, será também aí que se ganhará um gosto especial por esta disciplina, quem sabe mesmo se confirme uma vocação. Contudo, nem sempre aquilo que se observa vai ser óbvio e só mais tarde, quando o conhecimento se for cimentando, todos aqueles procedimentos ganharão sentido na sua plenitude. Noutros casos, será o oposto e vai ser precisamente com determinada experiência que o nosso espírito se vai abrir para assimilar e compreender um certo conceito (que muitas vezes tantas horas de esforço em abstracto nos custou). Seja qual for o caso, fruto da evolução curricular, hoje em dia os la-

boratórios são indissociáveis de qualquer curso contemporâneo de química e a sua importância é agora inegável. Também estão longe os tempos em que as aulas laboratoriais seguiam um esquema demasiado rígido, não indo além de demonstrações feitas pelo próprio aluno. Como o prefácio, escrito pelo Prof. Sebastião Formosinho, faz questão de chamar à atenção, a química dos nossos dias evoluiu e é complexa, exigindo por isso uma linguagem própria, elaborada, e que apela ao melhor que cada aluno tem para dar. Mais que um procedimento, uma aula laboratorial aproxima-se muito de um pequeno projecto, onde com a orientação adequada se aprende fazendo. É neste aspecto que a presente obra se revela particularmente interessante, pela sua abordagem eminentemente prática, mas ao mesmo tempo suportada por um texto teórico com alguma profundidade.

O mais aliciante deste livro é a segunda parte (todo o capítulo quarto), dedicada às técnicas de caracterização de compostos químicos. Trata-se de um excelente texto para colocar em contexto muitas das experiências laboratoriais típicas de um curso de química. São abordadas com um grau de profundidade adequado aos principais destinatários (estudantes e monitores de laboratório de química) as técnicas de análise elemental, espectrometria de massa, espectroscopia de infravermelho (contribuição do Prof. Rui Fausto), ressonância magnética nuclear (com a colaboração do Prof. Artur Silva), espectroscopia de absorção visível-ultravioleta, fluorescência, fosforescência e propriedades magnéticas, respecti-

vamente por esta ordem. A organização das temáticas segue um esquema linear em que o leitor é conduzido dos princípios teóricos à determinação experimental, num processo gradual. Ao longo deste percurso alguns aspectos mais elaborados são remetidos para uma leitura complementar que se revela útil numa segunda aproximação, quando se procura saber mais.

O livro tem ainda uma primeira parte generalista dedicada a temas de segurança e organização do laboratório (capítulo primeiro), secagem de solventes (capítulo segundo) e técnicas de purificação, separação e preparação (capítulo terceiro).

Acaba com uma terceira parte (capítulo quinto) dedicada a exemplos de projectos laboratoriais, testados ao longo dos anos nos Laboratórios do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. A apresentação dos procedimentos é talvez um pouco formal e está demasiado colada ao formato tradicional dos procedimentos laboratoriais clássicos.

O livro remata com um conjunto de apêndices contendo frases de risco (R) e segurança (S), a par de tabelas de grandezas físicas e ainda uma secção dedicada à simetria molecular contendo as tabelas de caracteres dos principais grupos de simetria pontual.

O aspecto gráfico da capa é soberbo pela profundidade das cores, ficando de imediato na retina. Infelizmente no interior a fixação do texto, gráficos, tabelas, equações e fórmulas é algo desigual, contrastando com a impressão inicial. Em futuras edições

\* Departamento de Engenharia Química  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
(jlfaria@fe.up.pt)



deve ser contemplada a revisão do texto para uniformização de termos, já que por exemplo, para as regiões de infravermelho aparecem as designações frequência, número de onda

e número de ondas, para as mesmas unidades. Contudo, estes aspectos não conseguem sequer ensombrar a qualidade intrínseca do texto, nem o valor que este projecto tem no pa-

norama editorial nacional. Por detrás desta obra há uma escola feita de largos anos de experiência e que pode agora ser partilhada com as gerações de estudantes vindouras.

## Opinião

# Massa e peso erroneamente citados em livros didácticos

VICTOR M.M. LOBO\*

O livro "Física do Dia-a-Dia", da Odisseia da Ciência, Visionarium, Centro de Ciência do Europarque, 4520-153 Santa Maria da Feira, Telef. 256 370 612, diz em letra de destaque, ao lado de uma pequena figura na p. 2, mostrando uma balança de dois pratos, o seguinte: "**As balanças são instrumentos que medem a massa dos objectos, e não o seu peso**". Ora, uma balança de 2 pratos num local sujeito à gravidade, e.g., a superfície da Terra ou da Lua, compara os pesos dos corpos colocados em cada prato da balança. Através de um determinado raciocínio (só possível para quem tenha os necessários conhecimentos de Física) é possível, a partir dessa comparação de pesos, inferir algo acerca das massas dos respectivos corpos. Assim, se pusermos num prato da balança (à superfície deste planeta, isto é, onde haja gravidade) um cubo de

ferro, e no outro um cubo de igual dimensão mas de alumínio, avaliaremos, por observação directa, que a balança se inclina para o prato com o cubo de ferro, e daí, por raciocínio, poderíamos concluir que a massa daquele cubo de ferro seria superior à massa do cubo de alumínio de igual volume. Contudo, se fosse numa nave espacial, e.g., a caminho da Lua, e já fora da acção da gravidade da Terra, ou da Lua, e tentássemos repetir aquela experiência, nada conseguiríamos concluir de forma correcta. Aí, o peso de cada um daqueles cubos é nulo, mas a sua massa permanece inalterada. Um espectrógrafo de massa (utilizado, e.g., para comparar massas de diferentes isótopos), já funciona de forma a comparar massas independentemente do seu peso. Assim, e resolvidos certos problemas técnicos, o espectrógrafo de massa a bordo da tal nave espacial a viajar onde já não se sente a gravidade, compararia as massas de diferentes corpos (e.g., isótopos) mesmo onde a balança não funciona.

Na famosa equação de Newton  $F = ma$ , onde  $a$  é a aceleração (vector) que um corpo adquire quando sujeito a uma força constante  $F$ , o coeficiente representado por  $m$  é a massa do corpo. Imaginativamente, se na tal nave, quando já não se sentisse a gravidade, tivéssemos bolas de bilhar de alumínio e de ferro, poderíamos observar que quando sujeitas à mesma força  $F$  adquiririam acelerações  $a_1$  e  $a_2$  diferentes, donde logo concluiríamos que a massa da bola de ferro seria superior à massa da bola de alumínio. Mas com a balança, nessa nave, nada de objectivo poderíamos observar. Logo, o livro em questão poderia dizer que a balança avalia pesos de corpos; daí podemos tirar conclusões acerca das massas dos corpos. Mas nunca o que disse. É profundamente reprovável que uma instituição com as responsabilidades do Visionarium, tenha com este livro dado um contributo tão negativo para a educação dos nossos Jovens.

\*Departamento de Química,  
Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra  
e-mail: vlobo@ci.uc.pt

# Everyone is using Gemini HPLC Columns. Here's why:

"...I was looking for a column that would give good, consistent results...every time. I was extremely happy with the Gemini results and will recommend its use..."

Patricia Boston, Senior Scientist  
Major Pharmaceutical Company

"[Gemini is] now my column of choice on all our LC/MS systems"

Darren Medland  
BMS London Research Labs Ltd.

"We are very satisfied with the Gemini column! One example is the analysis of Apomorphin and Nipagin - directly compared to a competitor column Gemini convinced by optimal separation, peak shape and column lifetime (as different as night and day)."   
Dr. Mark Ruffe,  
SoloPharm GmbH

"Gemini C18 is one of the best columns that I have used ever... I found it is a robust and reliable column when doing method validation."

Yong Deng,  
Major Animal Health Organization

"Gemini has proved its versatility... good peak shape and reproducibility. A highly aqueous mobile phase at pH 11.5 was used. Column performance has remained stable over 50 hours..."

Ian Dawson  
Major Pharmaceutical Company

"I found the best developing method of Sodium Benzoate. The resolution and separation...looks very good..."

Charles Y. Deng, Senior Scientist  
Novartis Pharma

"[With Gemini] it was possible to detect extremely low analyte concentrations in very difficult samples"

Dr. Manuela Perlegrini  
Ist. Superiore Santa

"Gemini columns have high efficiencies and long column lifetimes"

Ben Yiping  
Zhejiang Center for Disease Prevention and Control

"[Gemini] columns have maintained integrity through thousands of purification runs... even the synthetic chemists have noticed the better data from their analytical runs, and have voiced their support of the Gemini columns"

Cynthia Jefferies  
Chembridge Research Laboratories

"Gemini has finally solved the 'High pH purification' problem...enabling us to work at nearly any pH. Gemini has fantastic selectivity, very high loading capacity and it lasts for ages..."

Cesare Granata  
Aster Therapeutics Ltd.

"Increased resolution due to excellent peak symmetry,"

Jan Trijka  
Ist. Landscape Ecology

"In our LC/MS studies, separation (using a Gemini 5µm column) was superior than those of other columns packed with smaller particles, thus allowing for a smoother transition for subsequent scale-up."

Takahiro Takuchi  
Teijin Pharma Limited

"...Now, over 5000 runs and 10 liters of pH 3 solvent later, I notice no decline in column performance..."

John Thaden, PhD  
University of Arkansas for Medical Sciences

"The extraordinary column, Gemini... reduced dramatically [the] runtime in vitamin analysis"

Edithson E. Calcilari  
Major Nutritional Company



**Gemini**  
Mystery Solved

- **pH Method Flexibility (pH stable 1-12)**
- **Higher Efficiency with NEW Gemini™ 3µm C18 & C6-Phenyl**
- **Aromatic & Hydrophobic Retention with NEW Gemini™ C6-Phenyl**
- **Increase Purification Throughput with NEW Axia™ Packed Gemini™ Prep Columns**

**Try Gemini in your lab risk free!**

Visit

[www.phenomenex.com/gemini](http://www.phenomenex.com/gemini)



[www.phenomenex.com](http://www.phenomenex.com)

Phenomenex products are available worldwide. For the distributor in your country, contact Phenomenex USA, International Department by telephone, fax or e-mail: [International@phenomenex.com](mailto:International@phenomenex.com).

**phenomenex**  
...breaking with tradition™

**USA**  
tel: (310) 212-0555  
email: info@phenomenex.com

**Puerto Rico**  
(800) 541-HPLC  
info@phenomenex.com

**Canada**  
(800) 543-3681  
info@phenomenex.com

**France**  
01 30 09 21 10  
franceinfo@phenomenex.com

**United Kingdom**  
01625-501367  
ukinfo@phenomenex.com

**Ireland**  
01 247 5405  
ireinfo@phenomenex.com

**Germany**  
06021-58830-0  
anfrage@phenomenex.com

**New Zealand**  
09-4780051  
info@phenomenex.co.nz

**Australia**  
02-9428-6444  
info@phenomenex.com.au

The opinions stated herein are solely those of the speaker and not necessarily those of any company or organization. © 2006 Phenomenex Inc. All rights reserved.

# Contributo para o ensino/aprendizagem do conceito de elemento químico

M. FERNANDA P. SILVA, M. CARMO T. LOURENÇO E JOANA M. MARTA FILIPE\*

Procurou averiguar-se se professores profissionalizados com vários anos de experiência e professores em profissionalização (estágio integrado no 5.º ano da licenciatura em Ensino de Física e Química), apresentavam conhecimentos claros e bem estruturados acerca do conceito de elemento químico, e em que medida alunos do 10.º do ensino secundário e do 1.º ano da universidade retiveram esses conceitos. Aplicou-se um inquérito, em que se

solicitava aos inquiridos para relatarem ideias/comentarem frases contendo a expressão elemento químico. Verificou-se que os professores apresentam descrições cientificamente correctas em maior percentagem do que os alunos, mas em ambos os grupos de inquiridos há confusão entre elemento e a respectiva substância elementar. Apresentam-se sugestões para melhorar o processo ensino/aprendizagem do conceito em questão.

## Introdução

No estudo do conceito de elemento químico é inevitável falar-se da tabela periódica (T.P.). Não se pretende fazer aqui um resumo da evolução histórica da T.P., mas recorda-se que, quando Lavoisier fez a sua classificação dos elementos conhecidos, nessa época o elemento era a substância elementar respectiva [1-4]. Apesar de se saber que elemento e substância elementar são conceitos distintos, continua a fazer-se a identificação de elemento com substância elementar. Para isso têm contribuído vários factores, tais como, de entre outros: os diferentes modelos da T.P. que têm aparecido, como um modelo da *Royal Society of Chemistry* [5] onde aparece a fotografia da substância elementar junto ao símbolo do elemento e os modelos (da Merck, de 1997 e da Sargent-Welch, de 1968) em que as propriedades físicas das substâncias elementares (pontos de fusão e de ebulição) aparecem junto aos símbolos químicos; frases e definições em livros de texto para alunos do ensino secundário e do 1.º ano da universidade [6,7]. Contudo, investigação efectuada em Ciências da Educação mostra que é essencial que os professores tenham

os conceitos bem estruturados e mentalmente clarificados, para uma correcta transmissão dos mesmos. Tem de haver coerência entre as concepções do professor e a sua formulação, a maneira como o ensino é desenvolvido, o modo como o aluno aprende e o modelo didáctico adoptado, para que o professor leve a cabo a sua intervenção na sala de aula [8-12]. As concepções alternativas dos professores podem ser directamente transmitidas aos alunos durante o processo de ensino/aprendizagem e as concepções erradas que os estudantes apresentam, embora em maior percentagem, são paralelas às dos professores [13]. A investigação em Ciências da Educação em Química está a mostrar o fosso que existe entre a teoria e a prática e a aplicação à sociedade [14]. O processo ensino/aprendizagem dos conceitos químicos é considerado muito complexo quer por professores quer por alunos [15]. Para além disso, o conceito de elemento químico – conceito abstracto, segundo Mendeléev [16] – era (à altura da aplicação do inquérito que conduziu ao presente trabalho) leccionado no 9.º ano de escolaridade, portanto a alunos que se encontram na adolescência, fase de desenvolvimento caracterizada pela alteração de processos físicos, socio-afectivos e, essencialmente, cognitivos, em que se opera a transição do pensamento

concreto para o formal, proposicional ou abstracto, fase esta, inicial, que dificulta a apreensão daquele tipo de conceito. Com o desenvolvimento das Ciências da Educação nas últimas décadas, a nível internacional, tem havido um grande incremento na investigação científica sobre muitos conceitos usados em química. Contudo sobre o conceito de elemento químico o investimento não tem sido tão elevado. Alguns trabalhos recentes envolvem o conceito em questão [1,17,18]. Em Portugal apenas se conhece um estudo efectuado sobre identificação de versões privadas (i.e., ideias intuitivas que o aluno possui antes de sujeito à instrução formal, e que foram a base daquilo que hoje é conhecido como concepções alternativas), feito com alunos do 2.º ciclo (8.º ano) e ensino secundário (10.º ano de escolaridade) [19]. Com o presente trabalho procurou-se identificar concepções alternativas de alunos que frequentaram o 10.º ano (numa altura em que a introdução do conceito de elemento era feita no 9.º ano) e alunos do 1.º ano da universidade, em detectar se professores com experiência profissional e professores do núcleo de estágio integrado da Universidade de Aveiro, U.A. (alunos do 5.º ano da licenciatura em Ensino de Física e Química) identificavam o conceito de elemento químico aceite pela comunidade científica [20], recolher

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



estratégias sugeridas pelos professores que permitam melhorar o ensino/aprendizagem do conceito e fazer a comparação, entre os diferentes grupos de inquiridos, dos resultados obtidos nas questões comuns aos dois questionários.

### Parte Experimental

**Metodologia e amostras usadas** Usou-se a técnica de recolha de dados através de inquérito. O trabalho experimental consistiu na aplicação de dois inquéritos: um a professores e outro a alunos. Os dois questionários continham cinco questões cada, sendo três comuns. As questões comuns são designadas por Q1, Q2 e Q3 e a formulação respectiva encontra-se na tabela 1; as outras duas questões de cada um dos inquéritos são identificadas por Q4 e Q5 e os respectivos enunciados apresentam-se na tabela 2, separados por grupo, de professores e de alunos.

Na questão Q1 foi usada a técnica de definição livre e procurou-se com ela identificar o conceito de elemento químico que professores e alunos possuem. Na questão Q2, falso/verdadeiro, o objectivo era identificar concepções alternativas nos dois grupos de inquiridos. Na questão Q3, de resposta aberta, estava subjacente o conceito de isótopo e pretendia-se verificar se reconheciam a existência de mais do que um tipo de átomo (com o mesmo número atómico) num elemento. Com a questão Q4 dos alunos pretendia-se verificar se os alunos responderam aleatoriamente à questão Q1 ou se tinham um conheci-

**Tabela 2** Enunciado das questões não comuns aos inquéritos de alunos e professores, Q4 e Q5

Inquérito	Enunciado da questão Q4	Enunciado da questão Q5
Professores	<i>Que concepções alternativas já detectou nos alunos acerca do conceito de elemento químico? a) Elemento referido num contexto químico b) Elemento como um componente de uma substância c) Elemento como sendo uma substância pura d) Elemento referido à tabela periódica e) Outras</i>	<i>Que estratégias costuma utilizar para combater tais concepções alternativas?</i>
Alunos	<i>A descrição de elemento químico, que fez na questão Q1, será considerada cientificamente correcta? Sim / Não</i>	<i>Onde já ouviu falar de elemento químico? a) na escola b) fora da escola c) em aulas de química de anos anteriores</i>

mento correcto de elemento químico. A questão Q5 do inquérito dos alunos pretendia dar a conhecer se os alunos tinham tido contacto com o conceito de elemento químico fora da escola. Com a questão Q5 dos professores o objectivo era saber se estes, após detectarem concepções alternativas nos alunos, usam estratégias para que os alunos as ultrapassem. Em ambos os inquéritos se pedia para assinalarem qual a situação do inquirido: de entre os professores se era ou não estagiário, e de entre os alunos se era do ensino secundário ou da universidade. Solicitou-se que as respostas fossem dadas individualmente, após o acto da leitura, sem recurso a qual-

quer tipo de consulta. Os alunos da universidade deram as respostas nos últimos dez minutos de uma aula prática de duas horas, os alunos do ensino secundário no início de uma aula, e os professores foram contactados pessoalmente. A amostra nos professores foi em número total de vinte e quatro, divididos em professores com experiência (N=12) e professores em profissionalização, estagiários, (alunos do núcleo de estágio integrado no último ano da licenciatura em Ensino de Física e Química da U.A.) (N=12) e nos alunos (amostra em número total de duzentos e vinte e cinco) também se consideraram os alunos do 10.º ano (N=176) e os alunos do 1.º ano da universidade (N=49) separadamente.

**Tabela 1** Enunciado das questões Q1, Q2 e Q3 comuns aos inquéritos de alunos e professores (i) questão retirada da referência [7]; (ii) idem de [19]; (iii) idem de [20]; (iv) idem de [21]

Questão	Enunciado
Q1	<i>Descreva as ideias que a designação elemento químico lhe suscita.</i>
Q2	<i>Classifique as afirmações em verdadeiras, V, e falsas, F, justificando estas: Um elemento químico é/são: 2.1...uma substância composta de uma única espécie de átomos (i) 2.2...um conjunto de átomos que possuem o mesmo número de neutrões (ii) 2.3...uma substância que por meios químicos não pode ser decomposta em substâncias mais simples(ii) 2.4...uma espécie de átomos que possuem o mesmo número de prótons no núcleo (iii) 2.5...substâncias que constituem a T.P. (ii) 2.6...substância composta por várias moléculas iguais (ii) 2.7...conjunto de átomos iguais que formam uma substância (ii)''</i>
Q3	<i>Comente a seguinte afirmação: Os átomos do mesmo elemento são idênticos (iv)</i>

### Resultados e sua análise

Os resultados obtidos para cada uma das três questões comuns aos dois questionários, Q1, Q2 e Q3, irão ser apresentados em paralelo para os diferentes grupos de inquiridos.

Na tabela 3 estão as respostas, classificadas em resposta "correcta", "outras respostas", "incorrecta" e "não responde", e respectivas percentagens, apresentadas pelos alunos e pelos professores relativas à questão Q1. Em outras respostas incluem-se definições de elemento como substância e substância composta, substância elementar, átomo e tipo de átomos,



**Tabela 3** Categorias de resposta na definição de elemento químico, questão Q1, e respectiva percentagem, por grupo inquirido

Categoria	Prof.s*	Estagiários	10.º ano*	1.º ano*
Correcta	59	48	2	4
Outras	60	76	94	110**
Incorrecta	–	–	15	6
Não responde	12	14	13	2

\*A soma de cada coluna dá valor superior a 100% devido ao facto de, em cada grupo de inquiridos, as outras respostas serem em % muito elevada, e isto por em uma mesma resposta se detectar mais que uma concepção diferente de elemento químico. \*\*idem para este valor.

símbolo químico, tabela periódica, e ainda algumas outras.

Pela análise das percentagens constantes da tabela 3 verifica-se que 59% dos professores e 48% dos estagiários responderam de acordo com o conceito científico de elemento químico, pois definem-no como um conjunto de átomos com o mesmo número de prótons, mas nos alunos a percentagem para essa definição é baixíssima, 2% no 10.º ano e 4% no 1.º ano da universidade. Pode inferir-se deste facto uma justificação para a elevada percentagem de outras respostas nos alunos: 110% nos do 1.º ano da universidade e 94% nos do 10.º ano; este valor um pouco mais baixo pode demonstrar que estes têm o conceito mais presente que os da universidade. A percentagem de outras respostas nos professores é bastante elevada, uma vez que são docentes, mas é mais baixa nos professores experientes do que nos estagiários. Não há respostas incorrectas nos professores. De entre as

respostas incluídas na designação outras respostas (3.ª linha da tabela 3) foram dadas em maior percentagem respostas em que fazem a identificação de elemento com substância elementar e com tabela periódica, em valores percentuais idênticos nos professores (valores não tabelados); nos alunos a identificação é feita em maior percentagem com substância e substância composta, mais nos alunos do 10.º ano que nos da universidade, e também com tabela periódica, mas esta mais nos alunos do 1.º ano que nos do 10.º ano (valores não tabelados).

Na tabela 4 apresentam-se os resultados, em percentagem, das respostas dadas a cada uma das frases da questão Q2. Nela apenas constam as respostas que consideravam que a frase era “verdadeira” (V) ou “falsa” (F) e neste caso com justificação correcta (ver enunciado da questão Q2 na tabela 1). Houve outras descrições de elemento que não constam dos valores da tabela.

Pode constatar-se na tabela 4 que a soma das percentagens de “falso”, F, e “verdadeiro”, V, dá, em algumas das frases, valor diferente de 100% para cada um dos grupos. Isso deve-se ao facto de alguns dos inquiridos não terem respondido e outros não terem dado uma resposta directa, mas, na justificação das frases que consideravam falsas, identificarem o conceito de elemento com outros conceitos; a diferença para 100% é, portanto, relativa a outras respostas. Como se pode observar da tabela 4, para a frase 2.1, os alunos erram na resposta, i.e., consideram-na verdadeira, V, em muito maior percentagem do que falsa, F; os professores experientes apresentam elevada percentagem de respostas F, e 42% dos estagiários também; destes 19% erram na resposta (i.e., V). Relativamente à frase 2.2 verifica-se que os alunos consideram a frase como falsa em menor percentagem do que verdadeira, e é curioso observar que na frase 2.1 tiveram comportamento idêntico, denotando uma certa coerência nas respostas dadas às duas frases. Os professores acertam na resposta, i.e., consideram a frase falsa, F, em elevada percentagem, em percentagem igual à da frase 2.1 os experientes e em maior valor os estagiários. Na frase 2.3 são novamente os alunos que, em maior percentagem erram na resposta, i.e., consideram-na verdadeira; nos professores são os estagiários que a consideram verdadeira em maior percentagem que os experientes. Frase 2.4 – elevada percentagem de respostas verdadeiras, nos professores e menor nos alunos; nestes é maior a percentagem dos alunos que consideram a frase verdadeira do que falsa. Na frase 2.5 apenas 4% dos alunos consideram a frase falsa, e os alunos do 1.º ano da uni-

**Tabela 4** Respostas V/F e respectiva percentagem, por grupo de inquiridos, para as frases da questão Q2

Grupo	Frase 2.1 V/F / %	Frase 2.2 V/F / %	Frase 2.3 V/F / %	Frase 2.4 V/F / %	Frase 2.5 V/F / %	Frase 2.6 V/F / %	Frase 2.7 V/F / %
Prof.s	0/70	0/70	24/52	88/0	0/64	0/47	12/12
Estag.s	19/42	5/80	53/33	90/0	0/61	0/24	23/19
10.º	40/2	37/23	73/0	56/16	0/4	37/1	65/3
1.ºano	50/8	25/16	72/6	39/31	0/0	4/2	42/2

**Tabela 5** Descrições de elemento e percentagens respectivas, dadas por professores e estagiários, à questão Q3

Grupo Inquirido	Igual n.º de protões / %	Igual n.º de electrões / %	Diferente n.º de neutrões / %	Isótopos / %	Substância elementar / %	Não responde / %
Professores	71	35	82	53	12	6
Estagiários	57	14	57	43	5	0

versidade dão 100% de outras respostas (0% V e 0% F), facto que revela, de entre as designações dadas, a identificação com a tabela periódica; na frase 2.5 os professores apresentam zero por cento de respostas verdadeiras e mais de 60% consideram-na falsa. Na frase 2.6 são os alunos do 10.º ano que mais erram a resposta, i.e., que identificam a frase como verdadeira e nos professores essa percentagem é nula. Na frase 2.7 verificou-se que houve identificação com substância (ver enunciado na tabela 1) em 12% nos professores contra 23% nos estagiários, sendo essa percentagem muito elevada nos alunos, pois que consideraram a frase verdadeira em maior percentagem (65% nos do 10.º ano e 42% nos da universidade) do que falsa. Ao confrontarem-se as respostas dadas pelos alunos com as dos professores verifica-se um balanço positivo por parte dos professores.

Na tabela 5 registam-se, em percentagem, as respostas dadas por professores e estagiários, que incluem as descrições “igual n.º de protões”, “igual n.º de electrões”, “diferente n.º de neutrões”, “isótopos”, “substância elementar”, e alguns que não respondem. A soma das percentagens/linha é superior a 100% pois há mais que uma definição em algumas respostas. Conforme se pode verificar pela tabela 5 a maior percentagem de respostas dos professores refere-se a átomos com igual n.º de protões e diferente n.º de neutrões; a percentagem nos estagiários é a mesma nas duas categorias, o que demonstra

que todos falaram simultaneamente em n.º de protões e em n.º de neutrões; isso já não aconteceu nos professores com experiência. A percentagem de professores que referem os isótopos não é muito elevada, mas é 10% maior nos professores experientes do que nos estagiários. Volta a manifestar-se identificação com substância elementar.

As respostas dos alunos à questão Q3 apresentam categorias diferentes das dos professores, pois pedia-se um comentário e alguns limitaram-se a dizer se concordavam ou não com a afirmação. Classificaram-se as respostas em “correcta”, “incompleta”, “correcta sem justificação”, “identificação com substância elementar”, “resposta incorrecta” e “não responde”; os tipos de categorias e as percentagens de resposta respectivas constam da tabela 6.

A percentagem mais elevada é a de respostas incorrectas, isto é, os alunos respondem inadequadamente, dando respostas que nada têm a ver com a questão em si. Apenas 2% dos alunos do 1.º ano da U.A. e 5% dos alunos do 10.º ano responderam correctamente à questão. Também 24% dos alunos do 10.º ano e 10% do superior apenas concordaram com a afirmação mas não justificaram, facto que pode significar apenas resposta aleatória. Nas respostas incompletas incluem-se todas aquelas em que o aluno menciona apenas que têm o mesmo n.º de protões e as que dizem apenas que os átomos va-

riam no n.º de neutrões, e também os que fazem referência a isótopos, mas não explicam. De notar a elevada percentagem de alunos que não responderam (última coluna da tabela 6), mas era a última pergunta do questionário e poderão não ter tido tempo para responder à questão.

Para a questão Q4 do inquirido dos professores, relativa às concepções alternativas, apresentam-se na tabela 7 os resultados, em percentagem, das respostas dadas pelos professores com experiência e pelos estagiários. A soma das percentagens em cada linha da tabela dá valores superiores a 100% pelo facto de alguns dos inquiridos terem feito no comentário efectuado, identificação de elemento com mais do que uma categoria.

Observa-se da tabela 7 que a concepção alternativa que os professores detectam nos alunos em maior percentagem é a identificação de elemento químico com substância pura; outra é de elemento como componente de uma substância; também referem elemento, mas em contexto vulgar, não químico, e identificam também muito com tabela periódica. O facto de os estagiários apresentarem elevada percentagem de “não responde” (68%) é devido ao facto de ainda não terem leccionado o conceito de elemento químico.

Das respostas às outras duas questões do questionário dos alunos, na Q4, 57% dos alunos do 10.º ano e 78% dos alunos do 1.º ano da U.A. têm consciência que não

**Tabela 6** Categorias de resposta, e percentagem, dadas pelos alunos, à questão Q3

Grupo Inquirido	Correcta	Incompleta	Correcta sem justificação	Identificação com subst. elementar	Resposta Incorrecta	Não responde
Alunos 10.º ano	5	11	24	2	31	27
Alunos 1.º ano U.A.	2	0	10	4	47	37

**Tabela 7** Concepções alternativas, em percentagem, detectadas por professores e estagiários, relativas à questão Q4

Grupo Inquirido	Elemento...em contexto não químico	Elemento como ...componente de substância	Elemento como ...substância pura	Elemento ...referido à tabela periódica	Não responde
Professores	29	47	76	23	6
Estagiários	5	9	24	5	68

sabem a definição científica de elemento; e na Q5, 32% dos alunos do secundário e 58% dos alunos do ensino superior dizem que tinham ouvido falar de elemento nas aulas, embora 26% dos alunos do secundário digam que também foi fora da escola.

A última questão, Q5, do inquérito dos professores pedia sugestões para implementar o conceito na sala de aula. As estratégias sugeridas pelos professores são: – detectar, previamente, as concepções alternativas dos alunos; – usar linguagem coerente e cientificamente correcta; – explicar que só as substâncias elementares apresentam propriedades físicas (cor, estado físico, ponto de fusão...); – informar que são átomos do elemento que intervêm numa reacção química e não o elemento; – fazer a distinção, na linguagem utilizada, entre o átomo do elemento, o elemento e a substância elementar; – apresentar o conceito de elemento químico em paralelo com o de isótopo; – informar que a T.P. contém os símbolos químicos dos elementos e dados relativamente aos átomos respectivos.

## Conclusões

Do trabalho realizado conclui-se que os alunos fazem identificação de elemento com substância elementar e substância composta, dizem que são as substâncias da T.P., confundem o elemento com o símbolo químico, identificam elemento como apenas um átomo ou com porção de matéria. Os alunos do 10.º ano dão em geral maior número de respostas certas do que os alunos do primeiro ano da universidade, o que significa que aqueles têm mais presente o conceito que os do primeiro ano da universidade, ou então estes já o esqueceram. Os professores apresentam respostas com maior qualidade científica do que os alunos (o que

seria de esperar): referem a existência de isótopos e conhecem a definição científica em grande percentagem (mas não na totalidade), mas mais os professores experientes do que os estagiários. Por outro lado, fazem a identificação de elemento com substância elementar, atribuindo propriedades das substâncias aos elementos. De um modo geral, mas não muito significativamente, pode concluir-se que os professores com experiência apresentam respostas mais sucintas e mais correctas do que os professores estagiários. Conclui-se que nem os professores nem os alunos têm o conceito bem estruturado, mas para que os alunos aprendam correctamente é necessário que os professores tenham, em primeiro lugar, o conceito bem claro (não se pode ensinar o que não se sabe) e em segundo, que se exprimam de maneira cientificamente adequada. E quando se diz adequada significa usar a palavra elemento em contexto correcto, isto é, que permita diferenciar elemento, de substância elementar e de átomo do elemento.

## Referências

- [1] M. Laing, *Education in Chemistry*, (2004) 140
- [2] A.L.Lavoisier, *Traite Elementaire de Chemie*, 1798, in M. Laing, *Education in Chemistry*, (2004) 140
- [3] R. Boyle, 1661, in M. Laing, *Education in Chemistry*, (2004) 140
- [4] H.-J. Schmidt, T. Baumgartner, H. Eybe, *Journal of Research in Science Teaching*, **40** (2003) 257-277
- [5] S. Ritter, *Science & Technology*, **22** (2003) 32
- [6] V.M.S.Gil, J.Paiva, A.J. Ferreira, J. Vale, *12 Q Química 12.º Ano, 1.ª ed.*, Texto Editores, Ld.ª, Lisboa, 2005, 17
- [7] L.Jones, P. Atkins, *Chemistry Molecules, Matter and Change*, 4th ed., W. H.Freeman and Company, New York, 2000, 1 e 3
- [8] K. Tobin, M. Espinet, *Journal of Research in Science Teaching*, **26** (1989) 105-120
- [9] A. L. De Longhi, *Enseñanza de las Ciencias*, **18** (2000) 201-216
- [10] C. Sutton, *Enseñanza de las Ciencias*, **21** (2003) 21-25
- [11] M.ª D. Baena Cuadrado, *Enseñanza de las Ciencias*, **18** (2000) 217-226
- [12] A.J. Phelps, C. Lee, *Journal of Chemical Education*, **80** (2003) 829-832
- [13] R.A.Kruse e G.H.Roehrig, *Journal of Chemical Education*, **82** (2005) 1246-1250
- [14] J. W. Moore, *Journal of Chemical Education*, **82** (2005) 1431
- [15] F. N. Finley, J. Stewart, W. L. Yaroch, *Science Education*, **66** (1982) 531-538
- [16] D. Mendeléev, 1869, in M. Laing, *Education in Chemistry*, (2004) 140
- [17] D. R. Mulford, W. R. Robinson, *Journal of Chemical Education*, **79** (2002) 739-744
- [18] <http://www.jce.divched.org/JCEDLib/QBank/collection/CQandChP/CQs/ConceptsInventory/CCIIntro.html> (acedido em 10/01/2006), in J. W. Moore, *Journal of Chemical Education*, **82** (2005) 1111
- [19] A. F.C. Cachapuz, M.G.Ribeiro, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **23** (1986) 21-36
- [20] A.D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2.ª ed., Blackwell Science, 1997
- [21] J. Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, 1808, in M. Laing, *Education in Chemistry*, (2004) 140

### Plásticos de Forma Múltipla

“Triple-shaped plastics”, ou plásticos de forma tripla, termicamente controlada, que como o nome indica podem assumir três formas distintas, foram desenvolvidos por investigadores alemães e norte-americanos. Estes materiais podem ser aplicados em interruptores ou actuadores de sistemas microelectromecânicos ou como próteses endovasculares inteligentes para o tratamento de vasos sanguíneos bloqueados.

Investigadores do Centro de Investigação de Desenvolvimento de Biomateriais de Teltow, próximo de Berlim, e do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, de Cambridge, EUA, criaram estes novos materiais através da combinação de dois polímeros de cadeia longa e da introdução de ligações em várias posições das duas moléculas. Estas ligações controlam a forma permanente do novo material ao nível molecular. Tal como um elástico, a rede polimérica pode ser deformada, mas mantém a capacidade de retornar à sua forma original assim que a acção deformadora cessa. Isto

acontece porque o elástico é constituído por um polímero de forma única.

Por outro lado, um polímero de forma dupla pode ser deformado, sendo as cadeias poliméricas esticadas e torcidas. No entanto, se o polímero nestas condições for arrefecido abaixo de uma temperatura crítica, formam-se novas ligações que bloqueiam a molécula na sua nova forma. Quando se retorna à temperatura inicial, a forma original do material não é reposta.

Agora, no caso dos novos polímeros de forma tripla, existe uma segunda temperatura crítica abaixo da qual uma terceira forma pode ser bloqueada, porque existem dois polímeros distintos reticulados entre si que respondem a duas temperaturas distintas, formando diferentes tipos de ligações a cada uma dessas temperaturas. Tal significa que cada cadeia polimérica da mistura pode alterar a forma global do material, ocorrendo a primeira alteração de forma a uma temperatura e a segunda nas condições correspondentes à segunda temperatura.

Os polímeros com memória de forma foram descobertos há já algum tempo e constituem-se como uma classe promissora de materiais. Todos os estudos anteriormente realizados apenas levaram ao desenvolvimento de materiais de forma dupla. Deste modo, este estudo representa a primeira descoberta de polímeros que podem assumir três formas diferentes. Estes novos materiais são constituídos segmentos de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e de poli(ciclohexil metacrilato) (PCHMA).

O comportamento de tripla forma abre a possibilidade a inúmeras aplicações tecnológicas. Uma destas aplicações seria na área da medicina através do desenvolvimento de próteses endovasculares inteligentes que seriam introduzidas nos vasos sanguíneos com uma forma geométrica compacta para serem infladas no local de implantação e assumirem a forma desejada. Posteriormente, o controlo de temperatura poderia ser usado para encolher o aparelho e facilitar a sua remoção quando necessário. (adaptado de *webzine Reactive Reports 61, 2006*).

Paulo Brito

**VIII Encontro da Divisão de Catálise e  
Materiais Porosos da Sociedade  
Portuguesa de Química**

**Lamego**  
**21 a 23 Setembro**

**Datas importantes**  
Pré-inscrição e reserva no hotel - **31 Maio 2007**  
Inscrição e entrega de resumo - **30 Junho 2007**

**Comissão Organizadora**  
M. M. Pereira (Presidente)  
E. Eusebio / M. J. Moreno  
E. Azenha / T. Roseiro  
A. Peixoto / R. Nunes  
C. Monteiro / A. Abreu  
T. Fernandes / S. Pinto

**Contacto**  
[8ENCMP@qui.uc.pt](mailto:8ENCMP@qui.uc.pt)  
Departamento de Química, Universidade de Coimbra  
3004-535 COIMBRA  
PORTUGAL  
Tel. : 239 852080  
Fax: 239 827 703

**Com o apoio**






# A utilização de *software* educativo pelos professores de Química e de Física

CONCEIÇÃO PEDRUCO<sup>1</sup>, JOÃO PAULO LEAL<sup>2</sup>

A sociedade actual caracteriza-se por ser uma sociedade em rápida mudança, em que a actualização constante dos conhecimentos é uma necessidade de primeira ordem. Esta actualização só se torna possível através da utilização das novas Tecnologias de Informação e Comunicação, nomeadamente na escola.

Na sala de aula o computador ganha um novo espaço, em que a utilização de *software* educativo abre novas possibilidades, rompendo com o processo tradicional de ensino e de aprendizagem. Em Portugal, e no caso específico da Química e da Física, parece haver ainda

alguma resistência à introdução destas novas práticas educativas, mas, ao mesmo tempo, surgem indícios encorajadores de mudanças de atitude.

O presente artigo apresenta resultados obtidos num estudo realizado no âmbito de uma tese de *Mestrado em Química para o Ensino*, na Universidade de Lisboa, que pretendeu conhecer a utilização de *software* educativo pelos professores de Química e de Física a leccionar em escolas de Portugal (à excepção das escolas pertencentes às regiões do Grande Porto e da Grande Lisboa).

## Introdução

A sociedade actual exige mudanças. Tudo deve ser revisto, até a forma de ensinar e de aprender. Com efeito, a sociedade actual, uma Sociedade de Informação, conta com uma rápida evolução e difusão de novas tecnologias, que incidem de maneira significativa em todos os níveis do mundo educativo, obrigando-o a fazer mudanças. As novas tecnologias, nomeadamente aquelas que estão associadas ao computador e ao *software* educativo, podem favorecer a aplicação de pedagogias activas, contribuir para um ensino de melhor qualidade e desempenhar um papel de mudança.

Para o efeito, é necessário, por um lado, familiarizar os professores e os alunos com essas tecnologias e, por outro, efectuar um investimento na formação



**Figura 1** Ambiente de boa disposição numa aula de (FQ) Físico-Química, com utilização de *software* educativo.

de professores, de forma a prepará-los para a Sociedade de Informação. Apesar de parecer ser inquestionável o facto de o *software* educativo poder responder a muitos dos problemas que emergem do processo de ensino e de aprendizagem, nomeadamente das ciências, não é ainda conhecida a realidade nacional sobre a utilização desta ferramenta em contexto educativo, por parte de professores de Química e de Física.

O objectivo deste estudo foi verificar se os professores de Química e de Física utilizam, ou não, *software* educativo em contexto escolar, qual o grau desta prática, como é que os professores a entendiam, como é que calculavam os seus benefícios e qual era o balanço

que faziam dessa actividade; e, se ao utilizarem, conseguem nos seus alunos, para além de sorrisos e boa disposição (Figura 1), algo mais, nomeadamente o aumento do aproveitamento e do interesse na disciplina.

## Metodologia

Este estudo incidiu nos professores de Química e de Física a leccionar em escolas de Portugal, à excepção das escolas do Grande Porto e da Grande Lisboa e decorreu em duas fases. A primeira consistiu na aplicação de um questionário *on-line*. Construiu-se uma página na *Internet* para a divulgação do estudo, colocou-se o questionário *on-line* nessa página e o seu endereço foi enviado a uma amostra de 997 escolas. O período de recolha de informação decorreu entre 1 de Março de 2004 e 1 de Março de 2005. Com esta metodologia recolheram-se *on-line* 97 respostas de docentes de 77 estabelecimentos de ensino (Tabela 1).

Na segunda fase realizaram-se entrevistas a dois respondentes do questionário, utilizadores de *software* educativo, pro-

<sup>1</sup> Professora da Escola Secundária de Gama Barros, 2735-473 Cacém  
conceicaopedrucoesgb@iol.pt

<sup>2</sup> Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, 2686-953 Sacavém e Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1049-016 Lisboa  
jpleal@itn.pt

**Tabela 1** Número de respostas dos professores por distrito/região da escola onde leccionam.

fessores da EB 2,3 Padre Abílio Mendes, em Setúbal.

## Resultados

A análise das respostas ao questionário permitiu concluir que a maioria dos respondentes (65%) é utilizadora de *software* educativo (SE). Permite também traçar uma imagem do respondente tipo que é do género feminino, com idade compreendida entre os 26 e os 35 anos, profissionalizado, com menos de 6 anos de serviço, e com componente lectiva.

No que se refere aos programas informáticos utilizados pelos professores da amostra pode-se observar (Figura 2) que os mais utilizados pelos professores da amostra são “O sapo explica...Ciências Físico-Naturais – A Terra no Espaço 3.º ciclo” (73%), a “Tabela Periódica” (67%), “O Professor Teles Cópia... A Terra e o Sistema Solar” (63%) e a “Dicopédia” (56%). Qualquer destes programas é usado por mais de metade dos professores que usam *software* educacional o que mostra a sua penetração junto da comunidade escolar. No extremo oposto, com apenas 2% de utilização surgem os programas “RLC” e “Genial – O grande jogo da sabedoria”.

Analisando a utilização por áreas dentro da Química e da Física (Figura 3) as mais representadas são a Astronomia (45%) e a Tabela Periódica (42%). Por outro lado, as menos representadas são as áreas da Mudança Global (3%), da Atmosfera e Mudanças de Temperatura (4%) e da Termodinâmica (5%). No que diz respeito às actividades realizadas no laboratório, é na área da Química que os professores da amostra mais utilizam *software* educativo (25%); na Física apenas 18% o usam. Cerca de 24% dos professores da amostra utilizam *software* educativo numa área muito importante que é a área da Segurança no Laboratório.

Fez-se também um levantamento da utilização do *software* em função do ano de escolaridade e, quando aplicável, em função da disciplina (Figura 4). Verifica-se que os maiores valores percentuais

Distrito/Região da escola	Nome da escola	N.º de respostas
Lisboa	EB 2,3 de Freiria	2
	EB 2,3 de São Gonçalo	1
	EB 2,3 Dr. João das Regras	1
	EBI do Carregado	1
	ES da Lourinhã	1
	ES/EB3 de Madeira Torres	1
		7
Vila Real	Colégio Nossa Senhora da Boavista	1
	EB 2,3 José dos Anjos	3
	ES Dr. António Granjo	1
	ES/EB3 do Baixo Barroso	1
	Escola desconhecida	2
		8
Viana do Castelo	Ancorensis Cooperativa de Ensino	3
	ES de Monserrate	1
	ES/EB3 de Barrocelas	2
		6
Viseu	EB 2,3 de Ferreira de Aves	1
		1
Porto	EB 2,3 Caíde Rei	1
	EB 2,3 de Lagares	1
	EB 2,3 de Sande	1
	ES D. Diniz	1
		4
Setúbal	EB 2,3 Padre Abilio Mendes	2
	EB 2,3 Quinta Nova da Telha	1
	ES Augusto Cabrita	2
	ES Dom Manuel Martins	1
	ES/EB3 Anselmo Andrade	1
	ES/EB3 El Rei D. Manuel I	2
	Escola desconhecida	1
		10
Portalegre	ES de São Lourenço	4
		4
Beja	EB 2,3 Damião de Odemira	1
	EB 2,3 Eng. Manuel Rafael Amaro da Costa	2
		3
Santarém	EB 2,3 D. Manuel I	1
	EB 2,3 Manuel de Figueiredo	1
	ES de Jácome Ratton	1
	ES Dr. Augusto César da Silva Ferreira	1
	ES/EB3 de Luís de Camões	1
	ES/EB3 de Mação	1
		6
Guarda	EB 2,3 da Guarda - Sequeira	1
	EB 2,3 de Manteigas	1
	EB 2,3 Dr. Guilherme Correia de Carvalho	1
	ES/EB3 de Fornos de Algodres	1
	Externato Evaristo Nogueira	2
		6
Faro	EB 2,3 D. Dinis	2
	EB 2,3 de Ferreiras	1
	EB 2,3 José Carlos da Maia	1
	ES de Manuel Teixeira Gomes	1
	ES Júlio Dantas de Lagos	1
		6
Aveiro	Colégio de Nossa Senhora da Assunção	1
	EB 2,3 de Canedo	1
	EB 2,3 de Carregosa	1
	EB 2,3 de Florbela Espanca	1
	EB 2,3 de Sever do Vouga	1
	EB 2,3 de Vilarinho do Bairro	1
	EB 2,3 Dr. João Rocha-Pai	2
	EB 2,3 Fernando Caldeira	2
	ES de Castelo de Paiva	1
	ES/EB3 de Vagos	1
		12

Distrito/Região da escola	Nome da escola	N.º de respostas
Leiria	EB 2,3 Frei Estevão Martins	1
	EBI/JI de Santa Catarina	1
		2
Bragança	ES Abade de Baçal	1
		1
Braga	EB 2,3 de Celeirós	1
	EB 2,3 de Silvares	1
	ES/EB3 da Veiga	1
	ES/EB3 de Vieira do Minho	1
		4
Castelo Branco	EB 2,3 de Paúl	1
	EB Serra da Gardunha	1
		2
Coimbra	Centro de Estudos Educativos de Ançã	1
	EB 2,3 Dr.ª Maria Alice Gouveia	1
	ES de Cantanhede	1
		3
Évora	EB 2,3 Padre Bento Pereira	1
	ES/EB3 de Cunha Rivara	1
	ES/EB3 de Mora	1
		3
R. A. Madeira	EB 2,3 Dr. Horácio Bento de Gouveia	3
	ES Francisco Franco	1
	ES/EB 3 Dr. Ângelo A. Silva	1
	ES/EB3 de Machico	1
		6
R. A. Açores	BI de Ginetes	1
	ES Jerónimo Emiliano de Andrade	1
	ES/EB3 das Laranjeiras	1
		3

se situam no ensino básico na disciplina de Físico-Química. No secundário essa mesma utilização está dispersa por mais de uma disciplina, mas em nenhuma delas se atingem valores próximos dos obtidos para Físico-Química.

Um dos pontos mais importantes deste estudo era perceber o modo como a utilização de *software* educativo se repercutia nos alunos. A maioria dos utilizadores de *software* educativo detectou um aumento no aproveitamento dos alunos na disciplina (68%), na orientação e ajuda recíproca dos alunos (79%) e no interesse pela disciplina (95%) (Figura 5). Uma percentagem muito reduzida da amostra observou uma redução, existindo nos dois primeiros critérios percentagens significativas de alunos que não mostraram alteração com a introdução desta abordagem.

Um outro factor relevante é a opinião dos professores sobre a utilização de *software* educativo. 72% e 53% dos professores da amostra consideram, respectivamente, que o tempo despendido e a facilidade na preparação das

aulas aumentaram em consequência da utilização de *software* educativo (Figura 6).

No que se refere a atitudes negativas é interessante verificar (Figura 7) que a grande maioria dos professores da amostra não utilizadora de *software* educativo (76%), não o considera apropriado para o ensino; sendo esta opinião de apenas 24% nos professores que utilizam *software* educativo. De igual modo, 68% dos professores não utilizadores não conhecem a fundo as vantagens pedagógicas desta ferramenta; descendo este número para 40% nos que utilizam. Também, cerca de 50% dos professores da amostra não utilizadores, consideram não dispor de conhecimentos/aptidões para utilizarem o *software* educativo, descendo este número para 13% junto daqueles que efectivamente usam SE. Curioso é verificar que existe um número razoável dos professores da amostra, quer sejam utilizadores (37%), quer não (35%), que consideram que os seus alunos, em muitos casos, dominam o computador melhor do que eles.

Finalmente 41% dos professores não utilizadores e 37% dos utilizadores sentem dificuldade em integrar o *software* educativo na sua prática de ensino, mas apenas 6% e 2%, respectivamente, consideram que a sua utilização é uma perda de tempo.

Nas atitudes positivas a opinião de todos os professores da amostra (Figura 8) não mostra uma diferença significativa entre os que usam e os que não usam SE. É quase unânime no que respeita ao facto de gostar de aprender mais sobre *software* educativo, (94% e 92%, respectivamente para os não utilizadores e utilizadores de SE). Em todas as outras respostas os utilizadores de SE apresentam uma percentagem superior aos não utilizadores, mas a tendência é muito semelhante em ambos os grupos. Realçam-se aqui os valores para os professores utilizadores: 68% considera que a formação em *software* educativo deveria ser obrigatória, 78% afirma que o uso de *software* educativo estimula a criatividade dos alunos, 92% reconhece que o uso de *software* educativo exige novas competências ao professor, 76% considera que esta utilização encoraja os alunos a trabalhar em colaboração e, ainda, a ensinar com mais eficácia, 86% diz que o uso de *software* educativo ajuda os alunos a adquirir conhecimentos novos e efectivos e 94% afirma que esta utilização torna as aulas mais motivantes.

Muitas das atitudes atrás expressas, em especial as negativas, podem ser entendidas em função dos problemas que os professores enfrentam na utilização de *software* educativo (Figura 9). Os mais representativos são a insuficiência do número de computadores disponíveis, a falta de variedade de *software* educativo, a falta de informação sobre *software* educativo, dificuldades de acesso aos computadores existentes e limitações dos próprios computadores. Como se pode verificar pela Figura 10, apesar de grande parte dos respondentes possuir nas suas escolas computadores com processadores *pentium* IV e o sistema operativo *windows* XP, ainda existem muitas escolas com computadores e sistemas operativos desactualizados.

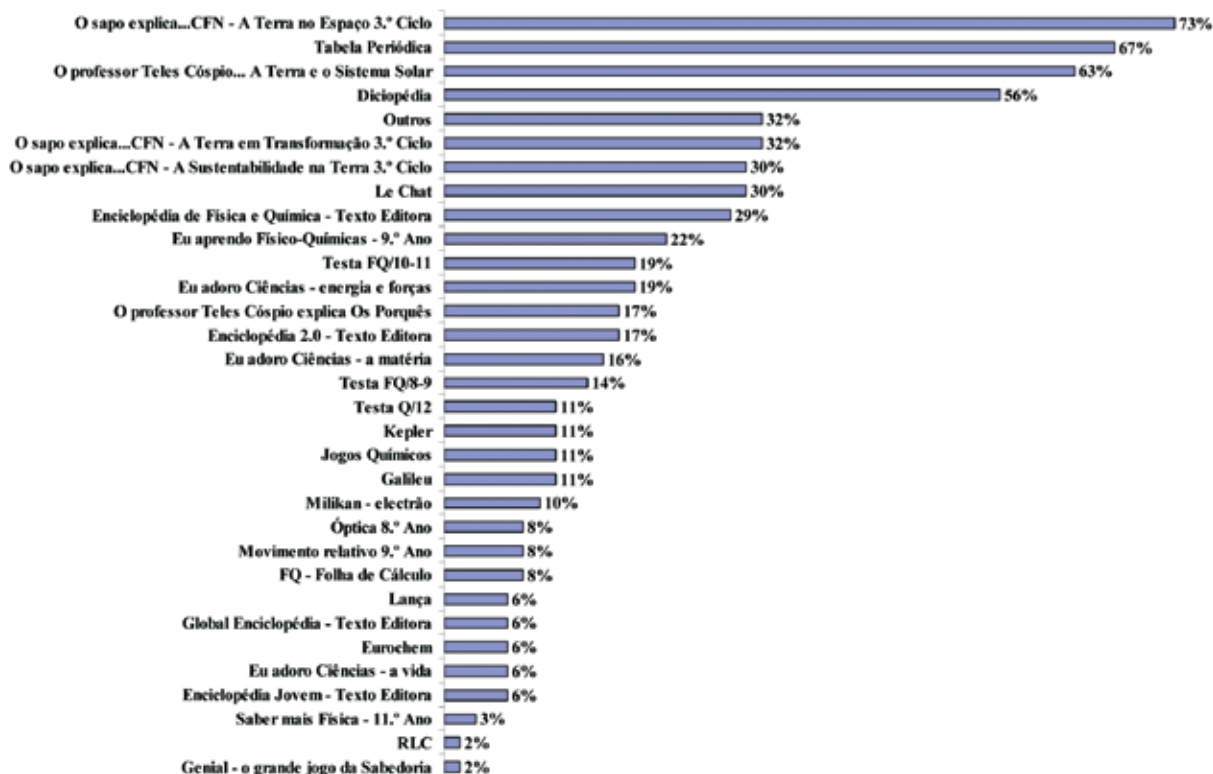


Figura 2 Utilização de software educacional em sala de aula pelos professores da amostra.

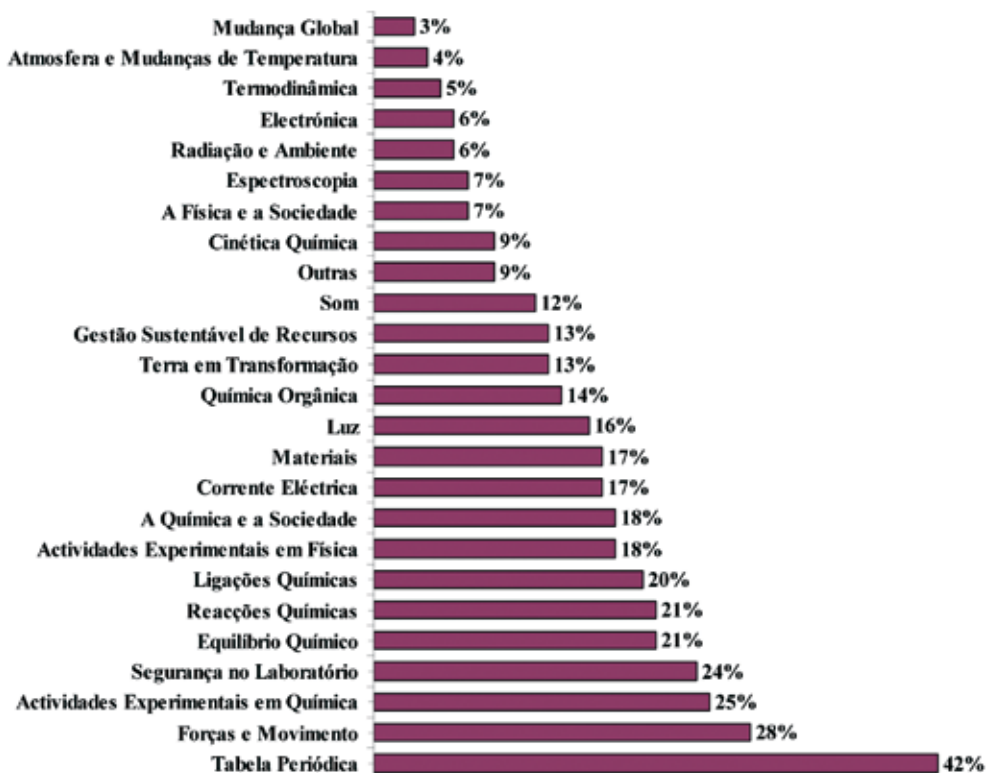
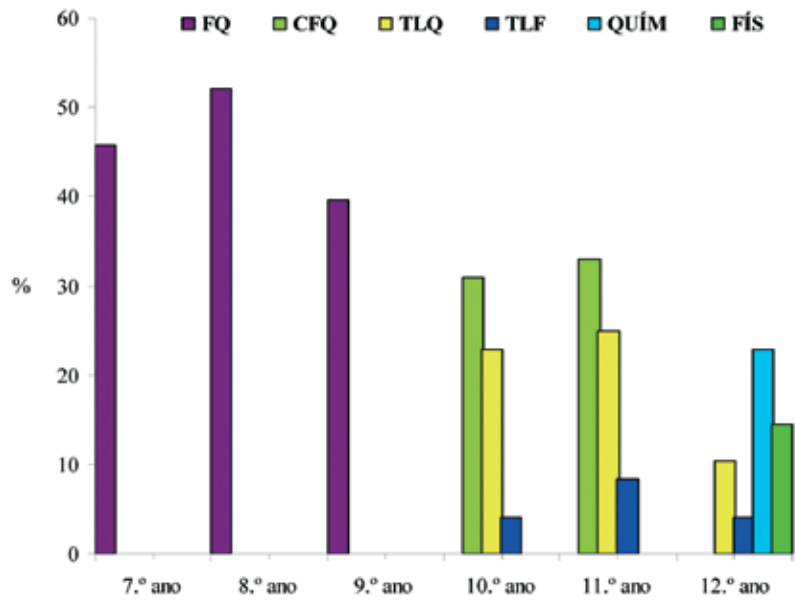
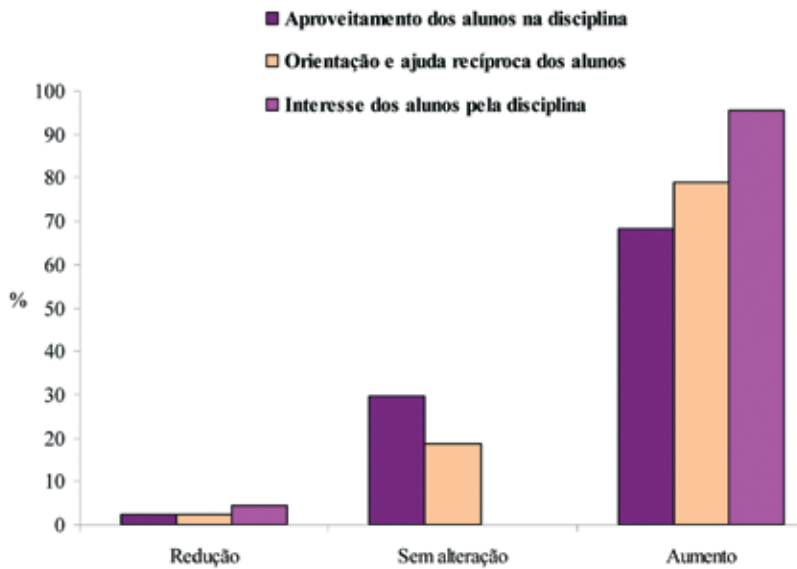


Figura 3 Áreas da Química e da Física escolhidas pelos professores para serem abordadas nas aulas com utilização de software educativo.

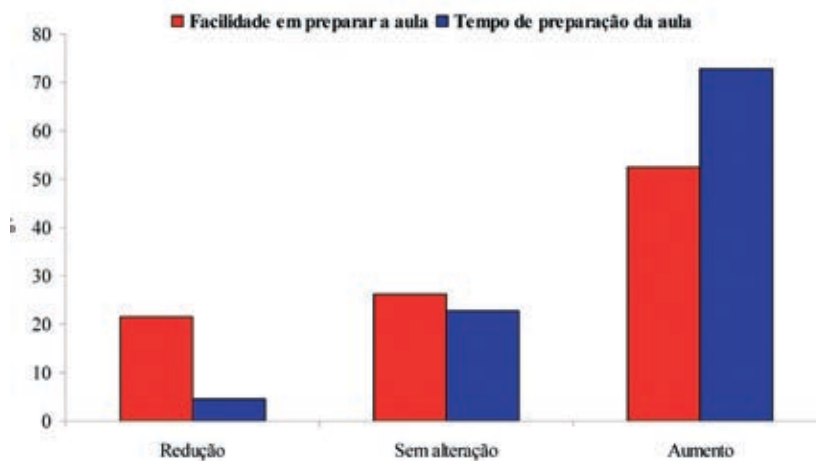




**Figura 4** Distribuição percentual da frequência de utilização de software educativo por disciplina e por ano de escolaridade (FQ – Físico-Química; CFQ – Ciências Físico-Químicas; TLQ – Técnicas Laboratoriais de Química; TLF – Técnicas Laboratoriais de Física; QUÍM – Química; FÍS – Física).



**Figura 5** Grau de alteração observado nos alunos em consequência da utilização de software educativo segundo os professores da amostra.



**Figura 6** Grau de alteração observado na preparação das aulas em consequência da utilização de software educativo segundo os professores da amostra.

## Entrevistas

Foram entrevistados dois professores da escola EB 2,3 Padre Abílio Mendes. Estes professores são utilizadores de *software* educativo e faziam parte dos respondentes ao questionário disponível

na *Internet*. Nas entrevistas confirmaram-se algumas das posições defendidas pelos respondentes: a novidade desta prática é um factor de motivação, mas também de indisciplina; a necessidade de existir uma consolidação da “matéria” abordada nessas aulas; a

escola, nomeadamente os professores, oferecem uma grande resistência à novidade e a necessidade de potenciar estas novas práticas pelo trabalho em grupo por parte dos professores. Apresentam-se de seguida algumas transcrições que evidenciam as opiniões mani-

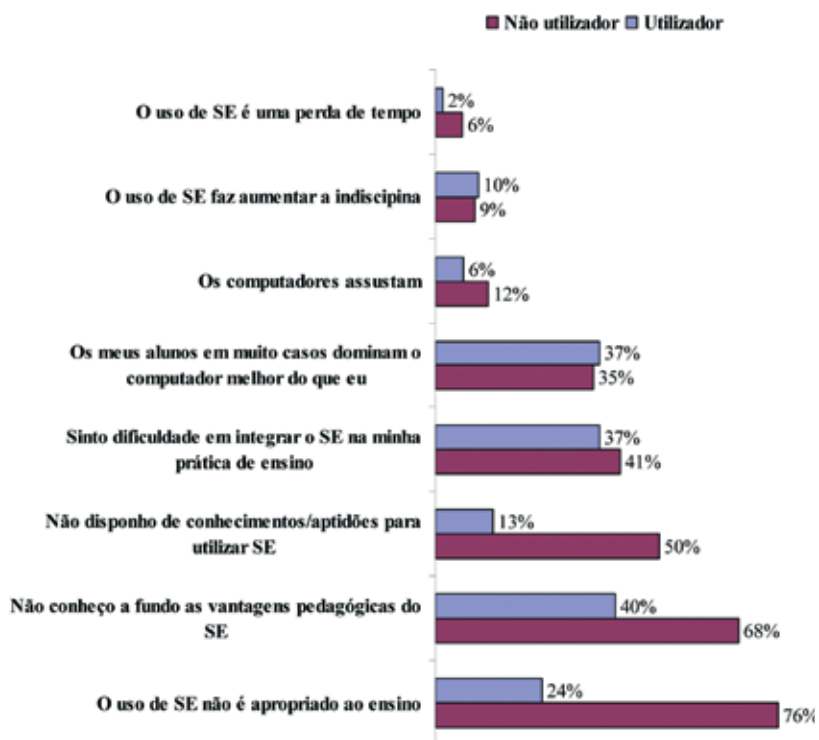


Figura 7 Atitudes negativas face à utilização de software educativo com os alunos por parte dos professores da amostra, utilizadores e não utilizadores de software educativo.

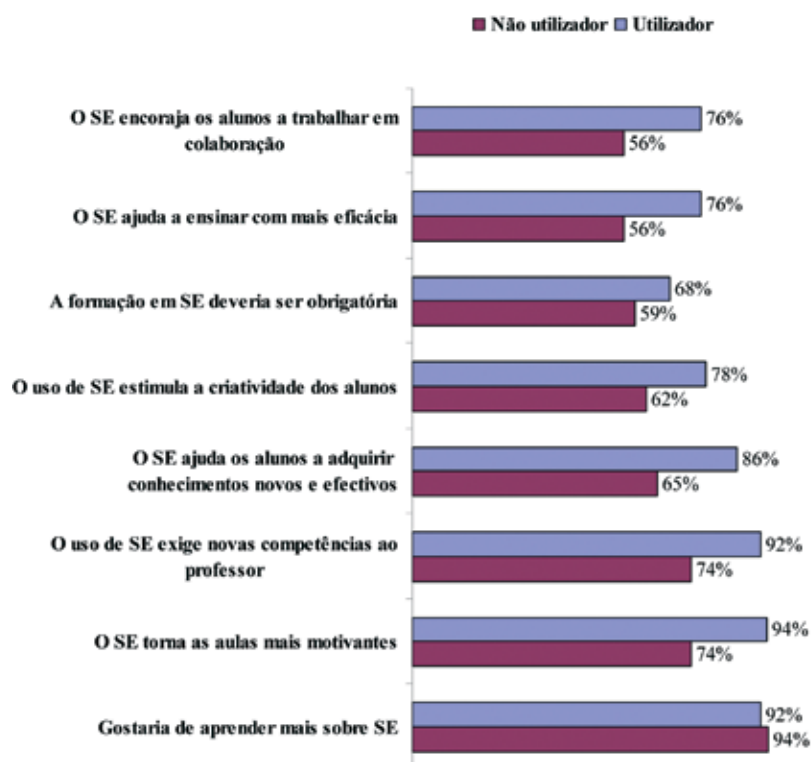
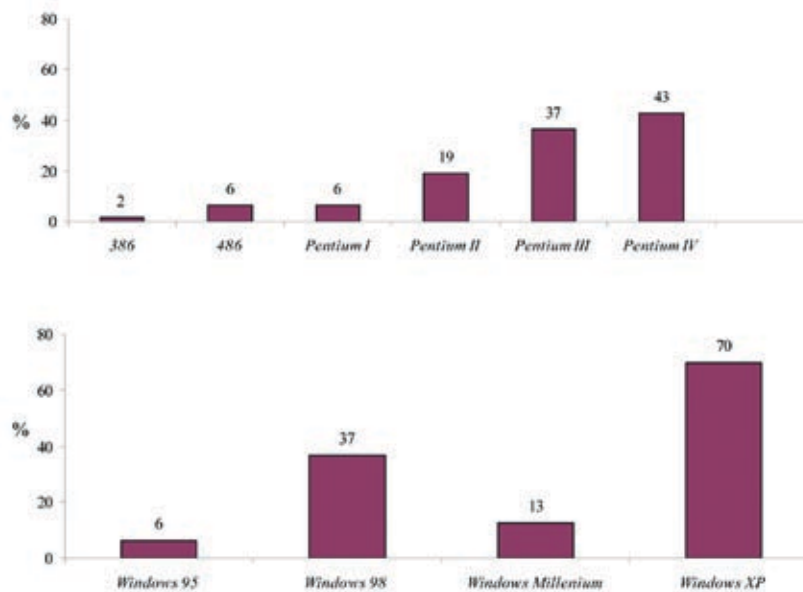


Figura 8 Distribuição das atitudes positivas face à utilização de software educativo por parte dos professores da amostra.



**Figura 9** Problemas que os professores enfrentam no que respeita à utilização de software educativo.



**Figura 10** Caracterização do parque informático (processadores e sistemas operativos) das escolas dos professores respondentes.

festadas pelos professores durante as entrevistas:

“...os alunos percebem melhor, mas depois é preciso haver uma aula para eles passarem tudo para o caderno, porque senão não fica lá nada.” “...os alunos ficam muito mais motivados.” “...os alunos ficam mais curiosos.” “...no computador é mais visível.” “...uma coisa é pegar num livrinho...com uma fotografia, deste tamanho, explicar-lhes

como são os planetas...” “...outra coisa, é ver uma imagem no computador, grande com detalhe...” “...o computador permite fazer coisas que não se podem fazer no quadro.” “...é muito mais interessante do que estar a olhar para um livro.” “...é uma estratégia que ainda é pouco utilizada, por isso os miúdos gostam.” “Os alunos ainda não reconhecem este tipo de aulas como sendo as “normais”.” “...como é uma

coisa nova, eles (os alunos) sentem liberdade... leva a uma certa indisciplina.” “...não se trabalha em grupo, apesar de esta reorganização apontar nesse sentido.”

## Conclusões

As amostragens realizadas podem ser consideradas amostragens por conveniência (os respondentes podem não

reflectir o conjunto de professores de Química e de Física), por isso se recomenda algum cuidado na generalização das conclusões à totalidade do universo dos docentes de Química e de Física. Contudo, pensa-se que se podem colher informações importantes e pertinentes no âmbito deste estudo.

Desde logo resulta a convicção de que é ainda moderado o entusiasmo dos professores na utilização de *software* educativo; que a prática destas aulas, por um lado, está associada à necessidade de haver um reforço das aprendizagens e, por outro, estas aulas são encaradas pelos alunos como sendo uma novidade, mas não como uma fonte de aquisição de aprendizagens. Há sempre uma grande resistência à mudança, e a escola não foge a esta regra. No entanto 65 % dos professores respondentes usa SE nas suas aulas, sendo utilizados mais de 30 programas diferentes. Embora estas aulas exijam um maior tempo de preparação são também mais fáceis de preparar. Existem várias dificuldades e limitações (parque computacional obsoleto, falta de SE adequado, lacunas técnicas e pedagógicas nesta área), e embora algumas delas estejam a ser vencidas (p.ex. projectos CRIE), considera-se que será premente formar os professores dando-lhes competências técnicas, mas também pedagógicas, de

modo a permitir uma eficaz e real integração desta prática na escola.

Verifica-se que ainda há um longo caminho a percorrer, mas também muita esperança nestes novos métodos: a maioria dos professores que utilizam SE detectou um aumento no aproveitamento dos alunos na disciplina (68%), na orientação e ajuda recíproca entre eles (79%) e no interesse pela disciplina (95%). São estes números que fazem crer que o futuro passa por esta via.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a todos os Conselhos Executivos das escolas respondentes e a todos os professores que aceitaram responder ao questionário e a participar na entrevista. Conceição Pedruco agradece todo o auxílio prestado pelo colega Pedro Vidal.

#### Referências

- [1] Jordi Adell, *Tendencias en educación en la sociedad de las tecnologías de la información*, 1997 ([http://nti.uji.es/docs/nti/Jordi\\_Adell\\_EDUDEC.html](http://nti.uji.es/docs/nti/Jordi_Adell_EDUDEC.html), accedido em: 24/11/2006).
- [2] Carlos Manuel Delgado Brás, *Integração Das Tecnologias da Informação e Comunicação no Ensino da Física e Química*. Tese de Mestrado em Educação Multimédia. Faculdade de Ciências – Universidade do Porto, Porto, 2003.
- [3] Jacques Delors, *A Educação ou a Utopia necessária*, (s/data) ([http://www.dgicd.min-edu.pt/revista/revista7/jacques\\_delors.htm](http://www.dgicd.min-edu.pt/revista/revista7/jacques_delors.htm), accedido em 24/11/2006).
- [4] GEP EDUCAÇÃO, COMPED – Computadores na Educação-primeira fase do IEA, 1993.
- [5] Manuela Magalhães Hill e Andrew Hill, *Investigação por Questionário*, 1.ª Edição, Edições Sílabo, Lisboa, 2002.
- [6] Anabela Martins, Ana Paula Gravito, Décio R. Martins, Edite M. Fiúza, Isabel Malaquias, M. Manuela F. da Silva, Margarida Neves, Margarida Valadares, Miquelina Mendes, Maria da Conceição Costa, Rolando Soares, Adriano Sampaio, *O Livro Branco da Física e da Química*, 1.ª Edição, Sociedade Portuguesa de Física; Sociedade Portuguesa de Química, Aveiro, 2002.
- [7] Maria Margarida O. M. F. Portugal Matos, *Trabalho Experimental na Aula de Ciências Físico-Químicas do 3.º Ciclo do Ensino Básico: Teorias e Práticas de Professores*, Tese de Mestrado em Educação e na Especialidade de Didáctica das Ciências. Departamento de Educação da Faculdade de Ciências – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2001.
- [8] J. Paiva, *As tecnologias de informação e comunicação: utilização pelos professores*, 2002. (<http://nautilus.fis.uc.pt/cec/estudo/>, accedido em 24/11/2006)
- [9] J. Paiva, *Ensino do Equilíbrio Químico: sutilezas e simulações computacionais*, Tese de Doutoramento em Química, Departamento de Química – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000.

## Actualidades Científicas

### Hidrogénio para reduzir dependência do petróleo

No dia 20 de Fevereiro os ministros do Ambiente da União Europeia aprovaram um documento, a ser validado no Conselho Europeu agendado para os dias 8 e 9 de Março, que prevê uma redução em 2020 de até 30 por cento, em relação a 1990, dos gases de efeito de estufa.

A queima de combustíveis fósseis é a principal responsável pela emissão de CO<sub>2</sub> - que, conjuntamente com o metano (CH<sub>4</sub>), óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) e clo-

rofluorcarbonetos (CF<sub>x</sub>Cl<sub>x</sub>) constituem os gases de efeito de estufa -, pelo que as metas estabelecidas só serão alcançadas encontrando alternativas energéticas não poluentes.

O hidrogénio já é uma das soluções em que mais se aposta mas o preço elevado de produção é um entrave à sua utilização como combustível alternativo.

Uma equipa do Instituto de Biologia Molecular e Celular da Universidade do Porto (IBMC) integra um projecto europeu que visa a produção limpa e barata de hidrogénio.

O projecto “Engineered Modular Bacterial Photoproduction of Hydrogen - BioModularH2”, pretende criar cianobactérias geneticamente modificadas para funcionarem como fotoreactores eficientes de produção de hidrogénio. Este projecto, que integra o Programa de Investigação e Desenvolvimento de Células de Combustível e Hidrogénio da União Europeia, envolve, além do IBMC, a École Polytechnique (França), a Universidad Politécnica de Valência (Espanha), a Uppsala Universitet (Suécia) e a University of Sheffield (Inglaterra).



# Construção de dois modelos simples

## de geometrias moleculares para utilização na sala de aula

MÁRIO VALENTE\* E HELENA MOREIRA\*

Neste artigo é descrita a construção de dois modelos que, devido às suas dimensões e versatilidade, permitem a representação de geo-

metrias moleculares comuns, sendo particularmente adequados à utilização numa sala de aula.



**Figura 1** Fases da construção dos modelos (A e B) e modelos completos (C e D).

### Introdução

Na componente de Química dos programas das disciplinas de Física e Química A (níveis 1 e 2) e de Química do 12.º ano vem explicita e implicitamente referida a interpretação de geometrias moleculares de moléculas simples. No entanto, a sua visualização por parte dos alunos, mesmo para aqueles de níveis mais avançados, revela-se difícil, já que muitas vezes estas lhes são apresentadas usando

esquemas bidimensionais, em quadros de sala de aula.

Descreve-se de seguida a construção de dois modelos, semelhantes a um referido por Samoshin [1], que permitem uma exemplificação fácil e adequada de geometrias moleculares comuns, como sejam a linear, a angular ( $109,5^\circ$  e  $120^\circ$ ), a triangular plana, a piramidal trigonal e a tetraédrica.

Para a construção dos modelos é necessário um tubo de ferro de 32 mm (1,5 polegadas) de diâmetro interno, uma serra de metal, um ferro de soldar, solda de estanho, pasta de soldagem, algumas garrafas de plástico

com tampas de 1,5 polegadas e um mínimo de talento para trabalhos manuais.

### Construção do modelo tetraédrico

Executam-se quatro cortes numa das extremidades do tubo de ferro, separados de cerca por 1,5 cm. O primeiro e o terceiro desses cortes terminam antes de separar completamente os aros, deixando por cortar cerca de 0,5 cm do perímetro do tubo. O segundo e o quarto cortes são completos, obtendo-se desta forma duas peças, cada uma com um corte incompleto a meio.

\* Colégio D. Duarte, Rua Visconde de Setúbal, 86, 4200-497 Porto, Portugal  
madmage1@yahoo.com

**Figura 2** Exemplificação da geometria tetraédrica, usando o respectivo modelo (Figura 1 C) com quatro garrafas de água.



Separam-se os aros das peças, dobrando pela parte do tubo que ficou por cortar, em ângulos de cerca de 70° (Figura 1 A).

Soldam-se as duas peças, usando solda de estanho, de modo a que os aros formem um tetraedro. Por fim encaixam-se nos aros quatro tampas de garrafas (Figura 1C).

### Construção do modelo bipiramidal trigonal

Executam-se cinco cortes numa das extremidades do tubo de ferro, separados por cerca de 1,5 cm. O primeiro, o segundo e o terceiro são completos, separando-se três aros de ferro (Figura 1 B), o quarto corte termina antes de separar completamente os aros, deixando por cortar cerca de 0,5 cm do perímetro do tubo. O último corte é completo, separando-se então uma peça com um corte incompleto a meio.

Separam-se os aros da última peça que se dobram pela parte que ficou por cortar, de modo a formar um ângulo de 60° (semelhante à representada na Figura 1 A). Solda-se um dos aros às duas extremidades desta peça, usando solda de estanho, de modo a formar um triângulo equilátero.

Soldam-se à peça anterior, na base e no topo, os dois aros, usando solda de estanho, de modo a formar uma bipirâmide trigonal e, por fim, encaixam-se nos aros cinco tampas de garrafas (Figura 1 D).

### Utilização dos modelos

O modelo tetraédrico com quatro garrafas fixas (Figura 2) exemplifica uma geometria molecular tetraédrica (p.ex.  $\text{CH}_4$ ). É também possível encontrar garrafas de formas, dimensões e cores diferentes que, fixas ao modelo, permitem representar outras moléculas de geometria tetraédrica envolvendo diferentes átomos periféricos (p.ex.  $\text{CHCl}_3$ ). Usando garrafas maiores para representar pares electrónicos não ligantes, podem exemplificar-se geometrias derivadas da tetraédrica.

O modelo bipiramidal trigonal com três garrafas fixas nas posições equatoriais (equivalentes) corresponde a uma geometria triangular plana (p.ex.  $\text{BH}_3$ ). Com duas garrafas fixas em posições equatoriais e uma de maiores dimensões na terceira posição equatorial, representando um par electrónico não ligante, demonstra-se uma geometria angular de 120° (p.ex.  $\text{O}_3$ ), e com duas garrafas fixas em posições axiais pode demonstrar-se uma molécula linear (p.ex.  $\text{CO}_2$ ).

A um nível mais avançado, a utilização do modelo bipiramidal trigonal proporciona um bom modo de explicar o sucesso do modelo simples de Repulsão dos Pares Electrónicos da Camada de Valência, de Gillespie [2], quando aplicado à previsão das geometrias de moléculas como o tetrafluoreto de enxofre ou o trifluoreto de iodo, já que possibilita uma fácil contabilização das repulsões *par ligante – par ligante, par ligante –*

*par não ligante e par não ligante – par não ligante.*

### Conclusão

Os modelos descritos permitem a visualização fácil de geometrias moleculares simples, como as referidas nos currículos do ensino secundário, podendo igualmente ser interessante o seu uso no ensino superior.

Na nossa experiência há, de facto, consideráveis vantagens num tipo de abordagem à previsão de geometrias moleculares [3] baseada na visualização directa de modelos como os aqui descritos, já que permitem não só que os alunos os usem para "*construir moléculas*", como também que o professor os use para exemplificar propriedades como a polaridade molecular, que exigem uma boa visualização espacial.

Nota:

A construção de um modelo octaédrico é também fácil e permite a representação de geometrias moleculares, como a quadrangular plana e a octaédrica.

### Referências

- [1] V.Y.Samoshin, *Journal of Chemical Education*, **75** (1998) 985.
- [2] R.J. Gillespie, *Chemical Society Reviews*, **21** (1992) 59-69.
- [3] M.Valente e H.Moreira, *Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química)* **102** (2006) 29-31.

# Magnetismo molecular:

como transformar moléculas em magnetos? Uma abordagem racional

J. M. HERERRA, M. VERDAGUER\*

O magnetismo molecular é uma disciplina recente que engloba a concepção (design), síntese, estudo e utilização de novos objectos moleculares magnéticos com propriedades previsíveis. Neste artigo apresenta-se uma

revisão de alguns dos tópicos de investigação neste campo: como controlar o estado de *spin* em complexos com transição de *spin* e como transformar moléculas em magnetos tridimensionais.

## Palavras chave

Magnetismo Molecular, Interação de Permuta, Efeito de Túnel Magnético Quântico, Materiais Magnéticos Multifuncionais, Magnetos Monomoleculares, Nanomagnetismo, Fotomagnetismo

## Qual o significado de magnetismo molecular ?

• Magnetismo de moléculas ? • Medições magnéticas em moléculas ? • O modo como as moléculas adquirem propriedades magnéticas ?

Todas estas definições podem ser aplicadas mas este artigo tem por objectivo o magnetismo molecular definido como a disciplina que concebe, projecta e sintetiza materiais moleculares magnéticos com propriedades pré-determinadas, os caracteriza experimental e teoricamente e os aplica no fabrico de dispositivos. O magnetismo molecular surge, de certa forma, na sequência da magnetoquímica, conhecida como a caracterização magnética de sistemas químicos.

Esta disciplina encontra-se ainda na sua infância. Apesar de ser difícil propor uma data para o seu início, o artigo pioneiro de Bleaney e Bowers em 1951

propondo um modelo singleto ( $\uparrow\downarrow$ )-tripleto ( $\uparrow\uparrow$ ) simples para interpretar as propriedades magnéticas do acetato de cobre (II), um ano antes do refinamento da sua estrutura cristalina (figura 1), pode ser considerado um bom ponto de partida. Olivier Kahn, um investigador francês falecido prematuramente em 1999, foi um pioneiro entusiasta desta disciplina. No prefácio do seu livro "Molecular Magnetism" [1] escreveu: "*I have worked in the field of molecular magnetism for almost two decades and I have been more and more fascinated by the beauty of this area and by the diversity it presents ... Molecular magnetism is essentially multidisciplinary. First it involves synthetic chemistry ; one of its challenge is to design molecular systems that exhibit predictable magnetic properties. ... Second it uses ideas from theoretical chemistry. To design compounds with expected magnetic behaviour, it is necessary to use strategies that derive from an understanding of the underlying mechanisms of the phenomenon ... . Molecular magnetism also allows us to stress the limits of theoretical models used in other fields ... Last, molecular magnetism plays an important role in the emerging field of molecular electronics, i.e. the use of molecular systems in electronic circuits and devices.*"

A concepção, pelo químico, está no centro do processo: « *Le chimiste crée*

*son propre objet ...* » escreveu Berthelot, um químico francês. Mas, na sua actividade multidisciplinar, o químico está rodeado por muitos cientistas, desde o quântico teórico ao engenheiro. Está também rodeado de biólogos, físicos e electrónicos (moleculares). Gostaríamos de abordar alguns exemplos que mostram que é possível trabalhar neste domínio de uma forma racional em vez de depender da serendipidade: que é possível conceber sistemas moleculares com uma propriedade magnética determinada (com transição de *spin*, ferromagnetismo ou antiferromagnetismo) através de uma selecção adequada da estrutura electrónica dos iões metálicos, da natureza dos ligandos em ponte e da simetria global do complexo.

Os passos seguidos na execução deste trabalho de pesquisa são: começar com uma ideia que permita obter uma propriedade (magnética), sintetizar e caracterizar (estrutural e magneticamente) os materiais, propor uma descrição fenomenológica, progredir para a teoria fundamental e depois para a próxima ideia, alimentada pela experiência. Estes passos triviais, aplicados com entusiasmo e com espírito crítico, permitem demonstrar que "funciona" e que é compensador construir o sólido magnético pretendido a partir de moléculas e usá-lo depois para obter dispositivos úteis. Para ter uma perspectiva mais vasta é necessário acrescentar

\* Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, Unité CNRS 7071, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France. E-mail : miv@ccr.jussieu.fr

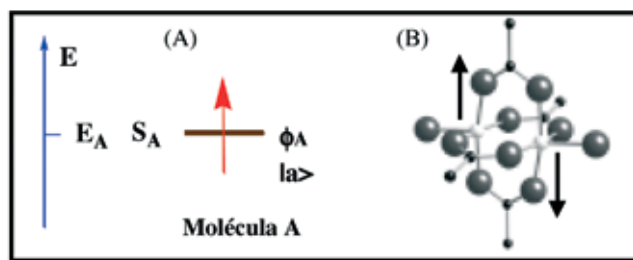
aplicações e necessidades sociais (conhecimento, comércio) à trilogia síntese química–medição física–teoria.

No espaço limitado deste artigo, não é possível apresentar uma visão exaustiva sobre o assunto, que pode ser encontrada em muitos livros e artigos de revisão [1-6]. Em vez disso, tentaremos ilustrar a abordagem racional para a síntese de materiais magnéticos moleculares com alguns exemplos seleccionados, essencialmente, do nosso trabalho: (i) campo de ligandos em sistemas com transição de *spin*; (ii) modelo de interacção de permuta em compostos polinucleares de metais de transição.

A especificidade dos sistemas magnéticos moleculares é a presença, na molécula, de electrões desemparelhados, tendo *spin*, e por isso um momento magnético (Fig. 1A). E o primeiro problema é como controlar o modo como dois *spins* vizinhos se « vêem » um ao outro: paralela ou antiparalelamente? (Fig. 1B)

### Campo de ligandos, transição de *spin* e dispositivos [6]

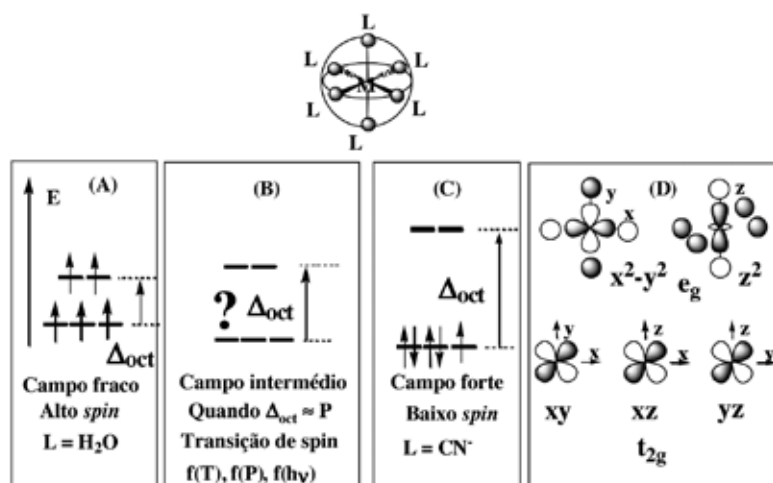
Em relação aos metais de transição, a teoria do campo de ligandos e a simetria estão, muitas vezes, na base do trabalho. O exemplo mais simples é a forma como o químico pode sintonizar o campo de ligandos em torno de um ião de um metal de transição através da selecção dos ligandos moleculares. A Fig. 2 esquematiza os três casos: campo elevado (baixo *spin*), campo baixo (alto *spin*) e campo intermédio (no qual surge a possibilidade de cruzamento de *spin* entre alto e baixo *spin*, a uma temperatura crítica específica). Os químicos sabem como sintonizar o desdobramento das orbitais através da alteração da natureza dos ligandos (usando interacções  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\pi^*$ , em moléculas inorgânicas e orgânicas). Esta flexibilidade química é usada na concepção de complexos cuja temperatura crítica é sintonizável para valores até ou acima da temperatura ambiente. Como a cor do composto é determinada pelas transições electrónicas envolvendo as orbitais d, a alteração de estado de *spin* é frequentemente acompanhada de uma altera-



**Figura 1** a) O electrão desemparelhado (caracterizado por uma carga elemental, um momento magnético e *spin*) é descrito, numa molécula A, por uma função de onda  $\phi_A$  ou  $|a\rangle$ . Ele está na origem das propriedades magnéticas moleculares e consitui também a sonda para as estudar ... ; b) Interacção entre dois *spins* no acetato de cobre(II): paralela ou antiparalela? (ver texto)

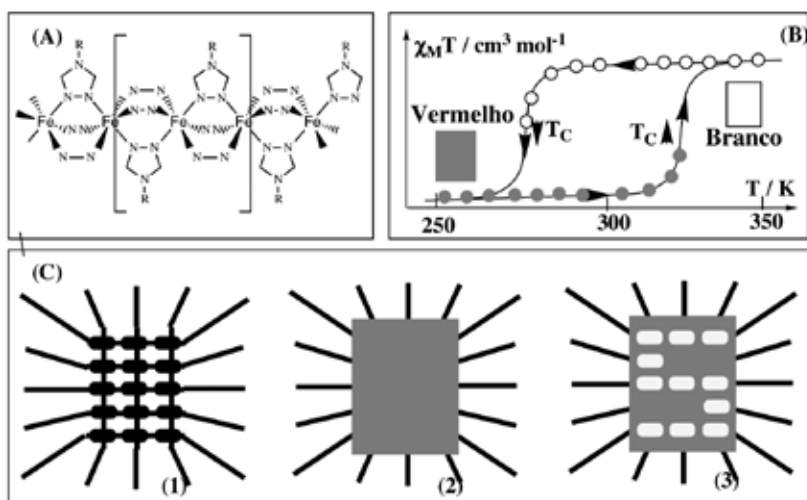
ção de cor (por exemplo, cor vermelha a baixo *spin* e cor branca a alto *spin*). Também muito frequentemente, as interacções entre os complexos moleculares dão origem a um efeito de histerese: a temperatura crítica  $T_{\text{decrec}}$  (para a transição baixo *spin*  $\leftarrow$  alto *spin*) é diferente da temperatura crítica  $T_{\text{cresc}}$  (baixo *spin*  $\rightarrow$  alto *spin*). Nesta situação o comportamento do sistema é *biestável*, ou seja, numa determinada gama de temperaturas, podem existir dois valores de *spin*, dependendo do processo térmico: vindo de altas temperaturas, o sistema é de alto *spin* (e é branco), enquanto que indo de baixas temperaturas apresenta baixo *spin* (e exibe cor vermelha). Um sistema “ favorito”, estudado por O.

Kahn e muitos outros, e que consiste numa cadeia de tris- $\mu$ -triazole de Fe(II), é descrito esquematicamente na Fig. 3. Na realidade, este sistema é muito mais complexo, sendo composto por diferentes copolímeros. O fenómeno foi usado por uma indústria comercial em *displays* [7]. Neste exemplo típico, os químicos começaram por aplicar a teoria do campo de ligandos em torno do ião ferro(II), determinaram, por tentativa e erro, as interacções fracas nas cadeias e entre cadeias, variaram o substituinte R do triazole (Fig. 3A) ou alteraram o contra-anião entre cadeias. Deslocaram a temperatura crítica e a zona de histerese para valores em torno da temperatura ambiente (Fig. 3B) e projectaram



**Figura 2** Representação simples do campo cristalino das energias das orbitais d num complexo octaédrico. A “sintonia” do campo de ligandos permite ajustar o número de *spins* desemparelhados e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas. Em D), mostra-se uma representação angular das orbitais d. A parte cinzenta corresponde a valores positivos da função de onda e a parte branca aos valores negativos. As orbitais são gerade, g (simétricas por inversão em relação ao núcleo). A notação  $e_g$  e  $t_{2g}$  provém da teoria de grupos ( $e_g$  corresponde a orbitais com simetria  $\sigma$ , duplamente degeneradas, e; enquanto que  $t_{2g}$  são orbitais de simetria  $\pi$ , triplamente degeneradas,  $t$ ).





**Figura 3** De um composto com transição de spin a um dispositivo: (A) catena-tris- $\mu$ -triazole de Fe(II) (parte dos ligandos e dos contra-íons foram removidos para melhorar a clareza), um sistema com transição de spin; (B) Susceptibilidade magnética do sistema mostrado em (A) e histerese em torno da temperatura ambiente: sistema de alto spin-cor branca e sistema de baixo spin-cor vermelha; (C) Display: (1) array de elementos de aquecimento e de arrefecimento e fios de ligação, (2) camada fina do sistema biestável com transição de spin (A) – quadrado cinzento, estado de baixo spin –; (3) display do número 5, através do aquecimento dos elementos apropriados para obter sistema de alto spin de cor branca [7].

um dispositivo útil (Fig. 3C). Além da utilização biomédica de espécies paramagnéticas como agentes de deslocamento químico em imagiologia médica, esta foi uma das primeiras aplicações reais de materiais magnéticos moleculares. Permanece ainda um forte impulso no domínio da transição de *spin*, para melhor compreender os fenômenos e descobrir novas aplicações (nanossensores, nanointerruptores,...).

### Um modelo “simples” de interação de permuta (modelo de Kahn e Briat, 1976) [1,8,9]

Um outro aspecto importante do magnetismo molecular é a capacidade de governar a interação entre electrões desemparelhados em posições *vizinhas* A e B e depois no sólido. Os modelos teóricos ajudam o químico a obter materiais com as propriedades pretendidas. Dados um electrão 1, *spin*  $S_1$  na posição A e um electrão 2, *spin*  $S_2$  na posição B, a ferramenta mais simples é o Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck que exprime o acoplamento através de um factor escalar entre os vectores quânticos  $S_1$  e  $S_2$

$$H = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1)$$

$J$  é a diferença entre a energia  $E_S$  do singlete ( $\uparrow\downarrow$ ) e a do tripleto ( $\uparrow\uparrow$ ),  $E_T$ :

$$J = E_S - E_T \quad (2)$$

A aproximação do hamiltoniano de *spin* é muito útil no magnetismo porque descreve bem a energia do sistema e permite obter parâmetros úteis ( $J$ ). Contudo não explica o fenómeno: a interacção entre electrões é, na maioria dos casos, não magnética mas electrostática, determinada pela permuta.

Retomemos a situação de dois electrões. Eles são descritos por duas funções de onda  $a$  e  $b$ , com a mesma energia  $\alpha$ . Há dois modelos quânticos principais para descrever a sua interacção: o esquema do electrão deslocalizado de Hund e Mulliken (para interacção forte) e o esquema do electrão localizado de Heitler e London (para interacção fraca). Kahn e Briat adaptaram este último modelo para a interacção fraca entre electrões

em sistemas magnéticos moleculares binucleares T-M-B-M-T (T representa o ligando terminal; M um metal; e B o ligando em ponte). Propuseram as aproximações seguintes: (i) apenas são considerados os electrões desemparelhados (electrões “activos”); (ii) os electrões são “localizados”, i.e. eles não têm tendência para saltar de um sítio para outro; (iii) a função de onda que os descreve é uma *orbital magnética* i.e. uma orbital molecular ocupada por um só electrão centrada nas orbitais d do metal e parcialmente deslocalizada pelos ligandos, como no complexo T-M-B.

As equações básicas que definem a interacção são as usadas para o estudo de ligação química:

Integrais mono-electrónicos [Equações (3)]:

$$S = \langle a(1) | b(1) \rangle \quad \text{integral de sobreposição } (> 0)$$

$$\alpha = \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle \quad \text{integral de Coulomb (energia da orbital)} (< 0)$$

$$\beta = \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle \quad \text{integral de ressonância } (< 0)$$

$h(1)$  é o hamiltoniano mono-electrónico:  $h = -1/2 \nabla^2 - 1/r_{1A} - 1/r_{1B}$

$m$  é a massa do electrão,  $r_{1A}$  e  $r_{1B}$  são as distâncias do electrão 1 aos núcleos A e B.

Integrais de dois electrões (usando o operador de repulsão interelectrónica  $1/r_{12}$  entre os electrões 1 e 2 à distância  $r_{12}$  um do outro); todos os integrais são positivos [Equações (4)]:

$$j_0 = \langle a(1)a(2) | 1/r_{12} | a(1)a(2) \rangle \quad \text{integral de Coulomb de auto-repulsão (um centro)}$$

$$j = \langle a(1)b(2) | 1/r_{12} | a(1)b(2) \rangle \quad \text{integral de Coulomb de auto-repulsão (dois centros)}$$

$$k = \langle a(1)b(2) | 1/r_{12} | a(2)b(1) \rangle \quad \text{integral de Permuta}$$

A função de onda de Heitler e London do estado fundamental,  $\Psi_{HL}$ , é simplesmente a combinação linear apropriada dos produtos  $\mathbf{a}(1)\mathbf{b}(2)$  e  $\mathbf{a}(2)\mathbf{b}(1)$ :

$$\Psi_{HL\pm} = N_{\pm} [\mathbf{a}(1)\mathbf{b}(2) \pm \mathbf{a}(2)\mathbf{b}(1)] \quad (5)$$

Em muitos casos, quando o acoplamento órbita-*spin* não é muito grande, a função de onda polieletrónica total do estado fundamental do sistema pode ser escrita como o produto de uma parte espacial  $\Psi_{\text{orbital}}$  e de uma parte de *spin*,  $\Psi_{\text{spin}}$

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{spin}} \times \Psi_{\text{orbital}} \quad (6)$$

Para dois electrões, os *spins* estão antiparalelos, com um singleto ( $\uparrow\downarrow$  ou  $\downarrow\uparrow$ , também escrito como  $\alpha(1)\beta(2)$  ou  $\alpha(2)\beta(1)$ ) ou paralelos, com três componentes do triplete ( $\uparrow\uparrow$ ).  $\alpha(1)$  significa que o *spin* 1 é para cima ( $\uparrow$ ,  $m_S = +1/2$ ) e  $\beta(2)$  significa que o *spin* 2 é para baixo ( $\downarrow$ ,  $m_S = -1/2$ ).

fundamentais determinados pela estrutura do material. É uma ferramenta fantástica para obter materiais magnéticos seguindo uma via racional. Porquê? O termo  $2k$  é positivo, e representa uma contribuição ferromagnética,  $J_F$ , que favorece o alinhamento paralelo dos *spins* e um estado fundamental triplete, enquanto que o termo  $4\beta S$  é a contribuição antiferromagnética,  $J_{AF}$ , que favorece um alinhamento antiparalelo dos *spins* e um estado fundamental singleto (Fig. 4). *Se o integral de sobreposição S for zero (ortogonalidade), resulta uma interação ferromagnética; quando S é grande, prevalece a interação antiferromagnética.*

Obtém-se uma expressão semelhante quando duas orbitais  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  são diferentes. Quando estão presentes vários electrões,  $n_A$  em A,  $n_B$  em B,  $J$  é descrito por uma soma de diferentes “percursos orbitais”  $J_{ab}$ , definidos como acima para

### Sintonizando o acoplamento antiferromagnético em sistemas binucleares $\mu$ -oxalato de cobre (II)

A eficácia do modelo é ilustrada, em primeiro lugar, para complexos binucleares  $\mu$ -oxalato (Ox) de cobre (II). Ilustra-se, na Fig. 5A o conceito de orbital magnética (i.e. uma orbital d parcialmente deslocalizada sobre o ligando) para o complexo mononuclear [tmenCuOx] (tmen = tetrametil-1,2-etanodiamina). Mais precisamente no caso de [tmenCuOx], a estrutura electrónica do Cu(II) é  $d^9$  e a orbital parcialmente ocupada é uma orbital antiligante  $x^2-y^2$ , do tipo  $e_g^*$ , uma orbital magnética designada por  $\phi_a$ . Na Fig. 5A, as linhas a tracejado em  $\phi_a$  esquematizam as superfícies nodais entre as orbitais d e as orbitais do ligando.

Em segundo lugar, os complexos dinucleares de  $\mu$ -oxalato podem ser concebi-

Parte espacial:  $\Psi_{\text{orbital}}$

$N+[\mathbf{a}(1)\mathbf{b}(2) + \mathbf{a}(2)\mathbf{b}(1)]$ , simétrica

$N-[\mathbf{a}(1)\mathbf{b}(2) - \mathbf{a}(2)\mathbf{b}(1)]$ , antissimétrica

Idem

Idem

Parte de *spin*:  $\Psi_{\text{spin}}$

$[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$ , antissimétrica, singleto

$[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$ , simétrica, triplete ( $m_S = 0$ )

$[\alpha(1)\alpha(2)]$ , simétrica, triplete ( $m_S = +1$ )

$[\beta(1)\beta(2)]$ , simétrica, triplete ( $m_S = -1$ )

A simetria referida acima está relacionada com a permuta de dois electrões na função de onda total. Tendo em consideração o princípio de exclusão de Pauli (para fermiões,  $\Psi_{\text{total}}$  muda de sinal quando se permutam dois electrões), é fácil de concluir que o controle da simetria da parte espacial (à esquerda) permite o controle da simetria da parte de *spin* (à direita), i.e. das propriedades magnéticas (singleto ou triplete). Cálculos simples, embora morosos, permitem obter as expressões para as energias do singleto  $E_S$  ( $E_S = [2\alpha + \beta S + j + k] / [1 - S^2]$ ) e do triplete  $E_T$  ( $E_T = [2\alpha - \beta S + j - k] / [1 - S^2]$ ). Pode então obter-se a diferença energética (hiato) singleto-triplete  $J$ , que, até à primeira ordem em  $S$ , é dada por

$$J = E_S - E_T =$$

$$= [2k + 4\beta S - 2S^2(j+2\alpha)] / [1 - S^4] \quad (7a)$$

$$J = E_S - E_T \approx 2k + 4\beta S = J_F + J_{AF} \quad (7b)$$

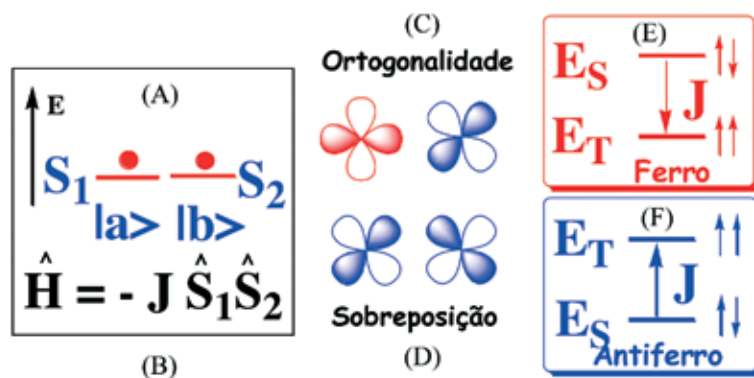
A expressão simplificada  $J \approx 2k + 4\beta S$  é muito útil pois relaciona um observável físico,  $J$ , com integrais quânticos

pares de orbitais  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  localizadas em cada posição, pesados pelo número de percursos de permuta (*exchange*) [1]:

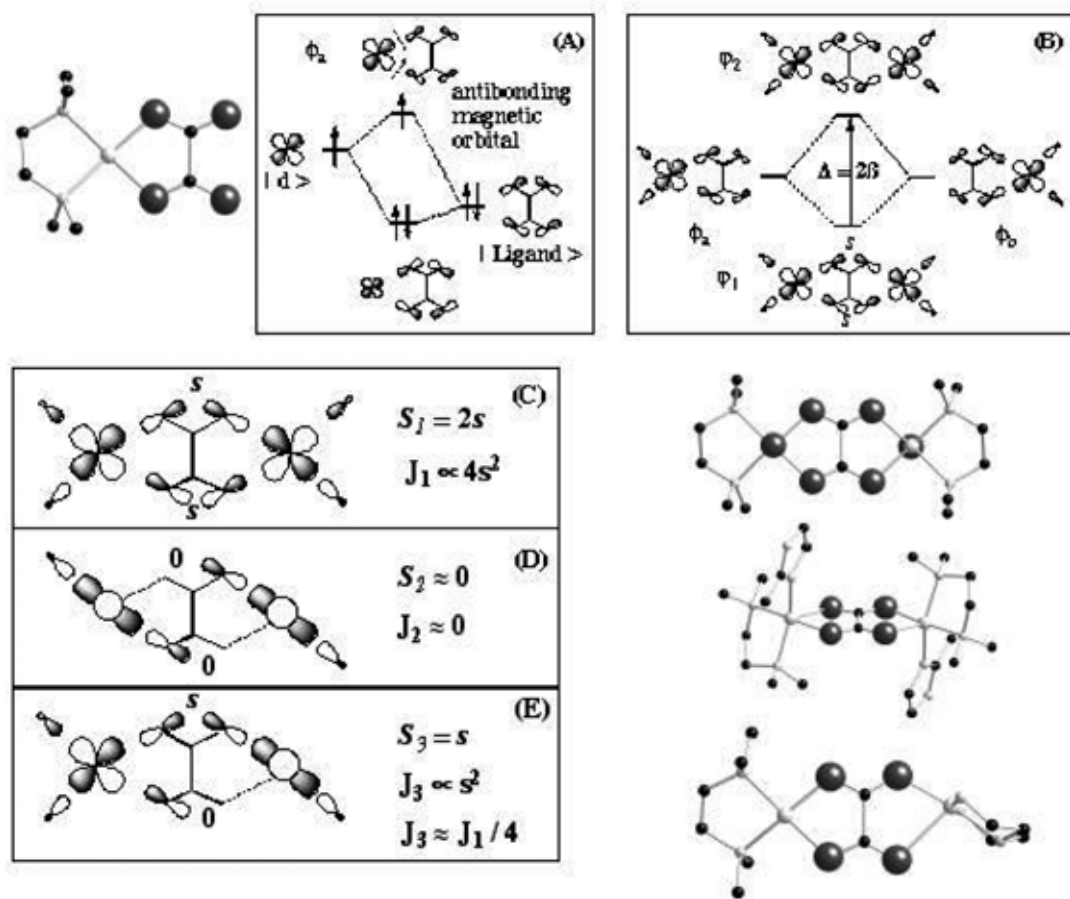
$$J = (1/n_A \times n_B) \sum_{a,b} J_{ab} \quad (8)$$

O modelo pode ser alargado para maiores dimensionalidades (uni- a tridimensional, ou seja, 1D a 3D) [1]. Usemo-lo!

dos para demonstrar simplesmente que a sintonia do integral de sobreposição  $S$  permite sintonizar o valor de  $J$  dado que  $J \approx 4\beta S$  ( $\propto S^2 \propto \beta^2 \propto \Delta^2$ ). A Fig. 5 (C, D e E) mostra as estruturas de três complexos **1**, **2** e **3**. Nas três estruturas cristalográficas mostradas, as distâncias Cu-Cu são próximas de 5.2 Å mas os va-



**Figura 4** (A) Electrões, spin e orbitais; (B) Hamiltoniano de Heisenberg; interações orbitais associadas aos esquemas energéticos (em cima): ortogonalidade (C) e acoplamento ferromagnético (E); sobreposição (D) e acoplamento antiferromagnético (F).



**Figura 5** (A) O complexo mononuclear  $tmenCuOx$  e a sua orbital magnética; (B) orbitais moleculares obtidas a partir de duas orbitais magnéticas  $\phi_a$  e  $\phi_b$ ; (C) Estruturas dos complexos dinucleares  $\mu$ -oxalato de  $Cu(II)$  **1**, **2** e **3** e sobreposição das suas orbitais magnéticas. Interação de permuta no complexo de  $\mu$ -oxalato **1**; (A) Orbital magnética; (B) Interação entre duas orbitais magnéticas em **1**. Valores esquemáticos de sobreposição e de  $|J|$  calculados para os complexos **1**(C), **2** (D), **3** (E). [1]

lores experimentais das constantes de acoplamento  $J$  são significativamente diferentes:  $J_1 = -385 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -75 \text{ cm}^{-1}$ . O modelo de Kahn fornece uma explicação directa para a sintonia dos valores de  $J$ . No complexo dinuclear **1**,  $[tmenCuOxCutmen]^{2+}$  (Fig. 5C), com simetria planar, as duas orbitais magnéticas  $\phi_a$  e  $\phi_b$  estão no plano do ligando oxalato (ver Fig. 5B). Elas sobrepõem-se, resultando duas orbitais moleculares  $\phi_1$  e  $\phi_2$  separadas por um hiato  $\Delta = 2\beta_1$ . A constante de acoplamento  $J_1$  é proporcional a  $4\beta_1 S_1 \propto S_1^2$  em que  $S_1 = 2s$  ( $s$  é a sobreposição de um dos lados COO do oxalato em ponte, ver Fig. 5B e C):  $J_1 \propto 4s^2$ . No complexo dinuclear **2**,  $[dienCuOxCudien]^{2+}$ , (dien = dietilenotriamina; a figura representa de facto um complexo semelhante com ligandos tmen e metilimidazol), de simetria não planar, as duas orbitais magnéticas  $\phi_a$  e  $\phi_b$  estão, agora, em planos

perpendiculares aos ligandos oxalato em ponte, e o seu grau de sobreposição é muito baixo ( $S_2 \approx 0$ ) (Fig. 5D). A constante de acoplamento  $J_2$  é proporcional a  $S_2^2 \approx 0$ . Assim,  $J_2 \approx 0$ . No complexo dinuclear **3**,  $[dienCuOxCutmen]^{2+}$ , não planar e assimétrico ocorre uma situação intermédia (Fig. 5E): a orbital magnética  $\phi_a$  está no plano do ligando oxalato e  $\phi_b$  está num plano perpendicular, de modo que só se sobrepõem num dos lados:  $S_3 = s$ ,  $J_3 \propto s^2 \approx J_1/4$  enquanto que a razão dos valores experimentais é  $J_3/J_1 \approx 5$ . Mesmo com aproximações grosseiras, o resultado não é mau. Uma nota: o complexo **3** foi de facto sintetizado por um jovem químico espanhol, supervisionado por O. Kahn, para permitir esta demonstração. Em terceiro lugar, o passo seguinte é conseguir sintonizar a interacção antiferromagnética por alteração da ponte, com a mesma geometria planar: quando a sobrepo-

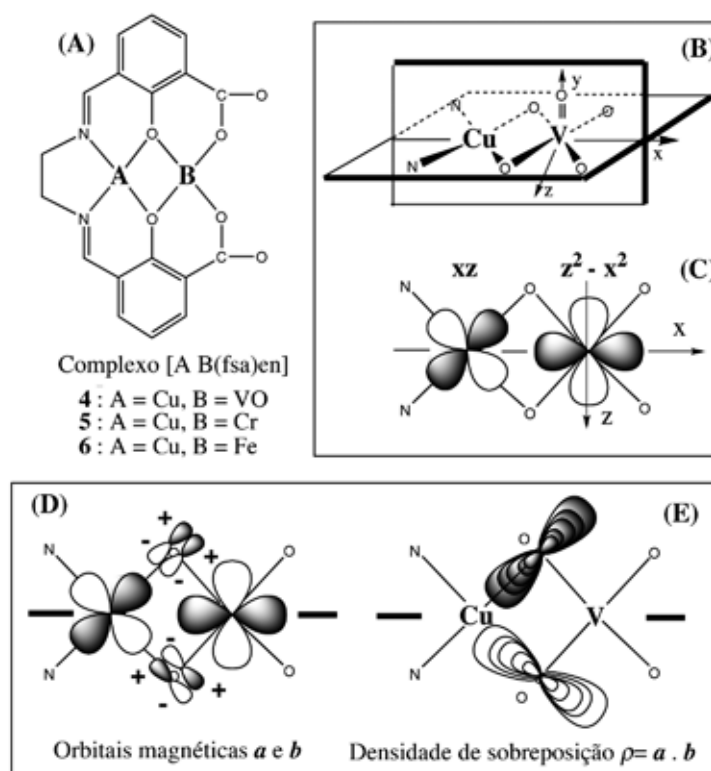
sição aumenta do oxalato  $[C_2O_4]^{2-}$ (ox) para oxamido (oa)  $[C_2O_2(NH)_2]^{2-}$  e ainda mais para tetratiooxalato  $[C_2S_4]^{2-}$ (tto), o acoplamento antiferromagnético aumenta no mesmo sentido. Os valores de  $J/\text{cm}^{-1}$  são:  $|J_{ox}| = 385 < |J_{oa}| = 480 < |J_{tto}| > 1000$ . O valor muito elevado de  $J$  foi previsto em 1985 para o complexo de  $\mu$ -tto, dois anos antes da publicação do valor experimental em 1987! O modelo foi assim usado para prever correctamente o elevado valor de  $J_{tto}$ . A principal conclusão a retirar destes exemplos é que o modelo funciona bem para controlar as situações antiferromagnéticas. Será ele útil para o ferromagnetismo?

#### Acoplamento ferromagnético num sistema binuclear cobre(II)-vanadilo(IV) [1]

O modelo prevê que ocorra ferromagnetismo quando o integral de sobre-

posição entre as orbitais magnéticas for zero, *i.e.* quando as orbitais magnéticas forem ortogonais. Sabemos, da experiência do dia-a-dia e do conhecimento de conceitos básicos da teoria das orbitais moleculares, que o oxigénio molecular que respiramos constantemente é paramagnético já que possui dois electrões em duas orbitais moleculares degeneradas *ortogonais* (*i.e.* o integral de sobreposição  $S$  é estritamente nulo,  $J = 2k > 0$ ). É difícil obter uma geometria com uma situação ortogonal a partir de um único tipo de ião de um metal de transição. Em vez disso, quando se usa um ligando como  $H_4(fsa)en$  ( $H_4(fsa)en = N,N'$ - $(2$ -hidroxi- $3$ -carboxibenzilideno) etanodiamina) que possui duas posições de ligação A e B (Fig. 6A), é possível preencher a posição A com um catião A ( $Cu^{II}$  por exemplo,  $d^9$ ) e a posição B com um catião B ( $VO^{IV}$  por exemplo,  $d^1$ ), para obter o complexo **4** (Fig. 6A) (Kahn, Journaux et al.). O grupo VO fica perpendicular ao plano da molécula. O único elemento de simetria é o plano horizontal  $xy$  definido pelos átomos Cu, V e O (Fig. 6B); o grupo de simetria pontual da molécula é  $C_s$ ; a orbital magnética para  $VO(IV)$  é do tipo  $z^2 - x^2$ , com simetria  $a'$  (simétrica na reflexão através do plano  $xy$ ) e a orbital magnética do  $Cu(II)$  é do tipo  $xz$ , simetria  $a''$  (antissimétrica na reflexão através do plano  $xy$ ). O leitor pode "saltar" os pormenores da demonstração da simetria e observar apenas a Fig. 6C, podendo constatar que a ortogonalidade é óbvia. Mais uma vez, o complexo foi especialmente concebido para esta demonstração. O. Kahn forneceu ainda uma explicação pictórica simples para a importância da constante de acoplamento  $J$  ( $J = +118 \text{ cm}^{-1}$ ) mostrando que a densidade de sobreposição,  $\rho(i) = \mathbf{a}(i) \times \mathbf{b}(i)$ , pode ser elevada em  $CuVO(fsa)en$ , nas duas pontes oxo (Fig. 6D, E).

Uma outra demonstração do poder do modelo é o ferromagnetismo em  $Cu(II)Cr(III)(fsa)enCl$ , complexo **5** na Fig. 6A. A configuração electrónica do ião  $Cr(III)$  é  $d^3$  e a do ião  $Cu(II)$  é  $d^9$ . A orbital de  $Cu(II)$  é ortogonal às orbitais de  $Cr(III)$ : há três percursos de orbitais ferromagnéticas entre  $yz$  (de simetria  $b_2$ ) do ião  $Cu(II)$  e  $xy$  (com simetria  $a_2$ ),  $xz$  (simetria  $b_1$ ) e  $z^2 - y^2$  (simetria  $a_1$ ) do



**Figura 6** Ferromagnetismo e densidade de sobreposição:

(A) complexos bimetalicos  $ABfsa(en)$ ; (B) geometria em  $CuVOfsa(en)$ ; (C) identificação das orbitais  $d$  ortogonais; (D) orbitais magnéticas em  $CuVOfsa(en)$ , as orbitais  $p$  nas pontes oxo foram separadas para facilitar a visualização; (E) densidade de sobreposição em  $CuVO fsa(en)$ , elevada nas pontes oxo [1].

ião  $Cr(III)$ . O valor de  $J$  é positivo e o estado fundamental do complexo é  $S_T = S_A + S_B = 1/2 + 3/2 = 2$ . Entre muitos outros exemplos de acoplamento ferromagnético obtido em consequência da ortogonalidade das orbitais magnéticas de electrões localizados, um exemplo muito interessante na química orgânica é o caso do dinitroxiadamantano, por Rassat et al., em que a ortogonalidade entre as orbitais  $\pi$  de dois radicais nitróxido é assegurada pela simetria natural do adamantano. Mas é difícil de conseguir a ortogonalidade estrita. São necessárias outras ferramentas para conceber sistemas magnéticos. Uma das mais eficientes é o *ferrimagnetismo*.

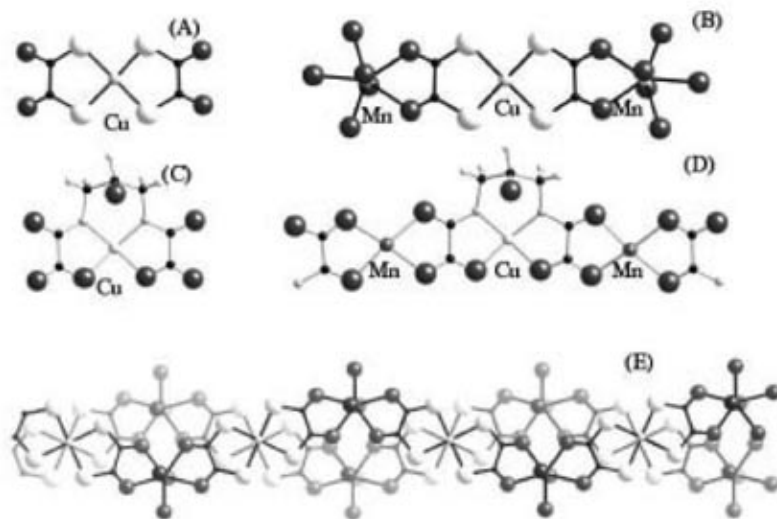
### Ferrimagnetismo: outra forma eficiente de obter estados fundamentais magnéticos

Mais uma vez, a ideia é muito simples: se a sobreposição é a regra (conduzindo portanto a um acoplamento antiferro-

magnético), é possível utilizar dois *spins*,  $S_A$  ( $\downarrow$ ) e  $S_B$  ( $\uparrow$ ), com diferentes valores, nos centros A e B. O estado de *spin* fundamental  $S_{Total}$  é ainda magnético:  $S_T = |S_A - S_B| \neq 0$ . O *spin* total é menor do que no caso do acoplamento ferromagnético ( $S_T = S_A + S_B$ ), mas não é zero ( $\downarrow\uparrow$ ): este é um outro exemplo de uma situação dialéctica em que um fenómeno (antiferromagnetismo) dá origem a um fenómeno oposto (magnetismo) ... A situação e a ideia foram evidenciadas pela primeira vez em perovesquites tridimensionais por Néel nos anos 40. Foi um dos feitos que o conduziu à obtenção do Prémio Nobel [10].

O primeiro exemplo de ferrimagneto molecular é o complexo binuclear  $Cu(II) Fe(III)(fsa)en$  (complexo **6**, Fig 6A). Há uma orbital magnética no cobre(II),  $yz$ , de simetria  $b_2$ . O ião  $Fe(III)$  possui configuração electrónica  $d^5$ . Entre as cinco orbitais magnéticas pertencentes às simetrias  $a_1$  ( $x^2$ ),

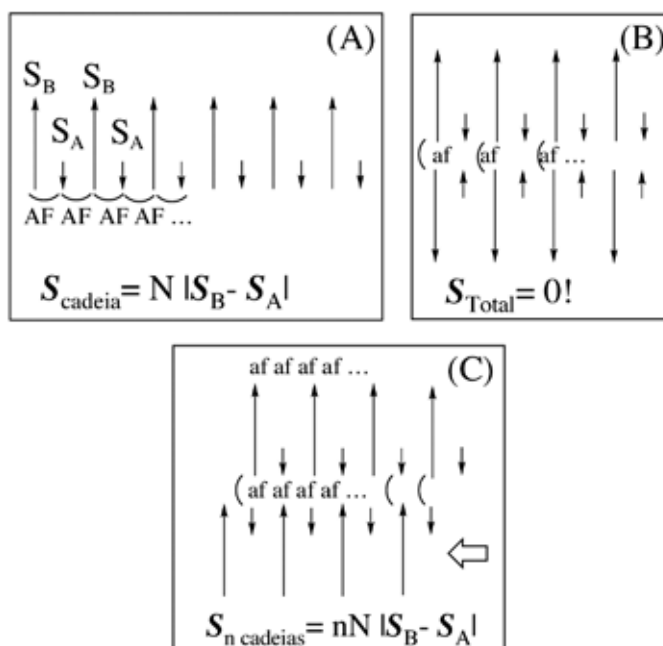




**Figura 7** (A)  $[\text{Cu(II)(dto)}]$ ; (B) fragmento da cadeia de  $\text{CuMn(dto)}$ ; (C)  $\text{Cu(II)(pba-X)}$ ,  $\text{X=H}$  ou  $\text{OH}$ ; (D) fragmento da cadeia de  $\text{CuMn(pba-X)}$ ; (E) duas cadeias de  $\text{CuMn(dto)}$  no cristal.

$a_1 (z^2 - y^2)$ ,  $a_2 (xy)$ ,  $b_1 (xz)$  e  $b_2 (yz)$ , uma delas,  $yz$ ,  $b_2$ , sobrepõe-se fortemente com uma orbital de cobre(II). Esta possibilita um percurso fortemente antiferromagnético (AF), maior do que os fracamente ferromagnéticos (F) de

que resulta a observação de um acoplamento global antiferromagnético entre cobre(II) e ferro(III). O complexo **6**, ferrimagnético, possui o mesmo estado fundamental,  $S = 2$ , que o complexo **5**,  $\text{CuCr}$ , que é ferromagnético.

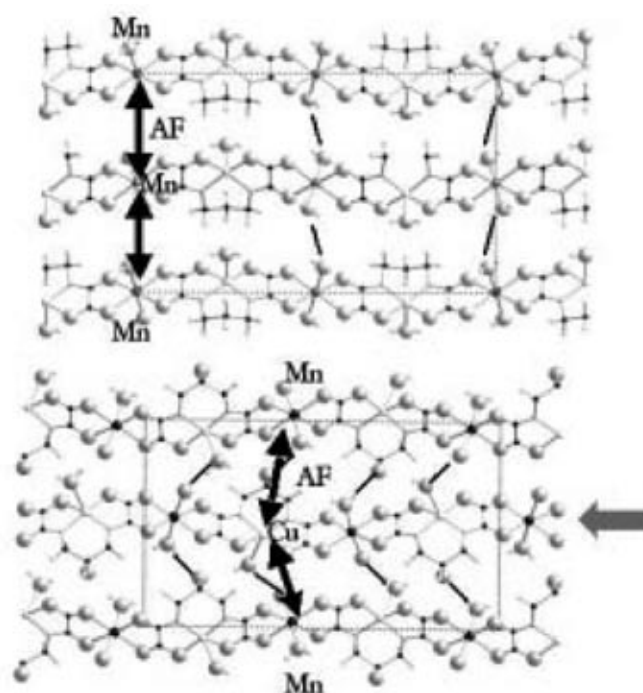


**Figura 8** (A) Estrutura de spin esquemática numa cadeia ferrimagnética; (B) acoplamento antiferromagnético entre cadeias ferrimagnéticas (decepcionante); (C) plano ferrimagnético através de engenharia de cristal (simples e inteligente, ver texto)

### Um passo em frente: sistemas ferrimagnéticos unidimensionais (1D) [1,11]

Todos os exemplos mencionados até aqui são sistemas binucleares, com dimensionalidade zero (0D). O modelo pode ser estendido a sistemas com uma, duas ou três dimensões (1D, 2D, 3D), se observarmos que fundamentalmente, a interação de permuta é uma interação de *curta distância*: muitas vezes, apenas as interações entre vizinhos próximos são importantes. Pode prever-se a interação apenas com base na análise da interação entre os primeiros vizinhos. Aqui, abordaremos apenas um exemplo, as cadeias ferrimagnéticas, dado que este exemplo mostra, de forma elegante, a capacidade especial do magnetismo molecular para encontrar respostas simples a questões difíceis, indo da engenharia *molecular* à engenharia *supramolecular*. Nos anos 80, seguindo ideias de Kahn, foi descoberta uma nova classe de compostos de coordenação, obtidos a partir do precursor molecular bis[ditiooxalatometalato(II)]  $[\text{M(dto)}]^{2-}$  (Fig. 7A), e que consistem em cadeias bimetalicas ordenadas  $[\text{M(II)(dto)}_2 \text{Mn(II)(H}_2\text{O)}_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ni, Pd, Pt}$ ) apresentadas na Figura 7B e E. O derivado  $\text{Cu(II)Mn(II)}$  ( $\text{CuMn(dto)}$ ) constitui a primeira cadeia *ferrimagnética*. A interpretação orbital é exactamente a mesma que foi dada acima para o complexo  $\text{Cu(II)Fe(III)}$ , mas agora, a interação antiferromagnética intracadeia conduz a ferrimagnetismo a 1D, i.e. a uma alternância de *spins* de diferente magnitude para cima e para baixo, originando (a  $T=0\text{K}$ ) um estado fundamental magnético com *spin* infinito  $S_T = N |S_A - S_B|$  ( $N$  é o número de pares AB na cadeia (Fig. 8A)). Tal valor elevado de *spin* é progressivamente obtido quando a temperatura diminui de modo que o comprimento de correlação (distância ao longo da qual os *spins* se mantêm perfeitamente ordenados) aumenta. Quando  $|J_{\text{intracadeia}}| \gg k_B T$ , uma interação muito fraca intercadeias  $J'_{\text{intercadeias}}$  (i.e. Mn-Mn) pode provocar um acoplamento antiferromagnético entre cadeias e conduzir a um frustrante estado fundamental diamagnético (Fig. 8B). Isso ocorre, de facto, em  $\text{CuMn(dto)}$ .

**Figura 9** Interações entre cadeias de  $\text{CuMn}(\text{pba})$  (em cima, como na Fig. 8B, estado fundamental singlete); cadeias de  $\text{CuMn}(\text{pbaOH})$  (em baixo, como na Fig. 8C, magneto de base molecular).



O exemplo mostra contudo que para obter cadeias com ordenamento ferrimagnético, é possível ultrapassar os impedimentos entrópicos e cinéticos usando (i) um ligando assimétrico (dto) para ligar diferentes íons de metais de transição (o enxofre (S) liga-se preferencialmente ao cobre); (ii) um complexo dianiónico bis-quelante, *i.e.* o cuprato (II) de bis-ditiooxalato,  $[\text{Cu}(\text{dto})_2]^{2-}$ , como um ligando de base de Lewis: para construir estruturas moleculares complexas, podem usar-se como blocos de construção unidades pré-sintetizadas (complexos usados como ligandos).

### Nascimento do primeiro magneto bimetalítico ferrimagnético: da engenharia molecular à engenharia de cristal

Recorrendo à mesma estratégia, Kahn *et al* usaram o complexo  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ ,  $[\text{pba} = 1,3 \text{ propileno-bis-oxamato}]$  (Fig. 7B) para obter a cadeia ferrimagnética  $\{\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{II})(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \bullet 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [Fig. 7C], cujo estado fundamental – a baixa temperatura – é diamagnético (um singlete,  $S=0$ ) como  $\text{CuMn}(\text{dto})$ . A engenharia molecular para construir a cadeia bimetalítica ordenada funciona adequadamente mas as interações cristalinas

não são controladas e conduzem a um estado não magnético. Contudo, aqui, uma ideia simples conduziu O. Kahn a propor uma estratégia de *spin* para deslocar metade das cadeias de meio parâmetro de célula, de modo que surge uma interação antiferromagnética entre os *spins* elevados de uma cadeia e os *spins* baixos das cadeias vizinhas,  $J'_{\text{intercadeias}}$ . A observação da Fig. 8C permite concluir, simplesmente, que todos os *spins* elevados estão agora alinhados paralelamente, tal como acontece com os *spins* baixos mas na direcção oposta: surge assim um ferrimagneto 2D. A segunda ideia foi conseguir obter a estratégia de *spin* através da modificação química do ligando pba para o seu derivado hidroxilo (pbaOH, Fig. 7B,  $X = \text{OH}$ ) de modo que a rede de interações por ligações de hidrogénio entre cadeias é alterada e consegue-se obter quase totalmente o deslocamento pretendido como se mostra na Fig. 9. Deste modo, o químico evolui da engenharia *molecular* para a engenharia de *cristal*. O primeiro ferrimagneto bimetalítico ordenado tridimensionalmente foi obtido no contexto de um conjunto de condições racionais, seguindo um outro magneto de base molecular publicado uns meses antes e obtido por Miller *et al* por acaso. Em ambos os casos, a temperatura de

transição para um estado magnético ordenado (temperatura de Curie,  $T_C$ ) é muito baixa, próxima de 5K, mas a conclusão importante é a de que se *podem usar moléculas para obter magnetos*. Para aumentar a temperatura de Curie, seguiu-se um trabalho de síntese de novos sistemas 1D bimetalíticos por diferentes grupos e que permitiu reunir uma quantidade de resultados sem, contudo, aumentar muito  $T_C$ . Neste ponto da história, o leitor pode concluir que (i) a utilização do modelo orbital simples de Kahn conduziu os químicos a sintetizar novos sistemas em que moléculas, adequadamente inseridas no sólido, deram origem a magnetos; (ii) o próximo desafio, para obter materiais facilmente utilizáveis em aplicações, é o aumento da temperatura de Curie. A ideia mais simples para atingir este objectivo consiste em aumentar a dimensionalidade das interações: para obter ordem magnética a 3D, é adequado ter fortes interações de permuta segundo as *três direcções do espaço*. Nós aplicamos esta ideia trivial desde 1991 a uma classe bem conhecida de compostos, os análogos magnéticos do azul da Prússia que conduziram à obtenção do primeiro ferromagneto bimetalítico ordenado à temperatura ambiente.

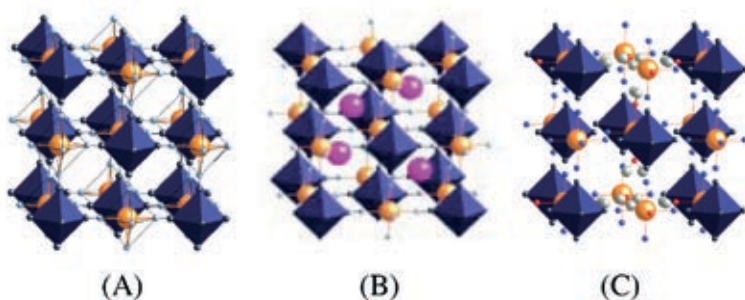
## Análogos magnéticos do azul da Prússia: sistemas antigos e novos materiais [12]

Para obter redes tridimensionais de base molecular, a utilização de blocos de construção octaédricos é obviamente a abordagem mais simples. Entre os precursores octaédricos  $[ML_6]$ , os mais estáveis e mais inertes são hexacianometalatos  $[M(CN)_6]$ : aniões de  $[B(III)(CN)_6]^{3-}$  ( $B = Cr, Mn, Fe, Co$ ) que constituem bases de Lewis adequadas para serem combinadas com ácidos de Lewis divalentes paramagnéticos  $A(II)$  ( $A = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, \dots$ ) para se obter uma vasta família de análogos do azul da Prússia, conhecido desde o início do século XVIII. Eles apresentam a estrutura cúbica de faces centradas que se mostra na Fig. 10.

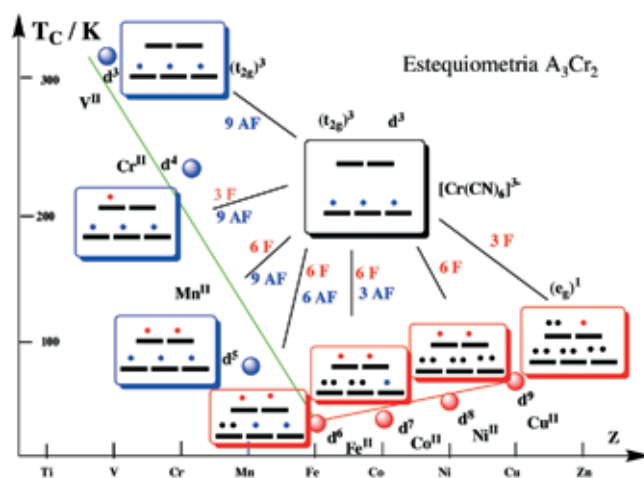
Os azuis da Prússia permitem (i) desenvolver interações orbitais segundo as três direcções espaciais; (ii) acomodar, com total liberdade de escolha dos iões paramagnéticos A e B inseridos na rede cúbica e portanto oferecer uma grande flexibilidade de concepção de materiais magnéticos; (iii) controlar eficientemente a natureza e amplitude da interacção de permuta entre A e B dada a elevada simetria do sistema, com alinhamento A-CN-B linear; (iv) variar o número  $z$  de vizinhos magnéticos em torno de B e A através da estequiometria [i.e.  $z = 6$  para  $A_1B_1$  (Fig. 10A, B) e  $z = 4$  para  $A_1B_{2/3}$  também referido como  $A_3B_2$  (Fig. 10C)]. Este último ponto é importante, dado que, segundo Néel, a temperatura de Curie  $T_C \propto z|J|$  [12].

Após o trabalho pioneiro de Anderson (Prémio Nobel da Física), de Bozorth nos

anos 50 e de Klenze nos anos 80, os resultados de Babel em Marburg conduziram ao ferrimagnético  $Cs(I)Mn(II)[Cr(III)(CN)_6]$ , com uma temperatura de Curie acima da temperatura (de ebulição) do azoto líquido,  $T_C = 90$  K. A aplicação do modelo de Kahn a este sistema permite compreender que na posição B, apenas as orbitais  $t_{2g}$  (com simetria  $\pi$ , Fig. 2D) são relevantes enquanto que na posição A, quer  $t_{2g}$  quer  $e_g$  (Fig. 2D) estão presentes. Dois tipos de percursos orbitais são possíveis: percursos ferromagnéticos  $t_{2g}-e_g$  e antiferromagnéticos,  $t_{2g}-t_{2g}$  (Fig. 11). Sabemos já que a constante de acoplamento  $J$  é a soma de interacções em competição (Equação 8). O número de percursos orbitais de permuta mostra-se na Fig. 11, para o caso de uma série de análogos do azul da Prússia  $A(II)_3[Cr(III)(CN)_6]_2$  em que  $A(II)$  varia de  $Cu(II)$  a  $V(II)$ . A selecção adequada da configuração electrónica de  $A(II)$  permite sintonizar o sinal e a magnitude de  $J$ : há apenas percursos ferromagnéticos nos pares  $Cr(III)Cu(II)$  e  $Cr(III)Ni(II)$ , apenas percursos antiferromagnéticos em  $Cr(III)V(II)$  e uma competição entre ferro e antiferro nos outros casos. O acoplamento ferromagnético  $Cr(III)Ni(II)$  é bastante forte dado que existe uma elevada densidade de sobreposição no átomo de azoto do cianeto e, de facto, no caso do análogo  $Cs(I)Ni(II)Cr(III)$  atinge-se  $T_C = 90$  K ( $J \approx 25$  K) [publicado no *Journal of the American Chemical Society*, 1992]. Se pretendermos aumentar o valor de  $J$  antiferromagnético, é necessário diminuir e suprimir os percursos ferromagnéticos. O aumento de  $T_C$  na série  $Cr(III)Mn(II)$ ,  $Cr(II)$  e  $V(II)$ , em que os percursos ferromagnéticos são progressivamente suprimidos, é particularmente notável: de  $T_C \approx 66$  K com  $Mn(II)$ ,  $T_C \approx 240$  K com  $Cr(II)$  [publicado na *Science*, 1993] ao valor mais elevado de  $T_C$  (de 315 K) obtido para o derivado de  $V(II)$ , próximo de  $V(II)_3[Cr(III)(CN)_6]_2$ , abreviadamente  $V_3Cr_2$ , onde apenas estão presentes termos antiferromagnéticos [publicado na *Nature*, 1995]. Quatro notas podem ser aqui úteis: (i) este é o primeiro magneto de base molecular sintetizado racionalmente cujo  $T_C$  é superior à temperatura ambiente. O derivado  $(VCNE)_x$  de Miller foi o primeiro magneto de base mo-



**Figura 10** Estruturas esquemáticas de análogos do azul da Prússia: (A)  $A_1[B(CN)_6]_1$ ; (B)  $C(I)_1A(II)_1[B(III)(CN)_6]_1$ ; (C)  $A(II)_1[B(III)(CN)_6]_{2/3} \cdot nH_2O$ . As posições B são octaedros a escuro, as posições A são esferas cinzentas claras, as posições C são esferas cinzentas escuras. Os átomos de C e N são esferas pequenas a preto e cinzento, respectivamente.



**Figura 11** Temperatura de Curie  $T_C$  para análogos do azul da Prússia com estequiometria  $A_3Cr_2$  em função de  $Z$ , o número atómico do cátion A. A configuração electrónica de  $Cr(III)$  em  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  e dos iões metálicos  $A(II)$  permite determinar a natureza e número de percursos de permuta, ferromagnéticos (F) ou antiferromagnéticos (AF).



Figura 12 Uma roda magnética, transformando luz em energia mecânica

lecular acima da temperatura ambiente, obtido por serendipidade e não através de uma abordagem racional; (ii) o ferromagnetismo está associado ao vanádio e ao crômio devido à estequiometria  $V_3/Cr_2$ ; (iii) a temperatura de Curie pode ainda ser aumentada de várias formas: melhorando a cristalinidade da amostra ou aumentando o número de vizinhos magnéticos  $z$ , por alteração da estequiometria. Numa amostra com estequiometria próxima de  $K(II)_1V(II)_1Cr(III)_1$ , Girolami conseguiu atingir  $T_C = 376$  K, acima da temperatura de ebulição da água (!), que permanece o valor recorde de  $T_C$  nesta série de análogos do azul da Prússia. A magnetização é, obviamente, muito pequena dado que se espera que o composto seja antiferromagnético; (iv) como sempre, a realidade é muito mais complexa do que a apresentação otimista e muito simplificada dada acima: a amostra é amorfa, não estequiométrica e sensível ao oxigénio molecular, consiste numa mistura de iões  $V(II)$  e  $V(III)$ , apresenta uma baixa magnetização e um campo coercivo muito fraco ( $\approx 25$  G a 10 K).

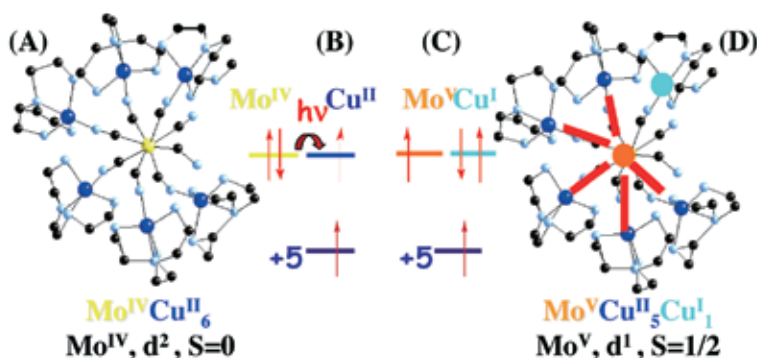
Contudo, é possível usar o valor da temperatura de Curie para fabricar demonstradores úteis, tal como o que se mostra na Fig. 12. O dispositivo transforma energia luminosa ou térmica em energia mecânica. Uma série de magnetos à temperatura ambiente são ligados à roda numa disposição radial. Um deles está em frente a um ímã permanente potente. Quando o “ímã à temperatura ambiente” está abaixo de  $T_C$ , ele é atraído. Depois é irradiado, aquecido pela luz (lâmpada, energia solar...), a sua temperatura atinge  $T_C$ , deixa de ser atraído e o ímã no raio seguinte é atraído e a roda começa a rodar e assim sucessivamente, obtendo-se uma rotação contínua da roda.

### Conclusão

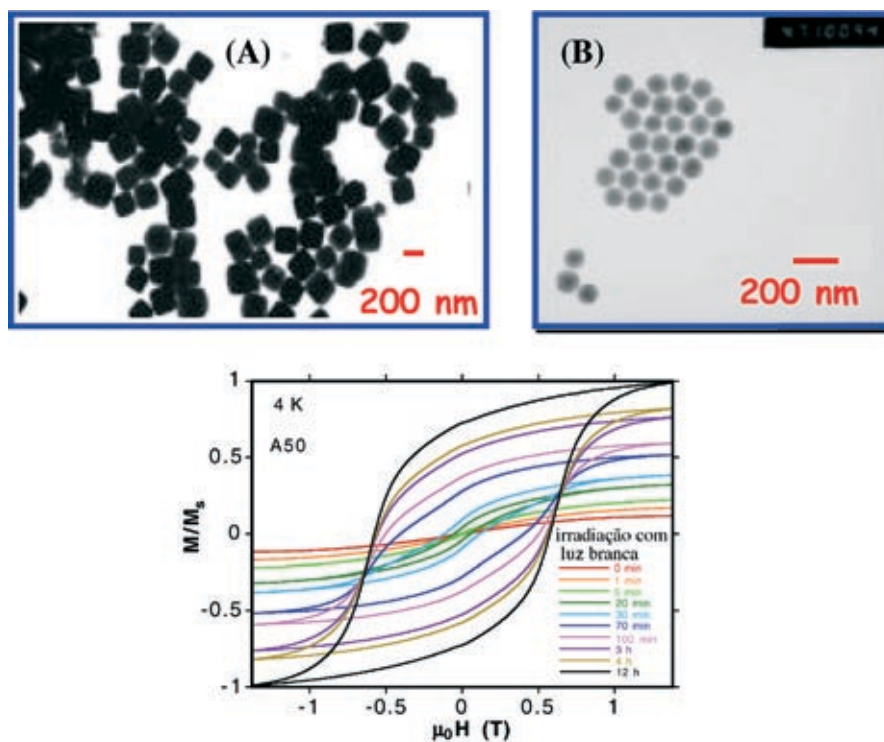
Foram apresentados alguns exemplos de síntese racional de sistemas magnéticos moleculares, mas convém não ficarmos demasiado crédulos nestes resultados favoráveis. Sabemos, como todos os químicos, que na maioria das vezes não

é trivial obtermos os produtos pretendidos. Em muitos casos, a termodinâmica e a cinética impõem outras reacções. Há ainda muito a fazer para controlar os mecanismos reaccionais. Sabemos, também, que em muitos casos, o modelo orbital simples apresentado tem limitações. Para concluir, gostaríamos de indicar algumas novas direcções de desenvolvimento desta disciplina. A primeira é no campo dos magnetos unimoleculares [13]. Algumas moléculas comportam-se como magnetos clássicos, sem interacções entre elas (!), devido à sua anisotropia. Seguindo a tendência para a miniaturização, o sonho neste domínio é o armazenamento de informação numa única molécula, o que constitui um enorme desafio não só para químicos mas também para físicos e engenheiros. Uma segunda direcção é no domínio dos materiais multifuncionais. A flexibilidade da química molecular é usada para associar ao magnetismo uma outra propriedade: condutividade, quiralidade, ferroelectricidade, modificação do magnetismo por excitação com

Figura 13 Uma molécula fotomagnética: alterando as propriedades magnéticas com luz.







**Figura 14** Nanopartículas de um material fotomagnético que, quando irradiadas num magnetómetro microSQUID com luz branca, mostram uma transição ímpar de diamagnetismo para ferrimagnetismo (cortesia de A. Bleuzen e W. Wernsdorfer).

luz (fotomagnetismo) e a observação de interações entre as duas propriedades ou como será possível controlar uma das propriedades através da outra. A Fig. 13 mostra uma molécula constituída por octacianomolibdato(IV) com seis iões cobre(II) ligados,  $\text{Mo(IV)[Cu(II)]}_6$ , que se transforma em  $\text{Mo(V) Cu(I) [Cu(II)]}_5$ , um sistema com  $\text{spin } S=3$ , por irradiação com luz devido a um processo de transferência electrónica (cortesia de V. Marvaud). Esta é a tendência para a complexidade. A Fig. 14 mostra que o magnetismo molecular pode combinar o pequeno e o complexo quando nanopartículas de um material de cobalto e ferro derivado do azul da Prússia com propriedades fotomagnéticas (Fig. 14, acima, cortesia de A. Bleuzen) são preparadas e depois irradiadas num microSQUID, para originar uma transição espectacular foto-induzida de diamagnetismo para ferrimagnetismo, observada em poucas nanopartículas (cortesia de W. Wernsdorfer). Mas há outras histórias...

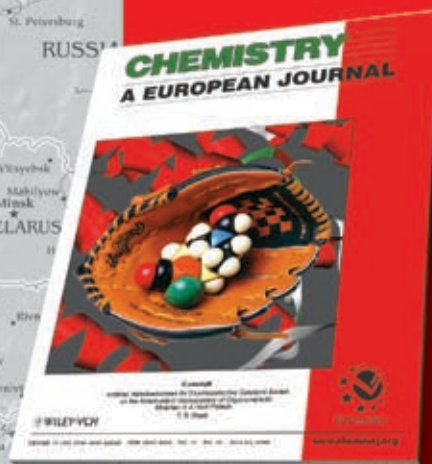
#### Referências

- [1] a) O.Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993; b) *Structure and Bonding*, 1987, 68, p. 89 ; c) *Accounts of Chemical Research*, **33** (2000) 647 ; d) *La Recherche*, Magnétisme moléculaire, **25**(1994)163.
- [2] K. Itoh, M. Kinoshita, Editors, *Molecular Magnetism, New Magnetic Materials*, Kodansha, Gordon and Breach, Tokyo, 2000.
- [3] J.S. Miller, M. Drillon, Editors, *Magnetoscience: molecules to materials*, Vol. 1-5, Wiley-VCH, Weinheim, 2001-2005.
- [4] W. Linert, M. Verdaguer, Editors, *Molecular Magnets, recent highlights*, Springer, Berlin, 2003
- [5] *Coord. Chem. Reviews* **249** (2005), Special Issue "Molecular Magnetism".
- [6] a) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, "Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes", *Angewandte Chemie* **33** (1994) 2024 ; b) P. Gütllich, H.A. Goodwin, Editeurs, *Spin Cross over in transition metal compounds* (Vol. I-III), Springer, Berlin, 2004.
- [7] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **4** (1992) 718.
- [8] D. Olivier, J.J. Girerd, M. Verdaguer, Editors, *Actualité Chimique*, 2001, June issue, a tribute to Olivier Kahn ; a) M. Verdaguer, "Magnétisme moléculaire, un hommage à Olivier Kahn", p. 9 ; b) D. Gatteschi, "From molecular magnets to magnetic molecules", p. 21.
- [9] M. Verdaguer, "Rational design of molecular magnetic materials, a tribute to Olivier Kahn", *Polyhedron* **20** (2001) 1115.
- [10] L. Néel, *Ann. Phys.* **3** (1948) 137.
- [11] V. Gadet, L.P. Regnault, J.P. Renard, M. Verdaguer, "du gap de Haldane aux aimants moléculaires", *Actualité Chimique*, 2005, Mars, p.10.
- [12] M. Verdaguer et al.; *Phil. Trans. A*, **357**(1999) 2959; *Coord. Chem. Rev.*, **190** (1999) 1023; M. Verdaguer, G. Girolami, in ref 3, Volume V, p. 283;
- [13] a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak, "Magnetic bistability of a metal-ion cluster", *Nature* **365** (1993)141 ; b) D. Gatteschi, R. Sessoli, "Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials", *Angewandte Chemie* **42** (2003) 268.
- [14] J.M.Herrera, V.Marvaud et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(2004) 5468.



EUChemSoc

Editorial Union  
of Chemical  
Societies



## Made in Europe for the World

- ★ Top quality contributions covering all areas of chemistry and related fields
- ★ Increased Frequency: 36 issues in 2006
- ★ ISI Impact Factor (2004): 4.517
- ★ A truly international journal
- ★ Owned and supported by 14 European chemical societies
- ★ All manuscripts are peer-reviewed
- ★ Short publication times guaranteed by EarlyView
- ★ Rapid processing of manuscripts through manuscriptXpress

**manuscriptXpress**

- ★ World renowned international Editorial Board
- ★ The fastest growing full-paper journal

For further information  
and to subscribe  
please send an E-mail to:

[subinfo@wiley.com](mailto:subinfo@wiley.com)  
(USA/Canada)

[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)  
(Germany/Austria/Switzerland)

[cs-journals@wiley-co.uk](mailto:cs-journals@wiley-co.uk)  
(all other areas)

 **WILEY-VCH**

Subscribe now: [www.chemeurj.org](http://www.chemeurj.org)



# História breve dos pigmentos:

## 4 – Das Artes da Idade Média (2.<sup>a</sup> parte)

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL

Em continuação da primeira parte deste artigo, publicada no número anterior do QUÍMICA, onde se referiram as principais obras medievais escritas sobre os materiais empregados pelos artistas e os respectivos métodos de

preparação, e se discutiram os pigmentos vermelhos, faz-se a descrição dos pigmentos amarelos, verdes, azuis, brancos e negros, focando a atenção sobretudo nos novos pigmentos.

### 3 Pigmentos amarelos

Na arte medieval, o ouro foi sem dúvida o material amarelo mais usado. Componente essencial das decorações de altares e dos mosaicos parietais de igrejas, dos painéis e dos códices, deu a tais obras de arte e lugares de culto um esplendor extraordinário. Aplicava-se em folha ou em pó.

As folhas eram geralmente produzidas por martelagem de moedas de ouro até se chegar a uma espessura muito pequena, que se media pelo número de folhas feitas por moeda. Segundo Cennini [1], com um ducado veneziano faziam-se por via de regra 145 folhas. Como cada ducado pesava 54 grãos, i.e.,  $54 \times 0,0491\text{g} \approx 2,65\text{g}$ , isso significa que, se não houvesse desperdícios, cada folha pesaria c. 18,3mg. Cennini não nos disse, porém, qual era o tamanho das folhas, o que nos impede de calcular a sua espessura em unidades de  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Contudo, nalguns casos, designadamente naqueles em que se usavam folhas inteiras, é possível fazer uma estimativa aproximada de tal espessura começando por medir uma certa área de douradura e contar o número de folhas nessa área. Foi o que fez Thompson [2] no caso do fresco “Nossa Senhora e o Menino com S. Francisco e S. João” de Pietro Lorenzetti (fig. 1), que está no transepto da igreja inferior da Basílica de S. Francisco, em Assis,

obtendo para cada folha uma área de c.  $8,5\text{ cm}^2$ . Assim, como se sabe quais foram as condições estabelecidas no contrato de Pietro Lorenzetti quanto ao tipo de ouro a empregar na feitura do seu políptico em Arezzo (ouro de 100 folhas por florim<sup>1</sup>, ou seja, folhas com o peso de  $2,65\text{g}/100 \approx 26,5\text{mg}$ ), cada folha deveria ter a espessura de c.  $3,1\text{ mg}/\text{cm}^2$  no caso de o pintor ter usado em Assis folhas idênticas às utilizadas em Arezzo. Esta espessura é bastante maior do que a das folhas de ouro que se vendem actualmente.

O pó era produzido por diversos processos dos quais se destacam dois, mencionados no *Mappae Clavícula* [3], a saber: 1) misturava-se ouro com mercúrio a fim de se preparar uma amálgama com dureza suficiente para se poder moer e, uma vez moída, aquecia-se o pó cuidadosamente de modo a expulsar o mercúrio; 2) faziam-se folhas de ouro por martelagem, juntava-se a estas mel ou sal, moía-se a mistura e, por fim, eliminava-se a substância adicionada lavando a massa resultante com água. Parece que este segundo processo teria



Figura 1 Pietro Lorenzetti, Nossa Senhora e o Menino com S. Francisco e S. João. Igreja inferior da Basílica de São Francisco, Assis.

vindo pouco a pouco a substituir o primeiro, em virtude de ser mais fácil de executar.

No que toca aos pigmentos propriamente ditos, já conhecidos antes, parece que os mais comuns em painéis e pinturas murais eram os ocre amarelos de que haveria uma grande variedade. Na iluminura, eram o auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) e um produto chamado *giallulinum* – conhecido também por *giallolino*, *gialdolino*, *zallonino* e *giallorino* – o qual, de acordo com Thompson, deveria ser o massicote ( $\text{PbO}$ ).

Note-se, todavia, que nem todos os investigadores eram dessa opinião. Na verdade, segundo Merrifield [4a], teriam existido três espécies de *giallulinum*: uma natural, conhecida por *giallolino di Napoli* (amarelo de Nápoles), que ocorria na vizinhança de vulcões, e duas artificiais, uma chamada *giallolino di Fiandre* ou *giallolino di fornace*, que era composta por óxido de chumbo e corresponderia ao já conhecido massicote, e outra denominada *giallo di vetro* cuja preparação vem descrita no Manuscrito Bolonhês [4b] e que Kühn [5] identificou como sendo o amarelo-de-chumbo-estanho (ver alínea 3.2). Merrifield referiu ainda que o nome *amarelo de Nápoles* era também usado para designar o antimoniato de chumbo, de que nos ocupámos num anterior artigo deste boletim a propósito dos vidros amarelos do II milénio a. C. [6].

No respeitante aos novos pigmentos é de notar que, para além do já mencionado amarelo-de-chumbo-estanho, outros pigmentos amarelos foram preparados e usados pelos artistas medievais designadamente o ouro *musivo*, a ázrica, o açafão e o amarelo-de-bagasse-de-espineiro, alguns dos quais tinham por objectivo imitar o ouro ou o auripigmento. Vejamos em que consistem.

### 3.1 Ouro musivo

Este pigmento, conhecido também por *aurum musivum*, *oro musivo*, *aurum musicum*, *oro de musico*, *aurum pictorium*, *purpureus color*, *purpurina* e *porporina*, é o bisulfureto de estanho –  $\text{SnS}_2$  – de estrutura lamelada e esplendor metálico, quase áureo.

O nome *aurum musivum* (*oro musivo*, em italiano) teria provavelmente derivado do facto de ter sido usado como sucedâneo do ouro para dourar téssalas de vidro para mosaicos. Não obstante, usou-se também na iluminura sendo por isso largamente referido em manuscritos sobre esta técnica, como o *Livro de como se fazem as cores* [7] e o *De Arte Illuminandi* [8], no primeiro dos quais é chamado *oro de musico*. Não se percebe, todavia, por que motivo lhe deram este nome nem os de *purpureus color*, *purpurina* e *porporina*, pois até agora não se descobriu nenhuma relação entre ele e a música ou entre ele e a verdadeira púrpura, seja quanto à cor seja quanto à sua natureza.

Nalguns manuscritos medievais encontram-se receitas para a sua preparação, das quais, segundo Brunello [8], a mais pormenorizada e precisa parece ser a incluída no *De Arte Illuminandi*. Pode dizer-se no entanto que elas, exceptuando certos pormenores, consistiam essencialmente no seguinte: primeiro, fundia-se uma certa quantidade de estanho e juntava-se mercúrio; em seguida, à amálgama resultante adicionava-se enxofre e um sal de amónio, moía-se a mistura e levava-se esta ao lume durante algum tempo até se obter um produto negro, possivelmente uma mistura de sulfuretos de estanho e de mercúrio com algum mercúrio no estado livre; por fim, moía-se esse produto e aquecia-se de novo, sendo estas duas operações repetidas várias vezes.

É de crer que o emprego do ouro *musivo* levantasse por vezes dificuldades pois, conforme Brunello fez notar, Cennini [1] no capítulo CLIX d' *Il Libro dell'Arte* achou por bem chamar a atenção para o risco que se corria ao aplicá-lo: *lo ti voglio mostrare un colore simile all'oro, il quale è buono in carta di questi miniatori, e ancora in tavola se n'adoperebbe; ma guar'ti come dal fuoco d'adoperarlo.*<sup>2</sup> Tal risco tornava-se particularmente grande quando o pigmento era aplicado em áreas junto a folhas de ouro, dado que poderia conter um pouco de mercúrio livre e, se isso acontecesse, arruinar o efeito da douradura.

### 3.2 Amarelo-de-chumbo-estanho

Este pigmento, a que alguns chamaram *giallolino* ou *giallorino* e outros *giallo di vetro*, é um óxido de chumbo e estanho contendo por vezes silício. Foi descoberto por Jacobi [9] em 1940, em pinturas alemãs dos sécs. XV e XVI e flamengas e holandesas dos sécs. XVI e XVII, e mais tarde detectado também em pinturas italianas e boémias do séc. XIV. Contudo, todas as tentativas até agora realizadas no sentido de verificar a sua presença em obras posteriores a 1750 revelaram-se infrutíferas.

Em 1968, Kühn [5] descobriu duas variedades a que deu os nomes de tipo-I e tipo-II. A variedade de tipo-I, que foi a mais frequente, possui uma composição representável pela fórmula química  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ . A outra é um composto com silício, mal definido, correspondendo talvez a  $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$  ( $x=1/4$ ) [10]. Distinguem-se facilmente mediante análise por difracção de raios X [11a].

Segundo Jacobi, o amarelo-de-chumbo-estanho de tipo-I obtém-se aquecendo num cadinho uma mistura de cerca de três partes de  $\text{PbO}$  ou  $\text{PbO}_2$  e uma parte de  $\text{SnO}_2$  até temperaturas de 650-800°C. A 650-700 °C começam a ver-se tons de amarelo mais vivos, e entre 720°C e 800 °C o tom passa a ser análogo ao do amarelo das pinturas. Esta variedade pode obter-se também seguindo a receita 273 do manuscrito *Secreti per colori* mas não na sua totalidade, ou seja, excluindo um dos ingredientes (a areia). De acordo com Kühn [11a], o produto obtido seria o *giallolino fino* mencionado por Merrifield.

Por outro lado, o amarelo-de-chumbo-estanho de tipo-II pode preparar-se seguindo a mesma receita por inteiro, i.e., fundindo e calcinando uma mistura de chumbo e estanho (como na receita 272 do mesmo manuscrito), juntando depois à mistura *minium* ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) e areia e, por fim, calcinando o produto num forno. Procedendo deste modo, produz-se um vidro amarelo de chumbo que começa a fundir a 500°C. À temperatura de 900-950°C forma-se uma massa vítrea de cor amarela viva, a qual, uma vez arrefecida e pulverizada, apresenta o tom de limão característico da



variedade de tipo-I obtida a 720-800 °C. Por isso, e por que o perfil de difracção de raios X dessa massa se parece com o do óxido de chumbo e estanho identificado por Rooksby [12] na análise de certos opacificantes em vidros antigos, Kühn concluiu que a variedade de tipo-II deve ser o *giallo di vetro*, mencionado igualmente por Merrifield. A produção da variedade de tipo-II estaria pois ligada à indústria vidreira, ilação esta que é apoiada pelo facto de ela ter sido detectada quer em painéis florentinos e boémios do séc. XIV – época em que na cidade de Florença e na Boémia havia centros vidreiros importantes – quer em quadros de pintores venezianos do séc. XVI (Tintoreto e Veroneso), não obstante já ter caído em desuso noutros lugares

com muito menor tradição vidreira que a de Veneza.

É interessante notar que, embora o óxido de chumbo e estanho tivesse sido usado na Antiguidade Clássica como opacificante de vidros e vidrados cerâmicos, os mais antigos exemplos conhecidos até hoje de pinturas onde se verificou a existência de amarelo-de-chumbo-estanho foram painéis de Giotto pintados no primeiro quartel do séc. XIV [11a] designadamente a *Última Ceia*, o *Pentecoste* e a *Natividade com a Epifania*, sendo a variedade presente a de tipo-II. Mas os exemplos mais representativos são talvez os painéis atribuídos a Jacopo e Nardo de Cione como, por exemplo, a *Crucificação* (figuras 2 e 3).

De acordo com Martin e Duval [13], que examinaram cerca de uma centena de amostras de amarelo-de-chumbo-estanho colhidas de várias dezenas de pinturas italianas dos séculos XIV e XV, seriadas previamente por historiadores da arte com base em análises estilísticas, a variedade de tipo-II teria continuado a usar-se até à década de 1440 mas, a partir desta data, passou a ser substituída pela de tipo-I, salvo raras excepções como a já referida relativamente aos pintores venezianos do séc. XVI (fig. 4).

Interessa ainda notar que, na primeira metade do séc. XVI, o amarelo-de-chumbo-estanho começou por sua vez a ser substituído por outro pigmento – o ama-



Figura 2 Jacopo di Cione e sua oficina, A Crucificação, 1,54 m × 1,385 m (incluindo a moldura). National Gallery, Londres.

relo de Nápoles – que é um antimoniato de chumbo [14, 15].

### 3.3 Árzica

Parece que na Idade Média o nome de árzica teria sido dado a duas substâncias distintas: segundo Jehan le Begue [4b], seria uma terra amarela, talvez um ocre; de acordo com Brunello [8], tratar-se-ia de uma laca amarela que se obtinha a partir de um extracto do lírio-dos-tintureiros – *Reseda luteola L.* – juntando-lhe alumínio, para precipitar o hidróxido de alumínio, e eventualmente um pó branco como o branco de chumbo ou pó de mármore. No Manuscrito Bolo-nhês [4b] consta uma receita para a sua preparação. Por outro lado, Cennini [1] refere-se também a esta laca chamando a atenção para o facto de que era muito boa para miniatura.

A principal substância colorante no lírio-dos-tintureiros, e praticamente a única presente, é um derivado da flavona – a luteolina (fig. 5) – que foi estudada e isolada por Chevreul no princípio do séc. XIX.

Note-se que esta planta herbácea era já utilizada em tempos pré-históricos, como se provou com o achado de sementes suas em escavações de cidades lacustres da época neolítica na Suíça. Além disso, embora não existam por enquanto indícios da sua utilização durante a antiguidade, admite-se que teria sido largamente cultivada e empregada nas épocas helenística e romana. Sabe-se, todavia, de modo seguro, através de registos na *Mishnah* – a primeira codificação da Lei Oral judaica – realizada entre 200 e 220 d.C., que tanto ela como a garança se cultivavam então na Palestina para uso em tinturaria. Provou-se ainda, mediante a análise de um grande número de têxteis coptas dos séculos III-X d.C., que ela foi a principal matéria-prima a que os tintureiros egípcios desse tempo recorreram para produzir tinta amarela. A sua importância na tinturaria europeia da Idade Média é atestada pelas numerosas receitas existentes nos tratados medievais e corroborada pelos abundantes vestígios arqueológicos que têm sido achados.



Figura 3 Pormenor da Crucificação (fig. 2), ilustrativo do uso de amarelo-de-chumbo-estanho do tipo-II.

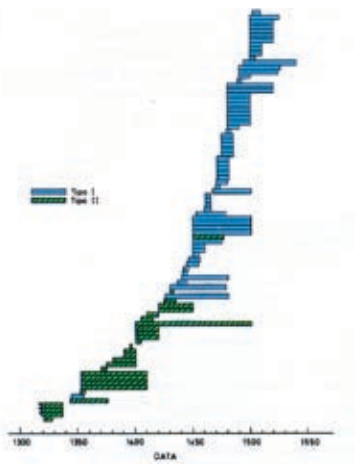


Figura 4 Épocas em que se fez uso de amarelo-de-chumbo-estanho dos tipos I e II.

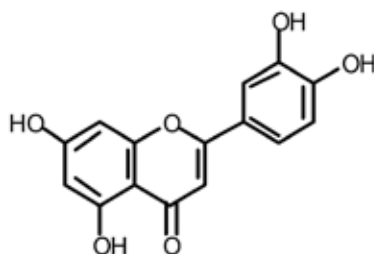


Figura 5 Estrutura da luteolina.

É curioso notar que o lírio-dos-tintureiros está associado à história da discriminação de comunidades religiosas na Eu-

ropa. Com efeito, segundo Cardon [16], ele foi desde o séc. XIII até à Revolução Francesa uma das matérias-primas usadas nos Estados Pontifícios do sul da França para produzir uma tinta amarela com que se tingiam os chapéus pontiagudos que os judeus eram obrigados a usar (fig. 6) a fim de serem facilmente distinguidos do resto da população.

### 3.4 Açafraão

O açafraão, cuja cor amarela nos habituámos a ver na célebre *paella* espanhola onde é utilizado como especiaria, tem servido desde há muito como colorante na indústria têxtil sendo usado também em pintura, sobretudo na iluminura.

É extraído dos estigmas da flor do açafraão – uma planta da espécie *Crocus sativus L.* – que, na época romana, se chamava *crocus* ou *crocum*. O nome latino ter-se-ia mantido na maior parte dos países da Europa até ao fim do séc. XIII, acabando pouco a pouco por ser substituído por outros – *azafran* em Espanha, *safran* em França, *zafferano* na Itália, *saffron* em Inglaterra e *safran* na Alemanha – todos eles derivados da palavra *za'faran* usada pelos árabes para designar a referida planta. Tais estigmas contêm uma tinta amarela solúvel na água, com um poder colorante muito forte, de tal modo que basta uma parte de açafraão por 100 000 de água para a tornar amarelada. A sua cor deve-se sobretudo à crocina (fig. 7), um carotenóide derivado da crocetina, a qual se encontra acompanhada de pequenas quantidades de outros carotenóides no estado livre.

Note-se que, embora exista alguma informação sobre a produção e comércio internacionais de açafraão no mundo antigo mediterrâneo, através de fontes escritas gregas e latinas, muito pouco se sabe acerca do seu emprego como colorante, seja na indústria têxtil seja na pintura. O Papiro de Leida e o Papiro de Estocolmo [17], por exemplo, que são as mais antigas fontes documentais para a história da Química com 99 e 155 receitas químicas respectivamente, nada dizem sobre a sua aplicação em tinturaria e, no respeitante à pintura, só o primeiro se refere a ele em três recei-



**Figura 6** Partida de xadrez entre um judeu e um muçulmano, *Livro dos Jogos de Afonso o Sábio*, 1282. Biblioteca do Escorial.

tas para pintar letras de ouro sem ouro, numa das quais, curiosamente, é misturado com fel de tartaruga-do-rio que serviria de aglutinante.

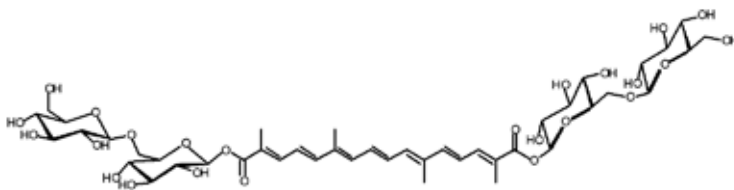
Por outro lado, no *De coloribus faciendis* do monge Petrus de S. Audemaro [4c] há também uma receita (a n.º 202) mas, segundo ela, o açafão é usado para produzir *auripetrum* – um material constituído por estanho revestido de açafão a imitar ouro. Consiste em aglutinar primeiro o açafão com cola ou verniz transparente e depois em aplicar a mistura sobre a superfície de uma folha de estanho bem polida.

É de salientar que, segundo Cardon [16], a partir do séc. IX a Espanha se tornou um dos maiores produtores e exportadores de açafão. Daí que os geógrafos árabes se tivessem referido a esse país por *bilad al-za'faran*, ou seja, “o país do açafão”. De acordo ainda com a mesma autora, o açafão era aí utilizado para tingir e simultaneamente perfumar as finas camisas de linho usadas como roupa interior, sobretudo pelas mulheres.

### 3.5 Laca amarela de bagas de espinheiro

Segundo Thompson [2], no decurso do séc. XIV começou-se a produzir uma laca amarela a partir de bagas verdes de espinheiro purgativo – *Rhamnus catharticus* L. – a qual se tornou muito popular no séc. XV sob o nome de *giallo santo*. Tais bagas, assim como as de outras subespécies de espinheiro – *Rhamnus alaternus* L., *Rhamnus infectorius* L., *Rhamnus saxatilis* Jacq. e *Rhamnus tinctorius* (Waldst. et Kit.) Nyman –, passaram mais tarde a ser conhecidas pelo nome comercial de *graines d'Avignon*.

As substâncias colorantes no espinheiro são, como no lírio-dos-tintureiros, derivados da flavona, sobretudo ramnetina, quercetina, quemperol e em menor quantidade ramnazina e ramnocitrina, mas não luteolina. Existem ainda pequenas quantidades de alguns derivados antraquinónicos principalmente emodina.



**Figura 7** Estrutura da crocina.

A laca amarela de bagas de espinheiro era produzida começando por efectuar a decocção das bagas, ainda verdes, em água e, em seguida, juntando ao extracto obtido alúmen e greda a fim de precipitar o hidróxido de alumínio e arrastar com ele as substâncias colorantes.

Repare-se que o espinheiro está também associado à história da discriminação de comunidades religiosas, de que falámos atrás. Há que sublinhar, todavia, que esta discriminação começou por ser imposta em países muçulmanos pelo califa Mutawakkil, no ano de 849, para discernir judeus e cristãos nas comunidades islâmicas, os primeiros dos quais foram obrigados a usar turbantes amarelos e os segundos turbantes azuis, e que só em 1215, no 12.º Concílio de Latrão, foi imposta em países cristãos para diferenciar sarracenos e judeus, que passaram então a usar sinais distintivos amarelos cuja natureza variou consoante os países e as épocas [16].

É de notar que as bagas de espinheiro, quando maduras, foram utilizadas também para produzir uma tinta verde de que nos ocuparemos adiante.

### 4 Pigmentos verdes

Como nos casos precedentes, muitos dos pigmentos verdes – naturais e artificiais – usados pelos artistas da Idade Média eram já conhecidos antes.

No que diz respeito aos pigmentos naturais, um dos mais populares foi a malaquite, que por vezes era misturada com azurite para produzir um pigmento verde azulado – o *verde azzurro* de que nos falou Cennini [1]. Muito vulgares também foram as terras verdes, que são rochas ricas em minerais argilosos de natureza variada (celadonite, glauconite, clorite, etc.).

No que toca aos pigmentos artificiais, o mais utilizado, sobretudo pelos iluministas, foi sem dúvida o verdigris, que é uma mistura de acetatos de cobre, azuis e verdes, em particular  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_2$  e  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [11b]. Apesar de



já ser conhecido na antiguidade e, por isso, já termos falado dele num artigo anterior [18], a preferência que os artistas medievais lhe deram e o facto de a sua composição química se apresentar muito variada justificam que acrescentemos aqui alguns pormenores.

Quanto aos novos pigmentos pode dizer-se que quase todos são de origem vegetal, havendo ainda alguns que são misturas de pigmentos naturais com pigmentos artificiais. Os de maior destaque foram o verde-de-espinheiro e o verde-de-íris.

#### 4.1 Verdigris

Segundo Plínio conheciam-se diversas variedades de verdigris, cujas características dependiam do modo como tinha sido fabricado: seja expondo num vaso fechado placas de cobre aos vapores libertados por vinagre aquecido até se formar uma crosta verde nas placas, seja colocando folhas de cobre dentro de bagaço em fermentação, seja ainda moendo limalha de cobre ou óxido de cobre com vinagre.

Conforme Thompson fez notar [2], “não sabemos que efeitos outros metais associados ao cobre teriam provocado. Se o cobre contivesse chumbo, poderia produzir-se algum branco-de-chumbo juntamente com o verdigris. Se em vez de cobre se usasse bronze ou latão, o que deveria acontecer amiúde, o produto obtido seria certamente um pouco diferente. Se o verdigris fosse feito usando bagaço, é muitíssimo provável que ele seria formado não só por acetatos mas também por tartaratos de cobre. Se fosse feito com vinagre de maçã, como acontecia frequentemente em Inglaterra, outros sais orgânicos como malatos poderiam estar presentes”. Assim, “somos compelidos a reconhecer que na época medieval várias espécies um pouco diferentes umas das outras se fizeram passar por verdigris. Nalgumas receitas encontram-se alusões a que, por vezes, era insolúvel na água e noutras a que se dissolvia prontamente. Há manuscritos em que penetrou no pergaminho manchando-o; há outros em que corrou o pergaminho de tal modo que as partes pintadas desapareceram

criando lacunas na respectiva página; há outros ainda em que se comportou inteiramente bem, permanecendo no lugar e conservando a sua cor verde-azulado transparente”.

Vem a propósito referir os pigmentos *viride salsum* e *viride rotomagense*, mencionados no *De diversis artibus* [19] e no *Mappae Clavicula* [3] respectivamente, o primeiro dos quais se preparava expondo folhas de cobre revestidas com mel e sal aos vapores de vinagre aquecido e o segundo expondo folhas de cobre revestidas com sabão aos mesmos vapores. O *viride salsum* seria, pois, uma mistura de verdigris e cloretos de cobre e o *viride rotomagense* provavelmente uma mistura de verdigris, glicerina e alguns sais de cobre de ácidos gordos, em particular daqueles a partir dos quais o sabão teria sido feito. Parece que estes dois pigmentos foram bastante populares na Idade Média.

Sabia-se ainda, como relatou Cennini [1], que o verdigris “è bello all’occhio, ma non dura”. Na verdade, reage com certos pigmentos, em particular com alguns que contêm enxofre como o auripigmento e o azul-ultramarino, podendo em meio húmido (emulsão com ovo ou cola) conduzir à formação de  $Cu_2S$  negro. Thompson [2] também falou da sua instabilidade, dando relevo sobretudo à aparente tendência para enegrecer com a idade – “os acidentes do tempo não afectam nenhum outro pigmento de modo tão geral e tão desastrosamente como o verdigris, e o estudante apreciador de pinturas medievais deve estar pronto em qualquer momento para, ao olhar para elas, substituir a cor mais acastanhada pelo verde mais glacial ou parecido com erva. A *National Gallery* está cheia de bons exemplos para praticar este tipo de exercício” – . No entanto, como Ball [20] fez notar, o verdigris não merece tal reputação. De facto, testes relativamente recentes efectuados quer submetendo à acção da luz espécimes deste pigmento preparados em óleo e têmpera, quer examinando pinturas contendo misturas de verdigris com outros pigmentos, mostraram que não se verificam alterações significativas de cor excepto nos casos já referidos de misturas de verdigris com auripigmento

e azul-ultramarino em meio aquoso. Deste modo, é muito provável que nas pinturas medievais onde se observam tais alterações o enegrecimento não seja devido a defeitos do verdigris mas sim a outras causas.

O verdigris teria sido um dos pigmentos verdes preferidos nos primeiros tempos da pintura a óleo na Itália, mas a sua maior aplicação foi na iluminura sendo usado às vezes misturado com outros colorantes como, por exemplo, o açafraão e o extracto verde de bagas maduras de espinheiro. Os seus mais importantes substitutos foram o verde-de-espinheiro e o verde-de-íris, de que trataremos a seguir.

#### 4.2 Verde-de-espinheiro

Enquanto a partir das bagas de espinheiro purgativo *Rhamnus catharticus* L., ainda por amadurecer, se produzia uma laca amarela (ver a alínea 3.5), do sumo das mesmas bagas colhidas bem maduras fazia-se um pigmento verde que era suficientemente espesso para se usar sem aglutinante.

Segundo Thompson [2], “o sumo de bagas de espinheiro foi empregado bastante cedo, sem nenhuma preparação, para temperar e enriquecer o verdigris; [...] mas a sua cor era bastante efémera”. Todavia, considerou-se mais tarde que a adição de um pouco de goma melhorava a sua qualidade e, de facto, ainda hoje é usado deste modo como aguarela.

Com o mesmo sumo fazia-se também uma espécie de laca verde. Neste caso, o sumo era extraído à pressão, misturava-se depois com um pouco de alúmen e, por fim, eliminava-se o líquido sobrejacente mediante evaporação. O produto assim obtido era viscoso, de cor geralmente verde-azeitona e transparente.

#### 4.3 Verde-de-íris

De acordo com Thompson [2], o verde-de-íris preparava-se a partir do sumo extraído de flores de íris – provavelmente da espécie *Iris Germanica* L., já referida por Teofrasto, Dioscóride e Plínio – sumo esse que era por vezes misturado com





Figura 8 Duccio, A Virgem e o Menino com Santos. National Gallery, Londres.

alúmen e adensado, como no caso precedente. Mais frequentemente, porém, preparava-se de modo semelhante ao *folium* usando pedaços de pano (trapiños), que eram primeiro mergulhados numa solução de alúmen e secos e, a seguir, mergulhados no extracto de flores de íris e de novo secos, sendo estas duas últimas operações repetidas várias vezes de modo a depositar nos trapiños uma quantidade suficiente de pigmento.

Note-se que as flores de íris são azuis e que o sumo extraído delas é púrpura. Apesar disso, o produto resultante da sua combinação com o alúmen apresenta uma cor verde muito bela, o que justifica que tivesse sido um dos pigmentos verdes preferidos nos séculos XIV e XV.

O verde-de-íris foi sobretudo usado na iluminura, admitindo-se que nesta prática antecedesse o verde-de-espinheiro.

### 5 Pigmentos azuis

Também no que toca ao azul, muitos dos pigmentos utilizados pelos artistas medievais designadamente a azurite, o azul-ultramarino e o índigo, foram herdados dos seus antecessores [18].

O mais belo e caro era o azul-ultramarino, produzido a partir do lápis-lazúli, cujo emprego na pintura conferia por um lado pureza e virtude à figura pintada, sendo por esta razão o pigmento eleito para o manto da Virgem nos dois últimos séculos da Idade Média (fig. 8) e no Renascimento, e por outro lado denunciava riqueza naqueles que a mandavam fazer. De acordo com Ball [20], tais atributos dever-se-iam a inovações técnicas introduzidas no processo de produção durante o período medieval, as quais levaram a uma melhoria da cor e a um aumento significativo do preço.

Assim, apesar de o azul-ultramarino ter já sido objecto de apreciação num artigo

anterior [18], parece-nos útil que sobre ele acrescentemos aqui algumas notas. E útil nos parece também que façamos o mesmo quanto ao índigo mas por motivo diferente, que tem a ver com o aumento substancial verificado na Europa durante a Idade Média da cultura da planta *Isatis tinctoria*, vulgarmente conhecida por pastel, a qual, à semelhança da espécie *Indigofera tinctoria*, é utilizada como matéria-prima na produção deste pigmento.

#### 5.1 Azul-ultramarino

Convém recordar que o lápis-lazúli é uma pedra semi-preciosa constituída por uma mistura de vários minerais, sobretudo lazurite (um feldspatóide calcosódico, de cor azul-forte) acompanhada às vezes por sodalite (um feldspatóide sódico, também de cor azul) e haüynite (um feldspatóide alumino-cálcico, próximo da sodalite) e normalmente

por calcite e pirite. Estes dois últimos minerais apresentam-se como pequenas manchas brancas e douradas num fundo azul, as quais conferem à pedra um aspecto característico que alguns autores clássicos descreveram como semelhante a um céu estrelado.

Assim, o pigmento azul que durante bastante tempo foi produzido a partir do lápis-lazúli por moagem simples não teria um tom excepcionalmente bonito, salvo talvez quando fosse composto por lazurite muito pura. Compreende-se, pois, que as inovações técnicas introduzidas no processo de produção do azul-ultramarino estivessem associadas à separação da lazurite das impurezas acompanhantes.

Cennini [1] descreveu minuciosamente o processo adoptado a partir do séc. XIII, o qual, uma vez escolhida a melhor pedra (a mais rica em azul) e feita a verificação de que não se tratava de azurite, se dividia em duas partes. A primeira consistia resumidamente em: 1) moer a pedra a seco e passá-la pela peneira, repetindo as duas operações as vezes necessárias até a lazurite apresentar um elevado grau de fragmentação (quanto mais fino o grão, tanto mais bela a cor); 2) misturar a lazurite em pó com resina de pinheiro, goma de lentisco e cera nova, e aquecer a mistura até à fusão destes produtos; 3) coar a mistura fundida por um pano de linho para uma bacia vidrada; 4) retirar desta um pedaço do material depositado e, com as mãos bem untadas com óleo de linhaça, amassá-lo convenientemente até adquirir uma consistência plástica; e 5) guardá-lo durante três dias, pelo menos, no decurso dos quais devia ser amassado de vez em quando. A segunda parte consistia, por sua vez, em: 1) deitar uma porção de lixívia bem quente na bacia contendo o material plástico produzido antes, e com duas varetas, uma em cada mão, virar e amassar esse material até a lixívia ficar saturada de azul; 2) passar esta lixívia para uma tigela vidrada e repetir a primeira operação; 3) passar a segunda porção de lixívia saturada de azul para uma nova tigela e repetir a primeira operação; 4) repetir as duas primeiras operações as vezes necessárias até o material plástico dei-



**Figura 9** Ticiano, A Virgem e o Menino com São João Baptista e Santa Catarina de Alexandria. National Gallery, Londres

xar de colorir a lixívia; 5) decantar todos os dias a lixívia contida nas várias tigelas usadas até o azul-ultramarino aí depositado ficar seco; e 6) transferir as fracções de azul-ultramarino contidas nas tigelas para bolsas em couro ou bexigas. De acordo com Cennini, partindo de lápis-lazúli de boa qualidade, o azul-ultramarino resultante das duas primeiras extracções – o mais puro e belo – valia oito ducados por onça. Pelo contrário, o resultante das duas últimas extracções – o mais contaminado com impurezas incolores – valia muito menos, devendo por isso ter-se o cuidado em não o misturar com o das primeiras.

Segundo Ball [20], o processo descrito por Cennini não é inteiramente inteligível, parecendo-lhe extraordinário que pudesse resultar bem. Ball admite que ele dependeria das propriedades superficiais dos grãos de minerais presentes, dos quais os grãos de lazurite seriam molhados mais facilmente e, portanto, seriam os primeiros a abandonar o material plástico e a ficar suspensos na solução de lixívia.

É interessante notar que o aparecimento da pintura a óleo veio pôr em causa a proeminência do azul-ultramarino, em virtude de este pigmento quando misturado com óleo se mostrar menos sublime. Para resolver tal dificuldade, os artistas viram-se obrigados a juntar-lhe branco-de-chumbo, que é de certo modo uma forma de o corromper, contribuindo consequentemente para a erosão do sentimento de reverência que se

estabelecera na Idade Média em relação a alguns materiais como agentes de valorização religiosa. Assim, no Renascimento os pintores começaram a não se sentir inibidos por esse sentimento, como pode verificar-se, por exemplo, no quadro de Ticiano representado na fig. 9, onde o vestido da Virgem foi pintado com azul-ultramarino misturado com branco-de-chumbo, em diferentes proporções, o que lhe permitiu obter diferentes gradações de azul e realçar admiravelmente a beleza do vestido [20].

## 5.2 Índigo

O índigo usou-se na Idade Média como corante na indústria têxtil e em menor proporção como pigmento em pintura, quer na pintura de cavalete, quer na pintura mural, quer ainda na iluminura [21]. Na referência 21 indicam-se algumas obras medievais onde foi detectado.

É possível que ele tivesse começado a ser produzido a partir da planta *Indigofera tinctoria*, originária da Índia. Há que notar, todavia, que do género *Indigofera* se conhecem muito mais espécies (200 a 800 consoante os autores) e que, além disso, existem outros géneros de plantas (*Isatis*, *Polygonum*, *Wrightia*, *Strobilanthes*), cada um deles reunindo várias espécies donde pode também extrair-se. Na Europa, a mais frequente é a espécie *Isatis tinctoria* L., vulgarmente conhecida pelo nome de pastel ou pastel-dos-tintureiros (*woad* em inglês, *pastel* ou *guède* em francês, *guado* em



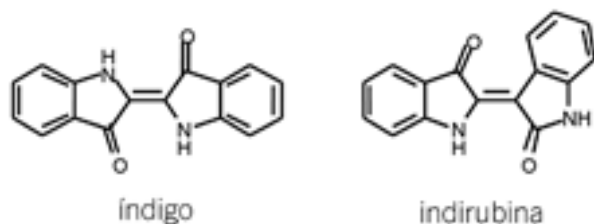


Figura 10 Estruturas do índigo e da indirubina.



Figura 11 a Vista da parede oeste da câmara 1. Bonampak, México.



Figura 11 b Pormenor do desfile de músicos e dançarinos representados na parede oeste da câmara 1. Bonampak, México.

italiano e *glasto* em espanhol), a qual foi largamente cultivada neste Continente, sobretudo desde a Idade Média até ao final do séc. XVII, constituindo a principal fonte de matéria-prima de fabrico do índigo e dando azo por isso a que, durante este período, alguns proprietários rurais europeus tivessem acumulado grandes fortunas, das quais ainda se vêem vestígios em certas cidades como por exemplo Toulouse e Albi no Sudoeste da França [16].

As folhas desta planta contêm certas substâncias incolores – a indicana (indoxilo- $\beta$ -D-glucosido) e a isatana B (indoxilo-5-cetogluconato) – que, mediante maceração em água, se decompõem por hidrólise enzimática em indoxilo, incolor, e glucose. Por sua vez, mediante agitação forte da água, as moléculas de indoxilo em presença do oxigénio do ar agrupam-se duas a duas dando origem ao índigo cuja estrutura se mostra na fig.10. É de notar que o indoxilo, por oxidação, também pode formar indirubina – um isómero do índigo, mais violáceo – cuja estrutura está representada na mesma figura.

Note-se que as únicas substâncias identificadas pelos métodos actuais de análise química no produto final obtido, quer a partir da *Indigofera tinctoria* quer a partir da *Isatis tinctoria*, têm sido o índigo e a indirubina, razão por que ainda hoje se torna impossível, em obras de arte tingidas ou pintadas com índigo, sobretudo se as amostras colhidas forem muito pequenas como normalmente acontece, identificar a espécie de planta a partir da qual o corante ou o pigmento considerados teriam sido produzidos.

Cennini, no seu *Libro dell'Arte*, refere-se várias vezes ao índigo associando-lhe geralmente o adjectivo *maccabeo* que, segundo Brunello [1], é uma deturpação de *boccadeo* ou *bagadeo* que significa “de Bagdad”. Esta cidade era o centro onde iam parar as caravanas provenientes do Oriente, e donde o índigo era por sua vez expedido para Itália, sobretudo para Veneza, sob a forma de cubos prensados ou em pasta. Pelas suas descrições, é-se levado a crer que fosse usado quase sempre misturado com outro pigmento, como o branco-de-chumbo, o branco-de-cal, o auripig-

mento, a hematite e certos pigmentos negros não especificados.

De acordo com Thompson [2], na Idade Média fabricava-se não só o índigo mas também alguns derivados que fazem lembrar lacas. Na verdade, num manuscrito do séc. XII conservado em Cambridge, há uma receita segundo a qual se juntava espuma colhida dos caldeirões onde se fazia o tingimento de tecidos com índigo a uma porção de pó de mármore branco que havia estado em contacto com excremento animal durante um dia e uma noite. A mistura era depois seca e, em seguida, juntava-se mais espuma e repetiam-se as operações as vezes necessárias até se obter um azul com o tom desejado. Um outro exemplo é o de uma receita semelhante, existente num manuscrito igualmente conservado em Cambridge mas do séc. XV, onde se diz que se poderá substituir o mármore por casca de ovo. Por outro lado, conhecem-se receitas onde se recomenda que, em vez desses carbonatos, se utilize gesso ou branco-de-chumbo.

Conquanto saia do âmbito deste artigo, confinado por definição à pintura europeia, faz-se notar que nos murais e cerâmicas maias do período clássico (250-1200 d.C.) se tem detectado um pigmento azul apresentando uma larga gama de tonalidades, desde azul-turquesa até azul-esverdeado-escuro, conhecido por azul-maia, o qual é constituído igualmente por índigo mas associado à paligorsquite [22-24]. Este pigmento tem a propriedade extraordinária de se conservar inalterado em lugares que, embora protegidos, estiveram sujeitos durante mais de um milénio a condições de temperatura e humidade muitíssimo desfavoráveis, como as que existem na selva da região mexicana de Chiapas. É o que se verifica, por exemplo, nos célebres murais de Bonampak do séc. VIII, dos quais se mostra um pormenor na fig. 11.

Não se conhece nenhuma informação escrita sobre o processo de produção do azul-maia. Admite-se, todavia, atendendo aos resultados de experiências realizadas por Van Olphen [23], que ele seria preparado começando por triturar uma mistura de índigo e paligorsquite,

e a seguir submetendo a mistura a um aquecimento moderado.

Impressionantemente, o azul-maia consegue resistir não só a ambientes adversos como ainda aos ácidos mineis, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores e solventes orgânicos. Tem, por isso, despertado grande curiosidade nalguns meios universitários e até nalguns sectores da indústria química, seja em saber qual o motivo de tão alta estabilidade, seja em sintetizar novos materiais de revestimento que, por um lado, não contenham metais nocivos para o ambiente e, por outro, possam actuar de modo semelhante [25]. No entanto, apesar de todos estarem de acordo que tal estabilidade se deve à ligação entre o índigo e a paligorsquite, a interpretação da sua causa íntima e do facto de este pigmento se apresentar com uma vasta gama de tonalidades permanece ainda aberta a discussão [26-28].

### 5.3 Folium

Como se disse na primeira parte deste artigo, ao discutir os pigmentos vermelhos, o *folium*, também conhecido por *morella*, é um colorante contido no suco que se extraía do fruto da planta *Chrozophora tinctoria* A. Juss., ou *Croton tinctorius* L., pertencente à família das *Euphorbiaceae* e originária do Oriente. Na sua preparação usavam-se pedaços de tela de linho (trapinhos), que eram primeiro embebidos no suco extraído e depois secos, sendo as operações de impregnação e secagem repetidas várias vezes até se fixar em cada pedaço uma quantidade substancial de colorante. Estes pedaços de tela repletos de colorante chamavam-se em latim *petia* e em italiano *pezza*, *pezzeta* ou *pezzuole*.

Segundo Theophilus [19], havia três espécies de *folium*: uma vermelha, outra púrpura e uma terceira azul. A espécie vermelha era a que se obtinha da maneira indicada. A espécie violeta preparava-se embebendo primeiro os trapinhos em água de cal e procedendo depois como se mencionou. A espécie azul era produzida começando por preparar a espécie violeta e, em seguida, expondo os trapinhos com esta espécie a vapores amoniacaes provenientes de

urina putrificada. Geralmente esta última não era estável, tendendo a tornar-se violeta.

De acordo com Thompson [2], o *folium* azul foi um dos pigmentos azuis mais usados na Baixa Idade Média, sobretudo na iluminura.

### 5.4 Azuis-de-cobre artificiais

Segundo Brunello [8], na Idade Média conheciam-se várias receitas para preparar pigmentos azuis a partir de sais de cobre, algumas das quais foram descritas em manuscritos medievais como o *Compositiones variae* [29], o *Mappae Clavicula* [3] e o Manuscrito Bolonhês [4b]. A mais simples consistia resumidamente em juntar carbonato de cálcio a uma solução de sulfato de cobre, ou doutro sal de cobre, mas havia outras em que se juntava não só carbonato de cálcio como também amoníaco. Alguns destes pigmentos eram pois carbonatos básicos de cobre, e outros eram carbonatos mais complexos contendo amónio.

Curiosamente, Cennini não se referiu a nenhum deles nos seus escritos.

### 6 Pigmentos brancos

Tanto quanto se sabe, todos os pigmentos brancos usados pelos artistas medievais – naturais e artificiais – eram já conhecidos antes [18].

Na pintura mural, e no que toca aos pigmentos naturais, o mais corrente foi a cal. De acordo com Thompson [2], usavam-se dois tipos de cal conforme o processo de pintar. No processo primitivo, em que as cores eram aplicadas à parede misturadas com cal, empregava-se cal apagada que tinha estado na fossa durante bastante tempo, a qual apresentava uma consistência untuosa e mais compacta do que a cal recém apagada, assemelhando-se ao branco-de-chumbo quanto à densidade. No processo mais recente, desenvolvido pelos pintores florentinos e descrito por Cennini [1], segundo o qual as cores eram aplicadas ao muro simplesmente diluídas com água, empregava-se um derivado da cal, denominado *bianco Sangiovanni* (branco de S. João), que



era preparado expondo ao sol pedaços de cal apagada do tamanho de pequenos pães, purificada por meio de lavagens com água, pedaços esses que, uma vez secos, eram moídos juntamente com água e expostos de novo ao sol. As operações de moagem e exposição ao sol eram então repetidas várias vezes, resultando daí a formação gradual de carbonato de cálcio em consequência da acção do dióxido de carbono atmosférico sobre o hidróxido de cálcio. O produto obtido era bastante denso e brilhante.

Um outro branco natural usado na pintura mural foi a cré, mas segundo Thompson [2] apenas ocasionalmente. A cré foi ainda usada para branquear o auripigmento, o que se fazia também empregando pigmentos preparados a partir quer de ossos calcinados (Cennini recomendava os das pernas e asas de galinhas ou capões, tão velhas quanto possível), quer de cascas de ovo calcinadas, quer de conchas de ostras calcinadas. À excepção da cré, estes pigmentos foram igualmente usados para branquear o verdigris.

Merrifield [4, p. ciii] refere ainda mais brancos naturais, designadamente alguns preparados a partir de mármore, terras, travertinos, gesso e alúmen.

Na pintura de cavalete e na iluminura, o pigmento branco normalmente usado foi o branco-de-chumbo –  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  – que se preparava de acordo com várias receitas contidas em diversos manuscritos medievais, as quais, segundo Thompson, parecendo à primeira vista ser muito semelhantes, diferem num ponto: enquanto numas se diz que o chumbo deve ser embrulhado em bagoço e exposto desse modo aos vapores de vinagre aquecido, noutras refere-se que o chumbo deve ser pendurado num pote com vinagre, que o pote deve ser em seguida fechado e que só então deve ser aquecido. Quer dizer, enquanto no primeiro caso o chumbo ficaria sujeito à acção de ácido acético, dióxido de carbono e água, sendo as duas últimas substâncias provenientes da fermentação do bagoço, no segundo o chumbo ficaria apenas sujeito à acção de ácido acético. Thompson [2] admitiu por isso a hipótese de que na Idade Média teriam

sido produzidos dois tipos de branco-de-chumbo: um que corresponderia ao que veio a ser fabricado mais tarde pelo processo holandês [30] e teria uma composição semelhante à referida atrás; e outro que levaria à formação de acetato de chumbo, o qual, após ustulação suave ao ar livre (operação esta especificada apenas nas receitas mencionadas em segundo lugar), se transformaria em carbonato de chumbo.

É interessante notar que os pigmentos brancos nem sempre eram aplicados, o que acontecia por vezes quando o suporte ou a preparação que o revestia eram já brancos. No entanto, segundo Thompson, esta prática não teria sido predominante durante o período medieval.

## 7 Pigmentos negros

De acordo ainda com Thompson [2], o pigmento negro mais importante na Idade Média foi a tinta de escrever, que por vezes se usou também para fazer iluminuras. Desempenhou igualmente um papel fundamental na pintura de cavalete, sendo neste caso empregada para traçar o desenho definidor da composição e das formas que antecedia a pintura. Havia duas espécies de tinta preta de escrever, ambas as quais eram suspensões em água: uma de carbono (negro de fumo, por exemplo) e a outra de um sal orgânico de ferro misturado com outros sais. Convém lembrar que, em resultado da picada de certos insectos, os carvalhos produzem excrescências, denominadas galhas, que contêm ácido gálico e ácido tânico os quais podem extrair-se com água. Na extracção obtém-se uma solução praticamente incolor que, se for misturada com uma solução de sulfato de ferro ou doutro sal de ferro, passa a negra purpúrea sob a acção do oxigénio do ar, tornando-se cada vez mais negra à medida que vai envelhecendo. Em geral, para fixar bem a tinta ao suporte (papel ou pergaminho), juntava-se ainda à solução goma-arábica.

É de notar, no entanto, que havia outros pigmentos negros que eram considerados melhores, não só para desenhar mas também para pintar. Foi o caso por

exemplo do negro-de-videira, designado frequentemente em receitas medievais por *nigrum optimum*, o qual era preparado queimando rebentos de videira em vaso fechado. Outro exemplo foi o negro-de-carços-de-pêssego, que se preparava de modo semelhante.

Disponha-se ainda de pigmentos negros que, embora tivessem sido mencionados em receitas medievais, não o foram de maneira suficientemente clara para permitir que fossem identificados com precisão. No prefácio do *De Arte Illuminandi* fala-se, por exemplo, de uma certa *terra nigra*, e no capítulo XXXIV d' *Il Libro dell'Arte* faz-se referência a uma *pietra nera* proveniente do Piemonte, da natureza do carbono e macia, que pode aguçar-se e "*disegna secondo che vuoi*". É provável, contudo, que neste caso se tratasse de grafite, dado que existem ocorrências deste mineral no Piemonte.

Merrifield [4, p. ccxxvi] e Thompson [2] citam ainda outros pigmentos, em particular os seguintes: negro-de-marfim, negro-de-osso, negro-de-salgueiro e negro-de-cascas-de-amêndoas. Não obstante, nenhuma referência foi feita pelos dois autores a certos pigmentos naturais já usados no passado, nomeadamente a pirolusite e a magnetite.

## Agradecimentos

Agradece-se à Doutora Maria João Melo a amabilidade de ler criticamente o original e algumas sugestões destinadas à clarificação do texto. Agradece-se ainda o auxílio prestado na elaboração das figuras representativas de estruturas.

## Notas

<sup>1</sup> O florim era equivalente ao ducado.

<sup>2</sup> Quero mostrar-te uma cor semelhante ao ouro, que é boa em papel destes miniaturistas e pode ainda empregar-se em tábuas; mas guarda-te de usá-la, como do fogo.

## Referências

- [1] C. Cennini, *Il Libro dell'Arte, commentato e annotato da Franco Brunello con una introduzione di Licisco Magagnato*. Neri Pozza Editore, Vicenza, 1982.
- [2] D. V. Thompson, *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, London, 1936 (Dover reprint, New York and London, 1956).
- [3] C. S. Smith, J. G. Hawthorne, *Mappae Clavicula: A little key to the world of Medieval techniques*, *Trans. Amer. Phil. Soc.* (n.s.) **64**, 4 (1974) 3.
- [4] a) M. P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, John Murray, London 1849 (Dover edition, New York and London, 1999), clvi; b) *Ibid.*, 325; c) *Ibid.*, 112.
- [5] H. Kühn, *Stud. Conserv.* **13** (1968) 7.
- [6] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química)*, **97** (2005) 39.
- [7] A. b. J. ibn Hayyim, "O Livro de como se fazem as cores", com introdução de A. Moreira de Sá, *Revista da Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa III Série*, nº **4** (1960) 210.
- [8] F. Brunello, *De Arte Illuminandi e Altri Trattati Sulla Tecnica della Miniatura Medievale*, Neri Pozza Editore, Vicenza, 1975 (Ristampa della prima edizione, 1992).
- [9] R. Jacobi, *Angew. Chem.* **54** (1941) 28.
- [10] R. J. H. Clark, L. Cridland, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, R. Withnall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 2577.
- [11] a) H. Kühn, em A. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1993, 83; b) *Ibid.*, 131.
- [12] H. P. Rooksby, *Phis. Chem. Glasses* **5** (1964) 20.
- [13] E. Martin, A. R. Duval, *Studies in Conservation* **35** (1990) 117.
- [14] I. N. M. Wainwright, J. M. Taylor, R. D. Harley, em R. L. Feller (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.1, 1986, 219.
- [15] J. Dik, E. Hermens, R. Peschar, H. Schenk, *Archaeometry* **47** (2005) 593-607.
- [16] D. Cardon, *Le monde des Teintures Naturelles*, Éditions Belin, 2003.
- [17] Anónimo, *Les Alchimistes Grecs: Papyrus de Leyde; Papyrus de Stockholm; Recettes*, Les Belles Lettres, Paris, 2002.
- [18] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química)*, **82** (2001) 57.
- [19] Theophilus, *De diversis artibus (On Divers Arts: The foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork)*. Translated from the Latin with introduction and notes by J. G. Hawthorne and C. S. Smith, Chicago, 1963 (Dover reprint, New York and London, 1979).
- [20] P. Ball, *Bright Earth: Art and the Invention of Colour*, Farrar, Straus and Giroux, New York, 2001.
- [21] H. Schweppe, em E. W. Fitzhugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.3, 1997, 81.
- [22] R. J. Gettens, *American Antiquity* **27** (1962) 557-64.
- [23] H. Van Olphen, *Science* **154** (1966) 645-6.
- [24] R. Kleber, L. Masschelein-Kleiner, J. Thissen, *Studies in Conservation* **12** (1967) 41-56.
- [25] L. A. Polette, N. Ugarte, J. M. Yacamán, R. R. Chianelli, *Discovering Archaeology* **2** (2000) 46-53.
- [26] R. Giustetto, F. X. Llabrés I Xamena, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Damin, R. Gobetto, M. R. Chierotti, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 19360-8.
- [27] A. Doménech, M. T. Doménech-Carbó, M. L. V. de Agredos Pascual, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 6027-39.
- [28] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, M. Suarez, *Archaeometry* **48** (2006) 115-30.
- [29] R. P. Johnson, *The Compositiones variae from Codex 490*, Biblioteca Capitolare, Lucca, Italy, *Illinois Studies in Language and Literature*, XXIII, 3 (1939).
- [30] R. J. Gettens, H. Kühn, W. T. Chase, em A. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1993, 67-81.

## Actualidades Científicas

## Sangue, Luz e Água

Duas moléculas que ocorrem naturalmente no sangue foram sintetizadas e manipuladas por cientistas britânicos e japoneses de forma a possibilitarem a decomposição da água em oxigénio e hidrogénio, através do aproveitamento da luz solar. Esta descoberta pode disponibilizar um meio alternativo, ambientalmente adequado, para potenciar uma economia baseada no hidrogénio em que os combustíveis fósseis serão substituídos por fontes renováveis e em que o hidrogénio se constituirá como a fonte primordial.

Eishun Tsuchida e colegas da Universidade de Waseda, Japão, em colaboração com a equipa de Stephen Curry do Imperial College, Londres, sintetizaram um complexo da proteína albumina (abundante no soro sanguíneo) e de porfirina (o núcleo molecular da hemoglobina) modificada, de forma a que o seu centro de ferro fosse substituído por zinco. Esta manipulação possibilitou a obtenção de um complexo molecular que usa a energia solar para a decomposição de moléculas de água em hidrogénio e oxigénio.

O biólogo Stephen Curry explica: "Este trabalho mostrou que é possível manipular moléculas e proteínas que se formam naturalmente no corpo humano através da alteração de um pequeno detalhe na sua estrutura e composição, como o tipo de metal no centro da molécula de porfirina. É muito interessante poder provar a capacidade de estruturas biológicas se comportarem como um meio para controlar e usar a energia solar na separação da água em hidrogénio e oxigénio." (adaptado de *webzine Reactive Reports* **61**, 2006).

Paulo Brito

# A Química é divertida

Doze anos de promoção da Química na Madeira

HELENA TOMÁS\*



Ainda não se falava no decréscimo de vocações em Química e já a promoção e divulgação da Química e da Bioquímica faziam parte do leque de actividades do Departamento de Química da Universidade da Madeira (UMa). A primeira edição da acção A QUÍMICA É DIVERTIDA ocorreu em 1995, tendo vindo depois a realizar-se quase todos os anos, mantendo, em geral, a mesma designação e o mesmo leque de actividades (demonstrações experimentais, colóquios, "portas abertas", etc.). Em 1996 e 1997, a Rua do Castanheiro, em pleno centro do Funchal e onde, à data, se localizavam os laboratórios de Química (actualmente apenas a Reitoria aí se encontra), chegou mesmo a ser iluminada com motivos alusivos ao evento durante o período natalício. Já em 2000 e 2001, A QUÍMICA É DIVERTIDA decorreu durante a feira INFOFUTUR realizada no Madeira Tecnopólo.

Nos últimos anos, A QUÍMICA É DIVERTIDA tem sido efectuada no âmbito da Semana da Ciência e da Tecnologia, em Novembro, numa organização conjunta do Departamento de Química da Universidade da Madeira e do Centro de Química da Madeira (CQM), unidade de investigação criada em 2004 e apoiada pela Fun-

dação para a Ciência e a Tecnologia. Assim, para além das actividades habituais, todos os participantes têm tido oportunidade de conhecer os trabalhos de investigação levados a cabo no seio do CQM, nas áreas dos produtos naturais e dos materiais. Na

última edição, em Novembro último, a acção contou com o apoio da Agência Nacional para a Cultura Científica e Tecnológica Ciência Viva, o qual se estenderá até 2008. As sessões experimentais contemplaram diferentes faixas etárias do público-alvo em



Experiências com azoto líquido



Concurso A EXPERIÊNCIA MAIS DIVERTIDA (2006)

\* Departamento de Química da Universidade da Madeira e investigadora do Centro de Química da Madeira



Visita de crianças do jardim de infância

dias separados (um dia destinado a crianças do jardim de infância, outro a alunos do 1.º e 2.º ciclos do ensino básico e outro a alunos do 3.º ciclo do ensino básico e do ensino secundário), num total de cerca de 500 visitantes, metade dos quais da zona norte da ilha. No concurso A EXPERIÊNCIA MAIS DIVERTIDA participaram 12 equipas (cada uma com um professor e dois estudantes) que apresentaram um total de 18 experiências.

A QUÍMICA É DIVERTIDA teve sempre muita receptividade por parte das crianças e jovens madeirenses e muito contribuiu para a disseminação de ações da mesma natureza em escolas da Região Autónoma da Madeira. Além desta iniciativa, o Departamento de Química da UMa e o Centro de Química da Madeira têm estado envolvidos noutras atividades de promoção e divulgação da ciência, desde a Ocupação Cientí-

fica de Jovens nas Férias, até à organização de colóquios nas escolas da Madeira, passando pelo apoio a iniciativas de promoção da Química por parte das escolas e dos órgãos de comunicação social.

(mais informações em: <http://www.uma.pt/quimicadivertida>)

Iluminações de Natal na Rua do Castanheiro, Funchal (1996)





# Soluções tampão de pH

MARIA FILOMENA CAMÕES\*

Uma solução tampão de pH é uma solução cujo pH se mantém aproximadamente constante quando lhe são adicionadas pequenas quantidades de ácidos ou de bases fortes.

De entre as várias situações em que o controlo de processos químicos depende da manutenção de pH do meio em que ocorrem, são exemplos de sistemas tamponados que a Natureza nos apresenta, o sangue humano, outros fluidos fisiológicos, ou a água do mar, com valores de pH garantidos pelas respectivas composições químicas. Também muitas experiências laboratoriais e processos industriais requerem que o meio em que se desenrolam se mantenha a pH constante, o que é conseguido pela acção tampão de algumas substâncias químicas adicionadas. São exemplos dessas situações, a precipitação selectiva de sulfuretos de diferente solubilidade em que a abundância de hidrogénio controla a ionização de ácido sulfídrico,  $H_2S$ , logo a concentração de ião sulfureto,  $S^{2-}$ ; a formação selectiva de complexos entre metais vários e EDTA (ácido etilenodiamina tetracético,  $H_4Y$ ) em que a acidez do meio controla a concentração de agente quelante; ou a actividade enzimática no fabrico da cerveja.

São tampões de pH típicos,

- Soluções moderadamente concentradas de ácidos ou de bases fortes, para  $pH < 3$  ou  $pH > 11$ ,
- Misturas de ácidos fracos (ou de bases fracas) com os seus respecti-

vos sais de bases fortes (ou de ácidos fortes), ou seja, com as respectivas bases conjugadas (ou ácidos conjugados), para  $3 < pH < 11$ .

Podem ocorrer situações de tamponamento de pH a diferentes valores de pH, desde valores mais baixos, de grande acidez com elevada concentração hidrogeniônica,  $[H_3O^+]$ , até valores mais altos, de elevada alcalinidade com altas concentrações de ião hidroxilo,  $[OH^-]$ , passando por situações de acidez intermédia. As substâncias a que se recorre para o efeito, serão diferentes consoante o valor de pH a que se pretende tamponar o meio e o mecanismo de actuação é diferente, em conformidade com o sistema tampão escolhido.

Tamponar a pH baixo requer recurso a ácidos fortes, por exemplo HCl. Quanto mais elevada for a concentração de  $H_3O^+$ , menor a sua variação relativa, logo menor a alteração do valor de pH do meio produzida por eventuais pequenas adições de ácidos ou de bases.

Tamponar a pH alto requer bases fortes, por exemplo KOH. Quanto mais elevada

for a concentração de  $OH^-$ , menor a sua variação relativa, logo menor a alteração do valor de pH do meio produzida por eventuais pequenas adições de ácidos ou de bases.

A elevada acção tampão de ácidos ou de bases fortes é facilmente verificada pelo cálculo das variações de pH produzidas pela adição de 1 gota (0,05 mL) de KOH  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  a 10 mL de HCl  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  e, de modo análogo, pela adição de 1 gota (0,05 mL) de HCl  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  a 10 mL de KOH  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  (ver Tabela 1). Estas soluções têm concentrações de tal modo elevadas de  $H_3O^+$  ou de  $OH^-$  que qualquer pequena adição de base ou de ácido apenas lhes provoca uma pequena variação das concentrações destes iões, logo de pH ( $\Delta pH = 0,004$ ). Adições análogas a 10 mL de  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl (ou de KOH), já mais diluído, provocariam variações de pH superiores ( $\Delta pH = 0,024$ ), o que faz destas soluções menos bons tampões. Repetindo ainda cálculo idêntico para água,  $H_2O$ , ressalta que, com variações de pH de 3,998, a água não tem propriedades de tampão.

**Tabela 1** Variações de pH de 10 mL de soluções de ácidos ou de bases fortes provocadas por adição de uma gota de base ou ácido, respectivamente.

	Concentração inicial $\text{mol dm}^{-3}$	pH inicial	Adição de 1 gota de HCl $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$		Adição de 1 gota de KOH $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$	
			pH final	Variação de pH	pH final	Variação de pH
HCl	0,2	0,699	-----	-----	0,703	0,004
	0,02	1,699	-----	-----	1,723	0,024
KOH	0,2	13,301	13,297	0,004	-----	-----
	0,02	12,301	12,276	0,024	-----	-----
$H_2O$		7,000	3,002	3,998	10,697	3,998

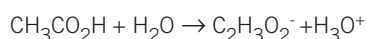
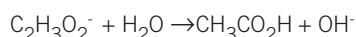
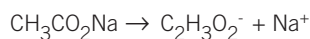
\*CECUL – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade Ciências da Universidade de Lisboa (fcamoes@fc.ul.pt)

As familiares curvas de titulação ácido forte-base forte, figura 1, evidenciam esta propriedade, nos dois patamares de pH aproximadamente constante, um na zona ácida, outro na zona básica.

Sendo mais frequentes as situações de tamponamento a pH intermédio, essa situação requer outro procedimento, já que não é possível a utilização de ácidos ou de bases fortes, pelo valor de pH diferente que imprimiriam ao meio, nem por ácidos ou bases fracas, que pela pequena quantidade de  $H_3O^+$  ou  $OH^-$  que a sua ionização permite, não seriam tampões satisfatórios. Embora geralmente menos eficazes em termos de manterem o pH aproximadamente constante, nestas situações recorre-se a misturas de ácido (base) fraco (a) e de um sal desse ácido (base) com uma base (ácido) forte, podendo ser preparadas ou pela adição de ácido (base) e de sal, ou pela adição de base (ácido) forte a excesso de ácido (base) fraco (a), que neutralizando parte do ácido (base) produz quantidade equivalente de sal. São exemplos,

- Ácido acético,  $CH_3CO_2H$ , e acetato de sódio,  $CH_3CO_2Na$

O sal acetato de sódio,  $CH_3CO_2Na$ , com a concentração analítica  $c_{sal}$ , dissocia-se nos seus iões, pelo que a concentração de ião acetato,  $C_2H_3O_2^-$ , base conjugada ( $K_b = 5,71 \times 10^{-10} / T=25^\circ C$ ) do ácido acético,  $CH_3CO_2H$  ( $K_a = 1,75 \times 10^{-5} / T=25^\circ C$ ), surge em concentração igual à concentração inicial em sal,  $c_{sal} = [C_2H_3O_2^-]$ , reprimindo a, já de si fraca, ionização do ácido cuja concentração,  $c_{ácido}$ , se mantém,  $c_{ácido} = [CH_3CO_2H]$ ,



$$K_a = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]}$$

$$pK_a = pH - \log \left( \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \right)$$

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{c_{sal}}{c_{ácido}} \right) = pK_a - \log \left( \frac{c_{ácido}}{c_{sal}} \right)$$

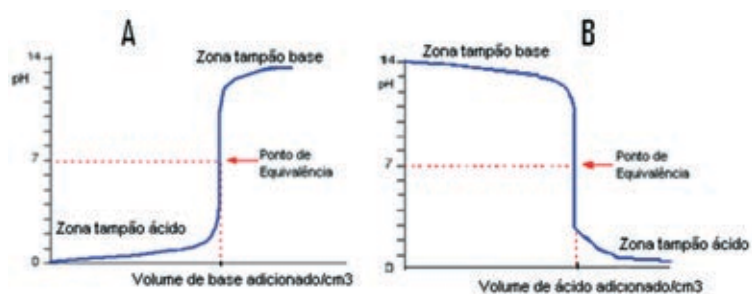
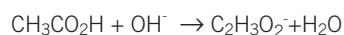
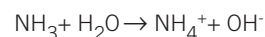
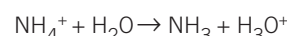
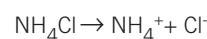


Figura 1 Curvas de titulação ácido forte-base forte, A, e base forte-ácido forte, B.

Uma adição de pequenas quantidades de base não provoca grandes alterações de pH, pois que os iões hidroxilo são consumidos pelo ácido.



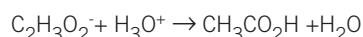
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$pK_b = pOH - \log \left( \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \right)$$

$$pOH = pK_b + \log \left( \frac{c_{sal}}{c_{base}} \right)$$

$$pH = pK_w - pK_b - \log \left( \frac{c_{sal}}{c_{base}} \right)$$

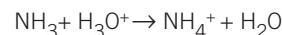
Uma adição de pequenas quantidades de ácido também é tamponada pela conversão de anião em ácido



- Amoníaco,  $NH_3$ , e cloreto de amónio,  $NH_4Cl$

De forma análoga ao que acontece para o tampão ácido acético-acetato, também é explicada a acção tampão da mistura amoníaco (base fraca,  $K_b = 1,75 \times 10^{-5} / T=25^\circ C$ ) e sal de amónio ( $K_a = 5,71 \times 10^{-10} / T=25^\circ C$ ), ácido conjugado do amoníaco

Uma adição de ácido é contrariada pela reacção com o amoníaco



Uma adição de base é contrariada pela reacção dos iões hidroxilo com os iões amónio

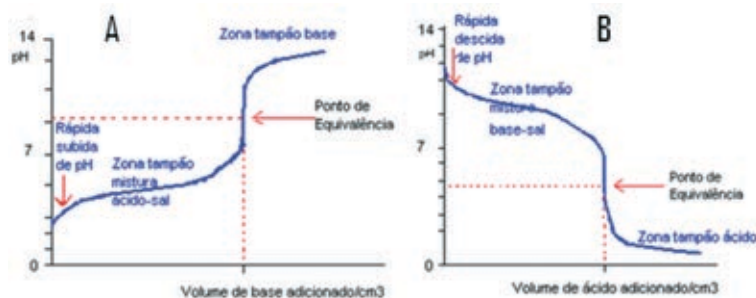
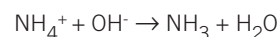


Figura 2 Curvas de titulação ácido fraco-base forte, A, e base fraca-ácido forte, B.

**Tabela 2** Variação de pH de 10 mL de soluções tampão de ácido acético-acetato de sódio resultantes da adição de uma gota de uma base forte.

Concentração inicial	pH inicial	Adição de 1 gota de KOH 0,2 mol dm <sup>-3</sup>	
		pH final	Varição de pH
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 0,2 mol dm <sup>-3</sup> + CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na 0,2 mol dm <sup>-3</sup>	4,757 <sup>i</sup>	4,794 <sup>i</sup>	0,007 <sup>i</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 0,02 mol dm <sup>-3</sup> + CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na 0,02 mol dm <sup>-3</sup>	4,757 <sup>i</sup>	5,281 <sup>i</sup>	0,534 <sup>i</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 0,39 mol dm <sup>-3</sup> + CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na 0,01 mol dm <sup>-3</sup>	3,166 <sup>i</sup>	3,208 <sup>i</sup>	0,042 <sup>i</sup>

As situações descritas são claramente ilustradas pela evolução de pH ao longo de curvas de titulação de ácidos fracos com bases fortes, figura 2 A, e de bases fracas com ácidos fortes, figura 2 B.

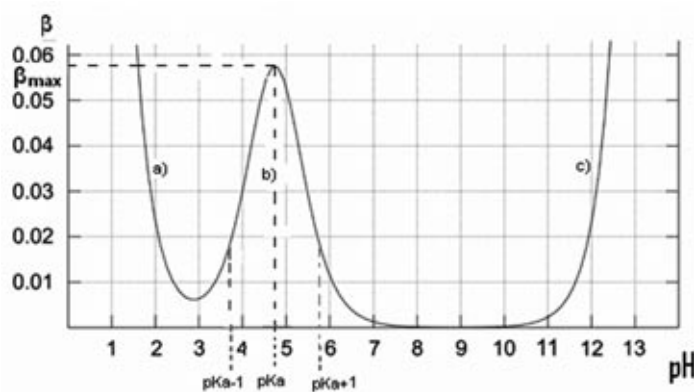
A eficácia de um tampão de pH depende das concentrações de ácido (base) e sal, bem como da respectiva razão; é tanto maior quanto mais altas forem essas concentrações, sendo máxima para concentrações iguais de ambos, como se pode verificar pelos valores de pH calculados, a título de exemplo, para o sistema tampão ácido acético-acetato, quando a 10 cm<sup>3</sup> da solução é adicionada 1 gota de KOH 0,2 mol dm<sup>-3</sup> (ver Tabela 2).

Consoante o valor de pH a que se pretende tamponar uma dada solução, assim se procederá à escolha do sistema tampão a utilizar, já que os valores de pH possíveis oscilam em torno de pK<sub>a</sub> ou de pK<sub>b</sub>, em função dos valores da razão tampão c<sub>sal</sub>/c<sub>ácido</sub> ou c<sub>sal</sub>/c<sub>base</sub> respectivamente.

Embora a definição de capacidade tampão tenha sido introduzida [1] como

sendo a quantidade de ácido ou de base que adicionada a um tampão lhe provoca variação unitária de pH, isto é  $\beta = \Delta b / \Delta \text{pH}$ , ela foi substituída pela definição em termos de valores infinitesimais,  $\beta = \delta b / \delta \text{pH}$ , pois uma variação  $\Delta \text{pH} = 1$ , é uma variação significativa, contrariando a definição de tampão, figura 3.

Para os tampões do tipo mistura, as variações de pH provocadas pela adição de uma dada quantidade de base são iguais e simétricas em relação às provocadas por quantidade equivalente de ácido. Quanto menor for a variação do valor de pH,  $\delta \text{pH}$ , provocada por adição de uma certa quantidade de base,  $\delta b$ , ou de ácido,  $\delta a = -\delta b$ , mais eficaz é a actuação do sistema tampão, isto é, maior é a sua capacidade,  $\beta = \delta b / \delta \text{pH}$ . Um tampão de maior capacidade tampão suporta maior quantidade de ácido ou de base que um de menor, para igual variação de pH. Adição de base ( $\delta b > 0$ ) provoca subida de pH ( $\delta \text{pH} > 0$ ). Adição de ácido ( $\delta a > 0$ , ou seja  $\delta b < 0$ ), provoca diminuição de pH ( $\delta \text{pH}$



**Figura 3** Capacidade tampão,  $\beta$ , em função de pH, para: a) zona H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; b) sistema tampão acetato 0,1 equimolar (0,1 mol dm<sup>-3</sup> CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H + 0,1 mol dm<sup>-3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>); c) zona OH<sup>-</sup>.

<0). Assim definida, em termos de base adicionada, a capacidade tampão é sempre positiva, o que facilita a comparação de valores. Para melhor compreensão do efeito tampão e das melhores condições para o seu funcionamento, apresenta-se uma dedução detalhada do cálculo da capacidade tampão,  $\beta$ , tomando como exemplo o sistema tampão acetato, que funciona a valores de pH em torno de 4,757<sup>i</sup> (pH=pK<sub>a</sub>, para razão tampão c<sub>sal</sub>/c<sub>ácido</sub> = 1)

$$K_a = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] c_{\text{sal}} / c_{\text{ácido}}$$

Introduza-se a grandeza concentração tampão, c<sub>tampão</sub>

$$c_{\text{tampão}} = c_{\text{sal}} + c_{\text{ácido}} = c_{\text{sal}} + [\text{H}_3\text{O}^+] c_{\text{sal}} / K_a$$

$$c_{\text{sal}} = c_{\text{tampão}} K_a / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])$$

Seja b a quantidade de base presente no tampão. Admite-se um volume de solução unitário para que, para facilidade de cálculo, o valor de b seja simultaneamente número de moles e valor de concentração. Pelo balanço de massas, é

$$c_{\text{sal}} + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + b$$

$$b = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] + c_{\text{sal}}$$

Substituindo e introduzindo o produto iónico da água, K<sub>w</sub>

$$b = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+] + c_{\text{tampão}} K_a / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])$$

Derivando,

$$\beta = \delta b / \delta \text{pH} = -\delta b / \delta [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \delta [\text{H}_3\text{O}^+] / \delta \text{pH}$$

$$= \{-K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 1 - c_{\text{tampão}} K_a / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2\} (-2,303[\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$= 2.303 \{K_w / [H_3O^+] + [H_3O^+] + c_{\text{tampão}} K_a [H_3O^+] / (K_a + [H_3O^+])^2\}$$

Quando a concentração tampão se situa entre 0,01 e 0,1 mol dm<sup>-3</sup> e pH entre 3 e 11, o valor da capacidade tampão é definido fundamentalmente pelo último termo dentro do parêntesis. A pH respectivamente inferior ou superior prevalece a capacidade tampão de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] e [OH<sup>-</sup>], figura 3. O máximo da capacidade tampão, como acima foi dito, verifica-se para K<sub>a</sub> = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], sendo,

$$\beta_{\text{max}} = 2.303 c_{\text{tampão}} / 4 = 0,576 c_{\text{tampão}}$$

Calculada desta forma aproximada, a capacidade tampão surge como dependendo apenas da concentração tampão,

sendo mais elevada para tampões equimolares e tanto mais alta quanto maior for a concentração independentemente do valor da constante de acidez, logo a mesma para qualquer mistura tampão ácido fraco mais sal desse ácido e de base forte. A figura 3 evidencia que uma solução composta praticamente só pelo sal acetato de sódio, com 8 < pH < 10, teria uma capacidade tampão nula. Raciocínio análogo pode ser efectuado para tampões constituídos por sistemas base fraca mais sal da base e de um ácido forte, exemplo NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>Cl, que funciona a valores de pH em torno de 9,243<sup>i</sup>. (pH = pK<sub>w</sub> - pK<sub>b</sub> = pK<sub>a</sub>, para razão tampão c<sub>sal</sub> / c<sub>base</sub> = 1).

Efeitos de interacção iónica impõem um limite prático superior da capacidade tampão, de cerca de 0,2.

Nota

<sup>i</sup> O rigor com que são conhecidos os valores de K<sub>a</sub> e K<sub>b</sub> que serviram de base aos cálculos de pH, não é compatível com significância da 3.<sup>a</sup> casa decimal, que apenas se apresenta porque alguns dos exemplos trabalhados correspondem a variações calculadas de pH dessa ordem de grandeza.

Referência

[1] D. D. Van Slyke, *J. Biol. Chem.* **52**(1922) 525

Ganhe com a   
Moinhos e Análise Granulométrica

**Primeiro Prémio: 1 KG DE OURO**

Condições de participação:  
[www.gravimeta.pt](http://www.gravimeta.pt)  
Rubrica «Notícias»



**GRAVIMETA, LDA**  
Instrumentação para Controlo de Qualidade e Investigação  
Lisboa - Tel. 219 577 440      Porto - Tel. 226 184 232

Garantimos: 1) Soluções dedicadas  
2) Assistência técnica





## Destaques

### Ciclo de Conferências de Química: Fascinante Química

16 Fevereiro-11 Julho 2007 em Vila Real



Decorre desde Fevereiro e até Julho de 2007, na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, a 3.ª série do Ciclo de Conferências Fascinante Química, contando com a presença de seis conferencistas. Este evento tem por objectivo divulgar resultados recentes de projectos de investigação científica ou tecnológica e de inovação realizados em Portugal na área da Química. As conferências estão dirigidas a alunos, docentes, investigadores e técnicos de instituições de ensino superior universitário e politécnico, bem como de centros de investigação. Encontra-se disponível na página *web* do Ciclo de Conferências toda a informação detalhada, nomeadamente o programa e os resumos das palestras.  
E: [vbermude@utad.pt](mailto:vbermude@utad.pt)  
URL: [www.utad.pt/pt/eventos/ciclo\\_conferencias\\_FQ\\_2007](http://www.utad.pt/pt/eventos/ciclo_conferencias_FQ_2007)

### First Iberic Meeting on Medicinal Chemistry: Anticancer Agents

28 Abril-1 Maio 2007 no Peso da Régua



Entre os dias 28 de Abril e 1 de Maio de 2007 terá lugar o Simpósio Internacional "First Iberic Meeting on Medicinal Chemistry: Anticancer Agents", no

Hotel Régua Douro, na cidade de Peso da Régua. O objectivo deste evento é proporcionar um fórum de discussão na área de Investigação e Desenvolvimento de agentes anticancerígenos, nomeadamente compostos de origem natural ou sintética, bem como agentes biológicos, tratamentos imunológicos, terapia génica e fármacos concebidos para modificar a acção e/ou toxicidade de agentes anticancerígenos já existentes.

Este evento pretende ser multidisciplinar reunindo investigadores de diferentes áreas relacionadas com os mecanismos moleculares da quimioterapia do cancro, designadamente da Medicina e Farmacologia à Bioquímica, Química Física e Bioorgânica e Bioinformática. É esperada uma interacção profícua entre os cientistas das várias áreas, de forma a oferecer aos participantes uma nova perspectiva sobre o futuro da terapia do cancro. Para informações mais detalhadas consultar a página *web* do evento.

E: [immc@ff.uc.pt](mailto:immc@ff.uc.pt);

URL: [conventio.whee.pt/1immc](http://conventio.whee.pt/1immc)

### 8.º Encontro da Divisão de Química- Física

21-22 Junho 2007 no Luso



O 8.º Encontro de Química-Física da Sociedade Portuguesa de Química realizar-se-á nos dias 21 e 22 de Junho de 2007 no Grande Hotel do Luso. O programa científico constará de lições, comunicações orais e painéis sobre todos os temas de Química-Física e domínios afins. Está prevista também a realização de uma exposição de material, equipamento e livros científicos. Para mais informações, consultar página *web* do evento.

E: [8enqf@qui.uc.pt](mailto:8enqf@qui.uc.pt);

URL: [www.qui.uc.pt/~rfausto/8enqf](http://www.qui.uc.pt/~rfausto/8enqf)

### 3rd International Energy, Exergy and Environment Symposium (IEEES-3)

1-5 Julho 2007 em Évora

O "3rd International Energy, Exergy and Environment Symposium" (IEEES-3) irá decorrer na Universidade de Évora, entre 1 e 5 de Julho de 2007, contando com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química. Todos os trabalhos aceites serão publicados nas actas do encontro. Os trabalhos de maior qualidade serão ainda considerados para publicação em várias revistas de prestígio internacional (*International Journal of Exergy, International Journal of Energy Research, International Journal of Thermal Sciences, Energy Sources e International Journal of Green Energy*). Para mais informação consultar a página *web* do evento.

E: [ieees3@uevora.pt](mailto:ieees3@uevora.pt);

URL: [www.eventos.uevora.pt/ieees](http://www.eventos.uevora.pt/ieees)

### XI European Symposium on Organic Reactivity (ESOR)

2-7 Julho 2007 em Faro



O "XI European Symposium on Organic Reactivity" (ESOR) irá decorrer no Campus de Gambelas, na Universidade do Algarve, entre 2 e 7 de Julho de 2007, sendo a Sociedade Portuguesa de Química uma das entidades patrocinadoras. Este Simpósio é particularmente dedicado a cientistas activos na área da Química-Física Orgânica e Reactividade. As edições anteriores do Simpósio decorreram em Paris (1987), Pádova (1989), Gotemburgo (1991), Newcastle (1993), Santiago de Compostela (1995), Louvain-la Neuve (1997), Ulm (1999), Cavtat (2001), Oslo (2003) e Roma (2005).

O XI ESOR irá abordar toda a diversidade da investigação recente na área, dando ênfase às suas interacções com outras áreas. O programa inclui lições plenárias e convidadas e apresentações orais e em painel. Podem ser obtidas mais informações na página *web* do evento.

E: [mcristi@ualg.pt](mailto:mcristi@ualg.pt);

URL: [www.ualg.pt/esorxi](http://www.ualg.pt/esorxi)

### 3rd International Conference on Diffusion in Solid and Liquids (DSL-2007)

4-6 Julho 2007 em Alvor

Depois do sucesso da "2nd International Conference on Diffusion in Solid and Liquids" (DSL-2006), que registou 270 inscrições de investigadores de todo o mundo (Portugal, EUA, Alemanha, França, Espanha, Finlândia, Brasil, México, Japão, China, Coreia, Tailândia, Vietname, Irão, Argélia, Nigéria, entre outros), realiza-se entre 4 e 6 de Julho de 2007 em Alvor, a "3rd International Conference on Diffusion in Solid and Liquids" (DSL-2007). A Sociedade de Nanociência e Nanotecnologia participa na DSL-2007 como entidade organizadora, havendo por isso novos tópicos (nanocompósitos, nanodifusão e materiais nanoestruturados) para além dos habituais nas edições anteriores. A Sociedade Portuguesa de Química apoia este evento, beneficiando os seus sócios de 30% de desconto no preço da inscrição. Para mais informações, consultar a página *web* do evento.

E: info@dsl2007-algarve.com;

URL: www.dsl2007-algarve.de

### 9th FIGIPAS Meeting in Inorganic Chemistry

4-7 Julho 2007 em Viena, Áustria

O 9.º Encontro FIGIPAS de Química Inorgânica irá decorrer na Universidade de Tecnologia de Viena, surgindo na sequência dos encontros realizados em Barcelona (2001), em Lisboa (2003) e em Atenas (2005). Este encontro, que tem como objectivo abordar todos os aspectos fronteira do conhecimento de Química Inorgânica, integra na sua Comissão Científica Internacional o Prof. Carlos Geraldes, actual Presidente do Grupo de Ressonância Magnética da Sociedade Portuguesa de Química. Toda a informação relacionada com o evento pode ser obtida na respectiva página *web*.

E: figipas@tuwien.ac.at;

URL: figipas.tuwien.ac.at

### II Iberoamerican NMR Meeting

6 Julho 2007 em Tarragona, Espanha

Vai ter lugar no dia 6 de Julho de 2007, em Tarragona, Espanha, o 2.º Encontro

Ibero-Americano de Ressonância Magnética Nuclear, como satélite do congresso europeu de RMN, EUROMAR2007 (www.euromar2007.com). Este encontro, dois anos após a primeira edição realizada em Angra dos Reis, Brasil, conta com a participação, entre outras, das associações de RMN portuguesa (GPRMN), espanhola (GERM) e brasileira (AUREMN). O objectivo das comissões organizadoras envolvidas nestes encontros, que incluem o actual Presidente do Grupo de Ressonância Magnética da Sociedade Portuguesa de Química, o Prof. Carlos Geraldes, é realizá-los de dois em dois anos, alternadamente na Europa e na América, como fórum internacional de discussão de tópicos científicos, expandindo a colaboração entre grupos de RMN da comunidade Iberoamericana e partilhando experiência e conhecimento especializado. Para mais informações, consultar a página *web* do evento.

E: mbruix@iqfr.csic.es;

URL: iberoamrmn.umh.es

### International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSMat07)

9-11 Julho 2007 em Alvor

A conferência internacional de superfícies, revestimentos e materiais nanoestruturados (NanoSMat) é um evento bienal que tem como objectivo promover a permuta de conhecimento e servir de plataforma de reunião de investigadores e profissionais da indústria, laboratórios de investigação e meios académicos, a desenvolver trabalho na área. A NanoSMat07 é o segundo evento desta série. Após o sucesso da NanoSMat-2005, a NanoSMat07 pretende divulgar os desenvolvimentos mais recentes sobre todos os aspectos relacionados com o processamento, a caracterização e aplicações de superfícies, revestimentos e novos materiais nanoestruturados. A conferência oferecerá uma grande oportunidade aos participantes para estabelecerem contactos num ambiente amigável e cientificamente propício.

Os sócios da Sociedade Portuguesa de Química beneficiam de um desconto de 30% no preço da inscrição. No âmbito da NanoSMat07 irá também decorrer uma exibição e três pequenos cursos

relacionados com os materiais nanoestruturados, a nanociência e a nanotecnologia. Para mais detalhes consultar a página *web* do evento.

E: contact@nanosmat.org;

URL: www.nanosmat.org

### Advanced Computational Engineering and Experimenting (ACE-X)

12-13 Julho 2007 em Alvor

A "International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting" (ACE-X 2007) é uma oportunidade única para partilhar informação, apresentar os resultados mais recentes e avaliar as áreas mais relevantes na investigação computacional e experimental. Os jovens cientistas são particularmente encorajados a participar na conferência e a estabelecer redes internacionais com cientistas de renome. O evento irá decorrer nos dias 12 e 13 de Julho de 2007, estando a Sociedade Portuguesa de Química associada como entidade de apoio, beneficiando os sócios de um desconto de 30% na inscrição. A complementar o programa do evento serão organizados dois pequenos cursos leccionados por especialistas na área da computação e experimentação. Podem ser encontradas informações adicionais na respectiva página *web*.

E: aoechsner@mec.ua.pt;

URL: www.ace-x.de

### 7.º Encontro Nacional de Química Orgânica (7ENQO)

16-18 Julho 2007 em Lisboa

À semelhança do que tem vindo a ser feito em regime bienal, a Divisão de Química Orgânica da Sociedade Portuguesa de Química, em colaboração com o Departamento de Química da Universidade Nova de Lisboa, vai organizar o 7.º Encontro Nacional de Química Orgânica, a que este ano se associa o 1.º Encontro Luso-Francês de Química Orgânica. As datas previstas são os dias 16, 17 e 18 de Julho de 2007 em Lisboa, nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian.

A Comissão Científica é constituída por: Ana M. Lobo, UNL; Ana Oliveira-Campos, UM; António d'A. Rocha Gonçalves, UC; Artur M. S. Silva, UA; Fer-

nanda Proença, UM; Joaquim Perdigão Queiroga, CIPAN; José Cavaleiro, UA; Madalena Pinto, UP; Luísa Sá e Melo, UC; Rui Moreira, UL e William Heggie, HOVIONE.

Espera-se a presença de seis oradores estrangeiros, que vão proferir lições plenárias, estando já confirmados: Carmen Najera (Espanha), Henry Rzepa (Reino Unido), Jean Marie Beau (França), Peter Somfai (Suécia), Simeon Arseniyadis (França) e Vítor Francisco Ferreira (Brasil). Haverá ainda contribuições de químicos orgânicos portugueses, quer da Universidade, quer da Indústria. Pretende-se abranger um leque alargado de tópicos actuais e de grande interesse, entre os quais se destacam novos métodos de síntese, produtos naturais com actividade biológica, química de compostos heterocíclicos, entre outros. Um mini-simpósio versando métodos computacionais em química orgânica acompanhará os trabalhos. Este Encontro será um local privilegiado para o debate entre estudantes, investigadores e professores desta área científica.

E: info7enqo@dq.fct.unl.pt;

URL: www.dq.fct.unl.pt/7enqo

## II Jornadas Ibéricas de Fotoquímica (JIF-II)

23-27 Julho 2007 em Faro



II JORNADAS IBÉRICAS  
DE FOTOQUÍMICA

As Jornadas Ibéricas de Fotoquímica são conferências Luso-Espanholas, organizadas pela Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e pela Real Sociedade Espanhola de Química (RSEQ). Estes en-

contros tiveram o seu início no ano de 2003, em Santiago de Compostela e são realizados de quatro em quatro anos, alternadamente em Portugal e Espanha, juntando no ano da realização os Encontros Nacionais de Fotoquímica dos dois países. As JIF-II englobam assim o 9.º Encontro Nacional de Fotoquímica da SPQ e o VIII Congresso de Fotoquímica da RSEQ.

As Jornadas Ibéricas constituem a mais importante série de encontros científicos sobre fotoquímica realizados em Portugal e Espanha e nelas são tratados todos os tópicos relacionados com Fotoquímica e Fotofísica em geral, e em particular as suas aplicações à Física, Química, Materiais, Ciências do Ambiente, Bioquímica, Biologia, Farmácia e Medicina. Durante o Encontro serão proferidas 26 conferências sobre diversos temas, estando previstos cerca de duzentos participantes.

À semelhança do primeiro Encontro, terá também lugar o II Curso Ibérico de Fotoquímica (CIF-II) nos dias 23 e 24 de Julho de 2007. O CIF-II destina-se a estudantes de fim de licenciatura, mestrado e doutoramento, onde serão abordados tópicos específicos de Fotoquímica. Para mais informações sobre a conferência, curso, inscrição e envio de resumo, consultar a página *web* do evento.

E: jifotoq2@ualg.pt;

URL: www.ualg.pt/jifotoq2

## 41st IUPAC World Chemistry Congress

5-11 Agosto 2007 em Turim, Itália

O 41.º congresso mundial de química irá decorrer em Turim, Itália, entre 5 e 11 de Agosto de 2007. Estão previstas as seguintes dez sessões científicas: (i) a química na protecção do ambiente, (ii) a química na protecção da saúde, (iii) a química na protecção do património cultural, (iv) química dos materiais e nanotecnologias, (v) química teórica e química computacional, (vi) química inorgânica, (vii) química analítica, (viii) química orgânica, (ix) química biológica e biofísica e (x) avanços no ensino da química.

E: iupac-2007.exhibition@unito.it;

URL: www.iupac2007.org

## International Conference on Engineering Education (ICEE 2007)

3-7 Setembro 2007 em Coimbra

A Conferência Internacional de Educação em Engenharia (ICEE 2007) é organizada pela Universidade de Coimbra e irá decorrer entre 3 e 7 de Setembro de 2007. A série de conferências ICEE constitui um fórum de prestígio para a troca e discussão dos resultados mais recentes sobre Educação em Engenharia. O tema da edição de 2007 é "As Fronteiras Móveis da Engenharia", surgindo da necessidade de pensar como a Educação em Engenharia poderá acompanhar os desafios e oportunidades colocadas pelos novos meios de transmissão de Conhecimento e Informação.

Para mais informações, consultar a respectiva página *web*.

E: icee2007@dei.uc.pt;

URL: icee2007.dei.uc.pt

Secção compilada por Helder Gomes

## Agenda

---

### 16 Fevereiro-11 Julho 2007 em Vila Real

*Ciclo de Conferências de Química: Fascinante Química*  
E: vbermude@utad.pt  
URL: www.utad.pt/pt/eventos/ciclo\_conferencias\_FQ\_2007

### 28 Abril-1 Maio 2007 no Peso da Régua

*First Iberic Meeting on Medicinal Chemistry: Anticancer Agents*  
E: immc@ff.uc.pt  
URL: conventio.whee.pt/1immc

### 6-9 Maio 2007 em Natal, Brasil

*IV Simpósio Iberoamericano de Quitina*  
E: presidente@siaq.net  
URL: www.simpósio.siaq.net,

### 28 Maio 2007 em Lleida, Espanha

*15th Nitrogen Workshop*  
E: 15th-N-workshop@nitrogen15workshop.udl.es

### 4-8 Junho 2007 em Óbidos

*3rd Marie Curie Cutting Edge Conference: Biomineralisation of polymeric materials, bioactive biomaterials and biomimetic methodologies*  
E: inventscience@dep.uminho.pt  
URL: www.inventscience.org

### 5-8 Junho 2007 em Cuenca, Espanha

*I Congresso Iberoamericano de Água, Agricultura e Meio Ambiente*  
E: belapa@ceu.es  
URL: tierra.rediris.es/hidrored/noticias/concuenca/concuenca.html

### 6-8 Junho 2007 em Girona, Espanha

*3rd Iberian Conference on Pattern Recognition and Image Analysis (IbPRIA 2007)*  
E: ibpria07@ibpria2007.udg.cat  
URL: ibpria2007.udg.cat

### 6-8 Junho 2007 em Badajoz, Espanha

*2nd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management (IICIEEM2007)*  
E: ciem@estgp.pt  
URL: www.ciem.com

### 21-22 Junho 2007 no Luso

*8.º Encontro da Divisão de Química-Física*  
E: 8enqf@qui.uc.pt  
URL: www.qui.uc.pt/~rfausto/8enqf

### 1-5 Julho 2007 em Évora

*3rd International Energy, Exergy and Environment Symposium (IEEEES-3)*  
E: ieeees3@uevora.pt  
URL: www.eventos.uevora.pt/ieeees

### 2-7 Julho 2007 em Faro

*XI European Symposium on Organic Reactivity (ESOR)*  
E: mcristi@ualg.pt  
URL: www.ualg.pt/esorxi

### 4-6 Julho 2007 em Alvor

*3rd International Conference on Diffusion in Solid and Liquids (DSL-2007)*  
E: info@dsl2007-algarve.com  
URL: www.dsl2007-algarve.de

### 4-7 Julho 2007 em Viena, Áustria

*9th FIGIPAS Meeting in Inorganic Chemistry*  
E: figipas@tuwien.ac.at  
URL: figipas.tuwien.ac.at

### 6 Julho 2007 em Tarragona, Espanha

*II Iberoamerican NMR Meeting*  
E: mbruix@iqfr.csic.es  
URL: iberoamrnmn.umh.es

### 9-11 Julho 2007 em Alvor

*International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSMat07)*  
E: contact@nanosmat.org  
URL: www.nanosmat.org

### 12-13 Julho 2007 em Alvor

*Advanced Computational Engineering and Experimenting (ACE-X)*  
E: aoechsner@mec.ua.pt  
URL: www.ace-x.de

### 16-18 Julho 2007 em Lisboa

*7.º Encontro Nacional de Química Orgânica*  
E: info7enqo@dq.fct.unl.pt  
URL: www.dq.fct.unl.pt/7enqo

### 23-27 Julho 2007 em Faro

*II Jornadas Ibéricas de Fotoquímica (JIF-II)*  
E: jifotoq2@ualg.pt  
URL: www.ualg.pt/jifotoq2

### 5-11 Agosto 2007 em Turim, Itália

*The 41st IUPAC World Chemistry Congress*  
E: iupac-2007.exhibition@unito.it  
URL: www.iupac2007.org

### 3-7 Setembro 2007 em Coimbra

*International Conference on Engineering Education (ICEE 2007)*  
E: icee2007@dei.uc.pt  
URL: icee2007.dei.uc.pt

### 9-12 Setembro 2007 em Torun, Polónia

*11th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment*  
E: analityk@chem.uni.torun.pl  
URL: www.50zjazd.ptchem.pl

### 8-12 Outubro 2007 no Algarve

*4th Marie Curie Cutting Edge Conference: Biocompatibility evaluation and biological behaviour of polymeric biomaterials*  
E: inventscience@dep.uminho.pt  
URL: /www.inventscience.org

### 11-13 Novembro 2007 no Porto

*IV Congresso Ibérico de Ciências e Técnicas do Frio*  
*II Congresso Iberoamericano de Ciências e Técnicas do Frio*  
E: cytef07@fe.up.pt  
URL: www.fe.up.pt/~CYTEF07

Secção compilada por Helder Gomes