

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Publicação Trimestral • N.º 26 (Série II) • Dezembro 1986

À memória do Professor Herculano de Carvalho

Prémio Nobel 1986.....	pág. 9
O calorímetro de Laplace e Lavoisier	pág. 11
O que é a biotecnologia?	pág. 13
Os antidiabéticos orais.....	pág. 23

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente — **M.A.V. Ribeiro da Silva**
 Vice-Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário-Geral — **A. Romão Dias**
 Secretários-Geral Adjuntos
 — **Maria Cândida Vaz e Carlos N. Castro**
 Tesoureiro — **Edmundo G. Azevedo**

Conselho Fiscal

Presidente — **Virgílio Meira Soares**
 Vice-Presidente — **Luís Alcácer**
 Relator — **Margarida Salema**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **Vitor Lobo**
 1.º Secretário — **Ferreira Gomes**
 2.º Secretário — **Luisa Abrantes**

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

Presidente — **João Cabral**
 1.º Secretário — **Raul Barroca**
 2.º Secretário — **José Luis C. Figueiredo**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **Manuel Ribeiro da Silva**
 Secretário — **Duarte Costa Pereira**
 Vogal — **Baltazar Romão de Castro**

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

Assembleia Regional

Presidente — **A.J. Andrade de Gouveia**
 1.º Secretário — **F. Pinto Coelho**
 2.º Secretário — **Júlio A.M. Cunha Pinto**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário — **Carlos F.G. Gerales**
 Vogal — **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

Presidente — **Ana Lobo**
 1.º Secretário — **Ramôa Ribeiro**
 2.º Secretário — **Fernando M.S. Fernandes**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **César A.N. Viana**
 Secretário — **Carlos J.R.C. Romão**
 Vogal — **Manuel Nunes da Ponte**

boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

Director:

JOAQUIM J. MOURA RAMOS

Directores Adjuntos:

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS
 MARIA MATILDE MARQUES
 BELARMINO A. SALVADO BARATA

Redacção e Administração

Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37 - 4.º
 1000 LISBOA — Tel. 73 46 37

(Horário de expediente: de 2.ª a 6.ª-feira
 das 10 às 13 horas)

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Educação em Química e Ensino da Química

Vitor D. Teodoro (IPED)

Química e Indústria

José da Costa Reis (CNP)

Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Energia

Fernando Jorge Pina (UNL)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (Fac. Farmácia Lisboa)

Computadores em Química

Fernando M.S.S. Fernandes (FCL)

História da Química em Portugal

A. Amorim Costa (Univ. Coimbra)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

Publicidade

MARIA MATILDE MARQUES
 Centro de Química Estrutural
 Complexo Interdisciplinar — IST
 Av. Rovisco Pais
 1096 LISBOA Codex — Tel. 57 26 16 — Ext. 266

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 26 (Série II) • Dezembro 1986

SUMÁRIO

• **À memória do Prof. Herculano de Carvalho**

In memoriam, *J.J.R. Fraústo da Silva* 3

Professor Herculano de Carvalho, *Carlos Pulido* 3

-
- Informações, actualidade 4
 - Prémio Nobel da Química 1986, *A.M.C. Moutinho* 9
 - Uma invenção de Laplace e Lavoisier, *António Brotas* 11
 - Biotecnologia (não apenas “Bio” mas também “Tecnologia”), *Manfred Ringpfeil*..... 13
 - O citocromo P450 na metabolização de drogas, *Maria de Fátima N. Frazão, Rui F. Alves Moreira*..... 1)
 - A diabetes e o advento dos antidiabéticos orais, *Maria de Fátima N. Frazão*..... 23
 - Utilização da mistura gelo-sal: um aparente paradoxo, *Luísa Abrantes, M. Filomena Camões* 25
 - Da utilidade e uso das fórmulas químicas, *A.M. Amorim Costa* 29
 - Um programa de cálculo do modelo de Hückel em microcomputador, *M. Natália D.S. Cardoso, J.A.N.F. Gomes* 33
 - Avaliação em química educativa, *J.N. Lazonby* 37
 - A Química na formação dos biólogos..... 41
 - Projecto “Química uma Ciência Central”, *Maurice Gomel*..... 43
 - Os livros 46
 - Congressos e conferências 47



In memoriam

Falar de Herculano de Carvalho, do nosso Professor Herculano, escassos dias após a sua derradeira viagem para longe de nós, é tarefa ingrata que de modo algum lhe poderá fazer justiça. Haverá que encetá-la mais tarde, com o tempo e a distância suficientes para poder fazer sobressair devidamente a sua superior figura humana e de cientista, o seu espírito sereno e sensível mas, simultaneamente, realizador e aberto às novas ideias e ao progresso.

Com o seu desaparecimento encerra-se um ciclo na História da química portuguesa — sentimo-lo aqueles que tivemos o privilégio de o ter como Mestre e senti-lo-ão decerto também os seus contemporâneos nas responsabilidades académicas. Todos, de uma forma ou de outra, beneficiámos da sua ajuda e da sua acção, decisiva no impulso à investigação científica em Portugal nas décadas de 50 e 60. Soube criar, soube dirigir, soube dar oportunidades e soube retirar-se no momento próprio, deixando o caminho aberto às novas gera-

ções sem, todavia, deixar de se interessar por elas. E era com comovido respeito, admiração e saudade que até há poucos meses o víamos ainda no Instituto Superior Técnico, visitando o seu laboratório, perguntando por nós, informando-se e discutindo a nossa actividade com impressionante lucidez, trazendo-nos mesmo as suas últimas publicações — úteis artigos, produto da sua experiência profissional e científica ou magníficas traduções para português dos grandes poetas universais...

Do que fez ao longo de muitos anos de permanente actividade dá conta o seu extenso "curriculum vitae", mas será difícil extrair da frieza das citações e dos números os muitos exemplos de humanidade, dedicação ao trabalho, seriedade científica e profundidade cultural que nos legou, com os quais moldou as gerações que ensinou e verdadeiramente "formou" no sentido mais nobre da palavra.

J.J.R. Fraústo da Silva

Professor António Herculano de Carvalho

Quando o Director do "Técnico", com a sua Conklin preta, rubricava a folha onde eu começava a desenhar as curvas e contracurvas, rectas e concordâncias que, depois de cobertas a tinta da China com o tiralinhas "bico de pato", haveriam de decidir da aptidão do candidato para entrar no Instituto, mal sabia eu que esse Director era o Prof. Herculano de Carvalho e não poderia adivinhar que o conhecimento então travado iria a transformar-se em amizade e haveria de durar quase meio século.

Nascido em Coimbra, em 12 de Agosto de 1899, ainda no século em que os comboios começaram a circular, António Herculano Guimarães Chaves de Carvalho viria a viver intimamente a mutação que os primeiros três quartos deste século imprimiram ao mundo científico. Só daqui por muitos anos se avaliará correctamente o que foi a transformação que se operou durante este período, em que se passou do mundo de Júlio Diniz e Trindade Coelho para aquele que veio a conhecer o Prof. Herculano de Carvalho como Presidente da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, nas décadas de cinquenta e sessenta.

Foi nesta Comissão, parte importante do Instituto de Alta Cultura, que ele teve oportunidade para "puxar" pela investigação científica, sobretudo em Química, o que veio a reflectir-se no grande número dos seus discípulos e dos discípulos dos seus discípulos que têm vindo a salientar-se, quer directamente no campo da Química científica, quer noutros campos sempre, mais ou menos, relacionados com investigação e ciência, educação e universidade.

E tinha já sido, de 1933 a 1948, Presidente da Direcção do Instituto Português de Combustíveis, onde durante todo o período da Segunda Guerra e da consequente escassez de combustíveis, desenvolveu notável acção para que alguns veículos continuassem a locomover-se com os famosos gasogéneos que obrigavam a parar, de tantos em tantos quilómetros, para "meter mais umas achas de lenha" e limpar os filtros. Mas andavam!

Formado em engenharia químico-industrial no IST, com 18 valores, nunca abandonou a sua Escola, onde continuou a tarefa que tinha sido iniciada por Charles

Lepierre de quem foi notável colaborador e de quem sempre disse: "Fui discípulo de Lepierre".

O seu último cargo oficial foi o de Reitor da Universidade Técnica. Foi vogal de inúmeros conselhos e comissões (1) e delegado em diversos organismos internacionais. Na Academia das Ciências de Lisboa ocupou a cadeira número um que pertencera a Achilles Machado. Possuía várias condecorações (1), que muito prezava mas que nunca o vi usar.

A sua actividade científica ficou patente em perto de uma centena de artigos (2) publicados em diversas revistas nacionais e estrangeiras. Dois livros de versos (3 e 4) que publicou na juventude, tiveram continuidade anos mais tarde com poesias originais ou traduzidas de diversos idiomas (5,6,7).

Acontecimentos ou impressões de viagem levaram-no muitas vezes a traduzir em verso o seu sentimento, como é o caso de vários sonetos que escreveu a propósito da impressão que lhe causou a sua visita à Ilha de Moçambique, dos quais um termina com dois tercetos:

"E vede agora: o povo que isto fez
é luz com sombra: tem dentro de si
dois polos entre os quais sempre estremece.

Contraditória gente! Tanta vez
dormindo a sono solto... Pois aqui
só seu génio em vigília transparece!"

No fim do dia de Todos os Santos de 1986 terminou subitamente a vida do Prof. Herculano de Carvalho no local que ele mais amava e que era a sua terra de adopção, Tavira. O seu último dia foi vivido como ele sempre gostara: em paz entre os seus e apreciando os locais onde gostava de viver e caçar.

Carlos Pulido

BIBLIOGRAFIA

1. A Universidade Técnica de Lisboa e os seus Mestres — Lisboa, 1956 — ed.: Universidade Técnica de Lisboa.
2. Rev. Port. Quim., 11, 18(1969).
3. Romaria das Curvas (versos) — Coimbra, 1918.
4. No Domínio dos Símbolos (versos) — Coimbra, 1920.
5. Musa de Quatro Idiomas (versos-traduções) Ática, Lisboa (1945).
6. Circunstâncias (versos) — O oiro do dia, Porto (1981).
7. Oiro de Vário Tempo e Lugar — De São Francisco de Assis a Louis Aragon (versões) — O oiro do dia, Porto (1983).

Informações, actualidade

Publicações recentes da IUPAC

A IUPAC desenvolve uma intensa actividade editorial no domínio da nomenclatura em química (definições, simbologia) fornecendo definições de conceitos e símbolos nos vários ramos da química com o objectivo de obter consensos sobre a adopção de determinadas definições e sobre o abandono de termos usados incorrectamente. Chamamos a atenção para as seguintes publicações recentes:

Glossário de termos utilizados em fotoquímica
(Prof. S.E. Braslavsky, Max-Planck Institute für Strahlenchemie, Stiftstrasse 34-36, D. — 4330 Mülheim/Ruhr 1, RFA)

Definições de termos fundamentais relativos às macromoléculas individuais, às suas associações e às soluções diluídas de polímeros
(Dr. N.M. Bikales, Polymer program, NSF, Washington, DC 20550, USA)

Nomenclatura, símbolos, unidades em análise espectroquímica
Capítulo 10: preparação de produtos para a análise por espectroscopia atómica.
(Dr. A.M. Ure, Dep. of Spectrochemistry, Macaulay Institute for Soil Research, Craigiebuckler, Aberdeen AB9 2QJ, U.K.)

Nomenclatura, símbolos, unidades em espectroscopia de absorção molecular
(Prof. M. Zander, Rutgerswerke AG, Postfach 504, Kekulestrasse 30, D-4620 Castrop-Ruxel, RFA)

Entre parêntesis indica-se o contacto a utilizar para a obtenção da publicação ou para informações mais detalhadas sobre o assunto.

Nouvelles de la Science et des Technologies

Trata-se de uma publicação trimestral interdisciplinar que tem como objectivo criar um "forum" de informações científicas e técnicas acessíveis aos investigadores, industriais, políticos e gestores públicos e privados. Cada número contém um "dossier" desenvolvido sobre um tema específico, constituído por diversos artigos escritos por especialistas de reconhecida competência no tema abordado.

Ao número de Setembro de 1986 (dedicado ao tema "inteligência artificial") seguir-se-á um número sobre "telecomunicações" e encontram-se em preparação vários outros com particular interesse para os químicos: o papel da química e da física teóricas na resolução dos problemas industriais; os lasers; a toxicidade urbana; a indústria da catálise, etc... Entre os dossiers já publicados ressaltam os temas seguintes: a determinação das estruturas cristalinas; a ressonância magnética nuclear; a contribuição da I&D para o comércio exterior; a farmacologia e a engenharia genética.

Nouvelles de la Science et des Technologies é editada pelo G.O.R.D.E.S. (Groupe Opérationnel de Recherche de Documentation et d'Étude sur la Science): Avenue Jeanne 4, C.P. 124, 1050 Bruxelles, Belgique.

Explosão vulcânica nos Camarões

A explosão do Lago Nios, nos Camarões, ocorrida em Agosto, provocou a morte de cerca de mil e seiscentas pessoas devido aos gases então libertados.

A sufocação por CO₂ ou o envenenamento por CO, HCN ou SO₂ são algumas das explicações avançadas nos órgãos de comunicação. De facto, todos estes gases estavam possivelmente presentes na atmosfera depois da explosão. A composição das fumarolas vulcânicas é dominada por vapor de água (mais de 90%), seguida, por ordem decrescente, de ar e de gases "activos". Estes últimos podem ser uma mistura de gases oxidados (CO₂ e SO₂/SO₃) e gases reduzidos (CO e/ou CH₄, CH₂ e H₂S), sendo estes últimos normalmente mais raros.

Verificou-se que grande parte das vítimas do desastre — mortos e feridos — apresentavam queimaduras graves na pele e nos pulmões. Isto pode dever-se à presença de SO₂ e SO₃, bem como a HCl e HF também existentes nas emanações vulcânicas mas mais provavelmente à elevada temperatura dos gases: a combustão dos gases libertados (por contacto com o oxigénio atmosférico) deve ter aquecido a mistura letal, à medida que esta decia do Lago em direcção aos vales habitados. Também o CO₂, o CO, o HCN e o H₂S, todos os tóxicos, são certamente responsáveis por parte das vítimas.

Qual a origem de uma explosão como a sucedida? A ideia comum de uma catástrofe vulcânica é a de uma erupção de lava e bombas vulcânicas. Mas uma simples emanação de gases venenosos com consequências igualmente catastróficas é algo de inesperado para o leigo. Em vulcões adormecidos, ocorre frequentemente a formação de lagos na cratera. Nestes casos os gases vulcânicos são periodicamente libertados por fumarolas subaquáticas, que funcionam como válvulas evitando o aumento da pressão. Contudo os sedimentos que se depositam no

fundo do lago podem "entupir" as fumarolas e, como consequência, provocar uma acumulação de gases. Pequenos abalos telúricos ou a própria pressão interna desencadeiam depois a libertação rápida e violenta de uma grande quantidade de gases.

Nova síntese industrial de cetonas

A companhia americana Catalytica desenvolveu uma nova via para a síntese de cetonas, simultaneamente mais económica (até cinco vezes menos dispendiosa, apenas em termos de energia) e com sub-produtos menos nocivos para o meio ambiente. O processo consiste na oxidação de alcenos por oxigénio, na presença de um catalisador apropriado. A reacção tem um rendimento superior a 95% a uma temperatura inferior a 100°C. Nesta reacção o propeno é oxidado a acetona, o ciclo-hexeno a ciclo-hexanona e os butenos lineares a metil-etilcetona. O processo habitual de síntese desta última cetona consiste na desidrogenação do 2-butanol por passagem deste a 400-500°C por um catalisador contendo ácido sulfúrico e CuCl, potenciais poluentes.

A influência dos poluentes sobre o ozono estratosférico e a temperatura do globo

Este é o tema de uma brochura editada pela Atochem em que se resume com objectividade um relatório de 1900 páginas elaborado por 150 cientistas de 11 países diferentes. Este trabalho foi levado a cabo por iniciativa da NASA, da WMO (World Meteorological Organization) e da UNEP (United Nations Environment Program). A brochura pode ser solicitada para: Atochem, Direction de la Chimie fine et de spécialités, Cedex 42, 92091 Paris la Défense 10, France.



Afiliação individual à IUPAC (IUPAC Affiliate Membership Scheme): possibilidade recente com vários benefícios para os químicos

Até há pouco tempo os químicos não podiam tornar-se membros da IUPAC a título individual. A sua ligação com esta prestigiada organização fazia-se apenas por via institucional, através da afiliação à IUPAC de Sociedades Científicas locais, ou então através da participação em congressos e conferências organizados ou patrocinados pela IUPAC.

Esta situação modificou-se a partir deste ano de 1986 devido à criação de um sistema de adesão individual cujos objectivos essenciais são o de maximizar a participação dos químicos de todo o mundo nos assuntos da IUPAC e o de disseminar junto de uma audiência mais vasta a informação acerca das múltiplas actividades da organização. Desde o início desta operação já aderiram à IUPAC a título individual mais de 5400 químicos de 26 países.

Os membros individuais da IUPAC beneficiarão de diversas vantagens: melhor informação sobre a actividade da organização; possibilidade de integração efectiva no trabalho das comissões especializadas; recepção do *Chemistry International* (publicação bimensal de informação) e do *IUPAC Handbook* (bianual); desconto de

A exploração planetária à procura de respostas a questões fundamentais

Será o nosso sistema planetário único no universo? Não existirão outras estrelas em torno das quais gravita um conjunto de planetas semelhante àquele que gravita em torno do nosso Sol?

Nos últimos anos accionaram-se vários meios para tentar encontrar resposta para estas questões. As observações do satélite IRAS (Infrared Astronomical Satellite) constituíram uma esperança. Com efeito, as primeiras observações obtidas a partir deste satélite revelaram uma radiação intensa no infravermelho em torno de algumas estrelas próximas (ver *La Recherche*, Fevereiro de 1984). Isto poderia ser indicativo da existência de nuvens de poeira densas em torno de tais estrelas, nuvens a partir das quais poderiam formar-se planetas. Estas esperanças foram reforçadas pela análise dos dados de observação da estrela Beta Pictoris (β Pic) situada a 55 anos-luz do Sol (*Science* 226, 1421 (1984). De acordo com esta análise a luminosidade do disco de poeira em torno desta estrela só se poderia explicar se a parte central estivesse destituída de gás, isto é se nessa região tivesse ocorrido a condensação de planetas. No entanto, e muito recentemente, uma nova análise destes mesmos dados (*Nature* 322, 436 (1986) contraria a análise precedente e põe de lado a hipótese de existência de planetas em torno da Beta Pictoris.

Outro aspecto ainda hoje candente é o de saber se existe vida nos planetas do nosso sistema solar. Em 1976, após a visita das sondas Viking ao planeta Marte e a realização das três experiências que essas sondas transportavam para detectar formas embrionárias de vida à superfície do planeta, tudo parecia ser claro: não havia qualquer indicação para a existência de qualquer tipo de vida em Marte. No entanto o problema volta agora a ser levantado. Dois investigadores americanos G. Lown e P. Straat, responsáveis por uma das três experiências transportadas

25% na aquisição de todas as publicações da IUPAC à excepção da revista científica *Pure and Applied Chemistry*; redução de 10% nas despesas de inscrição nos congressos patrocinados pela IUPAC; etc...

Na generalidade dos países a afiliação individual processa-se por intermédio da Organização Nacional Aderente (no caso português a S.P.Q.). Para Portugal foi possível negociar um sistema mais simples e flexível de contacto individual directo.

Os interessados em aderir à IUPAC deverão escrever (em inglês) para

Dr. Michael H. Freemantle
IUPAC Affiliate Affairs Secretary
Bank Court Chambers
2-3 Pound Way
Cowley Centre
Oxford OX4 3YF
United Kingdom

Em resposta a essa carta o candidato receberá uma factura do montante de 15 dólares US (quota anual para 1987) após cujo pagamento passará a ser membro pleno da IUPAC e a receber a documentação correspondente.

pela Viking, acabam de observar variações ao longo do tempo (ao longo de diversos anos) da cor de algumas rochas marcianas e em particular o aparecimento de manchas esverdeadas cuja análise espectral é bastante semelhante à dos líquenes terrestres. Esta observação, apresentada num congresso sobre a evolução do clima e da atmosfera de Marte realizado em Julho passado em Washington, parece não estar isolada mas pelo contrário ir ao encontro de outras observações. Têm-se falado muito de um ambicioso projecto soviético de envio de uma missão habitada a Marte (ver *La Recherche*, Abril de 1986). Para resolver este problema não haveria de facto melhor solução do que a observação directa.

Reunião do grupo de trabalho "Destilação, Absorção e Extracção" da Federação Europeia de Engenharia Química sobre "Separação de Misturas Diluídas" Lyon — França — 24 de Abril de 1986

O acima mencionado grupo de trabalho realizou um simpósio informal que teve lugar em Lyon (França) no dia 24 de Abril de 1986, cujo tema principal foi "Separações de Misturas Diluídas". Estiveram presentes cerca de 40 delegados de 16 países. Nesse simpósio foram apresentados 12 trabalhos que, em síntese, a seguir se resumem.

Num trabalho introdutório foram discutidos os critérios e condições da aplicação industrial de novas tecnologias de separação. Os processos de bombagem paramétrica adsorptiva e aqueles em que se utilizam destilações acompanhadas de reacções químicas foram identificados como tendo interesse naquele contexto.

Na área da termodinâmica dois trabalhos versaram coeficientes de actividade a diluição infinita. Foi referido o estado actual de desenvolvimento de um projecto comum entre as Universidades do Porto, Dortmund e Trieste. Foi ainda apresentada uma modificação do método UNIFAC que permite prever, com mais rigor, coeficientes de actividade e, em especial, calores de mistura. Noutro trabalho acerca da aplicação de diferentes adsorventes sintéticos, foi abordada a questão da adsorção de fenóis de águas residuais, tendo sido apresentados dados de equilíbrio e curvas "break-through". A esse respeito foi referida a possibilidade de reduzir a concentração de fenol de 40 g/l para 0.001 g/l, podendo os adsorventes ser regenerados por tratamento com metanol.

O tema comum de três comunicações foi a recuperação e separação de metais. Numa das comunicações foi descrita a utilização duma membrana com suporte líquido para a recuperação de urânio de soluções ácidas diluídas. Fibras microporosas ocas constituíam o suporte dessa membrana (uma mistura de DEPHA e TOPO). A solução aquosa é alimentada no interior das fibras e a solução empobrecida circula em torno das mesmas fibras. Encontrou-se um valor para a permeabilidade máxima de 1.35×10^{-7} cm/s.

Foram também apresentados dados básicos para a extracção de molibdénio de soluções aquosas de sulfatos. Os solventes usados foram Alamina e DEPHA em solução de querosene. Foi igualmente destacada a influência do pH e da razão das fases no coeficiente de distribuição e na razão de recuperação.

Outro trabalho demonstrou a possibilidade de aplicação de métodos bio-técnicos na recuperação de metais a partir de minérios com baixo teor, em especial no tratamento de minérios sulfurosos. O processo de lixiviação por bactérias é lento mas tem as vantagens de consumir pouca energia e necessitar de escassa mão-de-obra. Outra aplicação destes métodos, que denota interesse, baseia-se na capacidade de alguns microorganismos para captar metais até concentrações bastante elevadas: p.e. algumas algas podem imobilizar até 24 gramas de cádmio por 100 gramas (base seca).

Noutra comunicação sobre eficiência em equipamento de extracção, foi apresentado um estudo sobre a velocidade de transferência de massa através da área da interface. Foram referidos os resultados de investigações sobre a variação da velocidade de transferência de massa durante o processo de extracção. Os resultados foram interpretados em termos da retardação da velocidade de reacção na interface.

O tema de duas comunicações foi a absorção de compostos nocivos de gases. Foi referido o desenvolvimento de um processo de recuperação de SO₂ de gases de chaminé, utilizando como líquido absorvente uma solução de adipato de sódio. Em comparação com processos semelhantes já existentes, mostrou-se possível obter notável economia no consumo de vapor mediante a adição de ácido adípico na fase de regeneração do solvente; o excesso de ácido adicionado é subsequentemente removido numa fase de cristalização no solvente recuperado. Em seguida, em outra comunicação, foi descrito um novo tipo de reactor gás/líquido com tempos de contactos curtos, que recorre à utilização de forças centrífugas. Este reactor permite melhorar os valores da selectividade H₂S/CO₂ na remoção de H₂S de gás natural ácido, por absorção em soluções do tipo aminas. No mesmo reactor o gás é dispersado na forma de pequenas bolhas, mesmo para velocidades superficiais do gás superiores a 1m/s. A pequena dimensão das folhas favorece a a velocidade de absorção do H₂S. Foram ainda apresentados resultados referentes a velocidades de transferência de massa e a tempos de residência do líquido.

A concluir o simpósio foram apresentados dois trabalhos sobre colunas de enchimento para destilação e/ou absorção. Num deles, em que se versavam enchimentos estruturados, foi discutida a sua aplicação em absorção e destilação a pressões elevadas. Os valores de capacidade e eficiências referidos para aquelas condições são consideravelmente superiores aos obtidos em colunas de pratos perfurados, normalmente usadas para estes fins. Foram descritas duas aplicações industriais (um separador de compostos com três átomos de carbono e um desidratador de gases).

Foi ainda abordada a influência da qualidade da distribuição e redistribuição do líquido em colunas com enchimentos aleatórios. Neste contexto foi descrito um modelo que assenta nas propriedades do enchimento relativas à dispersão do líquido. Constatou-se que uma má distribuição inicial pode limitar severamente o poder de separação do enchimento, especialmente quando se utilizam grandes alturas daqueles. Nestas situações verifica-se que a redistribuição pode melhorar a separação, mas apenas quando as concentrações de gás e de líquido sejam radialmente homogeneizados no dispositivo de redistribuição.

Quaisquer informações sobre os autores e os seus trabalhos podem ser obtidas através do secretário do grupo de trabalho — Dr. M. Slater, Schools of Chemical Engineering, University of Bradford, Bradford, W. Yorks,

BD7 IDP, U.K. ou do delegado nacional do grupo de trabalho — Prof. Augusto Medina, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Centro de Engenharia Química, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex.

Em memória do Professor Samuel Martin Nelson

Recebemos do Professor João de Oliveira Cabral do Laboratório Ferreira da Silva (Faculdade de Ciências do Porto) um texto biográfico sobre o Professor Samuel Martin Nelson da Universidade de Belfast, recentemente falecido, e que desenvolveu importante trabalho de colaboração científica com a Universidade do Porto na área da Química Bioinorgânica. Desse texto apresentamos aqui alguns extractos, como homenagem a um químico estrangeiro que contribuiu significativamente para o avanço da investigação no nosso país.

No auge da sua produção científica, de qualidade ímpar, em 10 de Dezembro de 1985 faleceu, inesperadamente, o Professor Samuel Martin Nelson, da Queen's University of Belfast, uns seis meses depois de esta Universidade o ter distinguido com a atribuição de uma cátedra pessoal.

Samuel Martin Nelson nasceu em Ballymena, Irlanda do Norte, a 15 de Março de 1928. Terminados os estudos secundários no Methodist College, ingressou na Queen's University of Belfast, onde terminou o curso de Química, em 1949. Aí, sob a orientação do Doutor R.C. Pink, prosseguiu estudos graduados em Química de Colóides, que conduziram à obtenção do grau de Ph.D. (1953). Durante cerca de um ano (1954) ocupou o cargo de "assistant lecturer", naquela Universidade, tendo realizado trabalhos respeitantes à extracção de tecnécio existente em resíduos de reactores nucleares. Em 1955, Martin Nelson foi para a Oxford University, onde, sob a orientação do Doutor L.E. Sutton, efectuou trabalhos de investigação sobre relaxação dieléctrica, tendo obtido o grau de D. Phil, em 1958.

Após um período de dois anos, em que trabalhou na indústria, em 1960 foi convidado para o cargo de "lecturer" em Química Inorgânica na Queen's University of Belfast, convite que aceitou. Em 1961 foi promovido a "reader" em Química Inorgânica e, em 1985, foi finalmente feita justiça pela sua *alma mater* ao atribuir-lhe uma cátedra pessoal em Química Inorgânica. Antes disso, tinha sido convidado, em 1972, para Director do Departamento de Química e supervisor de Química Inorgânica na Bowling Green State University (Ohio, U.S.A.), convite que declinou por não querer abandonar o seu País e a sua Universidade. Também, desde 1974, era professor visitante da Auburn University (Alabama, U.S.A.).

As relações entre o Professor Nelson e a Faculdade de Ciências do Porto iniciaram-se em 1963/64, ano lectivo em que recebeu, no seu laboratório, um docente dessa Faculdade a quem tinha sido concedida uma bolsa para

pós-doutoramento. Nessa data o Professor Nelson ainda só tinha publicado uns três ou quatro artigos sobre formação de complexos, com números de coordenação diferentes, entre um catião metálico e os mesmos ligandos. Inicialmente, o catião metálico era cobalto (II) e entre os ligandos figuravam, sempre, piridina e os seus derivados. Os trabalhos de investigação realizados em 1963/64 constituíram a parte experimental da dissertação daquele docente para concurso ao lugar de professor extraordinário, deram origem a um artigo independente dessa dissertação e, muito principalmente, foram o arranque da investigação em Química Inorgânica na Faculdade de Ciências do Porto, investigação dedicada a compostos de coordenação. A estas relações de natureza científica juntaram-se sólidas relações de amizade indefectível, o que não é menos importante a nível de relações humanas.

Dois ou três anos depois, uma assistente de Química da Faculdade de Ciências do Porto foi, como bolsreira, para Belfast, onde, sob a orientação do Professor Nelson, obteve o grau de doutor (Ph.D.), a que, posteriormente, foi reconhecida equivalência ao doutoramento numa Universidade portuguesa.

A colaboração do Professor Nelson com o Porto passou por um período de um certo esmorecimento, sem nunca ter cessado por completo. Intensificou-se, porém, a partir de 1976, graças à concessão de uma NATO Research Grant, tendo rapidamente atingido um desenvolvimento notável. Os resultados obtidos tiveram o seu quê de espectacular. Foi no decurso desses trabalhos que se conseguiram obter os primeiros complexos com ligandos macrocíclicos, do tipo diimina, com dois átomos de fósforo coordenadores. Ainda mais importante foi o ter-se mostrado que catiões alcalino-terrosos eram os mais eficazes para promover a condensação "2+2" de compostos heterocíclicos dicarbonílicos com diaminas primárias; dos complexos resultantes podiam-se obter muitos outros por transmetalacção. Estes resultados tiveram um tal impacto na comunidade científica que o método passou a ser o preferido por quem realiza investigação neste tipo de compostos.

Entre o termo dessa NATO Research Grant, em 1978, e o início de uma segunda, em 1981, que envolvia estudos electroquímicos totalmente realizados no Porto, a colaboração nunca perdeu intensidade. Mesmo após o termo, em 1983, desta segunda NATO Research Grant a colaboração só foi tristemente interrompida pelo falecimento do Professor Nelson.

A partir de 1976, veio a Portugal uma a duas vezes por ano, quer para realizar trabalhos de investigação, quer para participar activamente em júris de provas públicas, quer, ainda, para dar o seu contributo em reuniões científicas realizadas em Portugal. Neste último caso, é de mencionar que o Professor Nelson proferiu uma conferência plenária no "2.º Encontro Nacional de Química" (Porto, Janeiro de 1979), apresentou comunicações no NATO ASI na "Metal Ions in Biology" (Tomar, Setembro de 1979) e proferiu uma palestra na "2nd International Conference on Bioinorganic Chemistry" (Algarve, Abril de 1985).

Mettler

NOVA SÉRIE PM



Soquímica

Av. da Liberdade, 220-2.º

1298 Lisboa Codex - Portugal

Tel. 56 21 81/2/3/4

End. Teleg. SABASA

Rua 5 de Outubro, 347-4.º

Porto

Tel. 69 30 69

Prémio Nobel da Química 1986

Em Outubro passado, e como já vem sendo hábito desde o princípio deste século, a Academia das Ciências Sueca anunciou o Prémio da Fundação Nobel para a Química. Assim no próximo dia 10 de Dezembro, Dia da festa da Fundação receberão o prémio Nobel, Dudley R. Herschbach, Yan T. Lee e John C. Polanyi. Dudley Herschbach, americano de 54 anos de idade, é professor de Química na Universidade de Harvard, Yuan Lee, de origem chinesa, com 49 anos, depois de pertencer à Universidade de Chicago é actualmente professor de Química na Universidade da Califórnia, Berkeley e John Polanyi canadiano de 57 anos é professor de Física e Química na Universidade de Toronto, Canadá.

Com a atribuição do Prémio Nobel da Química a estes três ilustres químico-físicos, pode dizer-se, que foi reconhecido o valor da Dinâmica Molecular na interpretação do mecanismo das reacções químicas. Na realidade antes dos trabalhos iniciados por estes laureados a informação acessível sobre uma reacção química era obtida através da determinação dos produtos da reacção e da energia consumida ou libertada. Estas observações realizadas em sistemas macroscópicos envolvem grande número de moléculas. Num gás a P.T.N. tem-se $\sim 2 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm³ e frequências de colisão por molécula da ordem de $5 \cdot 10^9$ s⁻¹. Ora numa reacção, entre a situação inicial e a final podem ocorrer vários passos intermédios sem que, do ponto de vista macroscópico, haja evidência experimental. A reacção química elementar produzida numa colisão entre átomos e/ou moléculas corresponde realmente a uma situação de desequilíbrio mas devido a posterior transferência de energia em inúmeras colisões inelásticas não reactivas o sistema evolui para a situação de equilíbrio final.

A observação do processo químico elementar foi proposta e realizada experimentalmente, no início dos anos 60, por Dudley R. Herschbach através da dispersão ("scattering") com feixes moleculares¹⁾ cruzados. Nestas experiências as reacções podem ser observadas em condições de colisão única e com uma resolução temporal da ordem do tempo de colisão, isto é, cerca de 10^{-13} s. Como os desvios dependem das forças envolvidas, as medidas da distribuição angular das partículas dispersas indicam-nos de imediato, pelas suas características, os aspectos delhados da interacção. Por exemplo, é possível distinguir inequivocamente se uma reacção é directa ou se passa pela formação de um complexo.

As experiências de feixes moleculares constituem pois o meio mais adequado para o estudo da dinâmica da reacção química elementar. No entanto, quando Dudley apresentou as suas propostas de projecto muitos o

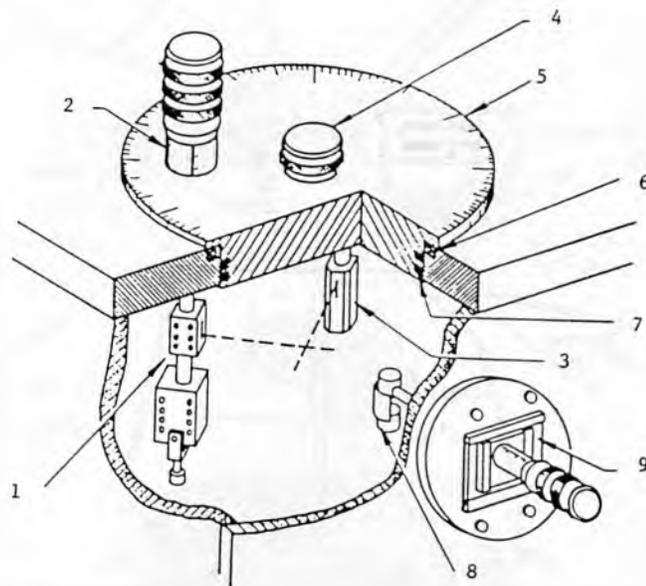


Fig. 1

Peŕspectiva da experiéncia de feixes moleculares cruzados de D.R. Herschbach. As trapas para bombeamento criogénico, fendas colimadoras, interruptores de feixe e outros detalhes foram omitidos. 1 — Fonte do feixe primário de metais alcalinos com forno de duas câmaras; 2 — Suporte do forno com parafuso micrométrico; 3 — Fonte efusiva para gás do feixe secundário; 4 — Suporte da fonte efusiva; 5 — Plataforma móvel; 6 — Rolamentos de esferas; 7 — Vedação dupla; 8 — Detector por ionização em superfície; 9 — Falange do detector com parafuso micrométrico e falanges deslizes

consideraram um visionário. Na realidade tratava-se de um projecto fortemente dependente do desenvolvimento e inovação tecnológica. A sua iniciativa, a sua aposta nestas experiências e o reconhecimento das potencialidades do método levaram outros laboratórios à construção de aparelhos de feixes moleculares e ao estudo detalhado da dispersão reactiva e da dispersão em geral. No nosso País podem-se referir os estudos sobre o mecanismo de transferência de electrão (the harpoon) em colisões átomo-molécula a energias hipertérmicas, que têm sido realizados num dos aceleradores moleculares do Centro de Física Molecular das Universidades de Lisboa, no Complexo I do INIC. Estas experiências revelam detalhadamente a parte inicial do processo químico elementar com uma resolução temporal da ordem dos 10^{-14} s.

Nas décadas de 60 e 70 as experiências de feixes moleculares delineados para o estudo de processos de colisão elásticos, inelásticos e reactivos, debatiam-se com três problemas essenciais: a intensidade das fontes, o controle da energia do feixe primário e a sensibilidade

1) Esta designação genérica inclui os feixes atómicos e feixes iónicos.

dos detectores. É então que Yuan Lee, antigo colaborador de Herschbach projecta e constrói por volta de 1970, no James Franck Institute da Universidade de Chicago, um aparelho de feixes moleculares cruzados com características universais. Anteriormente, os processos reactivos envolviam sempre um átomo alcalino. As técnicas de produção destes feixes eram conhecidas e a detecção dos átomos alcalinos ou dos seus compostos facilitada pela possibilidade de ionização em superfície.

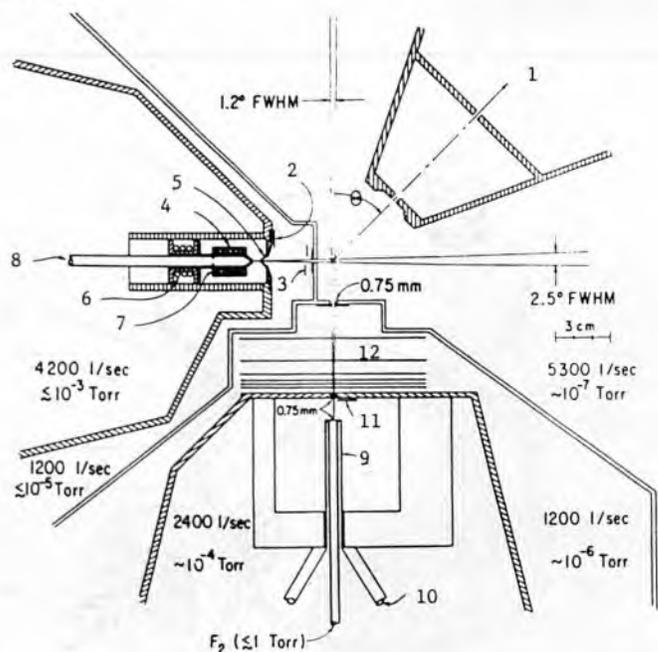


Fig. 2

Desenho esquemático do aparelho de feixes moleculares cruzados de J.T. Lee, na configuração para estudo de reacções em colisões $F + C_2H_4$ e outras olefinas. A parte principal do aparelho consiste no espectrómetro de massa que roda no plano dos feixes. 1 — Espectrómetro de massa tipo quadrupolo; 2 — Bandeira interruptora do feixe; 3 — Modulador; 4 — Fonte agulheta; 5 — Colimador "skimmer"; 6 — Circuito de arrefecimento; 7 — Aquecedor; 8 — Entrada da olefina; 9 — Forno de níquel para dissociação do fluór; 10 — Condutor de grande corrente arrefecido a água; 11 — Bandeira; 12 — Selector de velocidade

No novo aparelho qualquer reacção química elementar poderia, em princípio, ser estudada. No projecto foram optimizados os vários parâmetros e aplicadas as mais recentes técnicas. O detector universal, utilizando bombardeamento electrónico e espectrometria de massa por quadrupolo, fora incorporado numa câmara de ultra-alto vácuo ($p < 10^{-8} \text{ Pa} = 10^{-10} \text{ mbar}$) o que reduziu consideravelmente o ruído. As fontes utilizadas eram do tipo agulheta ("nozzles") com bombeamento diferencial. Recorde-se que as intensidades dos feixes moleculares diminuem com o inverso do quadrado da distância.

Através de medidas de secções eficazes diferenciais de reacção e da análise da velocidade dos produtos, Lee e os seus colaboradores, passaram a estudar a reactividade de inúmeros sistemas de átomos e moléculas não envolvendo elementos alcalinos.

Também com este aparelho e através do estudo das secções eficazes elásticas em colisões entre gases raros foram estudados, detalhadamente, os respectivos po-

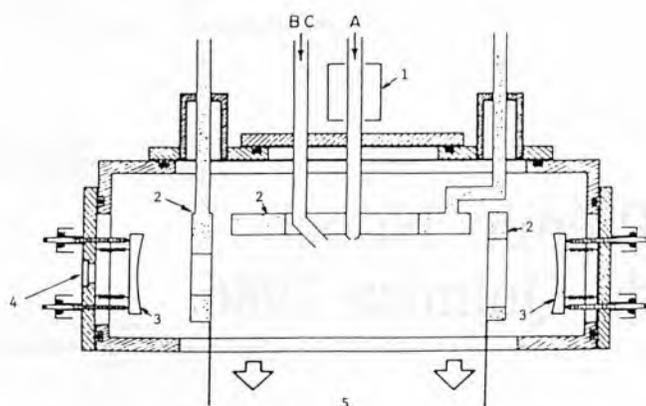


Fig. 3

Desenho esquemático de uma câmara de reacção utilizada por J. Polanyi. A zona de reacção localiza-se por baixo das entradas de agulheta dos reagentes A e BC. 1 — Descarga de micro-ondas para formação do reagente atómico A; 2 — Bombeamento criogénico; 3 — Espelhos reflectores com depósitos de ouro; 4 — Janela de safira para o espectrofotómetro; 5 — Bombas de difusão 500 ls^{-1}

tenciais intermoleculares. As moléculas diatómicas homonucleares de gases raros revelam-se idênticas em termos de potenciais intermoleculares reduzidos, justificando deste modo o sucesso da lei de estados correspondentes aplicada a sistemas macroscópicos.

Entretanto Polanyi, no Canadá, segue uma aproximação diferente para o estudo das reacções químicas. Mantendo as condições de colisões individuais, portanto a baixas pressões ($p < 10^{-3} \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ mbar}$) e evitando a relaxação por colisão, procura estudar a emissão de radiação dos produtos da reacção (quimiluminescência). Num sistema de fluxos rápidos os reagentes são introduzidos na zona de reacção em condições estacionárias. As moléculas produto formadas em estados vibracionais excitados perdem o excesso de energia por radiação na zona do infravermelho. Esta é focada na fenda de um espectrómetro convencional depois de ser colectada por dois espelhos através de reflexões múltiplas. A observação destes espectros de intensidades extremamente baixas, permite determinar as populações relativas dos vários estados e as suas constantes de formação.

Atendendo à conservação da energia, no estado final as energias de translação E'_T , de vibração E'_V e rotacional E'_R estão relacionadas entre si através da energia total $E = E'_T E'_V + E'_R$. Daí a extensiva utilização por Polanyi e seus colaboradores de sistemas de coordenadas triangulares para representação da distribuição de energias dos produtos. A sua observação mostra, que em reacções átomo-molécula (por ex. $Cl + HI \rightarrow I + HCl$) ocorre frequentemente um acréscimo de energia vibracional conduzindo a uma inversão de população. Estas observações foram essenciais para o desenvolvimento e compreensão dos lasers químicos.

A.M.C. Moutinho

Centro de Física Molecular das Universidades de Lisboa
Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia
(U.N.L.)

Uma invenção de Laplace e Lavoisier

— a propósito da utilização
de calorímetros nos laboratórios
do ensino secundário

António Brotas ^a

Em 18 de Junho de 1783, Laplace e Lavoisier fizeram à Academia de Ciências de Paris uma comunicação (publicada no tomo X das Obras Completas de Laplace) em que apresentaram um método e um instrumento de sua invenção que, em sua opinião, permitia em melhores condições que outros anteriormente conhecidos medir diversas grandezas térmicas. Conjuntamente com a descrição do método apresentaram uma lista de grandezas que ambos tinham medido durante o Inverno anterior. A extensão desta lista: calores específicos de sólidos e líquidos, calor libertado em diversas reacções químicas, e até calor libertado pelo corpo de animais colocados dentro do aparelho, faz pensar que se tratou efectivamente de um dos primeiros trabalhos sistemáticos de determinação de grandezas térmicas. Comunicada à Academia das Ciências de Paris era, certamente, a expressão avançada dos conhecimentos científicos da época. É de crer que tenha estado na origem de tabelas que depois vieram a ser publicadas em livros.

O calorímetro de Laplace e de Lavoisier, pois de um calorímetro se tratava, hoje, quase esquecido, não parece, assim, ter sido uma simples curiosidade, mas sim um instrumento que teve um papel significativo no desenvolvimento das Ciências.

O aparelho de Lavoisier e de Laplace só podia ser usado no Inverno, ou nos “países nórdicos” pela simples razão da sua utilização exigir gelo que na época não se sabia fabricar. Em contrapartida permitia com uma razoável precisão medir calores específicos *sem o uso de qualquer termómetro*. Tratando-se dum aparelho que pode ser feito por um simples lateiro, a sua utilização nos laboratórios do ensino secundário, hoje em dia em que por toda a parte há frigoríficos que produzem gelo, parece altamente aconselhável.

O próprio engenho do método usado pelos dois grandes nomes da Ciência, em si, é uma lição.

Na sua comunicação, numa primeira fundamentação teórica, Laplace e Lavoisier começam por considerar uma esfera de gelo oca numa atmosfera exterior à pressão de uma atmosfera e com uma temperatura de preferência baixa mas superior a zero. O calor recebido do exterior vai progressivamente fundindo o gelo do exterior, mas sem alterar a temperatura da esfera e do cavado interior, que se mantém a zero graus. Introduzindo no interior da esfera um corpo a uma temperatura elevada (que pode ser 100 graus) a sua temperatura desce até zero, perdendo o corpo simultaneamente calor, que vai fundir o gelo da superfície da cavidade interior. Medindo a água líquida proveniente desta fusão (que se mantém a zero graus) e conhecido o seu calor latente de fusão, é possível conhecer o calor perdido pelo corpo e, conseqüentemente, a sua capacidade calorífica e calor específico (calor específico médio entre zero e 100 graus).

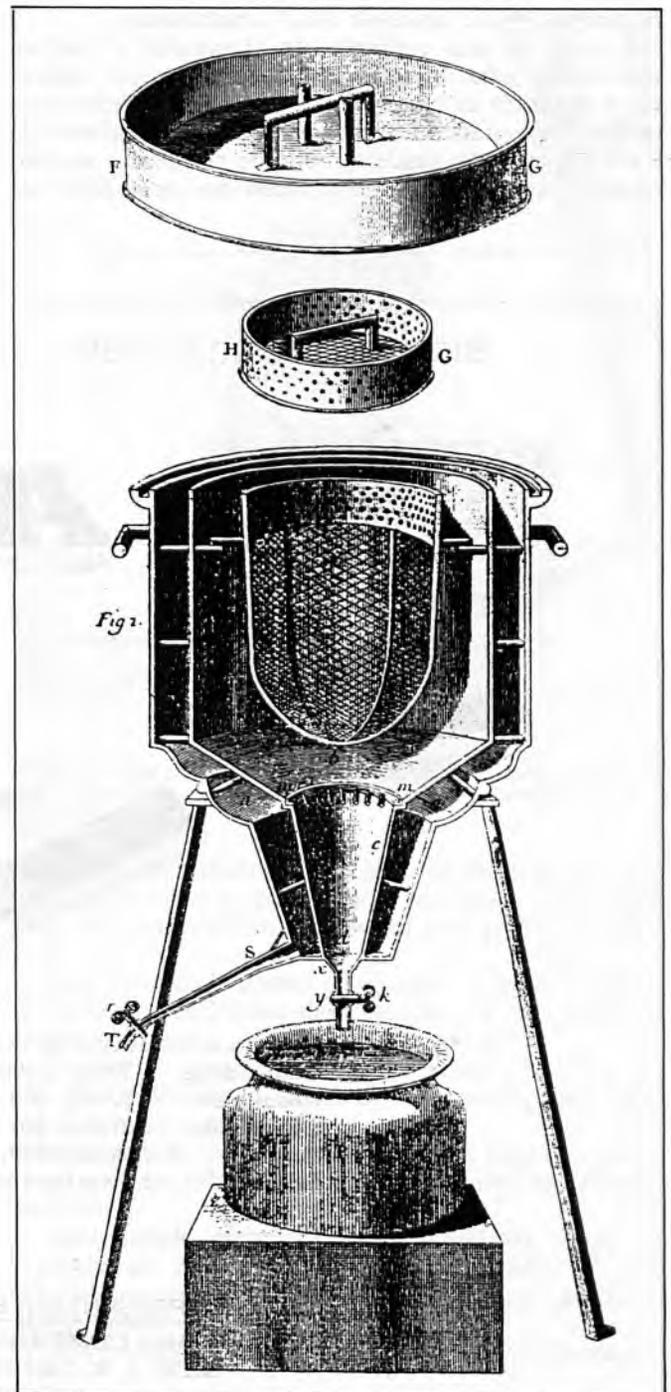


Figura: Montagem a partir da estampa original publicada nas *Mémoires de l'Académie des Sciences* (1780)

^a Departamento de Física, IST.

O calorímetro (descrito na figura anexa, copiada da estampa original entregue à Academia) é um dispositivo destinado a permitir a realização prática, tão aproximada quanto possível, da experiência teórica. O envólucro exterior (a) e a tampa superior (FG) são cheios com gelo que se funde lentamente e que assegura a temperatura zero no interior. A água líquida proveniente desta fusão sai pela torneira (t). A zona intermédia (b) e a tampa interior (HG) tem gelo que só funde quando no espaço interior é metido um corpo a uma temperatura mais alta. A água líquida proveniente desta fusão sai pela torneira (k) depois de passar por um ralo e uma peneira colocados na secção (m) que não deixam passar partículas sólidas. A zona interior é limitada por uma rede e a ela se tem acesso levantando as tampas o que pode ser feito rapidamente.

No texto da sua comunicação, Lavoisier e Laplace transmitem uma série de informações práticas tendentes a melhorar as condições de experiência, resultantes de um saber prático acumulado durante um Inverno de trabalho, que vão desde o modo de preparar e acondicionar o gelo e rapidez e duração das operações, até

aos cuidados a ter com os porquinhos da Índia que colocaram dentro da máquina por períodos de cinco a dez horas (e que segundo os autores nada terão sofrido). Dispensamo-nos de reproduzir aqui essas indicações que poderão no entanto ser úteis a professores do secundário que a dois séculos de distância queiram pôr os seus alunos a realizar as mesmas experiências.

Seria útil e educativo que alguns deles o fizessem. Poder ser ensinado quase directamente por Laplace e Lavoisier é um privilégio a não desperdiçar.

Enganam-se os que julgam que a modernidade passa pelo abandono das coisas antigas, sobretudo quando elas continuam a ser *úteis, práticas, simples, económicas e inteligentes*.

De qualquer modo, a situação com que nos defrontamos hoje, de *ninguém levantar o braço* quando um professor de uma escola superior pergunta aos seus alunos quais de entre eles fizeram experiências de calorimetria no secundário, não é uma situação de progresso, mas de *profundo retrocesso*. Tentemos, com um mínimo de bom senso, pôr termo a ela.

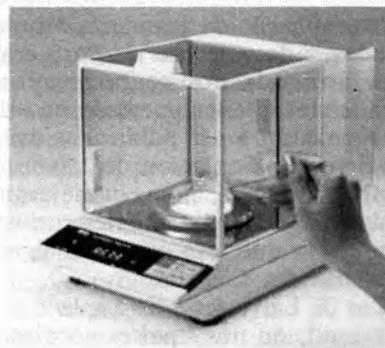
simples, eficientes



práticas, robustas



AND
A&D Company, Limited



A "A & D" apresenta a nova série de balanças de precisão série FX / FY

Capacidade : 310g, 3100g, 6100g
 Resolução : 0.01g, 0.01g, 0.1g
 Calibração : digital e muito fácil
 Funções : PESAGEM, CONTAGEM, RESULTADOS PERCENTUAIS
 Opção : Interface RS-232C

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS EM PORTUGAL:

VIARA COMERCIAL (MAQUINAS), LDA

SEDE : R. Delfim Ferreira, 509 - 4100 Porto
 telef. 683763 / 671351 / 671352

FILIAL: Avenida do Brasil, 145-C - 1700 Lisboa
 telef. 804551 / 804552

Biotecnologia (não apenas “Bio” mas também “Tecnologia”)*

Manfred Ringpfeil ^a

Hoje em dia a biotecnologia é considerada uma das tendências mais dinâmicas no desenvolvimento de forças produtivas.

É necessário fazer um balanço periódico das suas possibilidades, fronteiras e limitações pois trata-se de uma ciência em evolução. Torna-se também indispensável um enquadramento teórico das várias tecnologias. Este artigo descreve em linhas gerais o que é a biotecnologia e analisa os seus métodos e teorias, num quadro geral.

A Biotecnologia como tecnologia chave

O interesse da biotecnologia tem vindo a crescer rapidamente nos últimos anos e presentemente é considerada uma tecnologia fundamental. Isto deve-se sobretudo ao desenvolvimento das ciências biológicas. A descoberta do código genético e a manipulação de organismos vivos através de intervenção intencional, química e bioquímica, ao nível da estrutura genética, pode ser comparada em importância à descoberta da electricidade e do magnetismo (1). Os resultados obtidos na bioquímica, microbiologia, imunologia e neurobiologia levaram ao desenvolvimento de técnicas de produção que terão forte impacto na indústria, agricultura, ecologia, serviços de saúde e outras esferas da vida humana, além dos efeitos mais remotos na estrutura e metodologia de produção actuais.

A crise energética e de matérias-primas dos anos 70 alertou-nos a todos para a existência de reservas limitadas e distribuição desequilibrada dos recursos naturais terrestres. A biotecnologia, por via dos seus eficientes mecanismos biológicos de síntese tem vindo a ser cada vez mais utilizada para se tirar partido das matérias-primas renováveis. Está portanto a contribuir para o melhoramento da gestão económica dos recursos mundiais. Contudo, o desenvolvimento de novas técnicas de produção só terá sucesso se os métodos introduzidos forem mais económicos do que os vulgarmente empregues.

A pergunta chave é pois: *Será a biotecnologia capaz de encontrar métodos de produção mais lucrativos do que os mais avançados usados actualmente?* Os progressos mais recentes na indústria química visam:

- um aumento de concentração da produção (usando matérias base compactas e processos de alta velocidade);
- uma densidade de fluxo de energia superior (através de campos de excitação fortes para as reacções);
- maiores áreas de estabilidade dos sistemas usados (através de meios auxiliares mais duráveis).

Estas tendências têm um sentido oposto ao dos processos biológicos, que são caracterizados por:

- um grau de diluição superior (devido a excitações distributivas como, por exemplo, em sistemas fototró-

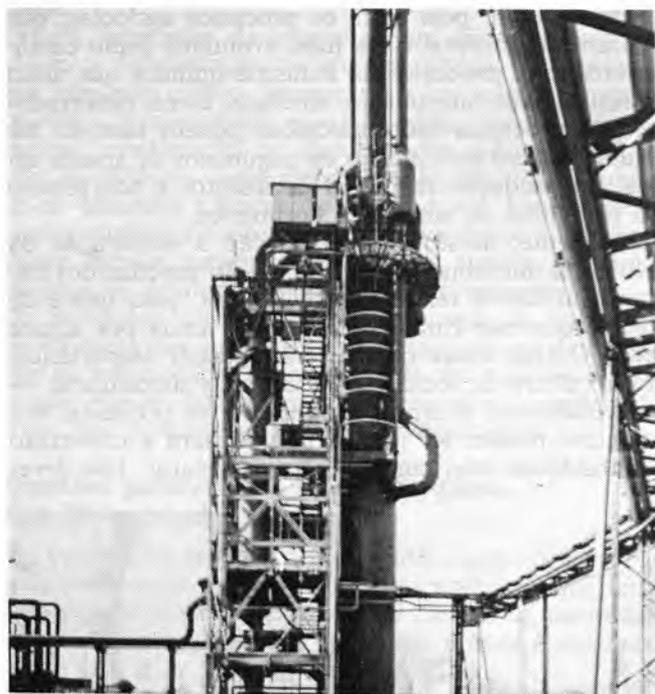


Fig. 1

Fermentador de alta eficiência para fermentações aeróbias de dimensão média (Agro-Chemisches Kombinat Piesteritz/RDA)

picos) ou, pelo menos, certo grau de diluição que não pode ser evitado completamente (devido à necessidade de se ter uma estrutura mais solta para garantir a reacção);

- uma velocidade global de reacção mais baixa (devido às baixas excitações das reacções e à complexidade dos mecanismos);

- limites de estabilidade mais próximos (devido a necessidades ambientais, como a temperatura, concentração e presença de água).

Por outro lado os processos biológicos possuem várias vantagens em relação aos processos químicos, nomeadamente:

- selectividade completa (uma substância reage na presença de muitas outras) e especificidade (muitas substâncias originam o mesmo produto, ou uma substância produz um produto);
- propriedades de auto-reprodução e auto-reparação;

* Traduzido de Chemistry Internacional Vol. 7, Outubro de 1985, por Maria José Miranda de Castro, IST.

^a Institut für Technische Chemie der Akademie der Wissenschaften Dder DR, Leipzig, República Democrática da Alemanha.

— aproveitamento de matérias-primas heterogêneas e diluídas, que frequentemente não podem ser usadas com qualquer outro método.

Objecto da biotecnologia

A biotecnologia envolve a investigação, desenvolvimento e descrição de processos industriais em que os princípios de acção biológicos são decisivos. Estes incluem os processos biotecnológicos na indústria alimentar e indústrias relacionadas, nas indústrias química e farmacêutica e no abastecimento de águas, agricultura e mineração. A tarefa principal associada a estes processos é a conversão de substâncias, tirando partido das propriedades catalíticas dos sistemas biológicos. Estes processos estão pois entre os processos agrícolas, que utilizam organismos vivos mais evoluídos como catalizadores, e os processos da indústria química que usam exclusivamente substâncias abióticas como catalizadores. Os processos biotecnológicos podem também ter algum impacto em culturas de cogumelos de grande escala, na produção industrial de insectos e nos processos catalíticos de simulação enzimática.

Actualmente, dá-se especial atenção à exploração da actividade microbiana. A manipulação genética dos microorganismos é relativamente simples, pelo que é de esperar que este ênfase se mantenha ainda por alguns anos. Outras áreas que deverão ganhar importância são a cultura de tecidos e de sistemas subcelulares — particularmente enzimas. No entanto, os processos tecnológicos podem ser usados não só para a conversão de substâncias mas também para as separar. Isto deve-

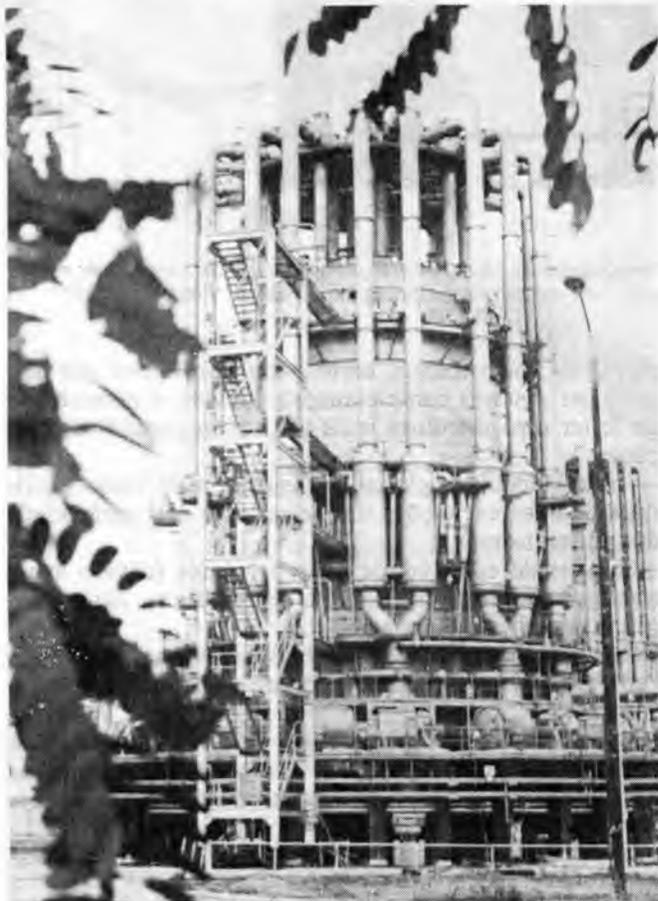


Fig. 2.

Fermentador de alta eficiência para fermentação aeróbica em larga escala (Petral Chemisches Kombinat Schwedt/RDA)

-se à capacidade que certas moléculas biológicas têm para o reconhecimento de outras e para se ligarem entre si.

A esfera de acção da biotecnologia será sem dúvida alargada num futuro próximo, o que dependerá do avanço das ciências naturais, como por exemplo a bioquímica de moléculas com importância industrial. O desenvolvimento técnico será outro factor decisivo, como por exemplo o desenvolvimento de reactores específicos e dispositivos de controlo para os processos biológicos.

Método da Biotecnologia

Os métodos da biotecnologia têm de ser baseados em princípios biológicos e além disso obedecer aos métodos da tecnologia.

A maior dificuldade na compreensão dos métodos da biotecnologia deve-se à inexistência de uma tecnologia geral. A tecnologia, como ciência, manifesta-se presentemente apenas em formas específicas, como por exemplo, a tecnologia química, a tecnologia nuclear e a biotecnologia. Isto tem impedido a sistematização e o uso dos métodos gerais válidos para qualquer tecnologia específica. Em relação a este assunto existem vários pontos que importa referir:

1. A obtenção de conhecimento nas ciências naturais e a sua aplicação na produção está a acontecer com uma velocidade cada vez maior.
2. Os métodos científicos estão a ser progressivamente mais usados na produção. Como resultado, a velocidade de crescimento das ciências técnicas está a aumentar.
3. A fusão da ciência com a produção está a tornar-se um veículo decisivo para o desenvolvimento económico.

Contudo, o desenvolvimento de uma tecnologia geral não pode ser separado das suas manifestações próprias. A investigação científica traz novos princípios de trabalho cuja realização técnica requer o desenvolvimento de formas específicas de tecnologia. Mais uma vez, isto poderia ser facilitado e acelerado pelo desenvolvimento e existência de uma tecnologia geral, e uma tecnologia geral — à custa da sua variedade de manifestações — será necessariamente alargada e enriquecida.

Presentemente, a inovação, a optimização, o projecto da fábrica e o equilíbrio e adaptação a sistemas de economia superordenados são considerados os métodos mais importantes de uma tecnologia geral. Derivam dos processos gerais de desenvolvimento e produção, que por sua vez são gerados pelas necessidades sociais e resultados científicos. A biotecnologia activa alguns resultados das descobertas biológicas e desenvolve as medidas técnicas correspondentes.

As manifestações concretas revelam muito claramente a natureza interdisciplinar da tecnologia como ciência. Esta natureza diminuirá com a transição para uma tecnologia geral, que pretende ser a ciência dos processos da produção em geral e não de todos os processos individuais. Como ciência, combina o conhecimento biológico e a metodologia tecnológica geral.

Teoria da Biotecnologia

Qualquer campo do conhecimento com pretensões a ser ciência deverá ter a sua estrutura teórica própria. É discutível que tal seja verdade em relação à tecnologia em geral e à biotecnologia em particular. Seria um erro



Fig. 3

Fermentadores de pressão para estudos laboratoriais de fermentações aeróbias e anaeróbias (localizado no Instituto de Biotecnologia, Leipzig)

básico admitir que as teorias específicas da ciência biológica são também válidas para a biotecnologia. Quando muito, o acesso a este problema será possível através da definição de uma tecnologia geral. A tecnologia assinala caminhos para os processos de produção. Assim, cada caminho deveria ser um elemento da teoria da tecnologia: a estas directrizes particulares chamamos conceitos (3). Os seus componentes são uma ou mais descobertas científicas que actuam economicamente através da aplicação técnica. O chamado *conceito de máximo* é exemplo de um desses conceitos.

“Para cada processo de produção particular existe um estado que mostra os seus parâmetros máximos possíveis, cientificamente definidos — o estado máximo desse processo. A distância entre o estado máximo e os estados industriais já realizados é considerada o campo (ou espaço) disponível para as pesquisas tecnológicas com vista ao melhoramento do processo. Aproximar os parâmetros do processo dos valores máximos equivalentes pode resultar num campo (ou espaço) em que qualquer número de estados são mais lucrativos do que aqueles realizados industrialmente. A proporção entre a aproximação ao estado máximo do processo e o estado mais favorável economicamente é uma medida da qualidade da investigação tecnológica”.

Esta afirmação pode dar lugar à objecção de que a existência de um estado máximo de processo é discutível, do ponto de vista da teoria do conhecimento. Nesta altura temos de dizer que um estado máximo de processo é definido pelo nível de conhecimento científico. Por exemplo, um processo de crescimento microbiano atinge um estado máximo, que é definido como

o resultado da taxa específica de crescimento máximo e concentração celular possível máxima. Se uma taxa específica de crescimento mais elevada for imposta, por exemplo, através de manipulação genética, então atinge-se a um novo estado máximo do processo.

O conceito de máximo é apropriado para processos biotécnicos, apesar de possuir também um significado geral. A biotecnologia tem, é claro, conceitos específicos. O conceito de *controlo dinâmico de processo* é um exemplo:

“A dosagem de substrato adaptada ao estado celular, quando aplicada a uma cultura de microorganismos em crescimento sincronizada, resulta em coeficientes de consumo mínimos”.

Este conceito só tem utilidade na aplicação à biotecnologia.

Outros exemplos de conceitos em biotecnologia incluem a fermentação de alta-velocidade, fermentação em substrato sólido, fermentação em solventes não-aquosos, fermentação em substratos mistos/culturas mistas, combinação de multiplicação celular e formação de produtos, bem como combinações de tratamento de afluentes e formação de produtos. Uma característica comum a todos estes exemplos é que a sua realização técnica baseia-se sempre no mesmo princípio, embora os detalhes possam variar infinitamente.

Os exemplos referidos mostram como as exigências económicas dos processos industriais podem estar ligadas às propriedades específicas dos sistemas biológicos, o que cria os fundamentos teóricos para a exploração total das capacidades dos sistemas biológicos.

Questões particulares a serem abordadas pela biotecnologia

Os parágrafos seguintes introduzem alguns dos problemas envolvidos na investigação tecnológica, que terão de ser examinados para que uma ciência da tecnologia possa ser desenvolvida de um modo prático e sistemático.

1. A passagem do conhecimento científico para a produção é um processo descontínuo. A organização da investigação tecnológica terá então de ser pautada pelo desenvolvimento económico.

2. Ao definir as tendências da investigação tecnológica, as questões necessárias terão de preceder as desejáveis. Seguir este princípio não significa limitar os poderes criativos para resolver estas tarefas, mas antes orientá-los para a solução óptima, em termos de qualidade e de tempo.

3. A distinção entre os desvios aos estados da produção, durante o processo de produção, susceptíveis de influenciar os resultados e os que o não são, torna-se um meio fundamental para acelerar a introdução de novos processos.

Estas questões assumem particular importância para a introdução da produção biotecnológica porque:

— a base industrial da biotecnologia é ainda pequena;

— a proximidade entre a investigação na biotecnologia e os padrões científicos avançados torna a produção biotecnológica atractiva;

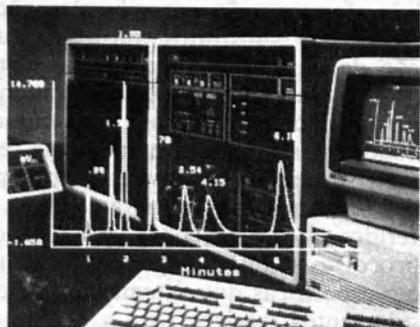
— a grande complexidade dos processos biológicos complica a ponderação de todos os factores em jogo. Estes problemas mostram que os componentes da construção da tecnologia com uma ciência estão disponíveis. Se encarados, resolvidos e usados na conjectura certa, poderão certamente contribuir para um melhor controlo e obtenção de fundamentos mais sólidos de produção.



DIAS DE SOUSA LDA

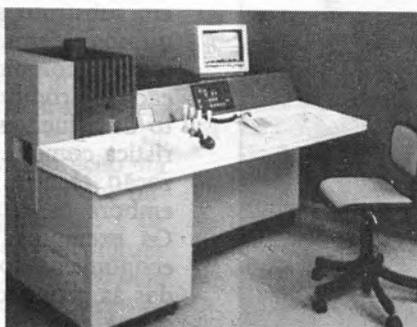
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



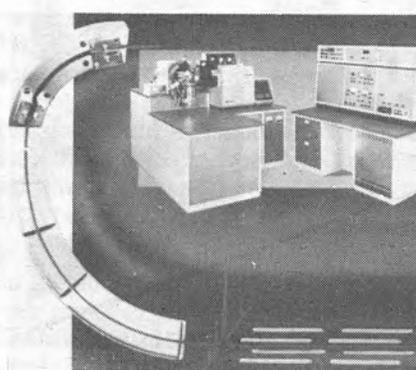
Cromatografia Iónica

DIONEX



Espectrometria de Emissão

**JOBIN
YVON**



Espectrometria de Massa

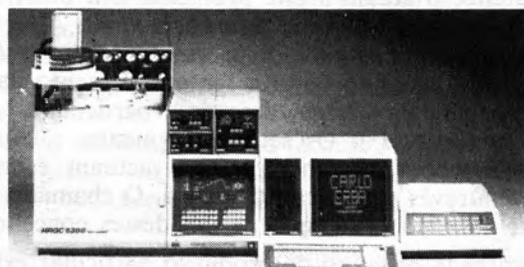
**KRATOS
ANALYTICAL**



Cromatografia HPLC

Integradores-Registadores computadorizados

Spectra-Physics



Instrumentação Científica

**CARLO ERBA
STRUMENTAZIONE**

Ao vosso serviço com Seriedade, Apoio Técnico e Analítico especializado, Enquadramento laboratorial.

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12, 1.º-D. — 2625 PÓVOA DE STA. IRIA — PORTUGAL
TEL. (01) 2592316, 2592409 — TLX 43926 DISO P

O Citocromo P450 na metabolização de drogas

Maria de Fátima Norberto Frazão ^a
Rui Ferreira Alves Moreira ^b

1. Introdução

Diariamente o nosso organismo absorve diversos tipos de compostos, na sua maioria orgânicos, que por não fazerem parte dos seus constituintes normais são conhecidos como xenobióticos (do grego xeno = estranho e biótico = vida).

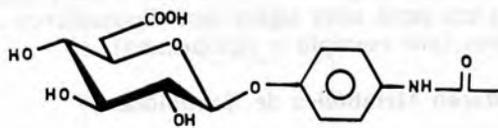
Entre estas substâncias, que podem de algum modo afectar o equilíbrio celular, incluem-se os medicamentos, alguns dos quais são administrados quase continuamente em situações graves, os aditivos alimentares e os poluentes como por exemplo o fumo do tabaco. A biotransformação dos xenobióticos, conjunto de reacções metabólicas que os convertem em compostos geralmente mais polares, é o processo que permite ao organismo eliminar mais ou menos rapidamente aqueles compostos orgânicos, evitando a sua acumulação. As reacções de biotransformação de xenobióticos consideram-se de dois tipos:

— fase I, que inclui oxidação, redução e hidrólise, todas elas introduzindo um grupo funcional susceptível para a fase II

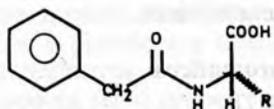
— fase II, que engloba as reacções que originam compostos rapidamente excretáveis devido à sua elevada polaridade, tais como glucuronidos, derivados de aminoácidos, de ácidos mercaptúricos, ou ainda conjugados na forma de acetato ou sulfato.

ESQUEMA 1

Glucoronido conjugado do acetaminofeno



Conjugado do ácido fenilacético



De facto apenas dois tipos de compostos escapam a este destino — são eles os anestésicos porque sendo apolares penetram em todas as membranas e os muito polares precisamente porque estes últimos não podem penetrar nas células.

O conhecimento das reacções da fase I e II é de importância fundamental para a compreensão da actividade farmacológica e toxicológica dos xenobióticos. Porém, nem sempre a metabolização conduz à destoxificação. Com efeito, se em muitos casos o metabolismo leva directamente a produtos polares rapidamente excretáveis, há no entanto outros exemplos em que os xenobióticos são convertidos em metabólitos que contribuem ou são responsáveis por efeitos biológicos atribuídos ao agente administrado. Citamos como exemplos os fármacos inactivos cujo metabólito é o verdadeiro agente farmacológico e o de espécies que são capazes de se combinar quimicamente com o ADN, ARN e proteínas celulares e assim contribuir ou mesmo provocar a transformação de células normais em tumorais.

A oxidação metabólica dos xenobióticos é o principal processo de biotransformação destes. Uma metaloproteína, o citocromo P450, é a peça fundamental destas reacções.

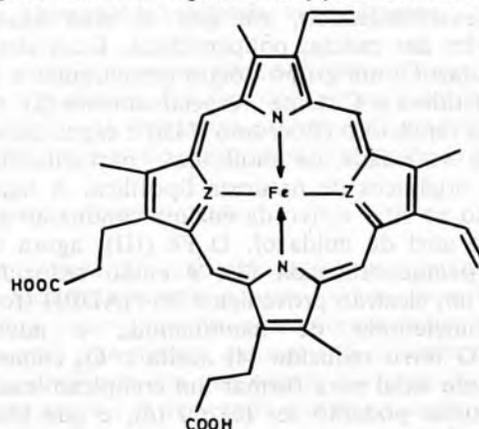
Esta enzima é a responsável pela maioria das reacções de oxidação de diversos substratos, através duma série de reacções redox.

Abordaremos de seguida o papel do sistema citocromo P450, os tipos de reacções e substratos, bem como os factores que influenciam o seu funcionamento alterando assim de algum modo a biotransformação dos xenobióticos.

2. O Citocromo P450

2.1. Estrutura e função

O citocromo P450 é uma enzima ubiqüitária constituída por duas subunidades polipeptídicas e por um grupo prostético ferro-porfirina (1). Encontra-se principal-



(1)

^a Faculdade de Ciências de Lisboa.

^b Faculdade de Farmácia de Lisboa.

mente no fígado, verdadeiro centro de destoxificação do organismo, e ainda nas cápsulas supra-renais e nos pulmões. Ao contrário da maioria dos citocromos, que se localizam nas mitocôndrias, o citocromo P450 no fígado situa-se no retículo endoplasmático liso, estrutura membranosa que se distribui pelo citoplasma das células, o que o torna mais acessível aos xenobióticos.

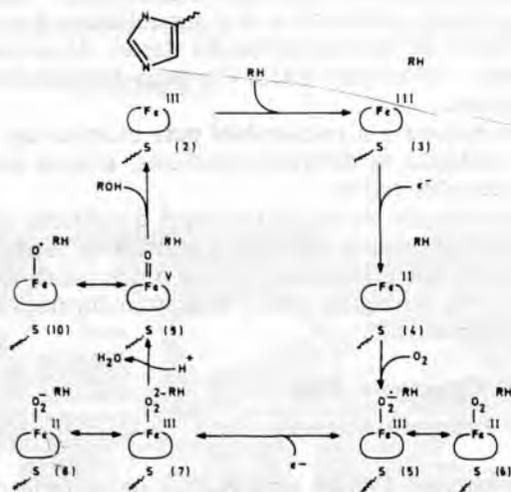
Na reacção catalizada pelo citocromo P450 é consumida uma mole de oxigénio molecular e introduzido um átomo de oxigénio no substrato, permitindo incluir aquela enzima no grupo dos mono-oxigenases (esquema 2). O mecanismo da reacção envolve um ciclo cata-

ESQUEMA 2



lítico no qual o ferro do grupo prostético varia de número de oxidação e pode-se considerar dividido em duas etapas: (1) activação do oxigénio para formar um intermediário oxidante e (2) transferência do oxigénio para o substrato (esquema 3). No entanto o ciclo catalítico não está ainda completamente elucidado especialmente no que diz respeito à estrutura correcta da espécie oxidante e ao mecanismo de transferência do oxigénio.

ESQUEMA 3

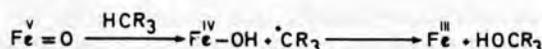


Activação do oxigénio. O citocromo P450 quando não está ligado ao substrato contém o ferro na forma Fe (III) hexacoordenado, em que os dois ligandos axiais provêm das cadeias polipeptídicas. Estes são um anel de imidazol e um grupo tiolato pertencentes a resíduos de Histidina e Cisteína, respectivamente (2). Neste estado de repouso o citocromo P450 é capaz de se ligar a uma variedade de moléculas, particularmente compostos orgânicos de natureza lipofílica. A ligação do substrato ao sítio activo da enzima conduz ao afastamento do anel de imidazol. O Fe (III), agora com geometria pentacoordenada (3), é então reduzido a Fe (II) por um electrão proveniente do NADPH (fosfato do dinucleótido de nicotinamida e adenina reduzido). O ferro reduzido (4) aceita o O_2 como segundo ligando axial para formar um complexo instável cujas estruturas poderão ser (5) ou (6), e que liberta superóxido (O_2^- , o qual é extremamente tóxico para as células) se não for subsequentemente reduzido. A redução ocorre com transferência doutro electrão proveniente do NADPH, tendo como produto um interme-

diário, (7) ou (8), que é o precursor directo do reagente oxidante. Este último possui um número de oxidação pouco usual para ferro, muito provavelmente Fe(V) (9), embora não seja de excluir a estrutura (10) que contém Fe(IV). Em qualquer dos casos será este agente oxidante poderoso que adiciona o átomo de oxigénio ao substrato.

Transferência do oxigénio. O mecanismo que permite ao complexo $Fe^V=O$ transferir o oxigénio para o substrato pode variar consoante a função química deste. A oxidação de cadeias saturadas é a reacção que está mais bem estudada. Possivelmente aquele reagente oxidante abstrai um átomo de hidrogénio à cadeia alquílica formando-se um radical livre e $Fe^{IV}-OH$ os quais reagem para produzir o metabolito hidroxilado (esquema 4). Uma vez oxidado, o substrato dissocia-se do citocromo P450 e este volta ao seu estado de repouso.

ESQUEMA 4



2.2. Substratos

A gama de substratos capaz de serem oxidados é enorme (basta lembrar que quase todos os fármacos sofrem oxidação metabólica) pelo que não será de estranhar que não exista só um citocromo P450 mas sim uma família de enzimas, cada uma com especialidade para um grupo de substratos. No entanto todas elas são selectivas para compostos lipossolúveis, o que deriva da sua interacção com a membrana lipídica do retículo endoplasmático.

O espectro electrónico do citocromo P450 oxidado possui um máximo de absorção a 420 nm no seu estado de repouso. Porém este máximo é deslocado quando os substratos se ligam à enzima, podendo classificar-se aqueles consoante a zona do espectro onde aparece a nova banda. Temos assim os substratos tipo I, que provocam um desvio para 385 nm, enquanto os substratos tipo II desviam o máximo para 430 nm. Os espectros tipo II são característicos de compostos que contêm azoto e outros heteroátomos com orbitais não ligantes como a anilina, esteróides e alcoois. As características dos compostos tipo I são menos definidas, embora em geral estes sejam mais lipossolúveis que os anteriores (por exemplo o ciclohexano).

3. Oxidação Metabólica de Xenobióticos

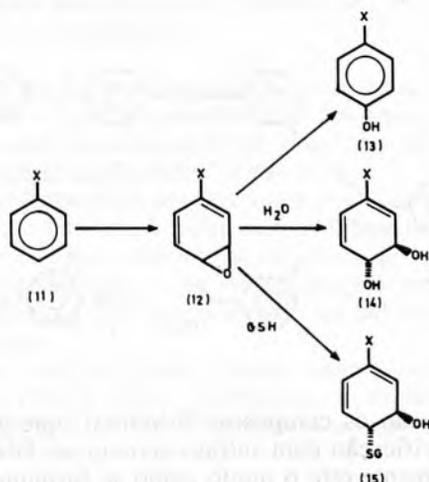
Na sua maioria os compostos susceptíveis de serem oxidados pelo citocromo P450 são aromáticos e/ou contêm heteroátomos. Por isso a oxidação destas funções químicas são as reacções mais importantes na metabolização dos xenobióticos.

3.1. Compostos aromáticos

A oxidação metabólica destes compostos consiste na hidroxilação do anel aromático e pode ser representada pelo esquema 1 em que R corresponde àquela função. Os dados existentes sugerem que o metabolito resultante da mono-oxigenação directa do núcleo aromático pelo citocromo P450 é um epóxido ou óxido de areno (12), o qual sofre um rearranjo para gerar o respectivo

fenol (13). Por exemplo, a formação de trans-diois (14) e ácidos pré-mercaptopíricos (15), isolados após administração de xenobióticos com anéis benzênicos, pode ser explicada em termos dum ataque nucleofílico da água e do tripéptido endógeno glutationa reduzida (GSH), respectivamente, ao correspondente epóxido (esquema 5).

ESQUEMA 5



A tabela 1 contém alguns xenobióticos que sofrem oxidação do seu núcleo aromático.

TABELA 1

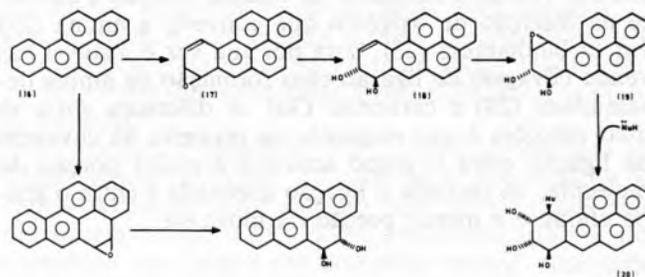
COMPOSTO	ESTRUTURA	METABOLITO
ANFETAMINA		
GLUTETIMIDA		
PRONETALOL		
CLORPROMAZINA		

Uma questão bastante importante é conhecer qual o destino dos óxidos de areno no organismo após a sua formação. Estes metabolitos devido ao seu carácter electrofílico são espécies reactivas capazes de alquilar ácidos nucleicos e proteínas e alterar as funções normais destes biopolímeros.

Esta reacção poderá ser o primeiro passo na formação dum tumor. Um dos compostos mais estudados nesta área é o benzo[a]pireno (16, BP), um hidrocarboneto policíclico aromático com actividade cancerígena bastante acentuada. Este composto encontra-se no fumo do tabaco e é conhecido como um dos iniciadores do tumor dos pulmões. A sua acção *in vivo* só é possível após activação metabólica pelo citocromo P450. Os

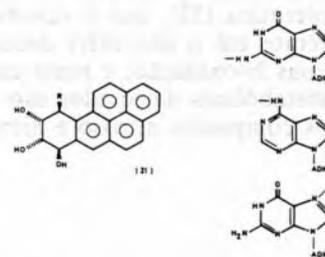
epóxidos mais importantes do BP são os diois-epóxidos (BPDE), pois apresentam elevada potência mutagénica em células bacterianas e de mamíferos, sendo ainda os únicos cuja actividade tumoral mais se assemelha com a do seu precursor. O (+)-7R,8S-, hidroxi-9R, 10R-oxi-7, 8, 9, 10-tetrahidrobenzo[a]pireno (19) ou (+) anti-BPDE parece ser o diol-epóxido formado em maior quantidade *in vivo*, e o responsável pelas propriedades toxicológicas do BP. O esquema 6 indica a via metabólica que conduz ao (+)-anti BPDE e outros metabolitos menores e as suas reacções.

ESQUEMA 6



O (+)-antiBPDE reage com o ADN e ARN para formar aductos estáveis. Os nucleófilos mais reactivos dos ácidos nucleicos são o grupo NH_2 da guanina e em menor escala o grupo NH_2 da adenina e o azoto 7 da guanina. A reacção ocorre apenas no carbono 10 do diol-epóxido (esquema 7).

ESQUEMA 7



3.2. Compostos contendo heteroátomos

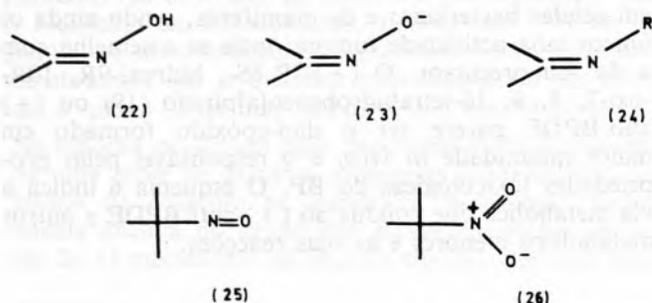
Há grande interesse em conhecer como se dá a oxidação metabólica das ligações carbono-azoto e carbono-oxigénio, já que estas existem em grande número de fármacos, um dos principais grupos de xenobióticos.

Sistemas carbono-azoto

Trataremos dos três principais tipos de reacção ao nível da ligação carbono-azoto, sendo de realçar o grupo amina como exemplo mais comum destes sistemas. As reacções que podem ocorrer são fundamentalmente de dois tipos: um em que ocorre clivagem da ligação carbono-azoto e é designada por N-oxidação e outro que envolve dois tipos de reacções, a desaminação oxidativa e N-desalquilação.

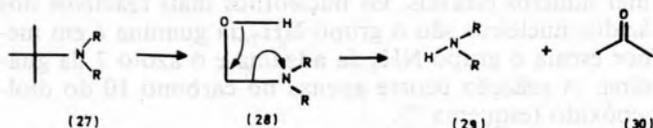
A N-oxidação leva à formação de oximas (22), nitrosas (23) e compostos contendo imínio (24), nitroso (25) e nitro (26).

ESQUEMA 8



Quanto à desaminação oxidativa e à N-desalquilação trata-se fundamentalmente da mesma reacção e consiste na inserção de oxigénio que converte a amina (27) em carbinolamina (28). Esta por sua vez é instável havendo clivagem da ligação com formação da amina desalquilada (29) e carbonilo (30). A diferença entre as duas reacções é que enquanto na primeira há clivagem da ligação entre o grupo amina e a maior porção da molécula, na segunda a ligação quebrada é entre o grupo amina e a menor porção da molécula.

ESQUEMA 9



O que determina a facilidade com que se dá a N-oxidação ou a desaminação oxidativa é a substituição no carbono α . Na anfetamina (31), ambas as reacções ocorrem. A fentermina (32), que é α,α -disubstituída e não tem hidrogénios em α não sofre desaminação oxidativa, mas apenas N-oxidação, e neste caso os principais produtos metabólicos detectados são a N-hidroxi-pentermina, e os compostos nitroso e nitro.

ESQUEMA 10



ESQUEMA 11

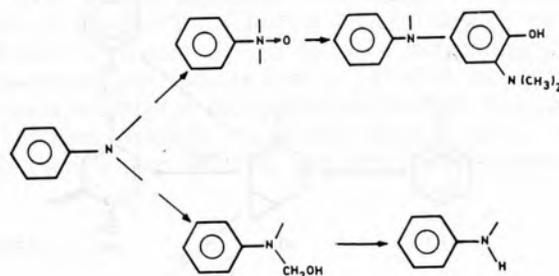
Exemplos de fármacos que contêm aminas secundárias e terciárias e seus metabolitos.

COMPOSTO	ESTRUTURA	PERFIL FARMACOLÓGICO	METABOLITOS
PROPANOLOL		β -BLOQUEANTE	
CLORPROMAZINA		NEUROLÉPTICO	

A N-oxidação de aminas aromáticas tem sido relacionada com as propriedades carcinogénicas e citotóxicas dos compostos de origem. Citemos como exemplo a amina terciária aromática, N, N-dimetilanilina que tem sido sobejamente estudada.

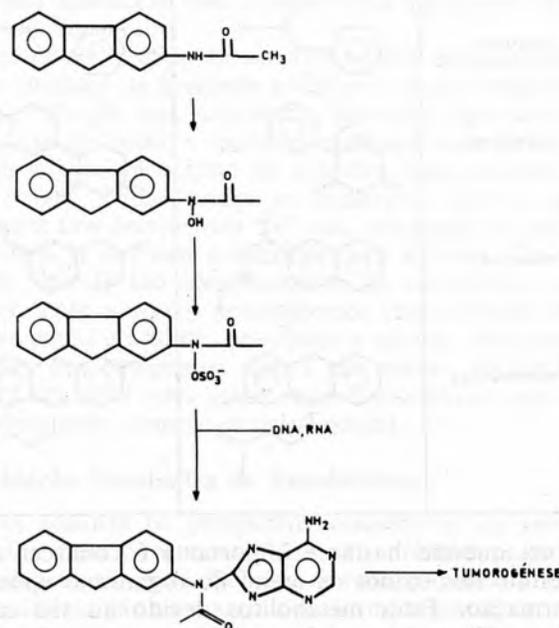
Sabe-se que ocorre N-desalquilação para N-metilanilina e N-oxidação para N, N-dimetilanilina N-óxido.

ESQUEMA 12



Parece que são os compostos N-hidroxi, que após sofrerem esterificação com sulfato actuam no DNA, sendo possivelmente este o modo como se formam células tumorais a partir de células normais em contacto com aminas aromáticas.

ESQUEMA 13

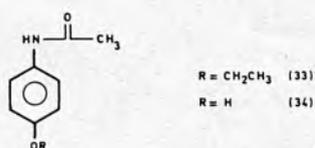


Sistemas carbono-oxigénio

O metabolismo de compostos contendo oxigénio envolve fundamentalmente O-desalquilação.

Estas reacções geram normalmente metabolitos farmacologicamente activos. Um exemplo típico é o caso da fenacetina (33) que por O-desetilacção origina o acetaminofeno (34) verdadeiro responsável pela acção analgésica e antipirética da primeira.

ESQUEMA 14



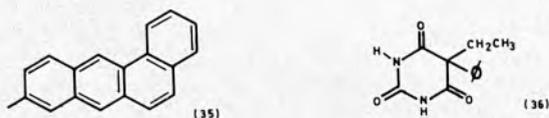
4. Factores químicos que influenciam a biotransformação dos xenobióticos

Há uma grande variedade de factores químicos que pode alterar a taxa de metabolismo dos xenobióticos por modificações da concentração relativa e afinidade dos componentes enzimáticos envolvidos.

Esta regulação pode ser efectuada por dois mecanismos diferentes: um relacionado com a síntese da população enzimática e que pode ser do tipo indução ou repressão e o outro que tem a ver essencialmente com a capacidade catalítica do enzima e pode ser do tipo activação ou inibição.

Entre os indutores mais comuns contam-se o 3-metilcolantreno (3MC) (35) e os barbitúricos, donde se destaca o fenobarbital (36) que aumentam a quantidade do citocromo P450.

ESQUEMA 15



Dentro deste grupo contam-se ainda poluentes como os insecticidas e herbicidas.

Foi com a descoberta curiosa de que jaulas de animais pulverizadas com insecticidas causam indução do cito-

cromo P450, que se descobriu por exemplo que o DDT aumenta a actividade do mesmo por aumento da sua concentração. Estes compostos são extremamente potentes podendo actuar na concentração de $10 \mu\text{g}$ DDT/grama de tecido gordo.

O fumo do cigarro conta-se igualmente entre os indutores do sistema citocromo P450, aumentando o seu conteúdo no fígado e pulmão de rato. De facto, o fumo do cigarro tem níveis relativamente elevados de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, os quais são responsáveis pelos efeitos indutores no metabolismo das drogas e das hormonas "in vivo". Em relação à metabolização de drogas, citemos por exemplo a fenacetina que se sabe atingir níveis séricos mais baixos em fumadores do que em não fumadores, sendo por isso necessário para atingir o mesmo patamar de concentração no sangue, a administração de doses mais elevadas.

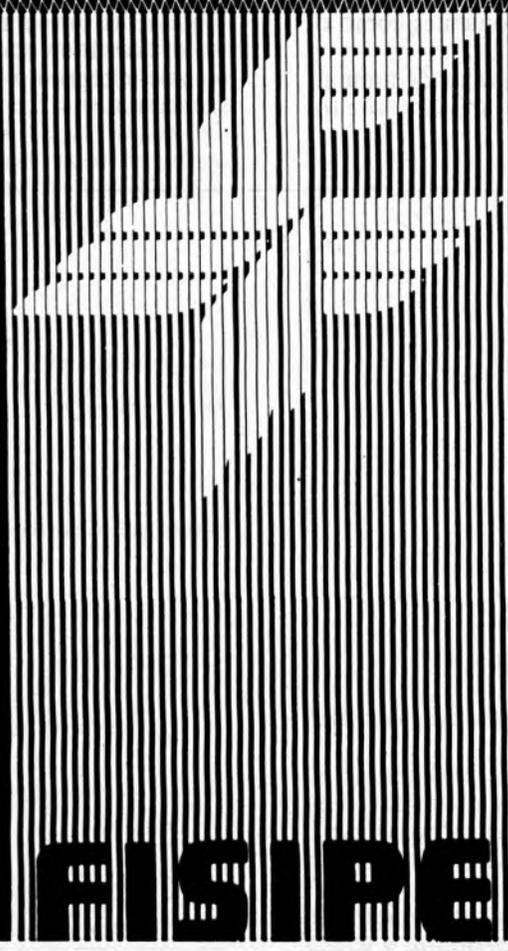
Por outro lado, um grande número de compostos tem a propriedade de inibir os enzimas P450, mesmo que possuam pequena actividade farmacodinâmica para esta enzima.

Por exemplo o composto 4,4 difenilo pentanoato de 2-dietilamino etilo (SKF 525A) inibe o metabolismo de alguns fármacos. Esta inibição pode ser explicada pela descoberta de que o SKF 525A é metabolizado por um composto que forma um complexo estável citocromo P450- Fe^{2+} - O_2 . A SKF-525A aumenta a vida média de fármacos como a fenacetina, aumentando o seu nível plasmático, o que leva assim à diminuição de acetaminofeno, metabolito da fenacetina e que como já referimos é o verdadeiro responsável pela sua acção farmacológica.

Há ainda a sublinhar um grupo de compostos que destrói o citocromo P450 por diversos mecanismos.

Entre eles, cita-se o tetracloreto de carbono, que aparentemente causa a peroxidação dos lípidos no retículo endoplasmático com rápida perda de proteínas microsomais, citocromo P450 e actividade da glucose 6-P desidrogenase.

12 ANOS
AO
SERVIÇO
DA
INDÚSTRIA
TÊXTIL



A Fisipe festeja doze anos de permanente colaboração com todos os seus Clientes. Brindando ao Industrial que prefere a fibra da Fisipe e a valoriza, concorrendo para uma etiqueta de prestígio. Ao Comerciante que reconhece a qualidade do produto acabado. Ao Consumidor que tem na etiqueta a garantia de qualidade dos produtos feitos com a fibra da Fisipe.

- Fisipe. Para todos, uma garantia de qualidade:
- Na produção de matéria-prima
 - No apoio técnico e de moda, assegurado por uma cadeia de serviços específicos
 - Na etiqueta que valoriza o produto acabado.

Fisipe. Uma empresa há doze anos no caminho certo

FISIPE
O CAMINHO CERTO EM FIBRAS TÊXTEIS



FISIPE
FIBRAS SINTÉTICAS DE PORTUGAL, S.A. R.L.

Apartado 5 Lavradio (Barreiro) Portugal
Telex 13856 P
Telex 207 51 70 to 207 51 85



A diabetes e o advento dos antidiabéticos orais

Maria de Fátima Norberto Frazão ^a

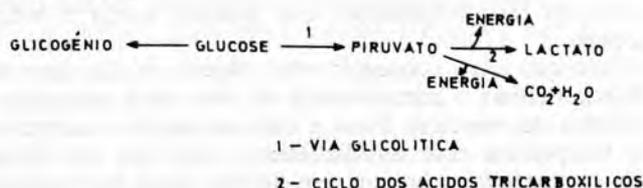
Os alimentos após serem ingeridos sofrem a acção mecânica da mastigação e a acção enzimática dos sucos digestivos. Os glúcidos não são excepção e tal como os outros alimentos degradam-se a unidades mais pequenas, os monossacaridos. Dissacaridos como o sacarose e polissacaridos como o amido são formados por união de duas ou várias unidades de monossacaridos. Resultando da sua degradação "in vivo" a glucose é sem dúvida o monómero mais frequentemente encontrado na natureza.

A ingestão da glucose, habitualmente na forma de di ou polissacaridos, leva a uma elevação rápida da glucose sanguínea, enquanto que o jejum mais ou menos prolongado leva à libertação da glucose pelos depósitos orgânicos, em primeiro lugar do fígado, onde existe em maior abundância um polímero da glucose, o glicogénio.

Mas a glucose é prioritariamente aproveitada para formação de energia e só a excedente é armazenada no fígado.

As transformações que a glucose sofre para formação de energia consistem na passagem desta a uma triose (ose de 3 carbonos) — o piruvato, que pode dar lactato na ausência de oxigénio e CO₂, e água na sua presença. Ambas as transformações levam à formação de energia, embora a última produza mais do dobro da primeira.

ESQUEMA 1



A estimulação das células β dos ilhéus de Langerhams por quantidades elevadas de glucose, produz secreção de insulina, que chega em tempo diminuto e boas concentrações ao fígado onde actua em primeiro lugar.

A insulina foi isolada na década de 60 e a sua síntese total foi conseguida nos dez anos seguintes. É constituída por duas cadeias polipeptídicas A e B, a primeira com 21 resíduos de aminoácidos e a segunda com 30 resíduos, ligados por duas pontes persulfureto.

A insulina inicialmente isolada era bastante impura mas consegue-se obter actualmente uma forma recristalizada na presença de metais.

Steiner e col. em 67 provaram que existe um precursor da insulina, a proinsulina, constituída por uma única cadeia polipeptídica muito maior que as duas cadeias de insulina juntas.

Esta "grande insulina" encontra-se nas células β dos ilhéus de Langerhams, onde é cindida, libertando insulina e resíduos de aminoácidos. A insulina, por sua vez, acumula-se num organito das células β dos ilhéus de Langerhams, o aparelho de Golgi, e sempre que há um sinal de aumento da glicémia, esta é libertada e exerce a sua acção estimulando o transporte da glucose sanguínea através da membrana dos músculos e tecido adiposo.

Uma insulina deficiente em qualidade ou quantidade leva à diabetes mellitus, caracterizada por hiperglicemia (altos níveis de glucose sanguínea), frequentemente acompanhada por glicosúria (altos níveis de glucose na urina) e ainda poliúria (excreção de grandes volumes de urina).

1. As várias formas de diabetes

A diabetes tal como vulgarmente se conhece, que se relaciona com deficiência qualitativa e quantitativa de insulina pode ser fundamentalmente de dois tipos:

1 — diabetes insulino dependente, tipo I, que tal como o nome indica necessita insulino terapia para o seu controle, e pode ter como origem uma infecção do organismo por um vírus com lesão directa sobre as células pancreáticas secretoras de insulina (as células β) ou provocando uma modificação do sistema defensivo (imunológico) à invasão viral.

2 — diabetes não insulino dependente, tipo II, ou senil que surge ligada às modificações evolutivas da sociedade, que conduzem cada vez mais as populações a um tipo de vida com actividade sedentária e alimentação errada.

Sem dúvida, a que racionalmente se pode evitar ou pelo menos controlar é a diabetes tipo II, à qual nos referiremos de agora em diante.

O sedentarismo, com a escassa actividade muscular que acarreta e a ingestão do excesso calórico proveniente de uma alimentação onde a gordura, a sacarose e frequentemente até o álcool se encontram em excesso, são os principais responsáveis por esta forma de diabetes. Sem dúvida que a administração de uma dieta cuidada, que implica uma restrição do aporte em carboidratos, ao mesmo tempo que aumenta a quantidade de fibras e reduz o teor de gordura está associada com um melhor controle da diabetes.

Porém, infelizmente, a aderência de diabéticos tipo II à dieta é fraca, bem como a prática de exercício físico que é extremamente benéfico até para evitar a doença coronária tão comum neste grupo de pacientes, em virtude da frequente degeneração das paredes dos vasos sanguíneos.

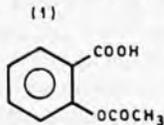
^a Faculdade de Ciências de Lisboa

Particularmente os doentes que não aderindo a todo um programa de dieta, exercício físico, enfim a todo um cuidado da sua rotina e não conseguem controlar a diabetes, ficaram favorecidos com o aparecimento dos antidiabéticos orais.

2. Os antidiabéticos orais

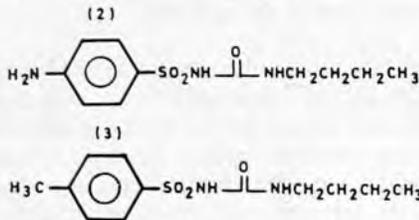
2.1. Breve introdução

Os salicilatos são os agentes hipoglicemiantes de síntese mais antigos, já que a acção hipoglicemiante da aspirina (1) é conhecida desde 1900, não tendo no entanto sido seguido para o tratamento da diabetes, em virtude do seu efeito hepatotóxico, particularmente pertinente no caso dum fármaco a usar durante tanto tempo.



Também os derivados da guanidina são conhecidos há cerca de 60 anos sendo o seu emprego preconizado no tratamento da diabetes.

Cerca de 20 anos após o aparecimento das biguanidas apareceram as sulfonilureias. Nessa época descobriu-se que certas sulfonilureias, utilizadas no tratamento da febre tifóide, tinham um certo efeito inesperado actuando como verdadeiros hipoglicemiantes. O primeiro composto foi a carbutamida (2) que foi logo de seguida substituída pela tolbutamida (3).



Nos esquemas 2 e 3 estão representados os compostos mais vulgarmente usados dum e doutro grupo.

ESQUEMA 2
SULFONILUREIAS

NOME GENÉRICO	NOME COMERCIAL	FÓRMULA QUÍMICA
CLORPROPANIDA	DIABINESE	
TOLBUTAMIDA	RASTINON	
GLIBENCLAMIDA	DAONIL	
GLICACIDA	DIAMICRON	

ESQUEMA 3
BIGUANIDAS

NOME GENÉRICO	NOME COMERCIAL	FÓRMULA QUÍMICA
SUFORMINA	SILUBIN	
METFORMINA	GLUCOPHAGE	

2.2. Modo da acção das sulfonilureias e biguanidas

Os mecanismos de acção das biguanidas e das sulfonilureias são ainda mal conhecidos. Porém, o modo de acção de ambas difere significativamente já que as biguanidas não actuam de modo nenhum sobre a libertação da insulina.

Focaremos de seguida o que se conhece dos modos de acção destes dois principais grupos de antidiabéticos orais.

A acção das sulfonilureias resulta directamente da interacção com as células β do pâncreas, havendo libertação da insulina preformada para a circulação, potenciando a glucose a acção destes hipoglicemiantes.

A acção insulinoscretora produz-se com ou sem excesso de glucose sanguínea pelo que existe risco de produzir hipoglicemia.

Em relação às biguanidas, os seus possíveis mecanismos de acção têm sido muito discutidos e não estão totalmente esclarecidos.

Sabe-se porém que estes fármacos requerem certa quantidade de insulina endógena ou exógena para exercer a sua acção, e ao contrário das sulfonilureias, estas não estimulam a sua secreção nem reduzem a glicemia em pessoas não diabéticas. Reportam-se às biguanidas vários fenómenos bioquímicos, tais como inibição da cadeia respiratória e da fosforilação oxidativa, o que leva a supor que estes fármacos promovem a utilização da glucose, ao aumentar a glicólise anaeróbia. Tais fenómenos explicam realmente os efeitos fisiológicos que ocorrem quando da administração de biguanidas, como sejam: aumento da utilização de glucose, supressão da síntese hepática de glucose e inibição da absorção intestinal da mesma.

O grande inconveniente do uso das biguanidas é o perigo de acidose láctica, causada precisamente pela sua acção de aumento de utilização da glucose (ver esquema 1).

Conclusão

Os objectivos do tratamento do diabético não insulino depende são o controle da sua doença, ao mesmo tempo que se tenta conseguir o seu bem-estar mantendo níveis normais de glicemia, alcançar o peso ideal e prevenir as complicações que possam surgir a longo prazo.

Claro que para conseguir estes objectivos são factores fundamentais o cumprimento de uma dieta adequada e prática de exercício físico e caso necessário recorrer-se à terapêutica com antidiabéticos orais que está longe de ser perfeita, mas que sem dúvida ainda faz bastante por um diabético.

Bibliografia

- Associação Protectora dos Diabéticos em Portugal, n.º 127, 13/5/84.
- Asmal C., Marbel A., *Drugs*, 28, 62, 1984.
- Castillo, Dario, Garcia, *Asociacion Española de los Farmaceuticos Hospitalares*, VI, 4, 1982.
- Balart L., *J. Suisse de Pharmacie*, 115, n.º 18, 1977.
- Pedan N., Newton R., Felly J., *British Medical Journal*, vol. 286, 14 May 1982.
- Garrett J., Osswald W., *Terapêutica Medicamentosa e sua Bases Farmacológicas*, II Volume, Porto Editora, 1984.
- Meyers, Jawetz, Goldfien, *Medical Pharmacology*, Lange, 1980.

Utilização da mistura gelo-sal

— um aparente paradoxo

Luísa M.D.A. Abrantes,
M. Filomena C.F.C. Camões^a

Como pode o sal simultaneamente provocar a fusão do gelo nas estradas e favorecer a manutenção de temperaturas negativas nas misturas refrigerantes?

O recurso a misturas gelo-sal (NaCl) observa-se em situações de inegável interesse prático, como sejam:

— Adição a pavimentos sujeitos a baixas temperaturas atmosféricas, particularmente durante a noite, com o fim de evitar a formação de gelo, ou para provocar a fusão;

— Preparação de misturas frigoríficas que, à escala laboratorial, são um meio para atingir rapidamente a temperatura de 0°C e obter mesmo temperaturas inferiores, eventualmente necessárias para a realização de algumas experiências.

A interpretação de tais efeitos, aparentemente contraditórios baseia-se em princípios elementares de Termodinâmica Química.

O arrefecimento dum líquido puro (ex.: água), a pressão constante, provoca um abaixamento de energia cinética das suas moléculas; retirando-lhes calor, abrandam o movimento. Ao atingir 0°C as forças atractivas ultrapassam o efeito da energia cinética e as moléculas organizam-se geometricamente. Começa a cristalização com consumo de energia — ENTALPIA DE SOLIDIFICAÇÃO. Esta energia é fornecida pelas moléculas de água líquida vizinhas, que arrefecem. O número de moléculas que solidifica, vai aumentando até a solidificação ser completa. Quando um mole de água congela, a quantidade de energia perdida é 6,03 kJ (Fig. 1).

Numa situação intermédia — mistura gelo-água — isolando a mistura para evitar outras trocas de energia,

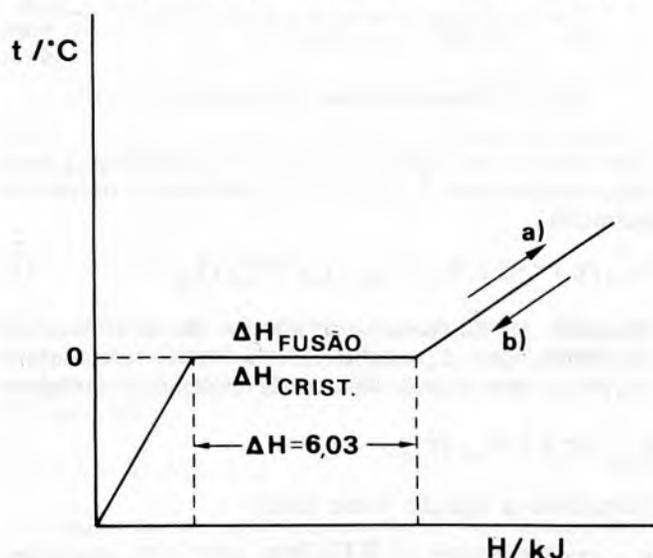


Fig. 1 — H₂O pura. Diagrama esquemático da curva de Aquecimento (a) — Arrefecimento (b) de 1 mole (p=1 atm)

tanto a temperatura como as quantidades de gelo e água se mantêm constantes. Na interface, algumas moléculas de gelo e de água trocam de posição constantemente a velocidades iguais — VERIFICA-SE UM EQUILÍBRIO. O equilíbrio é perturbado de cada vez que se retira energia do sistema; mais moléculas arrefecem, abrandam o movimento e juntam-se ao gelo restabelecendo-se o equilíbrio. Quando se aquece água sólida (gelo) pura, sucede o inverso: aumenta-se a energia cinética das moléculas, até que as forças de atracção são ultrapassadas. O sólido começa a fundir à mesma temperatura, 0°C, a que o líquido cristaliza. Para avançar na fusão há que fornecer-se energia às partículas — ENTALPIA DE FUSÃO. O calor adicionado leva o sólido a líquido, mas a temperatura não varia. Adicionando-se sal (NaCl) ao sistema água-gelo, o equilíbrio é momentaneamente destruído. Embora uma molécula de água seja electricamente neutra, tem um forte momento dipolar; o campo eléctrico rompe os cristais do sal, em Na⁺ em Cl⁻. Cada ião será rodeado por moléculas de água (Fig. 2)⁽¹⁾. Algumas destas moléculas estão tão ligadas que não aderem ao gelo, dimi-

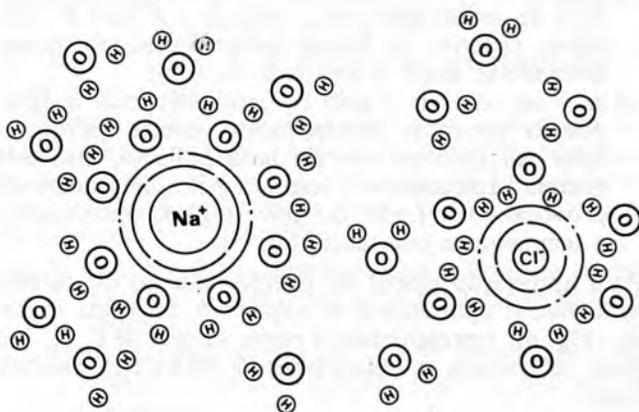


Fig. 2 — Íões sódio e cloro hidratados

nuindo a frequência com que as moléculas de água entram na fase sólida, e mais gelo funde.

Na fusão há dois factores a considerar que, num SISTEMA ISOLADO favorecem a solidificação:

- i) a água da fusão dilui a solução salgada, aumentando a probabilidade de colisão gelo-água;
- ii) cada molécula de água liberta do gelo, precisa de energia que vai buscar ao líquido.

^a Departamento de Química — Faculdade de Ciências — Universidade de Lisboa.

A energia necessária à fusão provém do próprio sistema (energia cinética das moléculas), implicando a diminuição de T_e para T'_e onde o equilíbrio é restabelecido (Fig. 3).

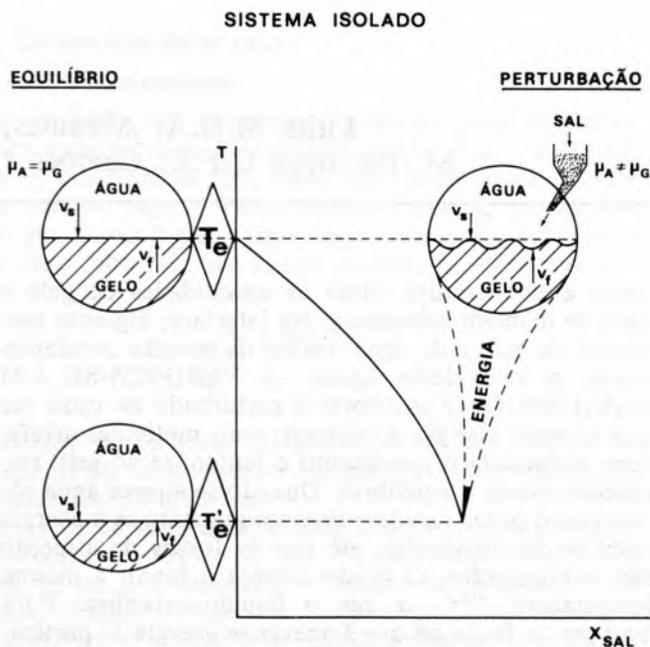


Fig. 3 — Sistema isolado: Variação de T_e (equilíbrio) devido à adição de sal. No equilíbrio verifica-se igualdade dos potenciais químicos da água e do gelo
 v_f — velocidade de fusão
 v_s — velocidade de solidificação

Para SISTEMAS NÃO ISOLADOS a situação é diferente. Por exemplo, quando no inverno se salpicam as estradas de sal

- i) a água com o sal forma uma solução com temperatura de solidificação (T_s) inferior a 273,15 K, mas talvez superior às baixas temperaturas nocturnas, evitando-se assim a formação de gelo;
- ii) se o sal salpicar o gelo em equilíbrio com a água, poderá provocar arrefecimento inicial, porque a água vai fornecer energia para a fusão, mas essa energia rapidamente é resposta pelo meio ambiente provocando a fusão do gelo (Fig. 4) mantendo-se a temperatura constante (Fig. 5).

Para apreciação global do comportamento do sistema água-NaCl, apresenta-se o respectivo diagrama de fases (Fig. 6), representando a curva valores de t_{equil} , nos quais se igualam as velocidades de fusão e de solidificação.



Fig. 4 — Sistema não Isolado: O ambiente repõe a energia consumida, mantendo-se a temperatura constante

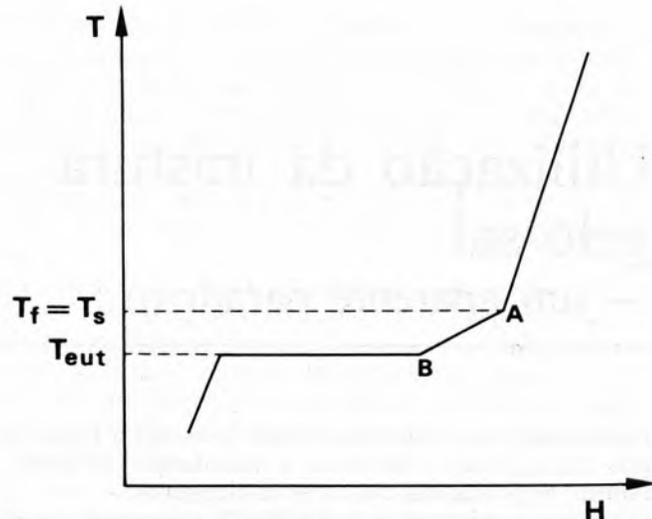


Fig. 5 — Diagrama esquemático da curva de arrefecimento ($p=1$ atm) quando se adiciona NaCl ao equilíbrio H_2O — gelo
 A — Equilíbrio inicial; $T=273,15$ K, $p=1$ atm
 B — Ponto Eutético

A partir dos conceitos básicos de equilíbrio químico, justifica-se analiticamente o abaixamento da temperatura de fusão duma solução (relativamente à do solvente puro) em função da composição da mesma (2).

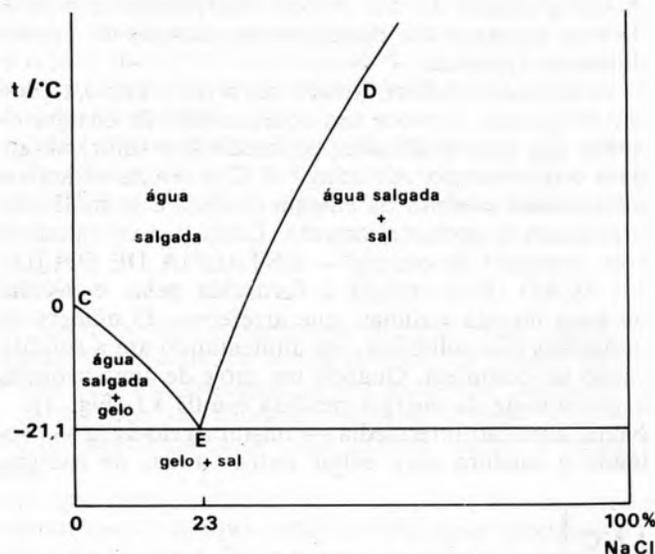


Fig. 6 — Diagrama de Fases do Sistema H_2O — NaCl

Um sólido e um líquido A puros, em equilíbrio a uma dada temperatura T_e observam igualdade de potenciais químicos

$$\mu_{A,S}(T_e) = \mu_{A,S}^0(T_e) = \mu_{A,L}(T_e) = \mu_{A,L}^0(T_e) \quad (1)$$

Quando se adiciona um soluto B, destrói-se o equilíbrio, que é restabelecido a outra temperatura $T'_e \neq T_e$, com novos valores de potenciais químicos

$$\mu_{A,L}(T'_e) \text{ e } \mu_{A,S}(T'_e).$$

Admitindo a solução como ideal,

$$\mu_{A,L}(T'_e) = \mu_{A,L}^0(T'_e) + RT'_e \ln x_A \quad (2)$$

onde x_A é a fracção molar de A na solução.

Para a fase sólida é,

$$\mu_{A,S}(T_e') = \mu_{A,S}^{\circ}(T_e') \quad (3)$$

e, dada a situação de equilíbrio,

$$\mu_{A,S}(T_e') = \mu_{A,S}(T_e) \quad (4)$$

Substituindo a equação (4) na equação (2), vem

$$\mu_{A,S}^{\circ}(T_e') = \mu_{A,L}^{\circ}(T_e') + RT_e' \ln x_A \quad (5)$$

Como um potencial químico é uma energia de Gibbs molar $\mu^{\circ} = G^{\circ}$, a sua variação com a temperatura é uma entropia dada por

$$\left(\frac{\partial \mu^{\circ}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial T}\right)_p = -S^{\circ} \quad (10)$$

$$\frac{G_{A,S}^{\circ}(T_e') - G_{A,S}^{\circ}(T_e)}{(T_e' - T_e)} = -S_{A,S}^{\circ} \quad (7)$$

$$\frac{G_{A,L}^{\circ}(T_e') - G_{A,L}^{\circ}(T_e)}{(T_e' - T_e)} = -S_{A,L}^{\circ} \quad (8)$$

$$G_{A,L}^{\circ}(T_e') = G_{A,S}^{\circ}(T_e) - S_{A,S}^{\circ}(T_e' - T_e) \quad (9)$$

$$G_{A,L}^{\circ}(T_e') = G_{A,L}^{\circ}(T_e) - S_{A,L}^{\circ}(T_e' - T_e) \quad (10)$$

Substituindo as equações (9) e (10) em (5), verifica-se a relação

$$G_{A,S}^{\circ}(T_e) - S_{A,S}^{\circ}(T_e' - T_e) = G_{A,L}^{\circ}(T_e) - S_{A,L}^{\circ}(T_e' - T_e) + RT_e' \ln x_A \quad (11)$$

que, atendendo a (1),

$$(S_{A,L}^{\circ} - S_{A,S}^{\circ})(T_e - T_e') = -RT_e' \ln x_A \quad (12)$$

Como a mudança de estado de agregação é um processo reversível, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$. Portanto

$$\frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{T_e}(T_e - T_e') = -RT_e' \ln x_A = -RT_e' \ln(1 - x_B) \approx RT_e' x_B \quad (13)$$

Para T_e' não muito diferentes, procede-se ainda à aproximação

$$T_e - T_e' \approx \frac{RT_e'^2}{\Delta H_{\text{fusão}}} x_B \quad (14)$$

ou, convertendo a concentração em moles de soluto por Kg de solvente (molalidade, m_B), e englobando as constantes, surge a forma tradicional da lei Raoult da Crioscopia

$$\Delta T = T_e - T_e' = K_c \cdot m_B \quad (15)$$

A constante de proporcionalidade, K_c , denominada constante crioscópica adquire assim significado.

O raciocínio anterior é válido para soluções não electrolíticas. Para soluções electrolíticas, como é o caso

da solução aquosa de cloreto de sódio, verificam-se afastamentos a esta relação ⁽¹³⁾, expressos pelo factor de Van't Hoff

$$\Delta T = K_c \cdot i \cdot m_B = K_c \cdot \phi \cdot v \cdot m_B \quad (16)$$

Tal deve-se ao facto de

- as moléculas de soluto se dissociarem, dando origem a uma concentração superior de partículas (v);
- soluções electrolíticas, particularmente se concentradas (ex.: 20% NaCl em água > 4m), se afastarem da idealidade (ϕ).

Para ilustrar a capacidade do sal diminuir a temperatura do sistema gelo-água sugere-se uma experiência elementar que simultaneamente será uma boa base de discussão dos princípios envolvidos

“Verificação da Capacidade de um Sal Diminuir a Temperatura do Sistema Gelo-Água”

Material:

- Garrafa Termo
- Rolha de cortiça
- Termómetro (-10 - 0°C)

Reagentes:

- Gelo
- Água
- Sal comum (NaCl)

Execução

1. Leia a temperatura atingida quando dentro do termo coloca:
 - a) Cubos de gelo
 - b) Gelo moído ou partido finamente
 - c) Gelo partido e um pouco de água
2. Partindo da situação de gelo partido e água, registre-se as temperaturas de equilíbrio correspondentes a quantidades conhecidas de NaCl adicionado
Exemplo: Para 100 g (90 g de gelo + 10 g de água) e 15 g de NaCl, é $t_e' = -9^{\circ}\text{C}$
3. Trace o diagrama T-composição, que representa o equilíbrio gelo-água.
4. Haverá uma temperatura abaixo da qual maior arrefecimento conduzirá à solidificação de todo o sistema em gelo e cloreto de sódio hidratado — Esta observação introduz o conceito de Ponto Eutético, que para este sistema, é $-21,1^{\circ}\text{C}$.

Notas: A rolha deve adaptar-se bem à boca do termo. Faça-lhe um orifício para a passagem do termómetro. O reservatório de mercúrio do termómetro deve atingir a zona da garrafa onde se colocam os reagentes.

O efeito ilustrado com NaCl pode obter-se com diferentes misturas frigoríficas de gelo-sal, como a tabela ilustra ⁽⁴⁾.

Misturas frigoríficas de Gelo-Sal (anidrido) — Condições Eutéticas —	
Sal (% ponderal)	Temperatura/°C
Cloreto de Potássio (19,75)	— 11,1
Cloreto de Amónio (18,6)	— 15,8
Nitrato de Amónio (41,2)	— 17,35
Nitrato de Sódio (37)	— 18,5
Cloreto de Sódio (23,3)	— 21,13
Cloreto de Cálcio (29,8)	— 55

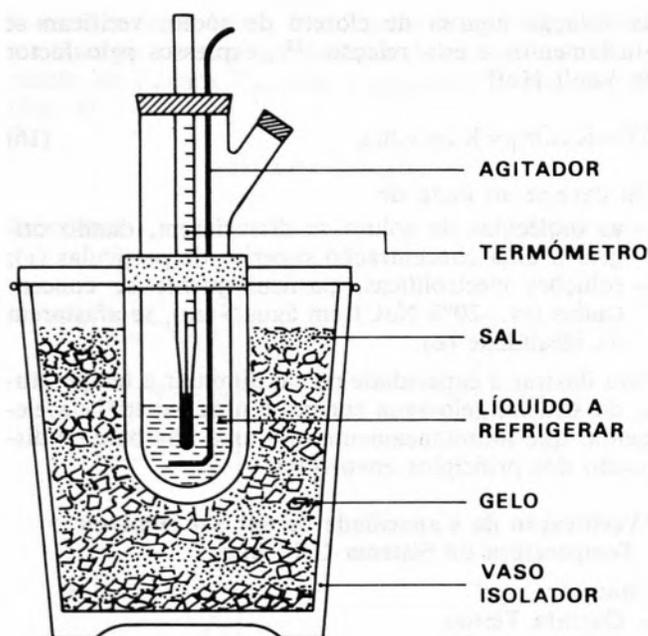


Fig. 7 — Montagem experimental para refrigeração

No entanto, na utilização de misturas frigoríficas obtidas por dissolução de sais, deve atender-se a alguns requisitos experimentais (Fig. 7):

- A — O contacto gelo-sal deve ser favorecido, usando gelo moído ou mistura gelo-água; cubos ou grandes pedaços de gelo não se ajustam bem.
- B — A proporção de gelo e sal é importante:
- i) Muito sal pode provocar exagerado arrefecimento junto às paredes do recipiente,
 - ii) Demasiado sal pode prejudicar o efeito pretendido, invertendo o andamento da curva (Fig. 6).
- C — O isolamento do exterior é importante. Na sua ausência a temperatura manter-se-á aproximadamente a 0°C e a fusão do gelo será rápida.

REFERÊNCIAS:

- (1) J. Walker, Scientific American, 110, 250 (4), (1984).
- (2) M. Filomena G.F.C. Camões, "Equilíbrio em Solução I" — Monografia, FCL, (1982).
- (3) I. Levine, "Physical Chemistry" — McGraw-Hill, (1982).
- (4) Lange, "Handbook of Chemistry", 10-74, 12.º Ed., Ed. J.A. Dean — McGraw-Hill (1978).

em Fevereiro

**Ilya Prigogine
Isabelle Stengers**

**A Nova Aliança
A Metamorfose da Ciência**

Mais um livro fundamental



gradiva

Rua Almeida e Sousa, 21 r/c., esq.º
1300 Lisboa — Telef. 67 40 67

Da utilidade e uso das fórmulas químicas. Laurent versus Gerhardt

A.M. Amorim da Costa ^a

1. Introdução

Histórica e conceitualmente, as fórmulas químicas sempre pretenderam ser a expressão mais simples da composição das substâncias que representam e dos processos que entre elas podem ocorrer. O seu desenvolvimento tem raízes que entrosam nos antigos símbolos cabalísticos que serviam para rotular os recipientes cerâmicos e/ou de vidro usados, desde a mais remota antiguidade, no armazenamento dos diversos produtos químicos.

Consideradas, todavia, do ponto de vista da sua representação *lógica quantitativa*, e do ponto de vista do seu *conteúdo simbólico e informativo*, as fórmulas químicas não contam ainda com dois séculos de história (ref. 1).

Quer a Tabela de Becher (1635-1682) composta por dez símbolos representativos de outros tantos grupos distintos de substâncias (*minerae, metalla, mineralia, salia, decomposita, terrae, destillata, olea, limi e compositiones*), quer a famosa *Tabela de Afinidades* da autoria de Geoffroy (1672-1713) aparecida em 1718, cujo objectivo era dar aos estudantes "... en peu de temps, une juste idée du rapport que les différents substances ont les unes avec les autres" (ref. 2), embora de grande utilidade para grande número de químicos de Macquer (1718-1784) a Bergman (1735-1784) que delas fizeram extensivo uso, já pelos símbolos usados, já pelas afinidades apontadas, estão longe de se aparentarem legitimamente com o conteúdo científico programaticamente carregado pelo Projecto em que se viria a traduzir o recurso às fórmulas químicas.

Os cadernos de laboratório de Scheele (1742-1786) estão cheios de símbolos a que o seu autor recorria para descrever, sucinta e abreviadamente, a preparação dos mais diversos produtos químicos; todavia, nas suas publicações, nunca Scheele usou quaisquer tipos de símbolos.

E sabe-se que uma das preocupações constantes de Lavoisier (1743-1794) na elaboração das suas Comunicações químicas foi dar-lhes a maior precisão matemática possível. Ressoavam, certamente, em seus ouvidos, as observações de Kant que, em 1786, negava categoricamente a possibilidade de a química ser susceptível dum tratamento matemático e dedutivo, afirmando que, por isso mesmo, nunca ela poderia ser mais que uma arte engenhosa, uma ciência experimental, mas nunca uma verdadeira ciência. No intuito "d'appliquer l'exactitude du calcul a la Chemie" (ref. 3, pg. 492), Lavoisier tentou conferir aos símbolos químicos que recebera do passado e a alguns outros de sua própria lavra, um conteúdo significativo que exprimisse relações quantitativas. Confessava, contudo, com a clareza própria de quem sabia quanto havia ainda para fazer neste domí-

nio: "estamos ainda muito longe de conferir à química a precisão matemática desejada e, conseqüentemente, peço que as fórmulas químicas que usei *sejam consideradas apenas como simples anotações*, cujo objectivo é facilitar as operações da mente" (ref. 3, pg. 499).

Em 1787, na sequência dos trabalhos de Lavoisier, Hassenfratz (1755-1827) e Adet (1763-1832) tentaram dar à notação química uma forma mais clara e uniforme, recorrendo a caracteres geométricos e a símbolos alfabéticos derivados dos nomes latinos, inscritos em círculos, para representação mais fácil dos elementos conhecidos e suas combinações. A falta de fluidez de escrita de que se revestia esta notação não a tornou, porém, particularmente popular, não obstante a recomendação favorável ao seu uso emitida por uma Comissão especializada da Academia Francesa de que fez parte o próprio Lavoisier (ref. 4). Outro tanto aconteceria com a notação usada, tempos depois, por Dalton (1766-1844), pese embora a informação qualitativa e quantitativa que traduzia, relativamente à composição dos compostos representados.

Deste modo, é com o sueco Berzélius (1779-1848) que as fórmulas químicas se revestem essencialmente do conteúdo informativo que as caracteriza ainda hoje. A primeira referência à notação de Berzélius data de Janeiro de 1814, nos *Annals of Philosophy* de Thomson, sob o título *sobre símbolos químicos e sobre o método de os usar para exprimir proporções químicas*. O próprio Berzélius definiu com clareza o objectivo que se propunha com a notação química que apresentava:

"Devo observar aqui que o objectivo dos novos símbolos não é, como acontecia com os símbolos químicos até aqui usados, o seu uso para rotular recipientes no laboratório; destinam-se tão somente a *facilitar a expressão das proporções químicas*, e a possibilitar-nos a indicação, sem grandes perífrases, do número relativo de volumes dos diferentes constituintes contidos em cada corpo composto. Indicando o peso dos volumes elementares, estes símbolos permitir-nos-ão exprimir os resultados numéricos de uma análise dum maneira tão simples, e de fácil memorização, quanto as fórmulas algébricas da filosofia mecânica" (ref. 5).

Ao longo de todo o infatigável trabalho que a partir daqui dispendeu ao serviço da química, Berzélius sentiu sempre uma crescente necessidade de aperfeiçoar e simplificar o mais possível a notação química com que começara, de modo a servir melhor o ideal que com ela se propusera. É a partir de propostas suas que será despoletada a polémica entre Gerhardt (1816-1856) e

^a Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra.

Laurent (1808-1853) sobre o tipo de fórmulas químicas mais conveniente. A ela faremos referência mais abaixo.

2. Das fórmulas empíricas às fórmulas de projecção

Em 1826, ao publicar nova Tabela de pesos atômicos, Berzélius sentiu necessidade de alterar vários símbolos que até então usara, e também a necessidade de alterar alguns dos índices numéricos, que acompanhavam tais símbolos. Concretamente, dividiu todos esses índices numéricos por 2 ou 4 para que as fórmulas apresentadas ficassem de harmonia com a lei dos calores atômicos de Dulong-Petit e com a lei do isomorfismo de Mitscherlich. Era o reconhecimento público de que as fórmulas químicas se podiam apresentar em mais que uma forma.

Rapidamente se evidenciou o diverso conteúdo informativo comportado por diferentes formas possíveis e, surpreendentemente, muito em breve se assistia a um terçar de armas pela defesa do uso de umas de preferência, ou mesmo em desprimor, a outras.

A *fórmula empírica* ou *proporcional* de uma substância ficava-se pela representação mais simples da mesma, limitando-se a referir os elementos componentes e os números relativos, na forma dos menores números inteiros possíveis, dos átomos desses elementos.

Com a determinação de pesos moleculares, logo se reconheceu que nem sempre a fórmula empírica representava o mais satisfatoriamente possível a substância a que se referia, e logo se avançou para o estabelecimento de *fórmulas moleculares*.

Com o desenvolvimento da teoria atômica e a tentativa de compreensão do arranjo possível dos átomos entre si na constituição duma substância, seriam definidas as *fórmulas estruturais*, *racionais* ou *constitucionais* em que é patente o desejo de informar sobre as ligações entre os diferentes átomos (quais átomos se ligam a quais) e sobre o tipo dessas ligações (simples, duplas, triplas). E destas se evoluiria quase naturalmente para as chamadas *fórmulas configurais* ou *fórmulas espaciais*, com sua tradução específica em *fórmulas de projecção*, onde há não só informação sobre o número de átomos de cada um dos elementos presentes na molécula da substância que representam, como também sobre o modo como esses átomos estão ligados entre si, e sobre as *posições espaciais relativas dos mesmos* (ref. 6).

Não obstante o crescente conteúdo informativo subjacente a esta evolução de um tipo de fórmulas para outro, a sua aceitação não foi pacífica, nem foi tida como óbvio progresso. Disso é testemunho clarividente a polémica em que se debateram, nos ans quarenta do século passado, os dois químicos Gehardt e Laurent, colegas, amigos e co-fundadores de *Comptes Rendus Mensuels des Travaux Chimiques de L'Étranger* (ref. 7).

3. Charles Gerhardt vs. Augusto Laurent

Na sequência da descoberta do isomorfismo e do isomerismo, particularmente na sequência dos seus estudos sobre o ácido tartárico, Berzélius havia notado que tudo se passava como se “os simples átomos de que as substâncias eram compostas se pudessem unir uns com os outros de diversos modos” (ref. 8). Consequentemente, as fórmulas empíricas e moleculares não seriam

de per si representação suficiente e cabal de um composto. O acetato de metilo era absolutamente diferente do formato de etilo e no entanto a ambos correspondia a mesma fórmula empírico-molecular!

A confusão que então reinava no domínio da teoria atômica e o uso e abuso que os químicos faziam dos incipientes conceitos por ela avançados, faziam, todavia, que reinasse o maior dos cepticismos quanto à possibilidade de se poder conhecer as posições ocupadas pelos diversos átomos na constituição de uma dada molécula. Augusto Comte resumiu a atitude então reinante entre muitos químicos nesta matéria, com as seguintes palavras: “o modo real da aglomeração das partículas elementares é, e sê-lo-á sempre, totalmente desconhecido para nós e não é, consequentemente, objecto adequado para o nosso estudo” (ref. 9).

Dominado por este tipo de cepticismo, Gerhardt, no seu tratado *Précis de Chimie Organique* de 1844-5, atacou duramente as *fórmulas racionais* propostas por Berzélius, argumentando que só as fórmulas empíricas eram verdadeiramente importantes. No mesmo tratado, propunha uma classificação dos compostos orgânicos baseada exclusivamente nas fórmulas empíricas, tentando mostrar que as fórmulas racionais não se revestiam de qualquer interesse (ref. 10).

A esta posição de Berhardt se opôs, imediatamente e com não menos dureza, Laurent, em carta a ele dirigida que viria a ser apenas o princípio de vasta correspondência trocada entre ambos sobre o assunto. Dizia Laurent:

“Na sua classificação, Gerhardt põe de lado as fórmulas racionais! Sem negar que há nos corpos compostos um certo arranjo dos átomos, do qual dependem as propriedades dos mesmos compostos, ele afirma que nós jamais saberemos qual seja tal arranjo, e que, por consequência, todo o sistema baseado sobre fórmulas racionais será sempre vicioso. Não partilhamos desta opinião de Gerhardt; cremos na existência do grupo *amónio*; cremos que no sulfato, nitrato, acetato de morfina há um agrupamento morfínico” (ref. 11, pg. 176).

Tentando dissuadir Gerhardt da defesa incondicional e exclusiva das fórmulas empíricas, Laurent admitia também ele o cepticismo em que o colega se baseava para rejeitar o interesse das fórmulas racionais, e para o lugar destas propunha um outro sistema de fórmulas de sua autoria, as chamadas *fórmulas sinópticas*.

“Uso um sistema particular de fórmulas que chamarei *sinópticas*. Elas têm, penso eu, as vantagens das fórmulas brutas (= as fórmulas empíricas) e das fórmulas racionais, sem os inconvenientes nem d'umas, nem d'outras. Não tenho a pretensão de representar com as minhas fórmulas o arranjo real dos átomos... São, todavia, ideias sobre o arranjo molecular que presidem ao sistema que exponho; contudo, querendo, pode abstrair-se delas e não ver nas fórmulas que proponho senão símbolos cujo aspecto lembra imediatamente, não apenas a composição e a natureza dos corpos que representam, mas também a série a que tais corpos pertencem e o lugar que devem ocupar dentro da mesma” (ref. 12).

“Embora não pretendamos que o arranjo dos átomos é indicado pelas fórmulas, queremos dizer muito simplesmente que se o ácido acético = $C^8 H^8 + O^4$, o ácido fórmico deverá ser $C^4 H^4 + O^4$ ” (ref. 11, pg. 41).

“Uso as fórmulas sinópticas como um meio de indicar, não o arranjo dos átomos, mas simplesmente as analogias existentes entre certas classes de corpos. Reconhe-

ço, em acordo com o resto do mundo, que o nitrato amoniacal é um nitrato; consequentemente, se represento o nitrato de potássio por KNO_3 , devo dar ao nitrato de amónia uma fórmula semelhante, a saber, NH_4NO_3 ..." (ref. 13, pg. 284).

"Com a ajuda das fórmulas sinópticas esforço-me por manifestar certas relações numéricas que certos corpos duma mesma série apresentam, e por representar corpos análogos com fórmulas análogas" (ref. 13, pg. 348).

Mas Gerhardt não era fácil de convencer. Continuava a usar somente as fórmulas empíricas, opondo-se renitentemente à expansão do uso das fórmulas racionais. O seu *Traité de Chimie Organique* (ref. 14), editado cerca de dez anos depois do *Précis de Chimie Organique*, mantém a posição inicialmente assumida:

"Em resumo, as fórmulas químicas não exprimem, nem podem exprimir senão relações, analogias; as melhores serão aquelas que tornem sensíveis o maior número de relações, o maior número de analogias..."

"Este carácter das fórmulas químicas torna evidentemente ociosas todas as discussões que se centrem exclusivamente sobre a questão de saber *sob que forma* um dado elemento ou grupo de elementos está envolvido numa combinação, que dela se possa extrair ou nela se possa introduzir, caso não associe a essa forma uma ideia precisa de reacções ou propriedades químicas. Concebo que se diga de certos corpos azotados que possuem o azoto sob a forma de vapor nitroso NO^2 para significar que o azoto foi neles introduzido a partir do ácido nítrico, para significar que explodem sob a acção do calor como acontece com os nitratos, ou, ainda, para significar que se reduzem sob a acção do sulfureto de hidrogénio, etc..." (ref. 14, pg. 563).

Note-se que quando Gerhardt afirma que "as melhores fórmulas serão aquelas que tornem sensíveis o maior número de relações, o maior número de analogias" subentende expressamente que essas fórmulas são as fórmulas empíricas já que sendo estas *as mais simples* são, correlativamente, *as mais universais*. À maior simplicidade corresponde a maior universalidade.

"As fórmulas químicas não se destinam a representar o arranjo real dos átomos; o seu objectivo, é sim, tornar evidentes, da maneira mais simples e mais exacta possível, as relações que interligam os diferentes corpos entre si, sob o aspecto das respectivas transformações. "Toda a transformação, toda a reacção química, pode ser representada por uma equação entre as matérias reagentes e os produtos. Representar um corpo por uma fórmula racional é resumir por sinais convencio-

nais um certo número de equações em que esse corpo figura, tomando para unidade de comparação um outro corpo. Deste modo, as fórmulas racionais são de alguma maneira equações contractas (ref. pg. 566).

"Quando um mesmo reagente é posto em contacto com diferentes agentes capazes de o levarem a decompor-se de modos diferentes, acontece frequentemente que esse reagente não apresenta a cada um desses agentes o mesmo lado para o ataque; a decomposição múltipla pode então efectuar-se em sentidos diferentes. Uma matéria orgânica que se comporte desta maneira pode, portanto, ser representada por várias fórmulas racionais" (ref. 14, pg. 577).

Quer dizer, o uso das fórmulas racionais, além de restritivo, prestar-se-ia também a um dessemear do equívoco na formulação de muitas afirmações científicas, uma situação de todo em todo indesejável.

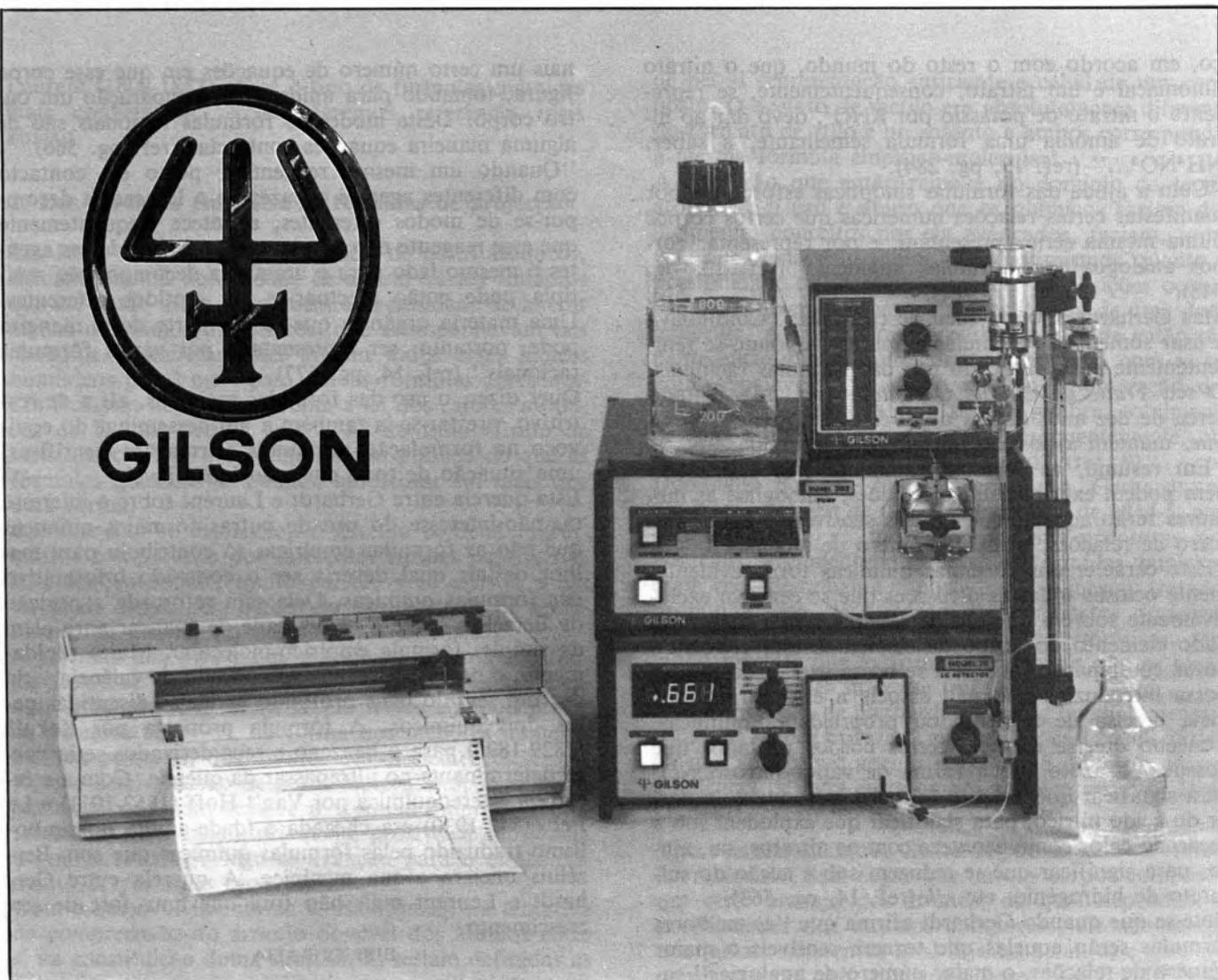
Esta querela entre Gerhardt e Laurent sobre o interesse ou não-interesse do uso de outras fórmulas químicas que não as fórmulas empíricas só contribuiu para melhor definir qual deveria ser o conteúdo informativo das fórmulas químicas. Dela saiu reforçada a posição de Berzélius sobre a necessidade de avançar para além da simples fórmula empírico-molecular. Muito rapidamente, o desenvolvimento do conceito de valência viria dar um sentido mais profundo às ideias discutidas pelos dois químicos. A fórmula proposta por Kekulé (1829-1896) para o benzeno e seus derivados seria passo determinante no ultrapassar da querela. Com a criação da estereoquímica por Van't Hoff (1852-1911) e Le Bel (1847-1930) era chegada a idade-adulta do simbolismo traduzido pelas fórmulas químicas que com Berzélius iniciara a sua meninice. A querela entre Gerhardt e Laurent mais não fora que uma fase de seu crescimento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. Winderlich, *J. Chem. Educ.*, **30**, 58 (1953).
- (2) E.F. Geoffroy, Table des différents rapports observés en chimie entre différents substances, *Mémoires de l'Académie Royale*, Paris, 1718; Amsterdam, reprint, 1723, pg. 256.
- (3) A.L. Lavoisier, *Mémoires Acad.* Paris, 1782, pg. 492.
- (4) A.L. Lavoisier, *Oeuvres*, Tom. V, Paris, 1892, pp. 365-375.5.
- (5) J.J. Berzélius, *Thomson's Annals of Philosophy*, **3**, 51 (1814).
- (6) R.L. Bent, *J. Chem. Educ.*, **30**, 220 (1953).
- (7) O. Potter, *British J. Phil. Sci.*, **3**, 359 (1952).
- (8) J.J. Berzélius, *Jahresbericht*, **11**, 44 (1832).
- (9) I.A.M. Comte, *Cours de Philosophie Positive*, Paris, 1830-42, vol. 3, pg. 115.
- (10) C.F. Gerhardt, *Précis de Chimie Organique*, Paris, 1844-5.
- (11) *Correspondance de Charles Gerhardt*, Ed. M. Tiffeneau, Paris, 1918.
- (12) A. Laurent, *Comptes Rendus*, **18**, 1098 (1844).
- (13) A. Laurent, *Chemical Method*, Londres, 1855.
- (14) C.F. Gerhardt, *Traité de Chimie Organique*, Paris, 1853-6, Tom. IV.



GILSON



SISTEMA DE HPLC ISOCRÁTICO ANALÍTICO

COMPRE O SISTEMA DE HPLC À MEDIDA DAS SUAS NECESSIDADES.

COMECE COM UM SISTEMA BÁSICO ISOCRÁTICO E VÁ-LHE ACRESCENTANDO OUTROS MÓDULOS ATÉ AO MAIS COMPLETO E SOFISTICADO SISTEMA AUTOMÁTICO DE GRADIENTE TERNÁRIO.

REAGENTE 5

QUÍMICA E ELECTRÓNICA, LDA.

RUA DAMIÃO DE GÓIS, 358
APARTADO 710 - 4012 PORTO CODEX - PORTUGAL
TELEFONES: 486185-486698 - TELEX 28167 REQUEL
RUA SOARES DOS REIS, 26 - TELEF. 691627 - 1100 LISBOA

Um Programa de Cálculo do Modelo de Hückel em Microcomputador

M. Natália D.S. Cordeiro e J.A.N.F. Gomes ^a

1. Introdução

Em Mecânica Quântica poucos sistemas são passíveis de resolução exacta havendo que recorrer, na maior parte dos casos, a métodos aproximados.

O modelo de Hückel foi introduzido nos fins da década de 20 e permitiu a interpretação de muitas propriedades das moléculas de hidrocarbonetos conjugados. Ele é ainda hoje muito útil, nomeadamente para a apreensão de noções cruciais em Química Quântica, quer de estrutura quer de reactividade molecular. O objectivo deste trabalho é mostrar como o cálculo pelo método de Hückel pode ser realizado num microcomputador permitindo uma cuidada análise e interpretação dos resultados para moléculas relativamente grandes.

Este programa de cálculo foi preparado a pensar em dois tipos de destinatários:

(a) Os estudantes de Química a quem permitirá concretizar algumas noções de estrutura e reactividade molecular sem exigir mais familiaridade com o microcomputador do que a de um utilizador de programas de jogos;

(b) Os químicos interessados em interpretar propriedades de hidrocarbonetos conjugados que poderão, de modo muito expedito, obter os resultados no modelo de Hückel.

Na secção 2 faz-se uma breve exposição do modelo de Hückel para fixar a notação e para recordar alguns dos conceitos que são correntemente usados. A parte mais demorada do cálculo é a diagonalização do determinante secular que, no programa, é feita pelo algoritmo de Jacobi sumariamente descrito na secção 3. Após a descrição sumária do programa (secção 4) referem-se ainda alguns processos para melhorar e tornar mais viável a utilização deste programa.

2. Modelo de Hückel

O modelo de Hückel foi proposto nos fins da década de vinte por E. Hückel para o estudo da estrutura electrónica de hidrocarbonetos conjugados.

Uma das simplificações cruciais usadas neste modelo é o estudo dos electrões π sem qualquer referência a electrões σ .

Esta separabilidade resulta da simetria de reflexão das moléculas planas; os electrões π considerados por Hückel estão associados a funções de estado antissimétricas com respeito à reflexão no plano, funções que são formadas por combinação linear de orbitais atómicas pz dos átomos de carbono. As orbitais moleculares ϕ_i são assim escritas

$$\phi_i = \sum_{k=1}^n C_{ik} \chi_k \quad (2.1)$$

onde χ_k é a orbital atómica pz centrada no átomo de carbono de índice k. A função de estado para o sistema completo de n electrões escreve-se

$$\Psi_{\pi}(1,2,\dots,n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(i). \quad (2.2)$$

A energia associada a esta função num hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}^{\pi}(1,2,\dots,n) = \sum_{i=1}^n \hat{h}^{\pi}(i) \quad (2.3)$$

é dada pela expressão

$$\begin{aligned} E_{\pi} &= \sum_{i=1}^n \int d\tau \phi_i^* \hat{h} \phi_i \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n C_{ik}^* C_{il} \int d\tau \chi_k \hat{h} \chi_l \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n C_{ik}^* C_{il} h_{kl} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Os integrais h_{kl}^{π} nunca são calculados, sendo antes identificados com os parâmetros empíricos

$$\begin{aligned} h_{kl}^{\pi} &= \alpha \text{ se } k=l \text{ se referir a um átomo de carbono,} \\ &= \beta \text{ se } k \neq l \text{ se referirem a átomos de carbono} \\ &\text{ligados e} \\ &= 0 \text{ se } k \neq l \text{ se referirem a átomos de carbono} \\ &\text{não ligados.} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Valores diferentes dos parâmetros são adoptados quando existam átomos diferentes do carbono (oxigénio ou azoto, no programa aqui apresentado). Se o átomo k for um heteroátomo X (X=O ou N),

$$h_{kl}^{\pi} = \alpha + h_x \beta \text{ se } k=l$$

$$h_{kl}^{\pi} = k_{1-x} \beta \text{ se } k \neq l \text{ e } l \text{ for um átomo de carbono.} \quad (2.6)$$

em que h_x e k_{1-x} são parâmetros empíricos característicos do heteroátomo.

Para heteroátomos com orbitais d (caso do enxðfre), o tratamento é ligeiramente diferente do anterior. Foram também propostas modificações do modelo base em que carbonos substituídos (por exemplo por metilo, —C—CH₃) são tratados como se fossem heteroátomos com valores característicos de h_x e k_{1-x} .

^a Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto 4000 Porto

O objectivo primeiro do cálculo de Hückel é a resolução do sistema de equações

$$\sum_{i=1}^n C_{ii}(h_{kl}^{\pi} - \epsilon_i) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (2.7)$$

com h dados por (2.5) ou por (2.6) acima. Os valores próprios da matriz dos coeficientes h_{kl}^{π} são as energias das orbitais, ϵ_i , relacionadas com os coeficientes por

$$\epsilon_i = \sum_{k=1}^n C_{ik}^2 \alpha_k + \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n C_{ik}^* C_{il} \beta_{kl}. \quad (2.8)$$

A energia total do sistema electrónico da molécula é

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^n N_i \epsilon_i \quad (2.9)$$

onde N_i (igual a 0, 1, ou 2) é o número de electrões na orbital molecular ϕ_i .

As quantidades C_{ik}^2 e $C_{ik}^* C_{il}$ que surgem na equação (2.8) acima dão uma medida da distribuição da carga electrónica do sistema π . Define-se

(i) a carga electrónica total no átomo k

$$q_k = \sum_{i=1}^n N_i C_{ik}^2 \quad (2.10)$$

(ii) ordem de ligação entre os átomos k e l

$$p_{kl} = \sum_{i=1}^n N_i C_{ik}^* C_{il} \quad (2.11)$$

Outras quantidades calculáveis na teoria de Hückel têm sido correlacionadas com a reactividade molecular.

A valência livre (F_k) dá uma medida da capacidade residual dos átomos de carbono de radicais para estabelecer ligações e é calculada como a diferença entre a capacidade máxima de ligação π de um átomo de carbono e o seu valor no sistema considerado,

$$F_k = \sqrt{3} - \sum_{\ell} p_{k\ell} \quad (2.12)$$

onde o somatório se refere apenas a átomos ℓ vizinhos de k .

A polarizabilidade atómica, $\pi_{k\ell}$, reflecte a mudança que ocorre (em primeira ordem de teoria de perturbações) na densidade de carga π de um átomo k em consequência de uma alteração unitária da densidade de carga π do átomo ℓ e é dada por

$$\pi_{k\ell} = -\frac{\partial q_k}{\partial \alpha_{\ell}} = 4 \sum_i \sum_j \frac{C_{ik}^2 C_{j\ell}^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2.13)$$

onde os somatórios incluem apenas orbitais ocupadas e desocupadas com energia diferente, $\epsilon_i \neq \epsilon_j$.

3. Resolução das equações seculares.

Algoritmo de Jacobi

Nesta secção expõe-se de uma forma abreviada o método de Jacobi para a diagonalização de matrizes. Usa-se a notação matricial para evitar expressões aparentemente complexas pela ocorrência de índices repetidos.

A leitura desta secção não é essencial para a compreensão das seguintes nem para a utilização do programa. A principal dificuldade do modelo de Hückel reside na resolução das equações seculares apresentadas em (2.7)

$$\sum_{\ell} C_{i\ell}(h_{k\ell}^{\pi} - \epsilon_i) = 0 \quad (3.1)$$

Traduzindo ou representando essas equações na forma matricial, ter-se-á

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (3.2)$$

em que \mathbf{H} e \mathbf{C} são matrizes quadradas ($n \times n$) com elementos $h_{k\ell}^{\pi}$ e $C_{i\ell}$, e \mathbf{E} é a matriz quadrada diagonal ($n \times n$) cujos valores próprios ϵ_i são as energias das orbitais moleculares (OM), ϕ_i .

Por outro lado, como as OM, ϕ_i , devem ser ortonormais, a matriz dos coeficientes $C_{i\ell}$ terá de satisfazer a relação

$$\mathbf{C}^* \mathbf{C} = \mathbf{1} \quad (3.3)$$

onde a notação $*$ indica conjugação de Hermite (ou transposição se \mathbf{C} for real) e a matriz $\mathbf{1}$ é a matriz unidade. A matriz \mathbf{C} diz-se ortogonal, por satisfazer a relação anterior.

Existem vários métodos numéricos de resolução do problema matricial de valores próprios expresso em (3.2), sendo talvez, o mais usado em Química Quântica, o método de Jacobi. Este é um método bem estabelecido, fácil de implementar num programa de cálculo e fornece simultaneamente os valores próprios ϵ e correspondentes vectores próprios \mathbf{C} .

Repare-se que se se multiplicar a equação (3.2) por \mathbf{C}^* e atendendo a que \mathbf{C} é uma matriz ortogonal, obter-se-á:

$$\mathbf{C}^* \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C}^* \mathbf{C} \mathbf{E} = \mathbf{1} \mathbf{E} = \mathbf{E} \quad (3.4)$$

Reduz-se então o problema à determinação de uma matriz \mathbf{C} ortogonal, constituída pelos vectores próprios $C_{i\ell}$, que por uma transformação de similaridade do tipo (3.4) diagonalize a matriz simétrica de Hückel \mathbf{H} . Esta matriz \mathbf{C} é, no método de Jacobi, obtida por um processo de aproximações sucessivas, em que a matriz \mathbf{H} vai sendo progressivamente modificada ($\mathbf{H}^{(1)} \rightarrow \mathbf{H}^{(2)} \rightarrow \mathbf{H}^{(3)} \rightarrow \mathbf{H}^{(4)} \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{H}^{(n)}$)

$$\mathbf{O}_1^* \mathbf{H} \mathbf{O}_1 = \mathbf{H}^{(1)}$$

$$\mathbf{O}_2^* \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{O}_2 = \mathbf{H}^{(2)}, \text{ etc.},$$

até se achar uma matriz $\mathbf{H}^{(n)}$ aproximadamente diagonal,

$$\mathbf{O}_n^* \mathbf{H}^{(n-1)} \mathbf{O}_n = \mathbf{H}^{(n)} = \mathbf{E} \quad (3.5)$$

O que é equivalente a

$$\mathbf{O}_n^* \mathbf{O}_{n-1}^* \dots \mathbf{O}_1^* \mathbf{H} \mathbf{O}_1 \dots \mathbf{O}_{n-1} \mathbf{O}_n = \mathbf{E} \quad (3.6)$$

sendo a matriz \mathbf{C} dos coeficientes, dada então pelo produto:

$$\mathbf{C} = \prod_{p=1}^n \mathbf{O}_p \quad (3.7)$$

As matrizes ortogonais O_p usadas, são matrizes de rotação de forma semelhante à apresentada seguidamente para O_1

$$O_1 = \begin{pmatrix} \cos w & 0 & \text{sen} w & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\text{sen} w & 0 & \cos w & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

A matriz O_1 , neste caso, realiza sobre H uma rotação de ângulo w no plano (1,3). Os elementos h_{13} e h_{31} podem ser anulados por escolha conveniente do valor w . Cada matriz O_p é constituída de modo a anular o elemento $h_{kl}^{(p)}$, da matriz $H^{(p)}$, de maior valor absoluto. Este processo cíclico considera-se terminado quando os elementos não diagonais da matriz produzida na transformação n não forem superiores a um dado valor pre-determinado (geralmente 10^{-8} ou 10^{-10}). Genericamente, os elementos da matriz $H^{(p+1)}$ obtidos na rotação p , tem a forma:

$$h_{km}^{(p+1)} (m \neq k, l) = h_{km}^{(p)} \cos w - h_{lm}^{(p)} \text{sen} w = h_{mk}^{(p+1)} \quad (3.9)$$

$$h_{lm}^{(p+1)} (m \neq k, l) = h_{km}^{(p)} \text{sen} w - h_{lm}^{(p)} \cos w = h_{ml}^{(p+1)} \quad (3.10)$$

$$h_{kk}^{(p+1)} = \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} + h_{ll}^{(p)}) + \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \cos 2w - h_{kl}^{(p)} \text{sen} 2w \quad (3.11)$$

$$h_{ll}^{(p+1)} = \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} + h_{ll}^{(p)}) - \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \cos 2w - h_{kl}^{(p)} \text{sen} 2w \quad (3.12)$$

$$h_{kl}^{(p+1)} = h_{lk}^{(p+1)} = 0 = \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \text{sen} 2w - h_{kl}^{(p)} \cos 2w \quad (3.13)$$

O valor w é então dado pela expressão

$$-(h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \text{sen} 2w + 2h_{kl}^{(p)} \cos 2w = 0 \quad (3.14)$$

ou seja,

$$\text{tg}(2w) = 2h_{kl}^{(p)} / (h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \quad (3.15)$$

com $w \in [-\pi/4, \pi/4]$.

Contudo, verifica-se geralmente que o número de transformações necessárias à diagonalização de H é superior ao número de elementos não diagonais desta. De facto, não existe garantia de que um elemento h_{kl} anulado numa dada transformação, não volte a ser tornado diferente de zero numa transformação posterior. Deste modo, o processo de Jacobi pode tornar-se muito lento.

Depois de determinadas, por este método, as matrizes C e E , rapidamente se calculam as propriedades já referidas, nomeadamente:

- As orbitais moleculares (equação 2.1)
- A energia electrónica π total (equação 2.4)
- As densidades de carga electrónica π (equação 2.10)
- As ordens de ligação π (equação 2.11)
- As valências livres (equação 2.12)
- E as polarizabilidades atômicas (equação 2.13)

4. Estrutura do programa HÜCKEL

O programa HÜCKEL, foi escrito na linguagem de programação Applesoft/Basic e pode ser executado em microcomputadores da família Apple //.

O programa permite realizar cálculos de hidrocarbonetos conjugados constituídos por, no máximo, 30 átomos de carbono, sendo também aplicável a hidrocarbonetos com heteroátomos de azoto, oxigénio ou enxofre. Os valores dos parâmetros α_k e β_{kl} utilizados por este programa, no caso de heteroátomos, são os recomendados por Streitwieser (1).

O programa está subdividido num programa principal e 6 subprogramas cujas designações e objectivos são os seguintes:

- Programa principal HELLO: Inicia a leitura dos dados da molécula necessários à construção da matriz de Hückel. Contém ainda um menu que permite, ao utilizador, escolher a propriedade que deseja conhecer para a molécula em estudo.
- Subprograma DADOS: Diagonaliza a matriz de Hückel utilizando o método de Jacobi. Ordena também, por ordem crescente, os elementos da matriz E resultante e permuta convenientemente as colunas da matriz C que com eles devem permanecer associados.
- Subprograma OM: Constroi todas as orbitais moleculares (ligantes, não ligantes e anti-ligantes) e determina a energia electrónica π total do sistema.
- Subprograma CARGAS: Calcula a densidade de carga electrónica π de cada átomo do sistema.
- Subprograma ORDENS: Determina a ordem de ligação π para cada par de átomos do sistema.
- Subprograma VAL: Calcula as valências livres de cada átomo do sistema.
- Subprograma POL: Determina as polarizabilidades atômicas para cada par de átomos do sistema se este for de camada fechada (número de electrões par).

Na figura 1 apresenta-se em esquema a estrutura do programa HÜCKEL, na qual se procura evidenciar o fluxo de controle gerado durante a sua execução.

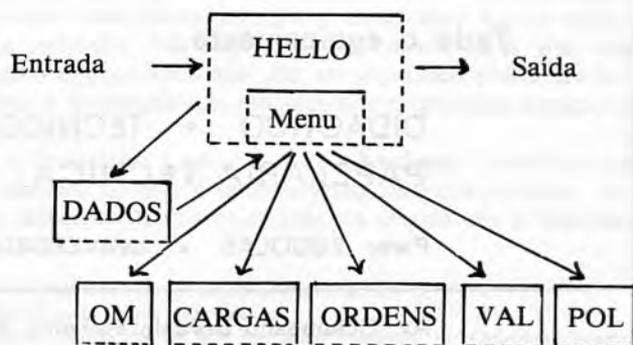


Fig. 1 — Diagrama de fluxos do programa HÜCKEL

5. Resultados e conclusões

O programa HÜCKEL aqui apresentado foi testado com uma série de moléculas, tendo os resultados sido verificados por comparação com resultados publicados (refs. 1, 2 e 3).

Na execução do programa, a fase que consome mais tempo é a diagonalização da matriz de Hückel, sendo os resultados obtidos num Apple //e apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 — Tempo gasto na diagonalização da matriz de Hückel para várias espécies químicas

Espécie química	n.º de átomos de carbono	tempo(s)
Etileno	2	12
Alilo	3	47
Butadieno	4	40
Pentadienilo	5	76
Benzeno	6	149
Heptatrienilo	7	187
Octatetraeno	8	293
Benzociclopentadienilo	9	386
Bifenilo	12	723
1-Femalenilo (*)	16	2530

(*) Espécie radicalar que se pode representar sob a forma 

Deve notar-se que o tempo de execução do programa, especialmente para moléculas de maior dimensão, poderá vir a ser diminuído por utilização de um algoritmo de diagonalização mais eficaz ou de uma linguagem compilável. Nomeadamente:

(a) utilização do método de Householder ou de Givens para a diagonalização da matriz de Hückel ou (b) a programação em FORTRAN ou PASCAL ou, pelo menos, num BASIC compilável.

Na preparação do programa HÜCKEL pretendeu-se adoptar um algoritmo relativamente simples e numa versão da linguagem BASIC muito expandida e onde alguns utentes poderão vir a introduzir modificações que adaptem este programa às suas necessidades específicas.

O programa HÜCKEL, escrito para microcomputadores Apple //e ou Apple //c, é posto à disposição dos leitores. Para obter uma cópia do programa e manual respectivo deverá enviar aos autores um disco magnético flexível de 5"1/4 e 100\$00 para despesas de expedição.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — A. Streitwieser — Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, Inc. (1962).
- 2 — J.P. Lowe — Quantum Chemistry, Student Edition, Academic Press, Inc. (1978).
- 3 — R. Zahradnik e P. Cársky — Organic Quantum Chemistry Problems, Plenum Press (1973).
- 4 — A.R. Gourbuey e G.A. Watson — Computational Methods for Matrix Eigenproblems, John Wiley & Sons, Ltd. (1973).
- 5 — G. Beech — Fortran IV in Chemistry, An Introduction to Computer Assisted Methods, John Wiley & Sons, Ltd. (1975).

Todo o equipamento :

nucleon

EQUIPAMENTOS DE PRECISÃO LDA.

DIDÁCTICO • TÉCNICO • CIENTÍFICO • DESENHO
PAPELARIA TÉCNICA • TOPOGRAFIA E GEODESIA

Para: ESCOLAS • UNIVERSIDADES • INVESTIGAÇÃO • INDÚSTRIA

Av. Columbano Bordalo Pinheiro, 57-A — Telef. 724748/722039 — 1000 LISBOA
Telex MUNTER 16691 COIMBRA E PORTO — Av. Sá da Bandeira, 62, Telef. 33778, 3000 COIMBRA

Avaliação em Química Educativa *

J.N. Lazonby ^a

É normal recorrer à avaliação de conhecimentos para seleccionar estudantes na passagem à fase educacional seguinte ou na entrada para um emprego. Estes exames são geralmente realizados em grande escala tanto a nível regional como nacional. O ponto a que estes exames podem envolver ou ser influenciados pelos professores é algo que varia de região para região; contudo, este artigo destina-se a todos os professores de química porque sugere algumas alterações positivas do ensino nas aulas, alterações que poderão resultar da avaliação de conhecimentos feita aos estudantes.

As técnicas de planeamento de exames em larga escala são cada vez mais sofisticadas, com reflexos positivos nos métodos de ensino nas escolas, fazendo também com que os próprios professores de Química, usem no seu ensino diário avaliações mais construtivas; além disso têm ajudado ao desenvolvimento curricular.

Desenvolvimento das técnicas de avaliação

O aspecto mais evidente do progresso na técnica de avaliação é talvez o actual emprego de uma grande variedade de questões e de métodos (vd. Tabela 1).

Tabela 1 Técnicas que poderão ser usadas para avaliar os estudantes de química

- Questões objectivas (resposta fixa)
- Questões estruturadas
- Questões experimentais
- Exercícios de compreensão
- Exames com consulta de livro
- Exames práticos
- Avaliação interna de um trabalho prático
- Avaliação interna de um trabalho de projecto

Um ponto a favor das questões-tipo ou de métodos múltiplos é o de isso ser mais justo para os candidatos do que o uso de um único processo.

Por exemplo, num exame de química para alunos de 18 anos do Reino Unido, as correlações entre as diferentes partes da avaliação foram as indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 Correlações entre as diferentes partes de um exame de química

	Secção 2	Secção 3	Secção 4	Aplicação
Secção 1	0.83	0.80	0.64	0.27
Secção 2		0.87	0.72	0.32
Secção 3			0.67	0.28
Secção 4				0.25

Isto mostra que alguns estudantes responderam de modo diferente às várias secções do exame. É mais justo um sistema de exames que dê aos candidatos a oportunidade de mostrarem que são capazes de fazer melhor em certos tipos de avaliação do que noutros. Se utilizarmos apenas este argumento e verificarmos que todas as correlações são elevadas, poderemos ser levados a concluir serem desnecessários diferentes tipos de avaliação pois os estudantes obterão a mesma classificação independentemente do método usado para os avaliar. Mas esta conclusão não tem em conta um aspecto fundamental: um leque de métodos de avaliação é imprescindível porque, tanto em química aplicada como em química educativa, são usadas várias técnicas e capacidades. Assim, e de forma simplificada, podemos considerar que a química envolve tanto técnicas intelectuais como práticas e por isso ambas devem ser avaliadas, mesmo que depois se chegue à mesma classificação. Este argumento pode vir a ser aprofundado mais tarde ao discutirmos que capacidades, técnicas ou finalidades estão associadas a cada uma destas áreas, por exemplo o trabalho prático, e depois tentarmos avaliar cada uma dessas capacidades, etc. Daqui que no Reino Unido, quando os professores são solicitados a avaliar os estudantes em trabalhos práticos, pede-se-lhes para classificarem as capacidades listadas na Tabela 3.

Tabela 3 Capacidades avaliadas durante a avaliação interna de trabalhos práticos

- Manipulação
- Observação
- Interpretação de observações
- Planeamento

Podia obter-se o seu desenvolvimento como resultado da prática destes trabalhos, porém, pode considerar-se que o sucesso nos trabalhos práticos depende de muito mais do que só destas quatro capacidades. É provável que dependa de qualidades tais como entusiasmo, persistência e respeito pelas considerações de segurança que são necessárias quando os estudantes fazem trabalhos práticos. Por isso é normal juntar-se à lista das quatro capacidades que vão ser avaliadas pelos professores, a avaliação das atitudes dos estudantes durante a execução.

Se a finalidade é levar a avaliação destes trabalhos até à reflexão do que é fazer investigação em química, então devemos tentar encorajar os estudantes a fazerem

^a Departamento de Educação, Universidade de York
Heslington, York YO1 5DD

* Lição proferida no 6.º Encontro Nacional de Química. Tradução de Maria Manuela M. da Costa Rosa, Esc. Sec. Sebastião e Silva, Oeiras.

trabalhos de projecto e devemos avaliá-los através de um leque ainda mais pormenorizado de aspectos, tal como indicado na Tabela 4.

Tabela 4 Aspectos do trabalho de projecto que poderão ser avaliados

1. Formulação do problema
2. Investigação de conhecimentos básicos
3. Planeamento da actividade
4. Técnicas laboratoriais
5. Inferências a partir dos trabalhos práticos
6. Inferências relativas aos conhecimentos básicos
7. Apresentação de um relatório

As estatísticas mostram (1) que os professores têm dificuldade em identificar os diferentes níveis atingidos pelos estudantes considerados individualmente, em aspectos semelhantes aos acima listados. Isso é, parece que os professores chegam facilmente a uma impressão geral do valor de um candidato e as classificações que dão aos aspectos separados tendem a reflectir esta avaliação geral. Isto pode não ter interesse em si mesmo mas a consideração em separado destes vários aspectos encorajará tanto os professores como as estudantes a dar-lhes a devida atenção. Portanto, o uso de um método de avaliação pormenorizada dos trabalhos práticos poderá ter uma óptima influência no ensino e na aprendizagem nas escolas.

De modo semelhante, a maneira mais justa de avaliar os estudantes nas provas escrita deverá ser através de diferentes tipos de questões porque alguns estudantes poderão ser melhores em determinados tipos do que noutros, mas também porque essas provas poderão reflectir mais profundamente os aspectos práticos da química educativa ou da química. Por exemplo, Matthews (2) sugere que as questões estruturadas, nas quais se põe aos estudantes uma sequência de questões sobre o mesmo tópico, reflectem um bom ensino por conduzirem os estudantes à compreensão através de um questionário cuidadosamente sequenciado. Mihkelson (3) sugere também que as questões que forem adequadamente sequenciadas podem desenvolver nos estudantes técnicas de resolução do problemas (4,5).

Poderia argumentar-se que na prática científica é importante que qualquer cientista saiba ler, analisar e compreender um documento científico. Argumentos como este apoiariam a inclusão de um exercício de compreensão no leque dos métodos de avaliação. Nele, os estudantes leriam um texto científico desconhecido sendo-lhes depois pedido para responderem a questões sobre o documento. A um nível mais elevado, é importante desenvolver as técnicas associadas à escrita de uma síntese de uma determinada área da química recorrendo a um certo número de fontes. Isto não requer apenas que o estudante compreenda e analise os vários documentos, mas também que escreva uma síntese crítica destes vários documentos. Se acreditamos que estas técnicas são importantes, um exame de consulta (de livro) deveria ser parte integrante do método global de avaliação.

No Reino Unido tentou-se recentemente desenvolver o planeamento dos métodos de avaliação que reflectem a natureza da ciência escolar; para isso, o governo fundou a Assessment of Performance Unit (6) cuja finalidade é: "promover o desenvolvimento de métodos de avaliação e de orientação do sucesso escolar das crianças e procurar identificar a incidência do insucesso." Desenvolveram-se, então, métodos para avaliar o su-

cesso escolar em seis categorias de actividades científicas (ver Tabela 5).

Tabela 5 Categorias de actividades científicas

1. Usar representação simbólica
2. Usar aparelhos e instrumentos de medida
3. Tarefas de observação
4. Interpretação e aplicação
5. Planeamento de investigações
6. Execução de investigações

Ao redigir-se esta lista, formularam-se critérios que definem a ciência escolar em termos de áreas de resultados. Uma outra iniciativa governamental recente é a redacção dos Critérios Nacionais em termos de conteúdo para cada assunto e, associados a este, critérios relativos ao grau atingido que indiquem o nível de resultados em termos de compreensão e conhecimentos dos estudantes e que será esperado se eles pretenderem conseguir um certo grau no exame. Isto é mais do que dizer que se alguém consegue uma classificação de 65% ser-lhe-á conferido o grau 3 num sistema graduado de 1-7; é dizer que alguém a quem foi conferido o grau 3 deverá ser capaz de fazer determinadas coisas — da mesma maneira que ao esperar-se que alguém a quem se deu uma carta de condução seja capaz de fazer certas coisas. Isto pode dar-nos a oportunidade de sairmos do extremo de um sistema de exames de química baseado em normas (que é comum no ensino secundário do Reino Unido) para outro mais baseado em critérios. Contudo, fazê-lo pode exigir-nos o planeamento de exames mais fáceis ou mais informativos. Neste momento a maior parte dos nossos exames é planeada de modo que a classificação média seja 50%, o que tem como consequência, para aqueles que têm menos do que 50%, que o exame nos diga mais acerca do que eles não sabem do que sobre o que sabem.

Este facto foi recentemente realçado numa análise conduzida por Massey (7) que examinou os níveis de mestria conseguidos por estudantes num exame de Química. Foi um exame em que se atribui aos candidatos o grau de 1-7. Ele verificou o domínio que os alunos, a quem foram atribuídos determinados graus, tinham sobre o assunto tratado em 59 questões. Definiu a mestria quando 75% ou mais do grupo responde correctamente à questão (ver Tabela 6).

Tabela 6 Número de questões dominadas pelos estudantes que conseguiram determinados graus no exame

Grau atribuído	N.º de questões, das 59, dominadas por cada grupo de cada grau
1	37
2	22
3	8
4	4
5	2
6	1
7	0

Isto implica que embora todos os candidatos tenham sido postos, de modo aproximado, perante o mesmo material ao serem preparados para exame, os candidatos mais fracos dominam muito poucas secções dele quando classificados pelo sucesso no exame. Qualquer sistema baseado em critérios necessitaria de um elevado nível de sucesso da parte dos candidatos mais fracos.

A conclusão que eu gostaria de tirar da primeira parte deste artigo é que, embora seja vulgar que os professores lamentem os efeitos restritivos dos exames, é possível, começando por reflectir cuidadosamente sobre que técnicas e capacidades desejamos desenvolver nos nossos cursos de Química, planejar métodos de avaliação adequados à avaliação destas capacidades e por outro lado encorajar as pessoas a darem mais atenção a estes aspectos.

Não é obrigatório que os professores que utilizam avaliações no seu ensino normal estabeleçam níveis de discriminação entre os resultados dos estudantes. Estes professores podem estar mais interessados em conhecer as dificuldades que os estudantes sentem para obter uma indicação do sucesso do seu ensino.

Esta tarefa pode ser abordada de duas perspectivas diferentes. O aproveitamento dos estudantes é avaliado simplesmente com questões semelhantes às usadas nos exames públicos, pois este é o método pelo qual eles vão ser avaliados no fim do curso; o professor tenta averiguar com maior profundidade os conhecimentos que os estudantes têm, ou a sua falta.

A maneira ideal de o fazer seria conduzir uma discussão ou uma entrevista com cada aluno. Poderia ser útil ter qualquer motivação para a entrevista como aconteceu com Gilbert e Osborne (8) nas amostras das suas entrevistas. A capacidade dos estudantes para compreenderem um conceito de física foi revelada nesta investigação através de discussões sobre se determinados diagramas descreviam ou não exemplos do conceito. Este processo consumiria na prática demasiado tempo a um professor que o introduzisse na rotina diária normal regular e, por isso, um professor que deseje averiguar regularmente os conhecimentos que os seus alunos conseguiram vai recorrer, provavelmente, a testes escritos. Ao fazê-lo, o professor guiar-se-á pelos progressos nas técnicas de avaliação e pela investigação sobre a compreensão da química que os alunos manifestam. Neste contexto, é útil a aplicação da hierarquia de capacidades de Bloom (9) nos métodos de avaliação. É vulgar incluírem-se nos exames algumas questões que avaliem as capacidades mais elevadas em vez de questões de simples memorização.

Neste caso, uma questão que foi planeada especificamente para testar a compreensão ou a aplicação de um conceito pode fornecer ao estudante a necessária informação factual. Um exemplo disto seria o de um professor que desejasse testar a compreensão dos estudantes sobre o método de construção da fórmula de um composto a partir de iões de carga conhecida; nesse caso o teste deveria fornecer aos estudantes as fórmulas e as cargas dos iões a que dizem respeito. A utilização de iões desconhecidos testará mais tarde a compreensão que os estudantes têm do princípio.

As questões objectivas de escolha múltipla são talvez as mais atraentes para o professor que quer usar um teste diagnóstico que identifique casos de insucesso e de má interpretação. Podem ser usados para abranger amplamente um dado tópico num período de tempo curto. Deste modo o fluxo normal do ensino é apenas levemente interrompido pelo teste e o professor pode classificar rapidamente as respostas. As questões objectivas num exame normalizado deverão ter certas características de modo a criar uma discriminação satisfatória entre os candidatos. Por exemplo, parece plausível que se mais do que 75% ou menos do que 25% dos candidatos seleccionarem a resposta correcta, a questão não deverá ser utilizada.

Este argumento não se destina necessariamente ao professor que planeie um teste diagnóstico porque neste caso será mais importante a informação acerca dos erros que os estudantes cometem do que contar as questões a que cada aluno respondeu correctamente. Então, será melhor usar questões de escolha múltipla nas quais as respostas incorrectas (opções incorrectas) contêm erros previamente identificados. O teste pode então ser classificado não apenas para se saber quantas respostas correctas houve, mas também quantos estudantes cometeram determinados erros.

Garforth (10) utilizou este caminho quando investigava as dificuldades associadas ao uso das questões iónicas. Dá-se um exemplo na Tabela 7.

Tabela 7 Qual das equações iónicas que se seguem representa a reacção entre a solução de nitrato de prata e a solução de cloreto de bário?

Resposta	Erro
A. $\text{Ag}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_2$	Valor da carga do ião
B. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$	Resposta correcta
C. $\text{Ba}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Os iões "espectadores" não tomam parte na reacção
D. $\text{Ag}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_2$	As iónicas devem apresentar equilíbrio de carga
E. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_2$	As equações iónicas devem apresentar equilíbrio de massa

Aqui o problema consiste em como planejar as questões que usam opções incorrectas que contenham erros que os estudantes têm tendência a fazer, em vez dos erros que os professores julgam que os alunos farão. O que seria ideal era que as questões fossem planeadas depois de uma investigação preliminar sobre os tipos de interpretações erradas feitas pelos alunos. Sutton (11) proporciona-nos uma resenha preciosa dos processos possíveis para investigar os conhecimentos dos estudantes. Contudo, sem nos tornarmos demasiado sofisticados, é possível treinar os professores na identificação sistemática dos erros mais comuns como introdução ao planeamento de um teste diagnóstico bem organizado. Sucintamente, descrevem-se abaixo três caminhos possíveis.

1. Registe discussões com pequenos grupos de estudantes a quem se tenha pedido para explicarem como chegaram às respostas que deram num teste.
2. Faça pequenas experiências com pequenos grupos de estudantes e registe a discussão havia quando se lhes pede para explicarem o que está a acontecer.
3. Num teste que foi planeado para testar a compreensão, peça aos estudantes que expliquem, escrevendo uma ou duas afirmações, as suas razões para darem a resposta à questão.

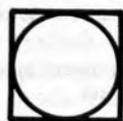
Johnstone (12) afirmou recentemente que se deve ter cuidado ao usarmos, nos testes referidos a critérios, as questões de escolha múltipla visto que, por exemplo, se a maior parte dos estudantes seleccionar a resposta correcta isto pode ser devido mais a que as opções incorrectas sejam muito pouco plausíveis do que devido a que maior parte dos estudantes tenha compreendido o conceito. Sugere uma forma de questão particularmente interessante que implica que se apresente a in-

formação aos estudantes sob a forma de uma grelha e que se lhes peça depois que seleccionem informação da grelha para responderem a determinadas questões. Cada quadrado da grelha está numerado e os estudantes respondem às perguntas escrevendo em baixo os números apropriados. Os estudantes não sabem quantas informações têm de usar e os efeitos de adivinhação estão reduzidos ao mínimo.

Em conclusão, e para ser realista, se a nossa finalidade é mesmo assegurar que o maior número possível dos nossos estudantes passe nos exames públicos, devemos decididamente querer que eles consigam um razoável conhecimento dos tópicos que tenham estudado. Só podemos começar a melhorar este conhecimento se dispusermos, antes de tudo, de métodos seguros que permitam estabelecer que conhecimentos têm os nossos alunos. A intenção deste artigo foi a de mostrar que, para o fazer, temos já à nossa disposição algumas técnicas.

1. Fairbrother, R.W. and Swain, J.R.L. 1977, Assessment of Project Work, *Educational Research*, 19, 93.

2. Mathews, J.C., Assessment of Students, in Waddington, D.J. (Ed.). *Teaching School Chemistry*, UNESCO (1983-84).
3. Mihkelson, A.E., 1982, A Piagetian approach to problem solving and chemical education. *Education in Chemistry*, 19, 24.
4. Ashmore, A.D., Frazer, M.J. and Casey, R.J., 1979, Problem Solving and Problem Solving Networks in Chemistry, *Journal of Chemical Education*, 56, 377.
5. Selvaratnam, M. and Frazer, M.J. *Problem Solving in Chemistry*, London: Heineman, 1981.
6. Driver, R. and Worsley, C., 1979, The Assessment of Performance in Science Project. *European Journal of Science Education*, 1, 441.
7. Massey, A.J., 1982, Assessing 16+ Chemistry. The exposure-mastery gap. *Education in Chemistry*, 19, 143.
8. Osborne, R.J. and Gilbert, J.K., 1980, A method for investigating concept understanding in science. *European Journal of Science Education*, 2, 311.
9. Bloom, B.S., *Taxonomy of Educational Objectives I*, London: Longmans, 1986.
10. Garforth, F.M., Johnstone, A.H. and Lazonby, J.N., 1976, Ionic equations-difficulties in understanding and use. *Education in Chemistry*, 13, 72.
11. Sutton, C.R., 1980, The learner's prior knowledge: a critical review of techniques for probing its organization. *European Journal of Science Education*, 2, 107.
12. Johnstone, A.H., Macguire, P.R.P. Friel, S. and Morrison, E.W., 1983, Criterion — referend testing in science — thoughts, worries and suggestions. *School Science Review*, 64, 626.



SOPOEQUIP

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE - SERVIÇO

ESCOLHA - EFICIÊNCIA

PEÇA-NOS A LISTA DAS NOSSAS REPRESENTADAS
ALGUMA LHE INTERESSARÁ!

Estamos à distância do seu telefone...

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12-1.º
TEL. 259 44 62

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P

A Química na Formação dos Biólogos *

Nas últimas três décadas a Biologia deu origem a uma grande variedade de ciências biológicas. Dentro das subdivisões clássicas da Biologia — a Botânica e a Zoologia — existem actualmente subdisciplinas orientadas nos domínios da Morfologia, Histologia, Fisiologia, Genética, Bioquímica e Biofísica.

A nível da organização celular (Citologia) investigam-se os tecidos (Histologia) e os metabolismos orgânicos e capacidades neurofisiológicas dos sistemas biológicos. A Biologia do Desenvolvimento concentra-se em estudos Ontogenéticos e Filogenéticos dos organismos. A Ecologia descreve as relações dos organismos entre si e com o meio que os rodeia. A Etologia investiga o comportamento dos organismos.

Poderíamos enumerar mais de uma dúzia de outras ciências biológicas que têm obtido autonomia em relação à disciplina que lhes deu origem, em virtude do sucesso das suas investigações científicas. Algumas delas não são claramente separáveis umas das outras e encontram-se num estado de rápida evolução multidisciplinar.

A investigação biológica contribuiu significativamente para a compreensão da Vida e teve uma influência decisiva no comportamento humano.

O sucesso da investigação biológica deve-se ao desenvolvimento constante, por parte dos biólogos, dos métodos de investigação do “mais pequeno do que o visível”: o microscópio óptico e o microscópio electrónico, por um lado, e os métodos químicos e físicos moleculares e submoleculares, por outro.

Os resultados da aplicação de métodos químicos e físicos aos sistemas biológicos foram de tal modo importantes que permitiram o estabelecimento da Bioquímica e da Biofísica como disciplinas independentes.

É de salientar que uma grande parte do nosso conhecimento dos processos vitais se baseia nos resultados de investigações a nível molecular.

Um curso de Biologia envolve estudos de Química e de Física devendo, pois, qualquer estudante de Biologia receber uma educação básica adequada nestes dois casos da ciência.

Descreve-se, seguidamente, um resumo dos conhecimentos de Química necessários à preparação de um Biólogo. Não se mencionam, contudo, certos aspectos de Química que possam ser necessários a uma especialização biológica particular.

1. OBJECTIVOS E CONTEÚDOS DE UM PROGRAMA DE ENSINO DA QUÍMICA PARA BIÓLOGOS

1.1. Objectivos

O estudante de Biologia deve:

— Reconhecer a importância da Química e das suas

potencialidades metodológicas para a resolução de problemas biológicos e aprender a utilizar os conhecimentos químicos.

— Aprender as regras e as leis gerais da Química no sentido de compreender a estrutura e a ligação dos elementos constitutivos das estruturas biológicas.

— Compreender a correlação existente entre as estruturas tridimensionais dos compostos e as suas propriedades físicas e químicas, assim como as suas reactividades.

— Ter conhecimentos básicos de termodinâmica de reacções químicas geradoras das reacções biológicas. Deve, também, ter conhecimentos de equilíbrio em sistemas homogéneos e heterogéneos, assim como de equilíbrio redox.

— Adquirir destreza na utilização de métodos instrumentais de análise, em particular naqueles que se relacionam com a caracterização de compostos naturais que podem ocorrer com massas moleculares baixas e elevadas.

— Familiarizar-se com a linguagem química e aprender a expressar-se, claramente, em termos químicos.

1.2. Conteúdos

Apresenta-se um programa básico de Química onde se incluíram os tópicos mais importantes, não quantificados.

a) *Química Geral e Inorgânica*

— *átomos, moléculas, ligação química*
modelos atómicos, átomos e energia, espectros, molécula de hidrogénio, outras moléculas e suas características, ligação química (covalente, iónica, de hidrogénio, hidrofóbica); propriedades periódicas

— *termodinâmica, cinética*
entropia, entalpia, energia de Gibbs, cinética de reacções químicas, catálise

— *equilíbrio, estequiometria*
dissociação electrolítica, grau de ionização (pk; pH), anfólitos, equilíbrio ácido-base, equilíbrio redox, equilíbrio de fases, constantes de equilíbrio e variações de energia de Gibbs; regras básicas de estequiometria

* A ECBA (European Community Biologist Association), como resultado de uma reunião realizada em Düsseldorf em Maio de 1982, elaborou um documento intitulado “Chemistry in the Training of Biologists”.

Pereceu-nos que o conteúdo desse documento se revestia de grande interesse, principalmente no que respeita à sua comparação com os objectivos e conteúdos das disciplinas de Química ministradas aos alunos dos cursos de Biologia em Portugal. Decidimo-nos, pois, pela sua livre tradução e publicação no Boletim da SPQ. (Tradução de Rafael Gonçalves e Ana Simões, C.E.C.U.L.)

b) *Química Orgânica e Produtos Naturais*

- *estereoquímica do carbono*
nomenclatura, configurações, conformações, estruturas mesoméricas, racematos, estereoquímica do ciclohexano, ciclopentano, decalina, ligações σ e π ; orbitais híbridas sp^3 , sp^2 e sp
- *estrutura e reactividade dos compostos de carbono*
tipos de reacções em química orgânica (substituição, adição, eliminação, reacções nucleofílicas e electrofílicas), tipos de estruturas em química orgânica e suas reactividades (alcanos, alcenos, alcinos, estruturas aromáticas, derivados halogenados, electronegatividade, efeitos indutivos e mesoméricos, equação de Hammett, ligação polar, compostos hidroxílicos, éteres, compostos sulfurados, azotados, aminados e outros)
- *métodos de análise estrutural*
espectros electromagnéticos; espectroscopia electrónica (espectros electrónicos e estrutura química, espectros de fluorescência e de fosforescência, análise quantitativa, lei de Beer-Lambert); espectroscopia de infra-vermelho, de ressonância electrónica, de ressonância magnética nuclear, Mössbauer, dicromismo circular, dispersão óptica rotatória)
- *química dos compostos naturais*
hidratos de carbono; aminoácidos e peptídeos; bases azotadas, lípidos; terpenos; esteróides, compostos aromáticos, porfirinas

- *polímeros biológicos*
proteínas; ácidos nucleicos; polisacáridos; poliprenos
- *radioquímica*
princípios das medidas de actividades; isótopos; velocidades de decadência, constantes, actividade específica; diluição por arrastador, diluição isotópica, análises radiométricas, análise por dupla marcação

1.3. *Aulas laboratoriais*

A Química para Biólogos engloba, além de aulas teóricas e seminários, cursos práticos.

As aulas práticas de Química envolvem destreza na manipulação e atitudes mentais, que são exercitadas através da preparação prática e teórica das experiências e da verificação de que os resultados obtidos estão de acordo com os princípios básicos estudados.

As aulas práticas de Química devem conduzir a que o aluno de Biologia seja capaz de:

- Compreender e seguir instruções
- Escolher o método apropriado
- Organizar o procedimento do trabalho
- Manipular habilmente instrumentos e aparelhagens
- Observar rigorosamente e anotar os resultados com exactidão
- Atingir conclusões lógicas e comunicar ou apresentar os resultados com clareza
- Discutir os resultados, referenciando a literatura mais importante

Projecto "Química uma Ciência Central" (CSC)

Uma possibilidade de desenvolver, em conjunto, um novo instrumento de Ensino *

Maurice Gomel ^a

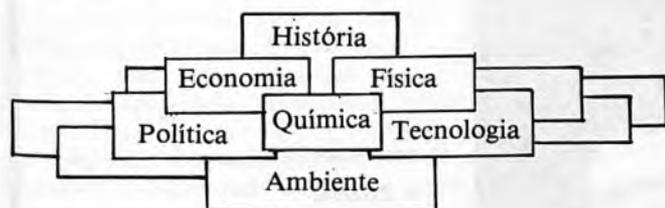
A reflexão sobre o lugar da química no seio das ciências é tão antiga como a própria química.

As verdades evidentes tais como, "a Química é uma Ciência Central", são sempre difíceis de estabelecer. E ainda mais, quando a persistência já caduca numa "relação de ordem", estabelecida há mais de um século por Augusto Comte, se apresenta agravada por uma imagem desfavorável da química... e dos químicos, imagem essa veiculada, nos dias de hoje, pelos vectores de informação, e muitas vezes pelos próprios professores (1).

Por isso, depois de 1978 (2), surgiu a ideia que diz respeito ao ensino universitário da química em língua francesa, de concretizar a imagem da Química Ciência Central" (CSC).

Um ano depois, no decorrer duma Conferência Internacional sobre "Chemical Education", que teve lugar em Dublin (3), surgiram os seguintes resultados:

- a afirmação da CSC



- exemplos concretos
- anúncio do lançamento de "ficheiros"

Em 1982, as primeiras fichas destes "ficheiros" eram apresentadas num seminário internacional, organizado pela "University of East Anglia", Norwich, U.K., que teve por base o tema "Chemistry all around us" (4). Em 1985, constata-se que

- a afirmação do CSC é, de novo, reavivada (5) (6).
- os instrumentos próprios para ajudar os professores a concretizar esta ideia são, infelizmente, insuficientes, principalmente devido à inexistência duma cooperação científica suficiente. Por isso, os "ficheiros" referidos pouco progrediram depois de 1982. Daí a ideia de alargar as colaborações em torno do tema CSC.

Qualquer trabalho didático, de nível universitário, que evidencie de modo concreto e documentado, as relações existentes entre um conceito ou um facto básico da química e um aspecto importante doutro domínio (científico, histórico, social, económico, político, etc.) terá a "marca" CSC.

Esse trabalho didático poderá ser apresentado sob vários aspectos, não obedecendo pois a um padrão fixo: artigo, exercício, problema, protocolo rigoroso duma manipulação devidamente comentada, montagem de recortes de imprensa também com comentários, imagens video, diapositivos, um programa de computador, um jogo, etc.

A "marca CSC", abrirá no seio do RECLAF e do SEDSIC, as seguintes possibilidades:

- publicação prioritária dos resultados, acompanhados da sigla CSC.
- acesso privilegiado, a um suporte financeiro e/ou logístico possível.
- participação, como co-autor, numa obra colectiva em língua francesa, agrupando as contribuições recebidas (qualquer que seja a sua forma, referida anteriormente). Esta obra será destinada (ao preço de custo mínimo) a todos os professores de química, e (gratuitamente) a todos os co-autores.

É esta a sigla escolhida para o trabalho.



O seu título só será escolhido, no entanto, uma vez concluído o trabalho e depois de consultados todos os co-autores.

Esperamos assim, evidentemente, que este projecto em caso de êxito, seja um instrumento concreto útil, quer para estudantes, quer para professores, contribuindo um pouco para dar uma imagem mais objectiva da química e do lugar que lhe compete na Sociedade moderna. Este projecto poderá vir a constituir um factor de cooperação, mais alargada, entre químicos francófonos e de outras línguas latinas.

Finalmente, o CSC poderá desempenhar um papel no equilíbrio "Química-Instrumento Cultural" e "Química-Instrumento Profissional", sabendo-se que, nos dias de hoje, o papel, desempenhado por este, aumenta consideravelmente.

^a Secretário-geral do SEDSIC (Serviço de Ensino Superior — Didáctica da Química).

* Traduzido por Artur Marques da Costa.

Se qualquer das suas realizações de natureza didáctica, concluídas ou em projecto, se ajustam ao Projecto CSC, é favor contactar os Secretários Gerais do SEDDIC ou RECLAF (*)

(a) ver endereços em artigo publicado no número anterior deste boletim.

- (1) Libre opinion: au sujet de la place de la discipline chimie par rapport à la physique... et au sein des sciences physiques, M. GOMEL, Bulletin de l'Union des Physiciens, 1985, n.º 676, p. 1367.
 (2) "Pour une nouvelle mutation de l'enseignement universitaire de la chimie" M. GOMEL, L'actualité chimique, 1978, n.º 2, p. 46.

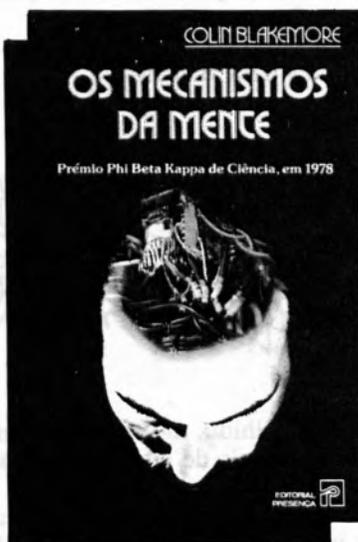
(3) How should we educate chemistry teachers, conférence plénière de M. GOMEL, IIIrd International Conference on Chemical Education, Dublin 1979.

(4) International Seminar on Chemical Education "Chemistry all around us", University of East Anglia, Julho de 1982 — Communication de M. GOMEL: "The trend: to link chemistry teaching to every day life: some possible misunderstandings, some possible causes of this trend". Avec présentation des fichiers 1) chimie et environnement; 2) matériau ou produit chimique usuel.

(5) R. VIOVY, Chimie et Education, Quelles Recherches? Perspectives et réalités, Bull. Un. Phys., Janvier 1985, n.º 670, p. 445.

(6) M.L. BOUGUERRA, P. 14 in Fascicule VI "L'enseignement de la chimie dans les pays en voie de développement". Série "Les Recherches en Didactique de la Chimie — Résultats actuels et travaux à venir" (série résultant de la Convention ReCoDiC-Dir. Rech. Min. Ed. Nat. — MIDIST (Min. Ind. Rech.); 40, avenue du Recteur Pineau — 86022 Poitiers cedex).

DOIS NOVOS TÍTULOS NA COLECÇÃO Limiar do Futuro



OS MECANISMOS DA MENTE COLIN BLAKEMORE

Obra galardoada com o Prémio Phi Beta Kappa de Ciência, que aborda a estrutura e funcionamento da mente humana.



O PLANETA AZUL LOUISE B. YOUNG

Um extraordinário livro sobre o planeta terrestre, da autoria de uma reputada especialista em geofísica.

Outros títulos publicados:

- **A Criação**
P.W. Atkins
- **Reinventar o Homem**
Igor Aleksander e Piers Burnett
- **O Computador Criativo**
Donald Mitchie e Rory Johnston
- **À Procura do Gato de Schrödinger**
John Gribbin
- **Sete Pistas para a Origem da Vida**
A.G. Cairns-Smith



**EDITORIAL
PRESENÇA**

Rua Augusto Gil, 35-A 1000 LISBOA Telef. 73 41 91 *

Os Livros

SETE PISTAS PARA A ORIGEM DA VIDA: Uma história contada à maneira de um romance policial, A.G. Cairns-Smith, Editorial Presença, 128 págs, 850\$00

A Presença acaba de pôr à venda mais uma obra inscrita na sua série Limiar do Futuro, excelentemente traduzida por J.J. Moura Ramos e Ana Telma R. Sousa. Cairns-Smith, o seu autor, é um homem forte da comunidade científica que se ocupa da questão da origem da vida. Químico orgânico de formação e professor universitário de profissão, escreveu a obra *Genetic Takeover*, para especialistas e, depois, as "Sete Pistas...", uma nova versão da mesma obra, desta vez para os leigos. Em seguimento à hipótese de Darwin (1872) segundo a qual o primeiro organismo vivo teria sido gerado por via química, Oparin (1924) e Haldane (1933) desenvolveram e detalharam separadamente esta hipótese, estabelecendo assim os fundamentos para a primeira experiência laboratorial bem sucedida, realizada por Urey e Miller (1953). A síntese de aminoácidos em condições de simulação prebiótica encorajou outros químicos a estudarem outros sistemas de síntese prebiótica e novos progressos foram obtidos (Oró, bases nucleicas; Ponnampertuma, aminoácidos e bases nucleicas). Enquanto pelo mundo fora, muitos outros químicos e bioquímicos começaram à procura de novas pistas para a síntese prebiótica de moléculas com significado biológico, foi-se estruturando a ideia de que, anteriormente à origem da vida, deveria ter ocorrido na Terra uma evolução química, prosseguindo depois com uma evolução bioquímica no interior dos primeiros representantes da vida, culminando mais tarde na evolução biológica darwiniana. Todas as experiências de simulação pressupunham que, após a sua formação, a Terra teria tido uma atmosfera predominantemente redutora, essencialmente constituída por metano, azoto, vapor de água e, pelo menos, algum amoníaco e algum hidrogénio, nos termos do que fora proposto por Urey, à imagem da composição química dos grandes planetas do Sistema Solar — Júpiter e Saturno. No entanto, a análise de informação mais recente proveniente de outras ciências (Vulcanologia, Estratigrafia, Geologia, Astroquímica, Astronomia Espacial) levou à suspeita, no decurso da última década, de que a Terra nunca teria tido uma atmosfera redutora, devendo antes a sua primeira atmosfera ter sido neutra ou mesmo oxidante. Nestas condições, porém, nunca da atmosfera poderiam ter sido gerados aminoácidos, bases nucleicas ou outros compostos igualmente importantes na

estruturação da teoria da evolução química. Estes seriam monómeros essenciais ao posterior aparecimento da vida como a conhecemos, baseada em proteínas e ácidos nucleicos.

Por outro lado, os ácidos nucleicos têm vindo a ser melhor conhecidos na sua complexidade e também tentativas realizadas para obtenção de poli-nucleótidos em condições prebióticas têm conduzido a dificuldades não totalmente inesperadas. Não referindo já, em pormenor, o complicado problema da origem da assimetria (selecção assimétrica das moléculas biológicas), estes factos levaram a que o modelo para a evolução química para a vida, tal como era concebido há alguns anos, entrasse em crise. Desta crise surgiram três novos modelos: um, proposto por Fred Hoyle, que rejeita pura e simplesmente a evolução darwiniana e a origem da vida, admitindo que esta é uma propriedade do Universo e é transportada de galáxia em galáxia por corpos celestes como os cometas — neopanspermia; esta corrente tem muito poucos adeptos e recebe pouco suporte ou evidência científica; outro modelo, menos radical, é defendido por Cairns-Smith, que aceita a evolução darwiniana e a origem química da vida, mas rejeita a evolução química nos termos em que tem sido concebida — é um modelo claramente fundamentado e desenvolvido durante a fase de maior crise desta teoria e que, não tendo igualmente muitos adeptos, mantém pelo menos a comunidade científica numa situação de expectativa; o terceiro modelo constitui uma reformulação do modelo da evolução química, e é fundamentado em aquisições científicas recentes, tendendo assim a merecer maior aceitação da parte da comunidade científica. A descoberta cada vez mais frequente de moléculas orgânicas complexas no espaço sideral, situadas em nuvens de poeiras que se distribuem até aos confins do Universo, constitui evidência cada vez mais insofismável de que existe uma real evolução química fora da Terra; estes factos foram corroborados pelas observações realizadas pelas sondas Vicking e Voyager na região externa do Sistema Solar e são consonantes com as recentíssimas observações realizadas pela sonda Giotto no cometa Halley. Os compostos encontrados são reagentes ou produtos de reacções de simulação prebiótica que têm sido realizadas durante os últimos trinta anos em atmosferas redutoras. As crateras da Lua e demais planetas do Sistema Solar, bem como a presença de crateras de impacto na Terra, mostram que, após a sua formação, estes planetas continuaram a receber do espaço o mesmo material químico que cobre hoje Júpiter e Saturno e os seus satélites. Este material pode ser produzido em experiências de simulação e é encontrado igualmente nos meteoritos que ainda hoje atingem o nosso planeta. Parece assim que a Terra foi um receptáculo para continuação da evolução

inicial no espaço. Foram encontrados vários caminhos para se produzirem polipéptidos (com alguma actividade biológica), em condições prebióticas, mas não polinucleóticos, embora nessas condições se formem precursores dos nucleótidos (bases nucleicas e formaldeído — o formaldeído é um monómero precursor dos açúcares). Parece assim, que a evolução dos monómeros para as proteínas poderá ser mais fácil e mais rápida do que a evolução para os ácidos nucleicos. Se a vida poderá ter sido inicialmente baseada em apenas ácidos nucleicos ou apenas proteínas tem sido uma longa polémica. No entanto, a complexidade dos primeiros e a evidente dificuldade da sua formação em experiências laboratoriais têm levado à crescente convicção de que poderão ser um produto de evolução bioquímica posterior ao aparecimento da vida. Com efeito, no último congresso International Society for the Study of the Origin of Life (Universidade da Califórnia, Berkeley, Julho 1986) gerou-se um consenso maioritário a favor da hipótese da evolução química ter seguido a via das proto-proteínas, que teriam mais tarde colaborado na formação dos primeiros polinucleótidos essenciais aos seres vivos actuais.

O modelo de Hoyle é certamente já conhecido no nosso meio.

O modelo de Cairns-Smith é apresentado no seu livro "As Sete Pistas...". Nas experiências de simulação prebiótica são frequentemente testadas as capacidades catalíticas de materiais de origem mineral, como, por exemplo, o óxido de titânio das areias para a síntese de amoníaco, os sais dissolvidos na água do mar para a síntese de aminoácidos e polipéptidos. As argilas — especialmente a montemorilonite — têm-se mostrado úteis como catalisadores de diversas reacções prebióticas. Tratando-se de materiais microcristalinos muito finos, poderão ter desempenhado funções prebióticas como suportes cromatográficos em processos de filtração que permitiriam a separação dos materiais orgânicos e a sua concentração (as moléculas grandes deveriam ter sido concentradas, retidas e protegidas de radiações nocivas, enquanto as pequenas teriam sido filtradas e recicladas). No seu livro Cairns-Smith não refere estes fenómenos, mas apresenta uma argumentação muito imaginativa acerca do papel que as argilas poderão ter desempenhado como matrizes primitivas para a produção de moléculas orgânicas em atmosfera oxidante (a partir do dióxido de carbono, em fenómenos de algum modo precursores da fotossíntese). Para o autor, qualquer evolução anterior teria sido desnecessária, porquanto as argilas poderiam não só promover a síntese de todos os compostos essenciais ao primeiro ser vivo — infinitamente mais simples do que o mais simples hoje conhecido — como também actuar como matrizes capazes de assegurar a coexistência de certas características estruturais das moléculas produzidas, desempenhando a função realizada hoje pelos DNA e RNA. Numa fase mais avançada da evolução bioquímica (ou prebioquímica) assim iniciada, teriam aparecido os ácidos nucleicos que, por serem muito mais eficientes do que as argilas, teriam tomado conta da fun-

ção controladora desempenhada pelos primeiros em todos os seres vivos hoje conhecidos. A esta transferência Cairns-Smith chama "trespasse genético" (genetic takeover). O seu livro é notável pela modéstia de termos científicos usados e pela profusão da sua linguagem figurada, o que torna o texto facilmente acessível a qualquer leitor, ainda que leigo nestas questões. Os argumentos a favor da sua teoria são extremamente convincentes, o mesmo não se aplicando aos que usa para desmontar alternativas possíveis, particularmente no que se refere ao modelo clássico da evolução química. Como o autor começa por esta desmontagem, para acabar no desenvolvimento progressivo dos argumentos de suporte à sua proposta, o leitor termina por ficar convencido de que se não acabou de ler a verdade absoluta sobre a origem da vida, pelo menos estará perante uma proposta muito realista. Não encontrará no entanto um único exemplo duma reacção química que transforme, pela via das argilas, o dióxido de carbono num composto orgânico, o que nos parece mostrar que a hipótese de Cairns-Smith é de facto uma hipótese apenas — por enquanto, é claro, pois só o futuro dirá onde estará a verdade. A obra é recheada de espírito britânico, em alguns capítulos a sua linguagem é do tipo dedutivo à maneira de Sherlock Holmes e cada capítulo é iniciado e terminado com uma citação de Conan Doyle, a título de comentário. Os primeiros cinco capítulos são utilizados na desmontagem de hipóteses alternativas à do autor e à descrição (excelente) dos fenómenos inerentes à vida e dos materiais que lhe são essenciais. Nos quatro capítulos seguintes tenta (e consegue) definir um perfil para o primeiro ser vivo segundo a sua concepção de ser vivo. Nos três capítulos que se seguem descreve em pormenor as características estruturais das argilas como matrizes de reacções químicas selectivas e estruturalmente controladas. Nos restantes capítulos explica como teria funcionado esse microorganismo "constituído de argila", terminando com uma listagem das suas "sete melhores pistas para a origem da vida". Em dois apêndices apresenta algumas explicações químicas para os curiosos e a obra encerra com um excelente glossário em que, em apenas duas páginas, o autor define cerca de cinquenta termos científicos ao mesmo tempo que conta novamente toda a história — trata-se, pois, simultaneamente dum glossário e dum resumo. As "Sete Pistas para a Origem da Vida" é uma obra muito agradável de se ler, indiscutivelmente ousada nas suas propostas, mas também indiscutivelmente útil para se conhecer uma proposta cientificamente válida à procura de suporte experimental. É, pois, uma obra que tem de ser lida. A terminar referimos que Cairns-Smith foi uma das figuras de privilégio no debate de encerramento inscrito no programa do congresso de Berkeley, debate este subordinado ao título: "O que foram os primeiros sistemas vivos: minerais/autotróficos ou orgânicos/heterotróficos?"

Hernâni Maia
Universidade do Minho

Congressos e Conferências

- 1987**
FEVEREIRO
- 3-5
Chamonix (F) IXeme Journées Internationales sur l'Education Scientifique Theme: modeles et simulation
- 4-6
Nice (F) Formula — 1st International Forum on Physico Chemistry of Interfaces and Formulation of Chemical Specialities.
- 8-12
Melbourne (Austrália) 16th Australian Polymer Symposium
- 24-25
Estocolmo (S) Symposium on Tablet Technology
- MARÇO**
- 9-13
Viena (Áustria) Intern. Congress on recente advances in the management of hazardous and toxic wastes in the process industries.
- 17-19
Aussois (F) 2e Reunion Europeenne sur les Siliciures et Leurs Applications en Microelectronique.
- 24-26
Aussois (F) Journées Europeennes d'Etudes sur les Metaux Refractaires et les Siliciures.
- 1987**
ABRIL
- 6-9
Bilthoven (NL) Eucem Conference on Mass Spectrometric of High Molecular Weight Compounds.
- 7-9
Cambridge (G-B) Brownian Motion.
- 26-30
Taormina (I) CEF 87: Utilisation des ordinateurs en genie chimique.
- 27-30
Paris (F) Symposium International sur la Chimie du Bois et des Procèdes de Mise em Pate.
- 26-30
Limburg (NL) Rolduc Polymer Meeting-2
- 1987**
MAIO
- 1-7
Ghent (B) 2nd International Symposium on Quantitative Luminescence Spectrometry in Biomedical Sciences.
- 10-15
Aussois (F) Eucem Symposium on Unusual Methodologies in Organic Synthesis: Sonochemistry, Piezochemistry, High Temperature Chemistry
- 11-13
Baden-Baden (RFA) Anakon 87
- 13-16
Singapura Chemasia, Instrumentasia and Analabasia.
- 13-17
Bruxelas (B) Instrurama 87
- 17-22
Tokyo (J) World Conference on Advance Materials for Innovations in Energy, Transportation, and Communications — Chemrawn VI.
- 29-3
Tokyo (J) IUPAC 88 Kyoto
- 1987**
JUNHO
- 1-7
Perugia ou Assis (I) Eucem Conference on Microaggregates in Homogeneous Solution: Structure and Reactivity.
- 1-6
Antibes (F) CIP 87 et 4e Symp. Intern. sur la Gravure Seche et le Depot Plasma en Microelectronique.
- 14-19
Amsterdam (NL) 4th European Congress on Biotechnology.
- 29-3/7
Seoul (Coreia) Asian Chemical Congress 87.
- 1987**
JULHO
- 6-9
Praga (Checosl.) 30th Symposium on Macromolecules.
- 7-10
Roma (I) World Conference on Chemical Accidents.
- 7-10
Manchester (GB) Hydrometallurgy 87.
- 13-17
Darmstadt (RFA) Eurocars IV — Th European Symp. on Carbohydrates Chemistry, Biochemistry, Technology.
- 13-18
Sofia (Bulgária) IUPAC 87 31st International Congress of Pure and Applied Chemistry.
- 19-24
Tabaraki (J) Intern. Conf. on Heteroatom Chemistry (ICHAC 87).
- 21-26
Pequim (China) 25th International Conference on Coordination Chemistry.
- 26-31
São Paulo (Brasil) 9th International Conference on Chemical Education — IX. ICCE.
- 1987**
AGOSTO
- 16-21
Heidelberg (RFA) 11th International Congress of Heterocyclic Chemistry.
- 24-28
Munique (RFA) 8th International Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes.

24-28 Viena (Áustria)	6th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy.	7-9 Frankfurt-Hoechst (RFA)	Organische Elektrochemie.
25-30 Pequim (China)	8th International Conference on Computers in Chemical Research and Education.	19-23 Stuttgart (RFA)	ECASIA 87 European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis.
30-4/9 Praga (Checosl.)	9th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation — CHISA 87.	1988	
1987		JANEIRO	
SETEMBRO		?-30 Cadiz	IV Seminário de Química Marina — Cadiz.
6-11 Hamburgo (RFA)	3rd International Congress on Hormones and Cancer.	1988	
7-11 Paris (F)	Euroanalysis VI European Conference on Analytical Chemistry.	MARÇO	
14-16 Birmingham (G-B)	Dynamics of Elementary Gas Phase Reactions.	28-30 Durham (G-B)	Solvation.
21-25 Castle Beclyne (Checosl.)	10th Symp. on Industrial Crystallization.	1988	
23-25 Santiago de Compostela (E)	1 Congresso Hispano-Português de Química Terapêutica.	JUNHO	
1987		5-11 Frankfurt (RFA)	International Meeting of Chemical Engineering and Achema — Chemical Engineering Exhibition Congress.
OUTUBRO		26-1/7 Calgary (Can.)	9th Congress on Catalysis.
1-?	Euchem Conference Biotechnology in Chemistry — Biocatalysis and Bioprocess Engineering.	1989	
		AGOSTO	
		?-? Wiesbaden (RFA)	11th International Symposium on Microchemical Techniques.

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUÍMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

Para as suas inserções publicitárias escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º 1000 LISBOA, ou telefone para 57 26 16 ext 266 (Eng.ª Matilde Marques)

NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

Página interior (só preto)

1/8 de página.....	5 000\$00
1/4 de página.....	7 000\$00
1/2 página.....	10 000\$00
1 página.....	15 000\$00

Capa 3 (a duas cores)

1/8 de página.....	7 000\$00
1/4 de página.....	10 000\$00
1/2 página.....	15 000\$00
1 página.....	25 000\$00

Capa 4 (a duas cores)	35 000\$00
------------------------------------	-------------------

10.º ENCONTRO ANUAL DA S.P.Q.

Porto, 6-11 de Abril de 1987

Recepção de comunicações até 27 de Fevereiro
Inscrições até 13 de Março

Outras informações: Delegação do Porto da S.P.Q.
Faculdade de Ciências
Porto

S.P.Q.

PRÉMIO FERREIRA DA SILVA

Lembramos aos Sócios da S.P.Q. que as propostas de candidatura para o Prémio Ferreira da Silva, 1987, devem ser enviadas à Direcção da Sociedade até 28 de Fevereiro de 1987.

Pela Direcção
A. Romão Dias
Secretário-Geral