

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Recovery and Characterization of an Ancient *Bacillus sphaericus* from Dominican Amber

Extracção por Solventes

O que há de "Novo" na Química Supramolecular

O Sexo dos Anjos ou as Maçãs da Ciência

Ainda a propósito do Centenário da Morte de Pasteur:

Simetria e Quiralidade Moleculares

As Técnicas de Reflectância Difusa de Fotólise

Pulso de Laser e de Estado Fundamental

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Orientação Editorial

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

Química publica entrevistas, reportagens, artigos solicitados e propostos, noticiário, resenhas de livros e outras publicações e correspondência dos leitores.

Nenhum texto será considerado a priori inaceitável, mas é dada preferência a artigos de carácter relativamente geral e escritos de modo a poderem interessar a um vasto leque de leitores.

Normas de Colaboração e Instruções para os Autores

1. Enviar três exemplares, dactilografados a dois espaços, com as páginas numeradas e em formato A4, endereçados a: Director de *Química*, Boletim da SPQ, Av. da República, 37-4º, 1050 LISBOA. Não enviar os originais das eventuais ilustrações. Fazer acompanhar os exemplares de uma carta onde conste o nome, instituição, morada, telefone, fax e e-mail de todos os autores.

2. A Redacção acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores.

Com base nas apreciações obtidas, a Direcção decidirá da aceitação ou recusa das colaborações propostas.

Eventualmente, proporá aos autores a reelaboração dos textos antes de tomar uma decisão definitiva.

3. Os artigos devem conter um resumo de 50 a 100 palavras com a descrição do respectivo conteúdo. Salvo casos excepcionais os textos não devem exceder 15 páginas A4.

Os autores deverão sugerir e apre-

sentar ilustrações para os seus textos, até ao máximo de oito por artigo. As fórmulas complexas, os esquemas, etc. deverão ser preparados como ilustrações mas não estão incluídos no número limite anterior.

As ilustrações deverão ter a qualidade indispensável a uma boa reprodução gráfica, devendo ser acompanhadas de legendas.

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

5. Na Bibliografia, a indicação abreviada de artigos em publicações periódicas deve obedecer à convenção autor-volume-ano-página, por exemplo W. Krätschmer, L.O. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354. A indicação de livros deverá seguir a convenção autor-editor-título-editora-ano, por exemplo S.J. Formosinho, I.G. Czismadia, L.G. Arnaut (Editores), *Computational and Theoretical Models for Organic Chemistry*, Kluwer, 1991.

6. Em casos especiais, sujeitos à concordância da Direcção do *Química*, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.

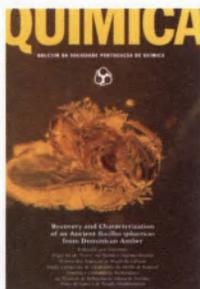
7. No caso dos autores desejarem corrigir pessoalmente as provas dos textos aceites para publicação, deverão indicá-lo expressamente ao enviá-los para a Redacção.

8. Após a aceitação da colaboração, será solicitado o envio da mesma em disquete, preferencialmente em *Word Macintosh* ou em *Word for Windows*, gravado com extensão "RTF". Embora não obrigatório, este meio permite um processamento mais fácil e mais rápido do texto.

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

10. Os autores de cada artigo receberão gratuitamente 20 separatas do mesmo.

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Na capa:

Abelha conservada
em ambar
Dominicano.
20 milhões de anos.

Propriedade de:

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870-1180
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 60 - Janeiro-Março 1996

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 - 4.º 1050 LISBOA
Telefone: (01) 793 46 37 - Telefax : (01) 795 23 49

Director

Luís Paulo S. N. M. Rebelo

Directores-Adjuntos

Maria Helena Adão, Hermínio Diogo, Jorge Lampreia
Benilde J. V. Saramago, Pedro C. Simões

Redactora

Helena Pais Costa

Direcção Gráfica

Luís Moreira

Secretária de Redacção

Cristina Campos

Comissão Editorial

Rita Delgado (IST),
Luís Rocha San Miguel (RAR, S.A.)
Maria Gabriela Cepeda Ribeiro (UM),
José A. Martinho Simões (FCUL)

Colaboradores

António Amorim da Costa (UC), João Paulo Leal (INETI)
Manuel E. Minas da Piedade (IST)
Mário Nuno Berberan e Santos (IST)

Publicidade

DIRECÇÃO:
Maria Helena Adão

COLABORADORES:
Manuel Alexandre Branquinho, Gonçalo Moreira Guerra
Maria da Conceição Mesquita, José Ferreira Pinto

Fotocomposição e tratamento de texto

Cristina Moreira

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua dos Lagares D'El Rey, r/c esq., Tel.: 846 41 79
1700 LISBOA

Tiragem: 2750 exemplares

Preço avulso: 2500\$00

Assinatura anual-quatro números:

9000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)
10000\$00 (Estrangeiro / via aérea)

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direcção de «Química». São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.

A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração são publicadas anualmente no número de Janeiro.



Publicação subsidiada pela

Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica
e pelo Instituto de Inovação Educacional do Ministério da Educação

2 notícias

3 notícias SPQ

6 notícias IUPAC

7 opinião

artigos

8 Recovery and Characterization
of an Ancient *Bacillus sphaericus*
from Dominican Amber

RAUL J. CANO & MONICA K. BORUCKI

14 Extracção por Solventes

JOSÉ MANUEL F. NOGUEIRA

20 O que há de "Novo" na Química
Supramolecular

FERNANDO PINA

26 O Sexo dos Anjos ou as Maçãs
da Ciência

JORGE C. G. CALADO

33 Ainda a propósito do Centenário
da Morte de Pasteur:
Simetria e Quiralidade Moleculares

A. M. AMORIM DA COSTA

educação

41 Conde da Barca, um Português
que foi dos Pioneiros na Educação
Química no Brasil

ATTICO INÁCIO CHASSOT

antologia

46 Memórias dum Átomo

EÇA DE QUEIROZ

técnicas experimentais

50 As Técnicas de Reflectância Difusa
de Fotólise por Pulso de Laser
e de Estado Fundamental
ou Como Estudar Reacções Fotoquímicas
em Superfícies de Sólidos

LUÍS FILIPE VIEIRA FERREIRA, JOSÉ CARLOS
NETTO-FERREIRA, ANABELA S. OLIVEIRA,
SÍLVIA M.B. COSTA

55 publicações

55 correspondência

58 novos produtos

EDITORIAL

Já passou um ano desde que a actual equipa assumiu a direcção do *Química*. Publicaram-se quatro números. Algo foi portanto feito, mas, seguramente, muito ficou por fazer. Em tempo de balanço é pertinente que me pergunte se estou satisfeito com o produto final.

Penso que conseguimos um bom equilíbrio entre o espaço dedicado ao Ensino, à Indústria e à Investigação, mantendo níveis de qualidade aceitáveis e um bom aspecto gráfico. O nosso amadorismo e organização q.b. foram parcialmente colmatados com (muita) carolice.

Houve, no entanto, lacunas evidentes. Alguns exemplos:

Embora tenhamos conseguido

realizar, em tempo próprio, uma homenagem a Pasteur na passagem do centenário da sua morte (vêr número 59), tal já não foi possível no caso de Roentgen, a propósito do centenário da descoberta dos raios X. Problemas editoriais de vária ordem, entre os quais destaco alguns relacionados com enormes atrasos na transferência de "copyright", não nos permitiram fazê-lo no decurso de 1995. Estando esses problemas já ultrapassados, planeamos dedicar grande parte do próximo número aos raios X. Mais vale tarde, do que nunca. A propósito de "copyright", refira-se que cometemos alguns erros (vêr neste mesmo número a rubrica "Correspondência" e a

"caixa" "A mão à Palmatória").

Neste número, e sem pretender menosprezar outros trabalhos, os pontos altos são o artigo de Jorge Calado e o artigo de Raul Cano (a não perder!).

Para finalizar, uma novidade:

A partir já do próximo número, esperamos estar em condições de fazer uma edição experimental do *Química* na Internet. Se o resultado fôr positivo, o "experimental" passará a "definitivo", ou seja, em paralelo com a edição enviada por correio normal, ficará também disponível uma edição reduzida "on line" em correio electrónico. O presente passa por aqui...

Luís Paulo Rebelo

Quem apareceu primeiro: a flor ou a abelha?

Foi recentemente anunciado numa reunião da Sociedade Geológica Americana uma descoberta que pode pôr em causa a teoria até ao momento aceite de que as flores apareceram à superfície da terra primeiro do que as abelhas, ou de um modo mais lato, a teoria da evolução de insectos invertebrados.

A equipa do palenteologista americano, S. Hasiotis, encontrou em toros fossilizados, exis-

tentes no Parque Nacional da Floresta Petrificada (Arizona, EUA), favos (casíulos) semelhantes aos fabricados actualmente pelas abelhas, embora não tenha sido detectado qualquer pedaço do corpo de insecto juntos destes favos. A flor e a vespa fossilizadas mais antigas que se conhecem datam de há 120 e 116 milhões de anos, respectivamente, aproximadamente no período em que se deu o aparecimento

dos angiospermas, enquanto que os favos agora encontrados rondam os 220 milhões de anos! A confirmarem-se estas datas uma questão se coloca: como viveriam as abelhas antes do aparecimento dos angiospermas? Ou as flores apareceram muito antes do que actualmente se julga ou então as primeiras abelhas viveram sem as flores durante um longo período de tempo alimentando-se e espalhando o pólen

de outra classe de plantas conhecidas como gimnospermas.

Por outro lado, investigação recente sobre a teoria de evolução de insectos, leva alguns botânicos a suspeitar que os primeiros angiospermas surgiram na terra há mais 200 milhões de anos e não há cerca de 110-120 milhões de anos como é actualmente aceite, provavelmente durante o período triássico (altura do aparecimento dos dinossauros).

Congressos e Reuniões

2ª Feira de Química Aplicada, do Plástico e da Borracha - QUIMI-TEC' 96
EXPONOR, Porto
Novembro, 27-30, 1996

Associação Industrial Portuense
Departamento de Feiras
EXPONOR - Feira Internacional do Porto
4450 Leça da Palmeira, Portugal
Tel.: +351-(0)2-998 1400
Fax.: +351-(0)2-995 7499

The First European Congress on Chemical Engineering
Florença, Itália
Maio, 4-7, 1997

AIDIC Secretariat c/o Studio Ambra Poli
Via Ludovico Muratori, 29
I - 20135 Milão, Itália
Tel.: +39-2-5519 1025
Fax.: +39-2-5519 0952
email.: AIDIC@ipmch8.chin.polimi.it

First Symposium "In Vino Analytica Scientia"
Bordéus, França
Junho, 18-20, 1997

"In Vino Analytica Scientia"
Congress Rive Droite
10, rue de Nuits
33100 Bordeaux, France
Tel.: +33-56-328 229
Tel.: +33-1-44 08 16 48.



XV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

Programa

22 de Maio de 1996

Química - Física / Química Inorgânica

09H30: Abertura

10H00: **P1** - Ivano Bertini (Universita Degli Studi di Firenze, Itália): "Chemistry and Biology to Understand Metalloproteins"

11H00: Café

11H30: **CC1** - Maria Helena Garcia (Instituto Superior Técnico): "Compostos Opticamente Não-Lineares nos Computadores do Futuro"

12H00: **CC2** - A. Robert Hillmann (University of Leicester, Inglaterra): "Structure and Mechanism in Electrochemistry: How Can in situ Techniques Help?"

12H30: Almoço

14H30: **CC3** - J. A. Ferreira Gomes (Faculdade de Ciências U.P.): "Simulação de Soluções. Possibilidades e Objectivos"

15H00: **CC4** - Winchill Vaz (Universidade do Algarve): "A Membrana Biológica - Consequências de Ser um Sistema Heterogéneo Bidimensional"

15H30: **CO** - Jacob Bigeleisen "Isotope Chemistry - Principles and Applications"

16H10: **CO1** - A seleccionar

16H30: Café

16H50: **P5** - Prémio Ferreira da Silva

17H30: **SD1**-DIAS DE SOUSA, LDA: Paula Coimbra (Controlab, Lda.), Angel Vindel (Fisons): "Princípios e Aplicações de EAA - ICP"

18H00: **SD2**- DIAS DE SOUSA, LDA: Paula Coimbra (Controlab, Lda.), John Cottam (Dionex): "Princípios e Aplicações de HPLC e Cromatografia Iónica"

18H30: **SD3** - DIAS DE SOUSA, LDA: Mechtilid Geyer (Termo Separation): "Princípios e Aplicações de Electroforese Capilar"

19H00: **SD4** - EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & CA., LDA: John Mills (Varian): "Princípios e Aplicações de GC - MS"

Recepção

23 de Maio de 1996

Química e Indústria / Química e Ambiente / Catálise

09H30: **P2** - Jacob A. Moulijn (Delft University of Technology, Holanda): "Catalysis in the Fine Chemicals Products"

10H30: **CC5** - Carlos Costa (Faculdade de Engenharia U.P.): "Reutilização e Reciclagem na Indústria Química: Metodologia e Aplicações"

11H00: Café

11H30: **CC6** - Margarida M. C. dos Santos (Instituto Superior Técnico): "Especiação do Cu(II) / Cu(I) no Ambiente"

12H00: **CC7** - Armando da Costa Duarte (Universidade de Aveiro): "Extração e Caracterização de Substâncias Húmicas Aquáticas"

12H30: Almoço

14H30: **CC8** - José Soares Mota (PETROGAL): "Plano de Inspeção e Ensaio na Indústria Química - Práticas e Tendências"

15H00: **CC9** - Francisco Lemos (Instituto Superior Técnico): "Simulação Digital de Mecanismos Catalíticos Complexos - O "Cracking" Catalítico"

15H30: - 16H30: **CO2 - CO4** - A seleccionar

16H30: Comunicações em Poster (**CP**)

17H30: **SD5** - DIAS DE SOUSA, LDA: Jean Claude Boulou (Bruker): "Princípios e Aplicações de Espectrometria no IV e Raman"

18H00: **SD6** - PACI, SA: Miguel Angel Cortez (Waters): "Princípios e Aplicações de LC-MS"

18H30: **SD7** - ELNOR: Ettore Castiglioni (Jasco): "Técnicas Analíticas Espectrométricas"

19H00: **SD8** - ILC: Gerhard Schlemmer: "New Improvements in EAA - Zeeman and FIA Technology"

19H30: **AG** - Assembleia Geral da SPQ

Serão Musical



24 de Maio de 1996

Química Analítica/Química e Ensino

09H30: **P3** - Chris Orvig (University of British Columbia, Canadá): "Insulin-Mimetic Vanadium Complexes"

10H30: **CC10** - Mark Andersen (University Virginia Tech, USA): "Studies toward Understanding the Structure-Function of Modified Interfaces"

11H00: Café

11H30: **CC11** - José L. F. Costa Lima (Faculdade de Farmácia U.P.): "Evolução da Análise em Fluxo Contínuo: do Fluxo Segmentado à Multicomutação"

12H00: **CC12** - Higuinaldo J. Chaves das Neves (Universidade Nova de Lisboa): "Vulgarização de Técnicas Hifenadas em Cromatografia de Alta Eficiência: Benção ou Preocupação"

12H30: Almoço

14H30: **Debate: "Química e Ensino"**

Henny Kramers Pals (Universiteit Twente - Holanda): "A Resolução de Problemas no Ensino da Química"; "O Trabalho de Laboratório no Ensino da Química"

Maria Manuel Araújo Jorge (Faculdade de Letras U.P.): "A Ciência Pós-Moderna"

Duarte Costa Pereira (Faculdade de Ciências U.P.): "A Comunicação em Ciência e o Papel dos Multimédia"

16H30: Comunicações em Poster (**CP**)

17H30: **SD9**- DIAS DE SOUSA, LDA: Ana Maria Costa Freitas / Mike Bottomley (Aromascan): "Princípios e Aplicações na Determinação Electrónica de Aromas"

18H30: **SD10** - EN: Ulrich Jendricke (Spectro Analytical instruments): "Possibilidades e limitações de Espectrômetros de ICP com Plasma Axial"

19H00: **SD11** - DIAS DE SOUSA, LDA.: Adamsky (Merck): "Princípios e Aplicações de HPLC - O Software Multimédia HPLC"

Jantar do Encontro

24 de Maio de 1996

Química Orgânica / Química Biológica

09H30: **P4** - Andrew Streitwieser (University of California, USA): "The Reactivity of Enolate Ion Pairs and Aggregates"

10H30: **CC13** - Maria Helena Gil (Faculdade de Ciências e Tecnologia U.C.): "Imobilização de Compostos Biológicos em Suportes Poliméricos. Aplicações"

11H00: **SD12** - PARALAB: Conferencista a indicar: "Técnicas de FTIR"

11H30: Café

12H00: **CC14** - H. Maia Hernâni L. S. Maia (Universidade do Minho): "Reabilitação dos Grupos Tosilo e Benzoílo em Síntese Orgânica"

12H30: **CC15** - Madalena M. M. Pinto (Faculdade de Farmácia U.P.): "Fendas Moleculares no Reconhecimento Artificial de Antivirais"

13H00: Encerramento

Nota: **P** - Lição Plenária; **CC** - Comunicação Convidada; **CO** - Comunicação Oral; **CP** - Comunicação em Poster; **SD** - Sessão Didáctica; **AG** - Assembleia Geral



Reunião do Conselho Directivo da SPQ

Nos dias 1 e 2 de Março passado, teve lugar no Departamento de Química da Universidade de Coimbra a reunião anual ordinária do Conselho Directivo da SPQ, com as presenças do Presidente (Sebastião Formosinho), Vice-Presidente (José Lopes da Silva), Secretário-Geral (José Gaspar Martinho), Secretários-Gerais Adjuntos (António Gonçalves da Silva e Mário Berberan e Santos), Tesoureira (Laura Ilharco), e Presidentes das Delegações Regionais de Aveiro (Fernando Domingues), Braga (representado por Hernâni Maia), Coimbra (Luís Arnaut), Lisboa (Eurico de Melo) e Porto (José Luís Figueiredo). Foi apreciada a situação actual da SPQ, tanto no que se refere às suas actividades e estrutura organizativa como à sua situação financeira. Aprovaram-se as contas de 1995, bem como

o valor das quotas para 1996 já anunciado no último boletim. Foi decidido iniciar a distribuição dos três números atrasados da *Revista Portuguesa de Química* durante o Encontro Nacional de Maio próximo. Estes são: volume 30 (1988), já impresso, e armazenado no Porto; volume 31 (1989-90), com impressão ao cuidado do Prof. Ribeiro da Silva (FCUP); volume 32 (1991-92), com impressão ao cuidado da Comissão Executiva, após recepção dos originais na posse do Prof. Ribeiro da Silva. Analisou-se a situação actual da *Revista Portuguesa de Química*, tendo sido aprovada a nomeação do Prof. Fernando Pina (FCT-UNL) para o cargo de Director. Sobre o funcionamento da mesma revista, julgou-se conveniente que o Director dialogasse com os Presidentes das Divisões por forma a assegurar equilíbrio nos

temas escolhidos e que alguns dos autores proviessem de Encontros da SPQ. Analisou-se também a situação do boletim *Química*, havendo geral apreço pelo trabalho realizado pela actual equipa. Reconheceu-se a necessidade de dedicar mais atenção ao Ensino Secundário no boletim, o que deverá ser conseguido pela reactivação da Divisão de Educação (v. notícia). Decidiu-se realizar um inquérito aos sócios com o fim de conhecer melhor a sua apreciação da SPQ e das suas actividades e publicações. Verificou-se a necessidade estatutária de realização de eleições para as Delegações Regionais de Coimbra, Lisboa e Porto no decurso de 1996. Apreciou-se o andamento da organização do próximo Encontro Nacional, a realizar no Porto, de 22 a 25 de Maio, esperando-se a participação de um

grande número de sócios. Apreciaram-se as relações internacionais da SPQ, e nomeadamente a participação na FECS e ECCS (em processo actual de fusão), IUPAC, EUCHEM, EFCE, esta última em colaboração futura com a Ordem dos Engenheiros. Decidiu-se que o Encontro Nacional de 1998 se realizará em Braga, e será especialmente consagrado ao Ensino. Decidiu-se reactivar a Divisão de Química Industrial (A. Gonçalves da Silva), e apoiar a Divisão de Educação no seu arranque. Apreciou-se o estado das relações com o Ministério da Educação e com o Instituto de Inovação Educacional. Decidiu-se apoiar o Departamento de Química da Universidade de Coimbra no seu esforço de obtenção de apoio financeiro para o funcionamento condigno da respectiva Biblioteca.

Divisão de Educação

Realizou-se na Sede, em 8 de Fevereiro passado, uma reunião da Comissão Executiva com uma Comissão de reactivação da Divisão de Educação, constituída por: Elisa Maia (Presidente, FCUL), Eugénia Sofia Ferreira (FCUP), Filomena Camões (FCUL), Otilia Abrantes dos San-

tos (ES Fernando Namora) e Manuela Malhoa Gomes (Museu do Azulejo e ES Marquês de Pombal). A Divisão, inactiva desde 1993, deverá, entre outras iniciativas, dinamizar as seguintes: Diálogo com o Ministério da Educação sobre o Regulamento do novo Programa Foco; Consti-

tuição de um Centro de Formação na SPQ; Olimpíadas de Química; Conferências dirigidas ao Ensino Secundário; Edição de textos e realização de acções de formação. Foi decidido nomear a Prof. Filomena Camões para integrar a Comissão Nacional de Exames (12º ano) do Ministério

da Educação, em representação da SPQ. Todos os sócios membros da Divisão de Educação receberão em breve mais informações sobre a mesma.

Novos livros para a Biblioteca

Deram entrada as seguintes obras: *Memoria e Estudo Chimico sobre as Aguas Mineiras e Potaveis de Moledo*, A. Ferreira da Silva, Coimbra, 1897; *O doutor Bernardino Gomes (1768-1823). A sua vida*

e a sua obra, Virgílio Machado, Lisboa, 1925; Sousa Viterbo, *Artes Industriais e Industrias Portuguezas - O Vidro e o Papel*, Coimbra, 1903; Sousa Viterbo, *Artes e Industrias Metallicas em Portugal -*

Minas e Mineiros, Coimbra, 1904; *Banhos de Caldas e Aguas Minerais*, Ramalho Ortigão, Lisboa, 1944 (oferta); *Chimica Geral e Analyse Chimica*, Virgílio Machado e Achilles Machado, Lisboa, 1892, 2

vols. (oferta); *Manuel de Chimie*, J. Langlebert, Paris, 1866-7 (oferecido por L.I.).

Renova-se o pedido aos sócios para que ofereçam um exemplar das suas obras à Biblioteca da SPQ.

A mão à palmatória

No último número (59, Outubro-Dezembro de 1995), na notícia sobre o Departamento de Engenharia Química do Instituto

Superior Técnico inserimos uma fotografia da autoria de Augusto Alves da Silva. Esta fotografia foi "composta" sem termos pedido

autorização ao seu autor, quer para a sua publicação, quer para a sua transformação.

Pelo sucedido, e na impossibilidade de emendar o erro já cometido, a Direcção do *Química* deseja aqui expressar as suas maiores desculpas ao autor.



Revista Portuguesa de Química:

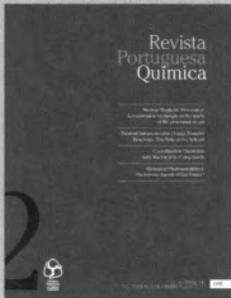
Submissão de artigos sem convite prévio

A Revista Portuguesa de Química ainda existe!

No novo formato já foram publicados dois números. A periodicidade é anual, e a língua oficial o inglês.

A Comissão Redatorial da *Rev. Port. Quím.* tem um único objectivo: Editar uma revista de qualidade!

Esta Comissão vem anunciar que dentro do espírito do seu Projecto Editorial serão aceites alguns artigos não sujeitos a convite prévio. Fazemos todavia notar, que o formato dos artigos a submeter deve ser o mesmo que tem vindo a ser adoptado, (que se aproxima ao conceito de um artigo de revisão). Fazemos ainda notar que serão adoptadas regras muito rígidas no que respeita à qualidade dos artigos, com revisão feita de acordo com os padrões internacionais.



das regras muito rígidas no que respeita à qualidade dos artigos, com revisão feita de acordo com os padrões internacionais.



PARALAB
Equipamentos Industriais
e de Laboratório, Lda

Cromatografia Líquida

Espectrometria de FT-IR

Espectrometria de Massa

Espectrofotometria UV/VIS

Reologia

Porosimetria, Picnometria, Bet

Material Geral de Laboratório

**Polymer Laboratories
Knauer**

Bomem

Ametek

Safas

Bohlin Instruments

Porus Materials Inc.

Techne, Isco, Ismatec, ...

Rua do Bonjardim, 37 4000 PORTO Tel: 02 - 208 7740 Fax: 02 - 2084 092 E-mail: paralab@mail.telepac.pt

Ao contrário de certas «caixas quentes»
AS ESTUFAS **APT.Liñe**

WTB binder

têm **TECNOLOGIA e DESIGN AVANÇADOS**
garantem **ESTABILIDADE TÉRMICA**
possuem **CLASSES DE SEGURANÇA**
dignos de
Laboratórios exigentes



"I assume the personal responsibility for this".
Dipl.-Ing. P. M. Binder, Managing Director of WTB Binder Labortechnik GmbH

labNORMA

SEDE: Rua Infanteria Dezasseis, 41-2º - 1250 Lisboa
Telf.: (01) 384 01 26/7 - Fax: (02) 385 62 62
DEL. NORTE: Rua Fonseca Cardoso, 39 S/Lj Esq. 4000 Porto
Telf.: (02) 208 40 03/4 - Fax: (02) 208 40 05

Congressos IUPAC

XVIIth International Conference in Organometallic Chemistry

Brisbane, Austrália
Julho, 7-12, 1996

XVIIth ICOMC Secretariat
Faculty of Science and
Technology
Griffith University
Brisbane Qld 4111
Austrália
email.: ICOMC@sct.gu.edu.au

37th Microsymposium on Biodegradable Polymers

Praga, República Checa
Julho, 15-18, 1996

P.M.N. Secretariat
Institute of Macromolecular
Chemistry
Academy of Sciences of the
Czech Republic
162 06 Praha 6, República
Checa
Tel.: + 42(2)-360 341
Fax.: + 42(2)-367 981
email.: sympo@imc.cas.cz

31st International Conference on Coordination Chemistry

Vancouver, Canadá
Agosto, 18-23, 1996

31st ICCS Secretariat
UBC Conference Center
5961 Student Union Boulevard
Vancouver, B.C. Canada V6T
2C9
Tel.: 1-604-822 1050
Fax.: 1-604-822 1069
email.:
registration@brock.housing.ubc.ca

14th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics

Osaka, Japão
Agosto, 25-30, 1996

Prof. Michio Sorai
Executive Secretary of ICCT-96
Microcalorimetry Research
Center
Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka, Japão
Tel.: +(81) 6-850 5523
Fax.: +(81) 6-850 5526 ou 5288
email.:
icct96@chem.sci.osakau.ac.jp

20th IUPAC Symposium on the Chemistry of Natural Products

Chicado, Illinois, USA
Setembro, 15-20, 1996

Mary Giacomoni
Dept. Chemistry
University of Chicago
5735 South Ellis Avenue
Chicago, Illinois, 60637 USA
Tel.: 1-312-702 3173
Fax.: 1-312-702 7052
email.:
MFG@RAINBOW.UCHICAGO.E
DU

IUPAC International Symposium on Macromolecular Condensed State

Pequim, China
Agosto, 20-25, 1996

Prof. Xigao Jin,
Institute of Chemistry
Chinese Academy of Sciences
PO Box 2709
Pequim 100080
China
Tel.: +8610-256 4829
Fax.: +8610-256 9564
email.: huangsl@rose.cnc.ac.cn

IUPAC Chemrawn IX Conference on Sustainable Production, Use, Disposal and Recycling of Material and the Role of Advanced Materials in Sustainable Development

Seul, Coreia
Setembro, 1-6, 1996

Organizing Committee &
Secretariat
IUPAC CHEMRAWN IX
Tongwon, B/D 6th Fl,
128-27 Tangu-dong,
Chongno-ku
Seul, Coreia
Tel.: +82(2)-739-4521
Fax.: +82(2)-739 6187
email.:
5502833@MCIMAIL.COM

7th International Conference on Multiphoton Processes

Garmisch-Partenkirchen,
Alemanha

30 de Setembro a 4 de Outubro, 1996

Renate Weise-McKnight
Max-Planck-Institut für
Quantenoptik
Hans-Kopfermann-Str. 1
D-85748 Garching, Alemanha
Tel.: 49 (89) 32905 736
Fax.: 49 (89) 32905 200
email.: rwm@mpq.mpg.de

The International Conference on Bioinorganic Chemistry - ICBIC 8

Yokohama, Japão
27 de Julho a 1 de Agosto, 1997

Prof. Masanobu Hidai
Chairman ICBIC 8
Dept. of Chemistry and
Biotechnology
Graduate School of Engineering
The University of Tokyo
Hong, Bunkyo-ku, Tokyo 113,
Japan
Tel.: + 81-3-3812 2111 ext.:7261
Fax.: + 81-3-5800 6945

XXXII International Conference on Coordination Chemistry

Santiago, Chile
Agosto, 24-29, 1997

Prof. Dr. Juan Costamagna
Chairman XXXII-ICCC
Departamento de Química
Facultad de Ciencia
Universidad de Santiago do Chile
Casilla 307, Santiago, Chile
Tel.: +56-2-681 1644
Fax.: +56-2-681 2108
email.:
JCOSTAMA@LAUCA.USACH.CL

XXX Colloquium Spectroscopicum Internationale

Melbourne, Austrália
Setembro, 21-26, 1997

The Meeting Planners
108 Church Street
Hawthorn Victoria 3122
Australia
Tel.: +61-3-9819 3700
Fax.: +61-3-9819 5978

9th IUPAC International Congress on Pesticide Chemistry

Londres, Inglaterra
Agosto, 2-7, 1998

Dr. John F. Gibson
9th IUPAC International
Congress on Pesticide
Chemistry
The Royal Society of Chemistry
Burlington House
London W1V 0BN, UK
Tel.: 44-171-437 8656
Fax.: 44-171-734 1227

Ainda a Radioactividade das Águas Portuguesas Minerais e de Mesa

Os receios que tive oportunidade de exprimir, há alguns meses, nas páginas do nº 58 deste Boletim, quanto à existência de níveis elevados de radioactividade em algumas águas minerais portuguesas e de mesa, vieram a ter posteriormente confirmação, por novos dados entretanto conseguidos.

Assim, por amável deferência de um dos autores, tomámos conhecimento de um estudo sobre radioactividade natural de águas portuguesas minerais, datado de 1988. (1)

Apresenta esse estudo um resumo de medidas de actividade de radionuclídeos naturais em águas de alguns países, incluindo Portugal, e um elenco das doses previsíveis resultantes do consumo de algumas águas portuguesas engarrafadas.

O resumo permite reconhecer que, para o ^{226}Ra , o ^{210}Pb e o ^{222}Rn , foram encontrados em águas portuguesas valores muitíssimo mais elevados que o máximo dos restantes países apresentados (1,2 a 9,5 vezes para o primeiro, 2 a 7,4 vezes para o segundo e 12,4 a 12,9 vezes para o terceiro).

Estabelecendo outro tipo de comparação: são referidas pontas de contaminação, pelo Ra, 11 vezes superiores às aconselhadas por Lappenbusch (2) e, pelo Rn, 73 vezes superiores às sugeridas por Lantz Miller (3).

Quanto ao elenco de algumas águas engarrafadas portuguesas e das doses previsíveis que resultariam do consumo das mesmas, esse elenco engloba 17 águas (das 55 que se reconhecia existirem à data). Infelizmente, essas 17 águas são referidas apenas por letras de A a X, em ordem alfabética, faltando as águas referentes às letras C, H, L, M, O e P. Para esta falta estranha não é dada qualquer explicação. Além disso, nada nos permite concluir que nas restantes 55-17 águas não há alguma com maior contaminação do que as estudadas. Mais uma vez a preocupação da confidencialidade!

É certo que a Direcção Geral de Saúde, a um pedido nosso de dados

sobre a radioactividade de águas portuguesas, nos informou que a confidencialidade aos mesmos era imposta pelo D.-L. 86/90, de 16 de Março. Como este se refere aos dados fornecidos obrigatoriamente pelos concessionários, concluímos que a D.G. de S. (como, de resto, o Instituto Geológico e Mineiro) só dispõe desses dados, nos quais confia piamente.

No entanto, no caso do estudo de 1988 a que nos temos estado a referir, os valores analíticos foram, tanto quanto podemos deduzir, determinados pelos seus autores. Porquê então a confidencialidade? Pensamos que o consumidor tem todo o direito a conhecer as características da água que bebe.

No final do mesmo estudo, os autores reconhecem que se devem pôr restrições às recomendações sobre o uso de águas engarrafadas na alimentação de crianças e bebés. Como restringir, como aconselhar esta em detrimento daquela, se se escondem as identificações indispensáveis?

Há ainda a fazer notar que os valores apresentados têm, pelo menos sete anos. Lappenbusch e outros (2) aconselham que as determinações de radioactividade de águas para beber sejam feitas de quatro em quatro anos.

Perante tudo isto, mais convencidos ainda ficamos do interesse e urgência de um estudo pormenorizado e completamente esclarecedor deste assunto.

Raul Torcato Barroca
(Eng. Químico - F-E- da U.P.)

REFERÊNCIAS

1. A. O. Bettencourt, M. M. G. R. Teixeira, M. C. Faísca and G.C. Ferrador, *Radiation Protection Dosimetry* 24 nº 1/4 (1988) 139-142.
2. William L. Lappenbusch and C. Richard Cothorn, *Health Physics* 48 (1985) 535-551.
3. Lantz Miller, *The Journal of Nuclear Medicine* 35 nº 1 (1994).



Equipamento de Laboratório

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

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

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

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

Recovery and Characterization of an Ancient *Bacillus sphaericus* from Dominican Amber

RAUL J. CANO & MONICA K. BORUCKI*

We report the isolation, cultivation, identification, and partial characterization of a *Bacillus sphaericus*-like bacteria from the abdominal tissue of a 25-40 million year old *Proplebeia dominicana* (Apidae: Hymenoptera) entombed in Dominican amber. A total of 16 extractions of *P. dominicana* from amber were performed, of which, one yielded bacterial growth from abdominal tissue. Process validation studies indicated that our decontamination procedures sterilized the surface of the amber. No microorganisms grew in any of the controls. Based on biochemical and enzymatic profiles of the putative ancient isolate, as well as on nucleic acid sequences, it appears that the putative ancient *Bacillus* sp. is most closely related to *Bacillus sphaericus*. The 16S rRNA gene for the putative ancient *Bacillus* isolate was amplified, and sequenced. The nucleic acid sequences were used in blast searches of non-redundant nucleic acid data bases and the highest scores were obtained from *Bacillus* spp. Sequence data derived from the 1482 bp segment of rRNA was used to estimate the substitution rates of the isolate and construct phylogenetic trees. Phylogenetic analyses placed the putative ancient *Bacillus* sp. in a sister group with extant *B. sphaericus*. Based on phenetic, enzymatic, and molecular studies it appeared that the *B. sphaericus*-like isolate originated from the abdominal tissue of 25-40 million-year-old *P. dominicana* in Dominican amber.

The isolation of ancient microorganisms from various types of materials, including salt crystals, deep earth cores, and fossilized organisms has been reported previously (1, 2). As is the case with all claims of ancient microbial isolations, they have been clouded by criticisms of envi-

ronmental contamination. Many of these criticisms stem from the fact that extrapolation of survival curves based on radiation damage and macromolecular decay predict that such isolations are not feasible (3).

The possibility that ancient bacterial endospores have survived preserved in amber for millions of years is intriguing and significant for several reasons. Due to the scarcity of bacterial fossils in the geologic record, morphological and biochemical data about ancient bacteria is generally not available, precluding detailed studies of their metabolism, origin and evolution. Sequence data derived from the 16S rRNA has been used recently to construct a phylogenetic tree for prokaryotes (4). Sequence data from both ancient bacterial DNA and *Bacillus* spp. from dated amber samples would help validate or adjust the existing view of bacterial phylogeny and the rate of nucleotide substitution for various genes.

Bacillus is an ancient and ubiquitous bacterial genus capable of forming endospores (5). Endospores are resting spores able to withstand adverse conditions that kill vegetative bacterial cells. The endospore's contents are in a state of virtual dehydration and are stored inside a thick, protective protein coat that affords it resistance to varying degrees of heat, radiation, pressure, and chemical agents (6). The mechanism of resistance to these physical and chemical agents has been studied in detail (7) and include the chemical environment within the spore, enzymatic dormancy, dehydration, conformational changes of the genome, and intrasporal crystalline structure. Resistance to radiation is particularly important to the long term survival of the endospore as it results in damage to the genetic material (6). It appears that the degree of dehydration and the predominance of the condensed form of the DNA molecule (A configuration) reduce significantly the level of radiation damage. Based in these and other observations, it appears that the duration of



cryptobiosis by the endospore is much longer than previously believed, and might extend into the millions of years.

It is well established that there is a symbiotic relationship between *Bacillus* species and many species of bees (9-17). There is also evidence that this relationship dates back millions of years as *Bacillus* DNA has been amplified from the abdominal tissue of 25-40 million year old bees that were preserved in amber (18). Furthermore, it is possible that the tissue of these amber-entombed bees may harbor viable *Bacillus* endospores preserved in a desiccated state for millions of years. The successful germination and culture of these ancient endospores would allow the study of the physiology and may provide insights into ancient symbiotic relationships and host-microbe relationships.

Bacillus spp. have been consistently isolated from the abdominal cavity, glandular secretions, pollen, and larval provisions of stingless bees (e.g., *Trigona*, *Melipona*, *Plebeia*, *Centris*, and *Anthophora*) and honey bees (e.g., *Apis*) and appear to play a vital role in the production, metabolic conversion, and/or preservation of larval provisions. In particular, *B. subtilis*, *B. megaterium*, *B. pumilus*, *B.*

sphaericus, and *B. circulans* are frequently associated with bees. A study by Gilliam *et al.* (17) reported a striking similarity between the microbial contents of different types of food from two social bees. They hypothesized that this similarity may reflect similar metabolic roles of *Bacillus* species that have evolved in the nutrition of bees. The results of a study by Machado (19) supported this hypothesis. This study uncovered an association between the pollen of *Melipona quadrifasciata*, a stingless bee, and a *Bacillus* species resembling *B. pumilus*. Machado reported that the elimination of this *Bacillus* species from pollen stores caused eventual death of the colony.

Proplebeia dominicana (Apidae: Meliponinae) is an extinct species of neotropical, stingless bees found in 25-40 million year old amber from the Dominican Republic (20). *P. dominicana* is relatively common in Dominican amber presumably because individuals became entrapped when they attempted to collect resin balls for nest construction (21, 22). The presence of *Bacillus* spp. in the abdominal cavity of these bees was first demonstrated by electron microscopy (22) and later by the isolation of *Bacillus* DNA in the abdomen of 25-40 million year old *P. dominicana* preserved in amber (18).

While the ubiquitous distribution of *Bacillus* spp. increases the probability of preservation in amber, it also poses problems when trying to ensure that the *Bacillus* isolates extracted from amber inclusions are of ancient origin rather than extant laboratory contaminants. Endospores are the most resistant living form of life on earth (6) and are therefore resistant to many methods used to disinfect the laboratory work area. Consequently, the area and the equipment used in the extraction procedure were set up with this in mind. It is also important that any unidentified ancient bacterial isolates not be taken out of the confines of the safety cabinet until thoroughly identified and characterized. For these reasons, the extraction and

isolation procedures were designed utilizing techniques employed in tissue culture and medical microbiology to develop an extraction method that will both prevent contamination and contain ancient isolates within the confines of the safety cabinet. As an additional precaution, all incubations were carried out in locked incubators and the isolate stored in a locked freezer within a locked room with limited personnel access to the room.

Dominican amber specimens containing *Proplebeia dominicana* fossils and dating 25-40 million years old, were obtained from Ambergene Corporation, San Francisco, CA. Sixteen extractions of tissues from distinct *P. dominicana* fossils were performed in a decontaminated, class II laminar flow hood. The amber was surface sterilized and cracked as described by Cano *et al.* (23). Briefly, amber samples were immersed in 2% buffered glutaraldehyde at room temperature (RT) for 12 hours. The amber pieces were then rinsed three times in sterile double-distilled water (sddw) and immersed in 10% bleach for an additional 12 hours at RT. This treatment was followed by three rinses of sddw and immersed in 70% ethanol for 2 hours at RT. The alcohol was evaporated by flaming the amber piece. Trypticase soy broth (TSB) (BBL, Cockeysville, Md.) was inoculated with the bee tissue samples to test for the presence of viable endospores. TSB was also inoculated with 100 μ l samples of the solutions used in the sterilization process and with pieces of the interior or exterior of the amber. The TSB was incubated aerobically for two weeks at 35 °C. Tubes showing evidence of growth were subcultured onto Trypticase soy agar (TSA) (BBL, Cockeysville, Md.) and identified according to biochemical methods described by Gordon (20). Three plates of TSA were placed in the hood to test for environmental contaminants. The plates were left open throughout the entire extraction procedure. At the end of the procedure, the Petri plate lids were re-

placed and the plates were incubated at 35°C for two weeks.

An isolate of *Bacillus* sp. was obtained from the TSB inoculated with *P. dominicana* abdominal tissue and coded as BCA16. No *Bacillus* spp. were isolated from any of the other TSB tubes inoculated with the solutions used in the sterilization procedure or the interior or exterior of the amber. No contamination was detected on the TSA plates left open in the hood during the extraction procedure.

The effectiveness of the sterilization procedure was tested by inoculating eleven pieces of amber (without inclusions) in a TSB an endosporeulating culture of *Bacillus subtilis*. The number of endospores was estimated (by direct count) to be 1.6×10^7 endospores/ml of TSB. The amber was allowed to soak overnight in the culture before carrying out the sterilization procedure. Tubes containing 10 ml TSB were inoculated with the surface-sterilized amber and incubated at 35 °C for 14 days. No bacterial growth was detected in any of the eleven TSB tubes after the two-week incubation period.

"Mock extractions" were also performed to check for environmental contamination of the samples during the extraction procedure. Two pieces of amber (without inclusions) were surface-sterilized and the extraction procedure was simulated inside a laminar flow hood. The amber was cracked using liquid nitrogen, and manipulated under a disinfected dissecting microscope using sterile tweezers and needles for approximately 45 minutes. Samples of the solutions used in the sterilization procedure and from both the interior and exterior of the amber were placed in TSB and incubated at 35 °C for 14 days to test for the presence of *Bacillus* endospores. No bacterial isolates were obtained from any of the mock extractions.

The putative ancient *Bacillus* isolate (BCA16) was identified as *B. sphaericus* by conventional methods (24) and evaluated as to its enzymatic repertoire using the API-ZYM®

Table 1. Enzymes produced by *Bacillus sphaericus* soil and bee-derived isolates, using the API-ZYM system.

Enzyme	NM131	PJ231	PJ181	ATCC 138052	ATCC 179322	BCA 163
Control	0	0	0	0	0	0
Alkaline Phosphatase	1	1	1	0	0	0
Butyrate esterase	4	3	3	1	1	3
Caprylate esterase lipase	3	3	3	1	1	3
Myristate lipase	1	0	1	1	0	0
Leucine aminopeptidase	1	1	0	2	2	0
Valine aminopeptidase	0	1	1	1	0	0
Cystine aminopeptidase	0	0	0	1	0	0
Trypsin	0	0	0	0	0	0
Chymotrypsin	2	3	1	0	1	0
Acid phosphatase	0	1	0	0	0	0
Phosphoamidase	0	0	0	0	0	2
α -galactosidase	0	0	0	0	0	5
β -galactosidase	1	0	1	0	0	2
β -glucuronidase	0	0	0	0	0	0
α -glucosidase	0	1	0	4	0	0
β -glucosidase	1	0	1	0	0	2
N-acetyl- β -glucosaminidase	0	0	0	0	0	0
α -mannosidase	0	0	0	0	0	0
α -fucosidase	0		0	0	0	0

1. Soil isolates

2. Stingless bee-derived isolates

3. 0 = < 10 nm enzyme; 1 = 10 nm enzyme; 2 = 20 nm enzyme; 3 = 30 nm enzyme; 4 = 40 nm enzyme 5 \geq 50 nm enzyme.

system (Analytab Products Inc., Plainview, New York) according to the manufacturer's instructions. The enzymatic profiles obtained by using the APIZYM® tests are shown in Table 1. The enzymatic profiles of the putative ancient *Bacillus* sp. isolated from *Proplebeia dominicana* compared well with enzymatic profiles of *B. sphaericus* isolates from extant bees.

Gilliam (12-16) reported that the lipases most often associated with tropical bees are caprylate esterase lipase and butyrate esterase (Table 1). These were also produced by BCA16. Neither the bee associated *Bacillus* spp. tested nor BCA16 produced cystine aminopeptidase, β -glucuronidase, N-acetyl- β -glucosaminidase, α -mannosidase, and α -fucosidase. The putative ancient *Bacillus sphaericus* isolate (BCA16), however, tended to produce more butyrate esterase and caprylate esterase lipase than did the extant soil isolates of *B. sphaericus* tested. Ex-

tant *B. sphaericus* isolates derived from stingless bees produced approximately the same levels of the above mentioned enzymes as BCA16. Extant bee-derived isolates of *B. sphaericus* generally produced higher levels of chymotrypsin and alkaline phosphatase than did BCA16. BCA16, on the other hand, produced four enzymes not produced by any of the extant strain of *B. sphaericus*. The enzymes produced were phosphoamidase, α -galactosidase, β -galactosidase, and β -glucosidase. These data seem to support the hypothesis that BCA16 originated from the abdominal tissue of the fossil bee *Proplebeia dominicana* rather than contamination from soil- or bee derived extant *B. sphaericus*.

The biochemical identification and enzymatic data gathered in this study cannot refute the hypothesis that viable *Bacillus* endospores can be recovered from the 25-40 million year old abdominal tissues of *Prople-*

beia dominicana entombed in amber. The bacterium isolated from fossilized bee tissue (i) formed endospores, (ii) is a known endosymbiont of bees, and (iii) has an enzyme profile similar to that of *Bacillus* species found in the abdomen of extant bees.

The presence of *Bacillus* DNA was evaluated in each of the 16 extractions. DNA was extracted from samples of abdominal tissue of *P. dominicana*, the solutions used in the sterilization procedure, and small pieces of the interior and exterior of the amber. DNA extractions were performed using Glassmill® Spin-Buffer from an RPMTM™ kit (Bio 101, La Jolla, CA) as described by Cano and Poinar (25). A 530 basepair (bp) fragment of the 16S rDNA was amplified by polymerase chain reaction (PCR) using primers specific for *Bacillus* spp. BCA34IF/BCA871R18 in 6 out of 16 amplifications of abdominal tissues assayed. No amplified DNA was obtained from the soluti-

ons used in the sterilization procedure or from the interior or exterior of the amber. One of the sequences, PD_EX06, obtained from a fossilized bee tissue in the same amber specimen from which BCA16 was isolated, was very similar to the sequence of BCA16 (Figs. 1 & 2).

DNA was also extracted from BCA and amplified by PCR using the 16 srRNA primers of Edwards et al (25). The resulting 1482 bp amplicon was by cycle sequencing using fluorescent dideoxy terminators (Perkin-Elmer, Applied Biosystems Division, Foster City, CA). Sequences were obtained a Gene Sequencer 373 (Perkin-Elmer, Applied Biosystems Division, Foster City, CA) and aligned with the aid of CLUSTAL using the Genetic Data Environment version 2.2 (Steve Smith, personal communication) and verified visually.

The 16S rDNA nucleotide sequences of BCA16 and PD_EX06 were compared to homologous sequences of *Bacillus* spp. listed in GenBank. *Lactobacillus casei* (accession number X61165) was used as the outgroup. Phylogenetic trees were constructed using Maximum Likelihood (DNAML) algorithms of Phylip 3.5 (26). The maximum likelihood tree is illustrated in Fig. 1. The tree shows BCA16 and PD_EX06 in a sister group, and both of which in a sister group with *B. sphaericus*. It is noteworthy that BCA16, PD_EX06, and *B. sphaericus* were grouped by the algorithm with *Sporosarcina ureae*, the only other round-spored endospore former (Group 2) analyzed. Phylogenetic trees were also constructed using eight *B. sphaericus* sequences obtained from GenBank (Fig. 2) as well as BCA16 and PD_EX06. The consensus tree from 2,000 replicate trees using DNAML placed both, BCA16 and PD_EX06 in the same sister group and ancestral to all other *B. sphaericus* isolates except B.SPHAER4.

The rate of nucleotide substitution, r , was calculated by dividing the number of substitutions between the putative ancient *P. dominicana* isolate and extant *B. sphaericus* by the number of nucleotide sites analyzed

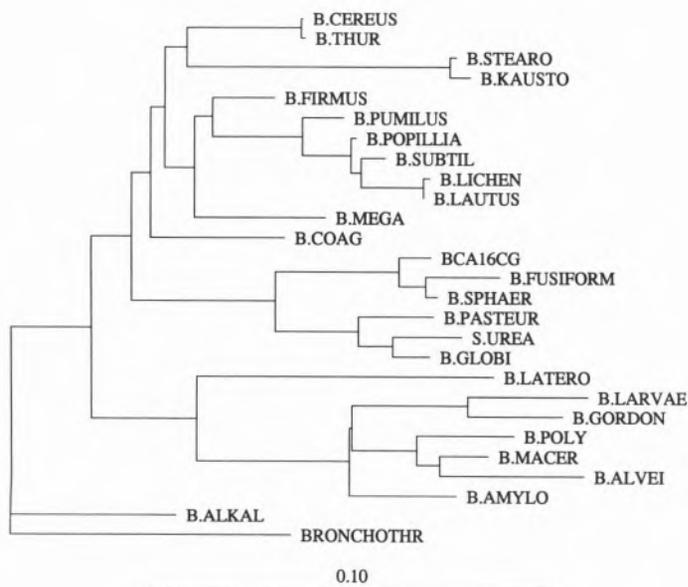


Fig. 1 – Evolutionary tree for the *Bacillus* spp. analyzed. Trees were constructed by the Maximum Likelihood method using the DNAML program of PHYLIP 3.5 (26) and a least squares algorithm for fitting additive trees to proximity data (33). *Bronchothrix campestris* (X56156). was used as the outgroup, with 2,000 bootstrap replications, randomized data input and global rearrangement of data. A total of 6 independent runs were evaluated. All resulting trees were identical. Branch lengths were drawn to scale, using branch lengths obtained from Maximum Likelihood analysis and TreeTool (34).

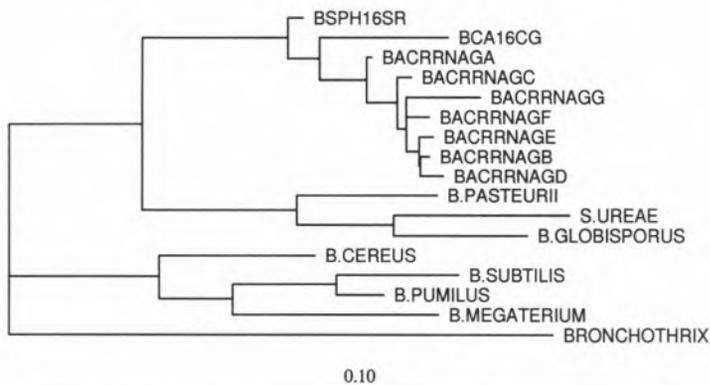


Fig. 2 – Phylogenetic tree for *Bacillus sphaericus*. Accession numbers *Bacillus sphaericus* are as follows: BACRRNAGF (L14015); BACRRNAGD (L14013); BACRRNAGE (L14014); BACRRNAGB (L14011); BACRRNAGC (L14012); BACRRNAGA (L14010); BACRRNAGG (L14016); BSPH16SR (X60639); *S. ureae*, (L38654); *B. pasteurii* (X60631); *B. globisporus* (X60644); *B. cereus* (X55063); *B. subtilis* (X60646); *B. pumilus* (X60637); *B. megaterium* (X60629); and BCA16CG, the putatively ancient *B. sphaericus* isolate BCA16 (L38654). Sequences were aligned manually using the Genetic Data Environment (GDE 2.1) text editor. Trees were constructed by the Maximum Likelihood method using the DNAML program of PHYLIP 3.5 (17) and a least squares algorithm for fitting additive trees to proximity data (33). *Bronchothrix campestris* (X56156). was used as the outgroup, with 2,000 bootstrap replications, randomized data input and global rearrangement of data. A total of 6 independent runs were evaluated. All resulting trees were identical. Branch lengths were drawn to scale, using branch lengths obtained from Maximum Likelihood analysis and TreeTool (34).

(27). This number, K , was then divided by $2T$, where r is the time of divergence between the two sequences. T can be estimated at 25-40 million years based on the age of the Dominican amber used in the extraction. The nucleotide substitution rate was calculated as $0.3-0.7 \times 10^9$ substitutions per site per year.

Phylogenetic studies showed that the 16S rDNA of the ancient isolate was similar to both amplicons from fossilized abdominal *P. dominicana* tissues, and similar, but not identical, to that of extant *Bacillus sphaericus* (Fig. 2). The nucleotide substitution rate estimated was slightly greater than those reported previously for bacteria. Ochman and Wilson (28) estimated the nucleotide substitution rate of the eubacterial 16S rRNA at 0.1×10^{-9} substitutions per site per year while Moran *et al.* (29) estimated the nucleotide substitution rate of 16S rRNA of aphid symbionts at $0.1-0.3 \times 10^{-9}$ substitutions per site per year.

The discrepancies in nucleotide substitution rates may have been due to the method at determining substitution rates. Ochman and Wilson (28) estimated divergence time by tying ecological events that took place at known times in the geological past to specific branch points in the genealogical tree relating the 16S ribosomal RNAs of eubacteria, mitochondria, and chloroplasts. Moran *et al.* (29), reconstructed the phylogenetic trees of the endosymbiotic bacteria using the phylogenetic trees of their aphid host (31). The method we used for arriving at our estimation of base substitution rates was based on the age of the amber fossil from which the presumed ancient *B. sphaericus* was isolated (25-40 million-years before present).

Despite the discrepancy in the rate of nucleotide substitutions, it appears that the presumed ancient *B. sphaericus* shows more nucleotide substitutions when compared to extant *B. sphaericus* than extant *B. sphaericus* isolates among themselves. It is noteworthy that the sequence of the PCR product from enzymatic

amplification of fossilized *P. dominicana* abdominal tissues (PD_EX06) most closely resembled that of the *B. sphaericus* isolate from *P. dominicana* rather than those of extant strains of *B. sphaericus*. This observation further seems to indicate that the *B. sphaericus*-like isolate from abdominal tissue of *P. dominicana* is of ancient origin rather than an environmental contaminant.

In the absence of extensive population genetic data for extant organisms, which could test for aberrant rates of substitution that would support the antiquity of the sample, the correct approach to test the assertion of an ancient origin would be to hypothesize that the isolate BCA16 is a laboratory contaminant. As *B. sphaericus* can be readily cultured from natural environments, it should not prove difficult to isolate it from the laboratory environment if it is present therein. As an integral part of our experiments, we monitor the level and nature of microbial contamination in and around the laboratory environment in an ever-increasing geographical radius, with the assumption that contamination will have the greatest chance of occurring from the sample, then from the safety cabinet in which the amber is processed, then from the laboratory at large, then from the building, and finally from the grounds surrounding the building. We have processed more than 80 amber specimens, both prior to and after the recovery of BCA16. During those recoveries we have sampled the sterilized amber itself prior to processing as well as representative sites of the safety cabinet, the laboratory, and the building itself (including the filters on air ducts). We have cataloged potential contaminants on the surface of Dominican and Mexican ambers, these include coliforms, diphtheroids, pseudomonads, endospore-forming rods, and other Gram positive bacteria, but not *B. sphaericus*. Similarly, we have not recovered *B. sphaericus* from any of the sites tested to date. Based on these results, the only plausible source of BCA16, we

have concluded, is from within the amber inclusion (*Proplebeia dominicana*) itself. We continue to sample the laboratory environment for *B. sphaericus* in order to further test the hypothesis.

We fully recognize there is no means available to absolutely prove that BCA16 is indeed of ancient origin as opposed to an environmental contaminant. Our process validation studies, however, showed that the chemical treatment to which the amber specimens were subjected, indeed sterilized the surface of the amber. In addition, the environmental contamination controls were repeatedly negative for growth, not only of *Bacillus* spp. but of all microorganisms, placing a greater degree of reliability on the aseptic techniques employed in the extraction procedures of fossilized bee tissues. As the room and the safety cabinets therein are only used for the isolation of ancient materials and never extant bees, the possibility that BCA16 is a product of extant, bee-derived *Bacillus* contamination is also diminished. Biochemical analyses seem to indicate that the biochemical profile of the putative ancient bacterium resembles that of extant bee-isolated *B. sphaericus*, but sufficiently different from extant isolates tested to obviate the possibility of contamination from these isolates. Finally, the nucleotide substitution rate of the presumed ancient bacterial isolate is consistent with the claim of antiquity of the isolate. Based on the results described above, it appears that the *B. sphaericus*-like organism isolated from *P. dominicana* entombed in amber is indeed of ancient origin.

The ancient origin of BCA16 (or any other isolate from amber) will not be established by any single test, but from the accumulation of results using different approaches which would make the hypothesis that BCA16 originated from laboratory contamination implausible. We have used several lines of evidence to evaluate the ancient isolate with modern counterparts. We believe, also,

that we have eliminated all the obvious causes of contamination as sources of BCA16. We are currently exploring less obvious sources of contamination, including the penetration of environmental, extant bacteria into the amber inclusions through their secretion of enzymes that digest the amber matrix, and/or through microfissures that have subsequently closed. We have also considered the suggestion that BCA16 is a "modern" isolate that had been multiplying within the bee's abdominal cavity since its entrapment in the resin. This latter hypothesis is also implausible as *B. sphaericus* is strictly aerobic and would soon consume all the oxygen available for their growth. Furthermore, even if a single cell could multiply at a rate of 1 generation every 200,000 years, after 20 million years, they would have undergone 100 doublings, yielding approximately 1×10^{30} cells. This is clearly impossible. Although further tests must be done, when all the evidence gathered thus far are evaluated and weighed, they appear to support our claim that BCA16 is indeed ancient. The prospect that viable microorganisms can be recovered from amber inclusions and grown in the laboratory is an exciting one. These microorganisms can serve as tools to study evolutionary processes and genome structure and function as well as sources of novel enzymes and secondary metabolites. An essential prerequisite to scientific exploitation of such organisms, though, is critical authentication of their ancient origin. As such, critical reviews of our work are both necessary and indeed welcome. To realize progress from such healthy skepticism, independent investigators must conduct their own experiments or offer alternative means to verify or refute the hypothesis that these microorganisms are of ancient origin.

* Biological Sciences, California Polytechnic State University, San Luis Obispo, CA, 93407 USA
 Keywords: amber, *Bacillus*, endospore-former, fossil paleontology, *Proplebeia dominicana*

REFERENCES

1. M. Kennedy, S. L. Reader, L. M. Swierczynski. *Microbiology* **140** (1994) 2513.
2. M. R. D. Seaward, T. Cross, B. A. Unsworth. *Nature* **261** (1976) 407-408.
3. T. Lindahl. *Nature* **362** (1993) 709.
4. C. R. Woese. The Use of Ribosomal RNA in Reconstructing Evolutionary Relationships among Bacteria. *Evolution at the Molecular Level*. R. K. Selander, A. G. Clark, T. S. Whittan, Sinauer Associates, Inc., (1991).
5. D. Claus and R.C. W. Berkeley. "Genus *Bacillus*". *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. Ed. P. A. Sneath. Baltimore: Williams and Wilkins, (1986).
6. P. J. Setlow. *Appl. Bacteriol. Symp. Suppl.* **76** (1993) 495-605.
7. *Ann Rev. Microbiol.* **42** (1988) 319-338.
8. H. Gest and J. Mandelshim. *Microbiol. Sci.* **4** (1987) 69-71.
9. M. Gilliam and H. L. Morton. *Apidologie* **9** (1978) 21-22.
10. B. J. Lorenz, G. V. Richardson. *Microbios* **55** (1988) 95-114.
11. D. W. Roubik, B. J. Lorenz. *Apidologie*, (1990) 89-97.
12. ? and D. K. Valentine. *J. Invert. Pathol.* **28** (1976) 275-276.
13. ?, S. L. Buchmann, B. J. Lorenz. *Apidologie* **15** (1984) 1-10.
14. ? and S. Taber m. *J. Invert. Pathol.* **58** (1991) 286-289.
15. S. L. Buchmann, B. J. Lorenz. *Biotropica* **17** (1985) 28-31.
16. ?, S. L. Buchmann, B. J. Lorenz, R. J. Schmalzel. *Apidologie* **21** (1990) 99-105.
17. *Apidologie* **10** (1979) 269-74.
18. R. J. Cano, M. Borucki M. Schweitzer, H. Poinar, G. O. Poinar, K. Pollard. *Appl. Environ. Microbiol.* **60** (1994) 2164-2167.
19. J. O. Machado. *Ciência e Cultura* (São Paulo) **23** (1971) 625-633.
20. A. Wille and L. C. Chandler. "A New Stingless Bee from Tertiary Amber of the Dominican Republic." *Revista Biologia Tropical* **12** (1964) 187-95.
21. D. W. Roubik. *Ecology and Natural History of Tropical Bees*. New York: Cambridge Press, 1989.
22. G. O. Poinar, Jr. *Experientia* **50** (1994) 536-542.
23. R. J. Cano, H. N. Poinar, N. J. Pieniasek, A. Acra, G. O. Poinar Jr. *Nature* **363** (1993) 536-538.
24. R. E. Gordon, W. C. Haynes, C. H-N. Pang. *The Genus Bacillus*. Washington D. C.: United States Department of Agriculture, (1973).
25. R. J. Cano and H. N. Poinar. *Biotechniques* **15** (1993) 8-11. U. Edwards, T. Rogall, H. Blocker, M. Emde, M. and E. Bottger. *Nucleic Acids Res.* **17** (1989) 7843.
26. J. Felsenstein. *Cladistics* **5** (1989) 164-166.
27. W-H. Li and D. Grauer. *Fundamentals of Molecular Evolution*. Sunderland, Massachusetts: Sinauer Associates, Inc., (1991).
28. H. Ochman and A.C. Wilson. *J. Mol. Evol.* **26** (1987) 74-86.
29. N. A. Moran, M. A. Munson, P. Baumann, H. Ishikawa. *Proc. R Soc. Lond. B.* **253** (1993) 167-171.
30. M. Gouy and L. Wen-Hsiung. Evolutionary Relationships among Primary Lineages of Life Inferred from rRNA Sequences. *The Ribosome*. W. E. Hill, P. B. Moore, A. Dahlberg, D. Schlessinger, R. A. Garrett, J. R. Warner, eds. Washington D. C.: American Society for Microbiology, (1990).
31. It is also possible that the relatively large number of substitutions seen in the putative ancient *B. sphaericus* 16s rRNA was due to post-germination repair of accumulated damage over the 25-40 million-year cryptobiotic state.
32. DNA was extracted using a silica gel suspension as described by Cano and Poinar (see ref. 25). For PCR amplification, 5 µl of extracted DNA was used as the source of DNA for enzymatic amplification by PCR. Symmetric PCR amplifications were performed using 2 units of low DNA *AmpliTaq* DNA polymerase (Perkin-Elmer, Norwalk, CT), 2 µg/ml bovine serum albumin, 0.5 µM each of BCA341F and BCA871R primers, 2.0 mM MgCl₂, and 0.2 mM deoxynucleotide triphosphates in a total volume of 50 µl. All reagent mixtures and sample dilutions were performed in an ice water bath and the tubes placed in the thermal cycler after the heat block reached 80 °C. Polymerase chain reactions were performed using a Temp-Tronic® thermal cycler dry bath (Thermolyne, Dubuque, IA). During the first cycle the DNA templates were denatured for 2 min at 95 °C followed by a primer annealing step at 58°C for 1 min, and an extension step of 1 min at 72 °C. The following 30 cycles consisted of a 1 min denaturation step at 94°C, a 1 min primer annealing step at 58 °C, and a 1 min primer extension step at 72 °C. The last cycle consisted of a 1 min denaturation step, a 1 min primer annealing step, and a 10 min primer extension step. The products of each amplification were evaluated by 1.2% agarose in Tris-Acetate-EDTA buffer. Amplification products were cloned using a TA Cloning® kit (Invitrogen, San Diego, CA) as per manufacturer's instructions. Cloned plasmid DNA was sequenced using a Sequenase II DNA sequencing kit (USB, Cleveland, OH) with α-thio 35SdATP as per manufacturer's instructions. Three clones were sequenced for each sample, using both 5P6 and T7 sequencing primers. Electrophoresis of sequencing products was performed in a 6% sequencing gel (Gel-Mix 6 Gibco BRL, Gaithersburg, MD). Autoradiographs of air-dried sequencing gels were made using XAR X-ray film (Kodak, Rochester, MN). Sequences were scanned into a Spara 10 station (Sun Microsystems, Foster City, CA) and analyzed using the BiImage DNA analysis software (Millipore, Bedford, MA). Autoradiographs were evaluated manually to verify the computer-analyzed sequences. Sequences were aligned manually using the Genetic Data Environment (GDE 2.1) text editor.
33. G. De Soete. *Psychometrika* **48** (1983) 621-626.
34. M. Maciukenas, Ribosomal Database Project.
35. We wish to thank Dr. Martha Gilliam for her invaluable advice on bee-*Bacillus* symbiotic relationships and Dr. David W. Roubik for providing the stingless bees used in this study. We also wish to thank our technician Dawn Marie Norton for her insatiable need to meet her deadlines with respect to this study. Funds for this study were kindly provided by Ambergene Corporation, San Carlos, CA, USA.

Extracção por Solventes

JOSÉ MANUEL F. NOGUEIRA*

Pode-se afirmar que a extracção por solventes se tem evidenciado como uma das técnicas unitárias de maior implementação, revelando-se para além de eficaz, de elevada simplicidade comparativamente a outros processos de separação e purificação.

As mais recentes aplicações das técnicas de extracção por solventes, tentam dar resposta sobretudo às exigências actualmente impostas não só pelo esgotamento dos recursos naturais, mas também às elevadas restrições ambientais, isto sem esquecer obviamente, a aposta como técnica unitária alternativa em *I & D*.

A presente contribuição tem por objectivo abordar os aspectos básicos fundamentais, para uma melhor compreensão da aplicação das técnicas de extracção por solventes a processos genéricos.

ASPECTOS BÁSICOS DA EXTRACÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A adopção das técnicas de extracção líquido-líquido remonta ao século passado com fins puramente analíticos [1]. A aplicação industrial que surge na década de quarenta, com forte incidência na indústria nuclear sobretudo na separação e recuperação de materiais radioactivos, inicia um ciclo extremamente importante uma vez apresentar elevada especificidade como operação de separação mesmo nos casos em que outras técnicas se mostram impraticáveis. A separação de misturas de compostos que apresentam ponto de ebulição próximo (isómeros), de componentes sensíveis ao calor (antibióticos) e na remoção de produtos orgânicos provenientes de efluentes líquidos (fenóis), são igualmente bons exemplos da aplicação da técnica de extracção líquido-líquido como alternativa à destilação [2].

Actualmente, esta operação unitária apresenta forte implantação em diversas áreas industriais, como são o

caso da farmacêutica, química, metalúrgica, polímeros, tratamento de efluentes, alimentar, petrolífera, etc., mostrando-se igualmente expedita no que diz respeito à solução de problemas relacionados com o impacto ambiental [3], particularmente em estudos extractivos com fluídos supercríticos, para além de se evidenciar como um processo economicamente competitivo [4].

A extracção líquido-líquido, é uma técnica de separação indirecta e o princípio básico que a rege é o conceito de equilíbrio heterogéneo de distribuição de um dado soluto, por variação da solubilidade entre duas fases líquidas imiscíveis, geralmente uma orgânica e outra aquosa, através de um contacto eficaz. Como operação de transferência de massa, esta técnica é extremamente influenciada por considerações de equilíbrio químico sendo o parâmetro fundamental, o coeficiente de distribuição ou partição (k_d):

$$k_d = Y^\alpha / X^\delta \quad (1)$$

em que Y e X são respectivamente, as composições do soluto ou das espécies envolvidas na fase extractante (α) ou extracto e na fase extractada (δ) ou refinado, após o equilíbrio ser atingido. O valor de k_d não necessariamente superior à unidade, é um dos principais parâmetros usados para estabelecer, por exemplo, a razão de fluxos entre a alimentação e o solvente num dado processo de extracção em contínuo.

O conceito de separação relativa ou selectividade (β), é outro parâmetro importante na extracção de diversos componentes sendo igual à razão dos respectivos coeficientes de distribuição [5], que no caso de dois componentes se pode expressar por:

$$\beta(i,j) = k_d(i) / k_d(j) \quad (2)$$

onde $k_d(i)$ e $k_d(j)$ são os coeficientes de distribuição relativos às duas espécies (i e j), respectivamente. O valor da selectividade deve ser superior à unidade, para que a separação seja possível e quanto mais elevado

for este valor, mais efectiva é a operação extractiva [6].

É igualmente importante considerar, que a transferência de massa seja o mais facilitada possível e que no contacto entre fases o soluto se difunda através da interface até o equilíbrio ser atingido, podendo o respectivo mecanismo possuir natureza física se controlado exclusivamente por diferenças de solubilidade, ou química com reacções mais ou menos complexas na interface com a formação de novas espécies. Neste último caso em que toma lugar uma reacção química, a cinética reaccional pode exercer um significativo contributo na velocidade extractiva no sentido de se atingirem mais rapidamente as condições de equilíbrio [7]. A cinética de transferência de massa entre as duas fases líquidas, é igualmente influenciada por outros parâmetros importantes como os coeficientes de difusão, a temperatura, a viscosidade e a superfície de contacto ou de turbulência. A área interfacial e o tamanho das gotículas formadas, que controlam a distribuição do soluto mais uniformemente e condicionam a velocidade extractiva são também importantes factores, restringidos no entanto pelo compromisso adequado no sentido de evitar por exemplo a ocorrência de emulsões, minimizadas quando o efeito Maragani é verificado, ou seja, quando o soluto se difunde de gotículas para uma fase contínua. Estes aspectos, são genericamente os principais pressupostos controladores e limitativos dos processos de extracção por solventes.

O equilíbrio da extracção líquido-líquido envolve quase sempre condições não ideais, uma vez as duas fases líquidas imiscíveis ou parcialmente miscíveis, apresentarem igualmente condições afastadas da idealidade. Como consequência desta condição, a selecção do solvente é geralmente dependente de um apreciável conhecimento experimental ou empírico do sistema antes de se proceder à sua eleição.

Na escolha de solventes mais apropriados para o estudo da extrac-

GRUPO	SOLUTO	SOLVENTE								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	ácidos, álcoois aromáticos;	0	-	-	-	-	0	+	+	+
2	álcoois parafínicos, água, imidas ou amidas com <i>H</i> activo;	-	0	+	+	+	+	+	+	+
3	Acetonas, nitratos aromáticos, aminas terciárias, piridina, sulfonas, óxidos de fosfina ou fosfatos trialquílicos;	-	+	0	+	+	-	0	+	+
4	Ésteres, aldeídos, carbonatos, fosfatos, nitritos ou nitratos, amidas sem <i>H</i> activo, ligações intramoleculares, ex. <i>o</i> -nitro fenol;	-	+	+	0	+	-	+	+	+
5	Éteres, óxidos, sulfitos, sulfóxidos, iminas ou aminas primárias e secundárias;	-	+	+	+	0	-	0	+	+
6	Parafinas multihalogenadas com <i>H</i> activo;	0	+	-	-	-	0	0	+	0
7	Aromáticos, aromáticos halogenados, olefinas;	+	+	0	+	0	0	0	0	0
8	Parafinas;	+	+	+	+	+	+	0	0	0
9	Parafinas ou olefinas monohalogenadas;	+	+	+	+	+	0	0	+	0

Fig. 1 - Tabela de Robbins simplificada, como guia na selecção preliminar do solvente que melhor se adequa a um dado sistema extractivo genérico, por observação do efeito do solvente no coeficiente de actividade do soluto.

ção de diversos sistemas, desde muito cedo se recorreu a modelos termodinâmicos como é o caso do método UNIFAC [8] e a simulações computacionais usando por exemplo a técnica de Monte Carlo [9], com o objectivo de diagnosticar e fornecer dados aproximativos das interacções moleculares e antever as propriedades termodinâmicas mais importantes das misturas líquidas, podendo reduzir em muito o trabalho experimental requerido.

O coeficiente de actividade de um dado soluto numa fase líquida, pode igualmente ser usado para descrever a base termodinâmica inerente ao coeficiente de distribuição num processo de extracção líquido-líquido. Por definição, a actividade de uma dada espécie (a_i^*) é igual nas duas fases líquidas (α e δ), quando atingidas as condições de equilíbrio:

$$a_i^* = (\gamma_i Y_i^\alpha)^\alpha = (\gamma_i X_i^\delta)^\delta \quad (3)$$

Assim, o uso de um solvente que diminua drasticamente o respectivo coeficiente de actividade da espécie i (γ_i) na fase α relativamente à fase δ , será o ideal no sentido de uma extracção mais efectiva do soluto por consequente incremento da composição em Y_i .

Apesar dos dados experimentais serem escassos para o conhecimento dos coeficientes de actividade de diversos sistemas, Robbins [10] elaborou com o referido critério uma tabela extremamente prática como a

apresentada na figura 1, que relaciona as interacções entre diversos solutos e os solventes mais vulgarmente usados, comparando o aumento (+), inalteração (0) ou a diminuição (-) do respectivo coeficiente de actividade num processo de extracção líquido-líquido, fazendo-se preliminarmente uma previsão da melhor opção a tomar na escolha do solvente adequado.

A eleição de um solvente para um sistema de extracção líquido-líquido, tem geralmente um significativo impacto na economia de um processo, podendo a selecção ser

efectuada de acordo com outros parâmetros mais práticos e também importantes, para além das características intrínsecas à fase a ser extractada. Normalmente, os principais factores para além da dependência do tipo de soluto a extrair e da respectiva composição na fase aquosa, são por ordem de importância os que oferecem elevada selectividade e capacidade, fácil regeneração, baixa miscibilidade e significativa diferença de densidade relativamente à outra fase líquida, tensão superficial moderada, baixa viscosidade, elevada estabilidade, baixa toxicida-

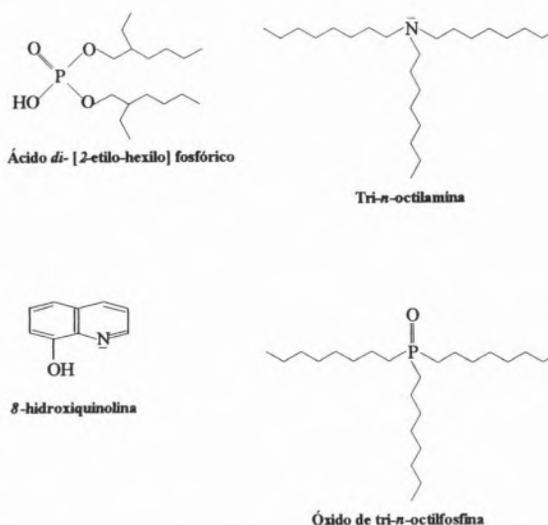


Fig. 2 - Exemplo da estrutura e características de diversos tipos de extractantes; ácido (*di*-[2-etilo-hexilo] fosfórico), básico (*tri-n*-octilamina), quelante (*8*-hidroxiquinolina) e de solvatação (óxido de *tri-n*-octilfosfina).

de e inflamabilidade, fácil obtenção e baixo custo [11].

O uso de extractantes ou *carriers*, como espécies activas no solvente capazes de actuar como agentes específicos na recuperação de determinados solutos, são igualmente muito usados mesmo à escala industrial, com especial destaque para a purificação e recuperação de metais em processos hidrometalúrgicos alternativos, no tratamento de minérios complexos [12-15]. Pertencem na generalidade a um variado número de classes de compostos orgânicos, reproduzindo-se na figura 2 alguns exemplos de extractantes vulgarmente usados.

A selecção dos extractantes, baseada nos mecanismos associados aos processos de extracção por solventes, são normalmente classificados como ácidos e quelantes ou de troca catiónica, básicos ou de permuta aniónica e de solvatação [16-18], resumindo-se este último à solvatação das espécies químicas extraídas. Os extractantes ácidos são normalmente constituídos por ácidos carboxílicos, organofosforados e sulfónicos, os quelantes por oxinas e hidroxioximas, os básicos por aminas que vão desde as primárias até às quaternárias e os de solvatação por ésteres e óxidos organofosforados.

A figura 3 exemplifica dois mecanismos vulgarmente associados à recuperação e extracção selectiva de metais (M^+) e ácidos orgânicos (HA) de soluções aquosas, com um extractante ácido (HX) e outro básico (NR_3) respectivamente. A eventual formação de complexos estáveis na fase orgânica, sugere que o mecanismo associado ao extractante ácido, controlado por permuta hidrogeniónica, seja claramente dependente do pH da fase aquosa, sendo o mecanismo associado ao extractante básico, designado por *par-iónico*, dependente da prévia protonação da amina.

O conhecimento teórico para a escolha correcta de um dado extractante ou mistura de extractantes é essencial em determinados estudos,

embora por vezes não se possua informação suficiente dada a elevada complexidade inerente a estes sistemas, para além dos sinergismos que ocorrem geralmente associados a estes processos, relacionados com diversos fenómenos de natureza físico-química. Para além da selecção de solventes e extractantes, há ainda a considerar a adopção de modificadores ou aditivos orgânicos, que controlam determinadas propriedades do solvente de forma a facilitar fundamentalmente a boa separação de fases. Um bom exemplo, são os álcoois de cadeia longa como o isodecanol, muito usados para solucionar problemas relacionados com o aumento da solubilidade do extractante ou dos complexos formados no seio do solvente, diminuição da viscosidade e em evitar a formação de mais de duas fases ou de emulsões estáveis.

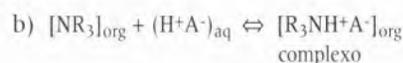
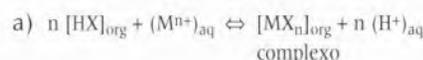


Fig. 3 - Exemplo de dois mecanismos associados à recuperação de diferentes tipos de soluto em fase aquosa (aq) com uso de extractantes específicos na fase orgânica (org);

- a) Extracção de um metal (M^+) por complexação com um extractante ácido (HX);
b) Extracção de um ácido orgânico (HA) por complexação com um extractante básico (NR_3).

O solvente de um dado processo extractivo líquido-líquido, poderá assim ser constituído pelo diluente ou transportador quimicamente inerte na extracção, que é o suporte da fase orgânica podendo interactuar ou não fisicamente com extractantes e modificadores mais adequados aos sistemas em estudo. Por seu turno, a fase aquosa deverá igualmente apresentar as condições que sobretudo mais se adequem às exigências do processo na separação e recuperação do soluto e que se traduzam em elevadas especificidades ou selectividades satisfatórias, nomeadamente, pH

ajustado, temperatura e força iónica controladas, composição admissível, para além de outros factores importantes e intrínsecos a cada sistema em particular.

ASPECTOS BÁSICOS DA EXTRACÇÃO POR SOLVENTES EM CONTÍNUO

A escolha de um esquema múltiplo de extracção por solventes, após prévias considerações relativas ao estudo de equilíbrio líquido-líquido, pode concretizar-se pela opção mais comum da aplicação do contacto contínuo de fases em contra-corrente, uma vez ser dos mais vantajosos, particularmente em processos industriais. Neste esquema extractivo, os fluxos da fase aquosa e da fase orgânica contactam em corrente contrária, enriquecendo a composição do soluto num sentido e decrescendo no outro, sendo o solvente orgânico posteriormente recuperado ou regenerado.

Dependendo do sistema em estudo, a extracção por solventes em contínuo pode caracterizar-se na generalidade, por apresentar diversas etapas processuais em consonância com os tipos de extracção envolvidos, nomeadamente, fraccionamento, com refluxo, por dissociação e de reacção química. Normalmente são constituídas por diversas operações donde se destacam a extracção, a lavagem (*scrubbing*) e a reextracção (*stripping*), como é reproduzido no diagrama de fluxos da figura 4. O processo genérico ilustrado, apresenta a entrada da alimentação a meio do processo, constituída por uma fase aquosa carregada passando por uma etapa prévia de extracção selectiva do soluto em dois andares, com transformação posterior numa fase aquosa esgotada ou refinada. A fase orgânica carregada ou o extracto enriquecido, após uma etapa intermédia de um andar de lavagem para eventuais ajustes químicos do processo, passa a uma etapa final designada por reextracção, re-

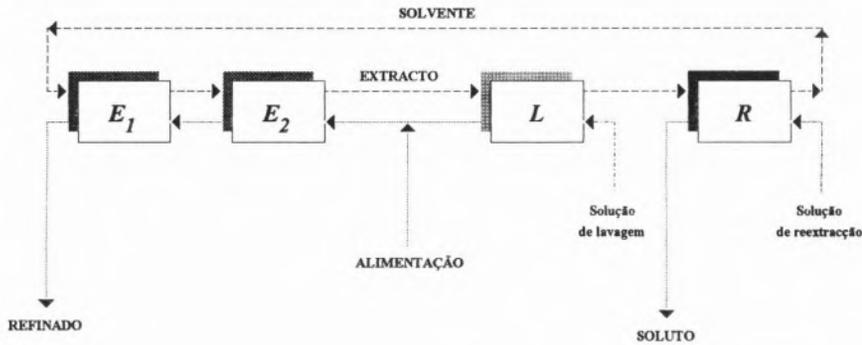


Fig. 4 - Diagrama de fluxos dum processo genérico ilustrativo da aplicação da extração por solventes com contacto contínuo de fases em contra-corrente, para dois andares de extração (E_1 e E_2), um de lavagem (L) e um de reextração (R).

cuperando-se num andar o soluto pretendido com regeneração simultânea do solvente orgânico.

O principal objectivo procurado nos estudos em contínuo às escalas laboratorial ou piloto, para além da recuperação selectiva do soluto, é calcular o compromisso dos caudais de ambas as fases líquidas envolvidas e respectivos balanços mássicos, prever o número de andares necessário, seleccionar o tipo de equipamento exigido e que melhor se adequa ou se enquadra no sistema extractivo em estudo [19], sem esquecer ao nível económico a rentabilidade do processo, com intuito ulterior dum *scale-up* à escala industrial.

Previamente, é necessário conhecer a capacidade máxima de saturação do solvente traçando a isotérmica de equilíbrio, que define a distribuição do soluto entre as duas fases líquidas, podendo obter-se curvas com diversos tipos de formato, de acordo com as condições experimentais escolhidas. Adopta-se na generalidade para este procedimento experimental, o método das relações de fases ou o método dos contactos sucessivos [20], sendo tradicionalmente usadas ampolas de decantação ou células de Craig, com análise ulterior de ambas as fases líquidas.

Num processo simples em con-

tra-corrente, em que as fases líquidas sejam assumidas imiscíveis e constantes, não ocorrendo perdas significativas no processo, o balanço material pode ser rearranjado pelo método gráfico de McCabe-Thiele, bastante expedito e prático adoptando-se a seguinte expressão:

$$Y_E = A/S \cdot (X_A - X_R) + Y_S \quad (4)$$

sendo Y_E , Y_S , X_A e X_R , as composições

do soluto no extracto, no solvente, na alimentação e no refinado, respectivamente.

Analisando em pormenor o diagrama gráfico reproduzido na figura 5, observa-se claramente o sentido do circuito da fase aquosa desde a composição do soluto na alimentação de entrada (X_A) até à composição no refinado de saída (X_R), após percorrer dois andares de equilíbrio, apresentando um andamento em contra-corrente com as composições do extracto (Y_E) e do solvente (Y_S), respectivamente.

Obviamente que o número de andares que se adopta, está condicionado para além de outros factores, ao tipo de curva isotérmica obtida, relação do fluxo de fases (A/S) conveniente, composições do soluto na alimentação e no refinado, para além da avaliação dos custos operacionais. Como pode ser constatado no diagrama da mesma figura, o número de andares é estimado entre a curva isotérmica de equilíbrio experimental, que apresenta um comportamento normal e a linha operatória que é descrita pela equação (4), apresentando o declive A/S de valor unitário, a correspon-

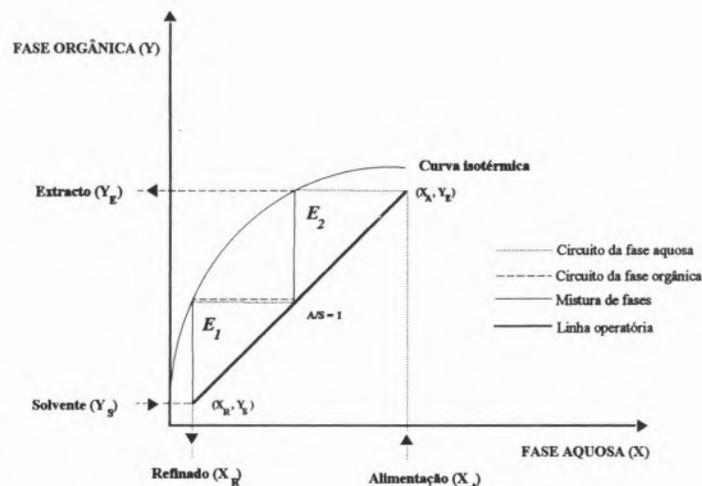


Fig. 5 - Diagrama gráfico de McCabe-Thiele ilustrativo para dois andares de extração (E_1 e E_2) de um dado processo genérico, reproduzindo o sentido dos circuitos de ambas as fases com contacto contínuo em contra-corrente, assim como as respectivas composições do soluto envolvidas.

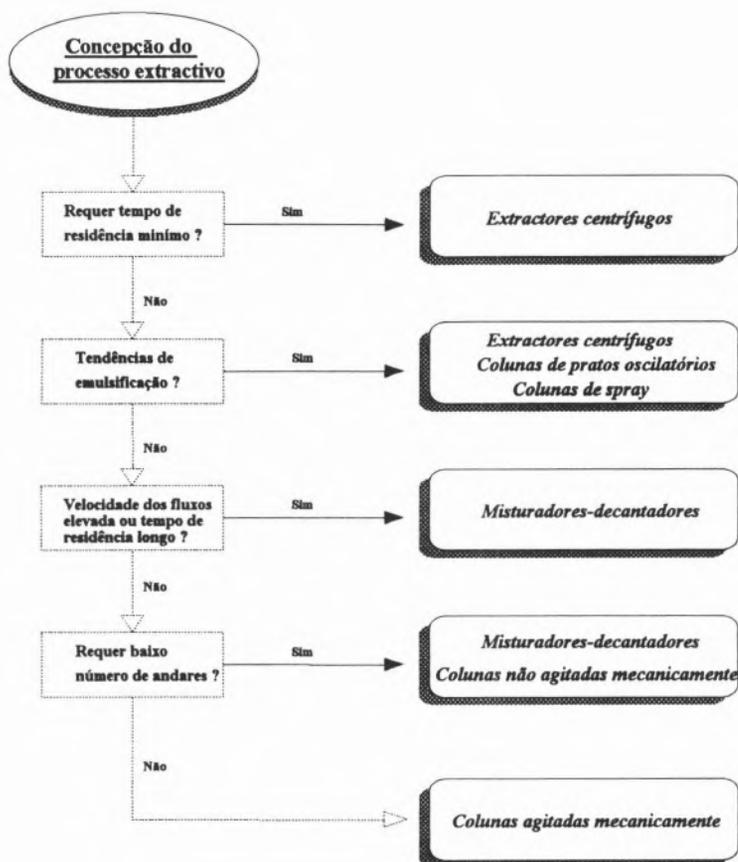


Fig. 6 - Fluxograma simples para decisão na escolha do extractor que melhor se adequa a um processo genérico, de extracção por solventes com contacto contínuo de fases em contra-corrente.

dente razão dos fluxos das duas fases líquidas entre os pontos hipotéticos (X_A, Y_E) e (X_R, Y_S) . Considerando que a situação ideal de andar de equilíbrio nunca é plenamente atingida, o respectivo afastamento ao equilíbrio pode ser contabilizado calculando a eficiência em cada andar, relativamente às composições previstas e às obtidas experimentalmente.

Para além deste método simples ser adoptado em muitos estudos contínuos de extracção por solventes, a equação de Kremser pode igualmente ser aplicada na estimativa do cálculo do número de andares

(N) para um refinado possuindo uma composição pretendida (X_R) , desde que a linha operatória e a curva de equilíbrio sejam pressupostamente assumidas como lineares, de acordo com a seguinte relação:

$$N = \log \left[\frac{(X_A - Y_S/k_d)}{(X_R - Y_S/k_d)} \right]$$

$$[1 - \epsilon^{-1}] + \epsilon^{-1} / \log \epsilon \quad (5)$$

sendo ϵ o factor de extracção igual a $k_d(S/A)$.

A escolha do equipamento, mais concretamente de um extractor adequado para o estudo às escalas laboratorial ou piloto [21], de um dado

processo contínuo de extracção por solventes com contacto de fases em contra-corrente, envolve muitos parâmetros nos quais se dá prioridade aos que contemplam facilidade no *scale-up*, número de andares requerido, velocidade pretendida para os fluxos líquidos, custo e manutenção aceitáveis, materiais necessários para construção, espaço disponível, tempo de residência necessário para melhor coalescência das fases líquidas, tendências de não emulsificação e volatilidade do solvente.

Na generalidade, o extractor menos complicado e de mais baixa manutenção, será o ideal para uma presumível aplicação posterior à escala industrial, ilustrando a figura 6 um fluxograma simples e bastante prático frequentemente usado como guia preliminar na decisão da escolha do extractor que melhor se adequa ao estudo de um processo contínuo genérico.

Existem duas categorias fundamentais de extractores para o estudo contínuo de fases em contra-corrente, designadamente, os andares individualizados que consistem em unidades discretas em que ambas as fases são misturadas até se atingir o equilíbrio, passando cada fase após separação para o andar seguinte e os diferenciais, nos quais o contacto contínuo não estabelece o equilíbrio

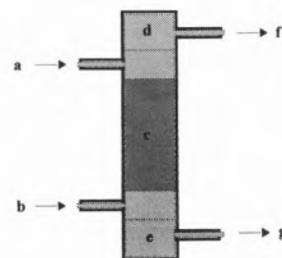


Fig. 7 - Esquema simplificado do funcionamento de uma coluna convencional com contacto diferencial num processo genérico contínuo de extracção por solventes em contra-corrente; a) Entrada da fase aquosa de alimentação; b) Entrada da fase orgânica (solvente); c) Mistura de fases em contra-corrente; d) Fase orgânica decantada; e) Fase aquosa decantada; f) Saída da fase orgânica (extracto); g) Saída da fase aquosa (refinado).

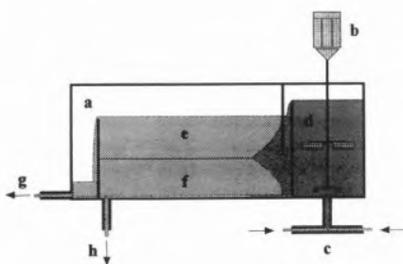


Fig. 8 - Esquema simplificado do funcionamento de um misturador-decantador convencional para um andar de equilíbrio num processo genérico de extracção por solventes com contacto contínuo de fases em contra-corrente; a) Decantador; b) Misturador do tipo *pump-mixed*; c) Entrada de fases com contacto em contra-corrente; d) Mistura de fases; e) Fase orgânica decantada; f) Fase aquosa decantada; g) Saída da fase orgânica; h) Saída da fase aquosa.

em nenhum ponto ao longo do extractor.

Assim, classificam-se os extractores em misturadores-decantadores, centrífugos, colunas com agitação mecânica de tipo Scheibel, Kuhni, Karr e de pratos oscilatórios e sem agitação mecânica de tipo empacotado, spray e de pratos perfurados [22]. Os extractores diferenciais, mais empregues na recuperação e separação de compostos orgânicos, caracterizam-se fundamentalmente pela fase líquida mais densa ser a descendente e a menos densa a ascendente [23], como é reproduzido na figura 7.

A adopção de equipamento com andares individualizados, como são o exemplo dos extractores constituídos por misturadores seguidos de decantadores (*mixer-settler*), para além do vasto equipamento existente para contacto diferencial, é muito comum no estudo de diversos processos de extracção por solventes, nomeadamente na área da hidrometalurgia. Apresentam inúmeras características e vantagens, sendo usual a adopção de misturadores constituídos por sucção e mistura mecânica simultânea (*pump-mixed*), como é exemplificado na figura 8,

existindo na actualidade diversos tipos de modelos deste género de extractores.

Quando projectados para processos industriais são particularmente práticos, económicos, com flexibilidade de operação, apresentam elevada capacidade e alta eficiência nos andares ($>90\%$) e fácil *scale-up*, sendo muito usados em operações que requeiram baixo número de andares ($N \leq 6$), evidenciando apenas como desvantagens principais o significativo espaço que é necessário disponibilizar, o elevado inventário de solvente e a respectiva perda por evaporação, para além dos custos energéticos associados à movimentação dos circuitos líquidos [24].

* Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa; Campo Grande Ed. C1, 1700 Lisboa.

REFERÊNCIAS

- Morrison, G.H., Freiser, H., Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, INC., USA, (1957) 3.
- Cusak, R.W., Glatz, D., A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part1: Extraction Systems, Chem. Eng., **2** (1991) 66.
- Laddha, G.S., Degaleeson, T.E., Transport Phenomena in Liquid Extraction, McGraw-Hill Publishing, India, (1976) 1.
- Hanson, C., Solvent Extraction- An Economically Competitive Process, Chem. Eng., **6** (1979) 83.
- Thornton, J.D., Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction, Clarendon Press, Oxford, (1992) 28.
- Coulson, J.M., Richardson, J.F., Tecnologia Química: Operações Unitárias, Fund. Cal. Gulbenkian, **2** (1965) 541.
- Hanson, C., Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, Pergamon Press, Hungary, (1971) 15.
- Macchietto, S., Odele, O., Omatson, O., Design of Optimal Solvents for Liquid-Liquid Extraction and Gas Absorption Processes, Trans. I. Chem. E., **68** (9) (1990) 429.
- Meniai, A.H., Newsham, D.M.T., The Selection of Solvents for Liquid-Liquid Extraction, Trans. I. Chem. E., **70** (1) (1992) 78.
- Schweitzer, P.A., Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers: Liquid-Liquid Extraction, McGraw-Hill Book Company, USA, (1979) 255.
- Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy, Elsevier, Netherlands, Part I (1984) 172.
- Abrantes, L.M., Araújo, L.V., A Hidrometalurgia dos Minérios Sulfuretos e a sua Aplicação à Calcopirite, revista Ciência, **4** (1993) 15.
- Nogueira, J.M.F., Optimização do Rendimento Energético da Electroextracção do Zinco, Relatório de Estágio, UFAM-Quimigal, Barreiro, Portugal (1990).
- Paiva, A.P., Pereira, H.C., Abrantes, L.M., Electroreductive Stripping of Silver in the $(C_6H_5)_3P-Na_2S_2O_3$ Two Phase System, Sep. Sci. Techn., **28** (1993) 2097.
- Nogueira, C.A.G., Processamento e Separação de Elementos de Terras Raras, Relatório de actividades, INETI (Lumiar)-Lisboa, Portugal (1991).
- Puttemans, M., Dryon, L., Massart, D.L., Extraction of Water-Soluble Acid Dyes by Ion-Pair Formation with Tri-n-Octylamine, Anal. Chim. Acta, **113** (1980) 307.
- Chen, F., Tanaka, H., Naka, Y., O'Shima, E., Extraction of Lower Carboxylic Acids from Aqueous Solution by Tri-n-Octylamine, J. Chem. Eng. Japan, **22** (1) (1989) 6.
- Hano, T., Matsumoto, M., Ohtake, K.S., Hori, F., Kawano, Y., Extraction Equilibria of Organic Acids with Tri-n-Octylphosphine Oxide, J. Chem. Eng. Japan, **23** (6) (1990) 734.
- Cusak, R.W., Karr, A., A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part3: Extraction Design and Specification, Chem. Eng., **4** (1991) 112.
- Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Part II, Elsevier, Netherlands, (1979) 1.
- Nogueira, J.M.F., Separação dos Componentes do Crude Tall-Oil, Tese de Doutoramento, FCUL, Lisboa, Portugal (1995).
- Cusak, R.W., Fremieux, P., A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part2: Inside the Extractor, Chem. Eng., **3** (1991) 132.
- Schweitzer, P.A., Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers: Commercial Liquid-Liquid Extraction Equipment, McGraw-Hill Book Company, USA, (1979) 283.
- Lo, T.C., Baird, M.H.J., Hanson, C., Handbook of Solvent Extraction: Principles of Mixer-Settler Design, A Wiley-Interscience Publication, USA, (1983) 275.

O que há de "Novo" na Química Supramolecular

FERNANDO PINA *

UM POUCO DE HISTÓRIA

No já longínquo Setembro de 1984 acabado de chegar à cidade de Bolonha para aí iniciar o meu post-Doc em Fotoquímica no grupo do Prof. Balzani, fui de improviso introduzido numa reunião onde se discutiam as estratégias para a investigação nos anos seguintes. Após assistir a um longo debate, fiquei com a sensação de que a Fotoquímica tradicional tinha os seus dias contados. Se tal me tivesse acontecido agora, teria sido mais cauteloso e não me teria passado pela cabeça traçar do mapa com tanta ligeireza (se bem que no inconsciente) uma inteira ciência. Mas nessa altura devo confessar foi a interpretação que dei (não necessariamente coincidente com aquilo que na realidade havia sido discutido).

De acordo com os presentes nessa reunião, a Fotoquímica em particular e a Química em geral, tinham já atingido um grau de conhecimento suficiente para se compreender os seus fenómenos básicos, e o grande desafio seria *complicar o simples*. Como mais tarde escreveriam Balzani e Scandola no seu livro *Supramolecular Photochemistry¹, ...nas últimas décadas o conhecimento ao nível molecular fez progressos extraordinários em diversos campos da Química. Foram concebidos métodos sintéticos para preparar moléculas cuja forma e tamanho dificilmente permitem que sejam descritas pelas regras de nomenclatura da IUPAC, e por isso são designadas pelos seus nomes triviais, muitas vezes inspirados nos objectos do dia a dia*. Barris, cestos, cintos, pontes, caixas, cavidades, cárceres, sepulcros, esferas, vasos e fios, são exemplos destes nomes. Como consequência deste desenvolvimento a Química actual pode ocupar-se de sistemas mais complexos.

Pelo facto de ser um tema novo, não existe ainda um conceito universalmente aceite para a noção de Química Supramolecular². Seguindo uma definição de um dos seus mais notáveis mentores, J. M. Lehn³, é a Química para além da molécula. En-

quanto a Química tradicional se ocupa basicamente da ligação covalente, a Química Supramolecular é a Ciência das interacções entre moléculas, uma espécie de Sociologia Molecular. Como exemplo, enquanto a coordenação de ligandos ao metal é o objecto de estudo da Química de Coordenação, as interacções na segunda esfera de coordenação são objecto da Química Supramolecular. Ainda numa imagem de J. M. Lehn, átomo, molécula e supramolécula estão numa relação semelhante à letra, palavra e frase. A Química Supramolecular será nesta analogia o estudo do significado das frases. A Química Supramolecular pode ainda ser vista como o estudo das mudanças qualitativas em quantitativas, onde 1+1 não é necessariamente igual a dois. Na Química Supramolecular sobe-se do simples para o complexo, um movimento que curiosamente é o contrário da Bioquímica que desceu do complexo para o simples. O futuro dirá se estes dois movimentos se irão ou não encontrar algures em qualquer ponto da complexidade.

Numa linguagem muito corrente da Química Supramolecular³ os componentes de uma supramolécula são designados por substrato e receptor, este último o de maiores dimensões. Sendo, como acima se afirmou, a Química Supramolecular uma espécie de sociologia molecular, o reconhecimento molecular é a sua essência. Para darmos um exemplo de reconhecimento, consideremos um dado macrociclo em presença de uma mistura de iões halogeneto. Se o macrociclo complexar o fluoreto com uma constante de associação várias ordens de grandeza superior à dos restantes aniões dessa família, podemos afirmar que o macrociclo reconheceu o fluoreto. Designa-se reconhecimento molecular como a energia e a informação envolvidas numa ligação (supramolecular). Uma simples ligação não é reconhecimento embora muitas vezes seja tomada como tal³. Para haver reconhecimento será necessário um termo comparativo e alguma "mais valia" na ligação.

A expansão da Química Supramolecular nesta última década é impressionante. Cada vez mais grupos de investigação aderem a este ramo da Química. Pode dizer-se que se está tornando uma moda. E neste ponto está a questão mais polémica desta nova Ciência. É mesmo algo de novo, ou uma gigantesca operação de *marketing* científico, dando novos rótulos a coisas já existentes?

Com o objectivo de ilustrar alguns aspectos da Química Supramolecular, com especial relevo para a fotoquímica supramolecular, apresentamos alguns exemplos, sempre que possível baseados na nossa própria investigação. Deixemos ao leitor o julgamento do que há de "novo" na Química Supramolecular.

MACROCICLOS E CRIPTANDOS

Desde a década de sessenta que os macrociclos são usados como receptores de catiões. Os macrociclos são estruturas moleculares muito importantes na Química e Bioquímica. Basta lembrar que a clorofila e a hemoglobina, ambas contêm um macrociclo (uma porfirina) que coordena respectivamente ião magnésio e ião ferroso. O grande desenvolvimento da química dos macrociclos começou com a síntese dos éteres coroa (fig.1-a) por Pederson⁴ em 1967, e a descoberta de que as suas cavidades bidimensionais possuíam uma grande capacidade para complexação de catiões. A capacidade que alguns macrociclos possuem para formarem aductos mais estáveis do que os parentes de cadeia aberta foi designada por *efeito macrocíclico*. Ainda nos finais dos anos sessenta Lehn e colaboradores⁵, sintetizaram um macrobicyclo(criptando), fig.1-c que definia uma cavidade tridimensional particularmente apropriada para inserir catiões alcalinos e alcalino-terrosos (criptato), mas também aniões ou moléculas neutras.

Em comparação com macrociclos naturais ou de síntese, os criptatos podem possuir estabilidades superiores em algumas ordens de gran-

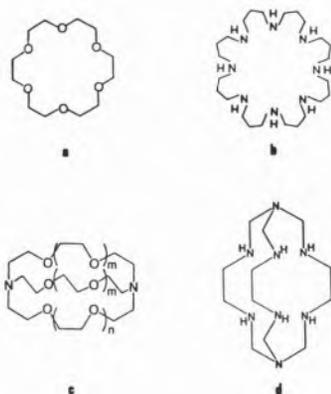


Figura 1 - Exemplos de receptores supramoleculares. a- éter coroa, b-macrociclo poliaza, c- criptando, d- sepulcrato

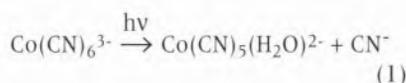
deza. Além disso possuem uma elevada selectividade que depende da complementaridade das dimensões do receptor e do substrato.

A síntese de macrociclos de grandes dimensões do tipo poliaza⁶⁻⁸ (fig. 1-b), capazes de coordenar complexos metálicos aniônicos, assim como os sepulcratos sintetizados por Sargeson⁹, (fig. 1-d) onde se podem inserir metais de transição como o cobalto e a platina, deram origem a outros receptores supramoleculares particularmente importantes.

COORDENAÇÃO DE SUBSTRATOS ANIÔNICOS

Apesar da importância química e biológica das espécies aniônicas, e ao contrário dos iões metálicos e dos catiões, existe um menor conhecimento no que respeita à ligação anião-receptor. No entanto, é de esperar que a Química Supramolecular envolvendo aniões dê origem a novas estruturas que apresentem propriedades com interesse químico e biológico. Um exemplo deste tipo de estruturas¹⁰⁻¹⁴ é representado na Figura 2. O receptor macrocíclico o composto poliaza [32]ano-N₈, previamente referenciado na fig.1-b, e o substrato constituído por compostos de coordenação do tipo M(CN)₅Xⁿ⁻, M=Co, Cr, Fe, Ru, e X=CN, H₂O, Br etc...

A inserção dos compostos de coordenação no macrociclo, é assegurada por pontes de hidrogénio envolvendo os átomos de azoto protonados do macrociclo e os azotos dos ligandos cianeto. Apesar de só afectar ligeiramente os espectros de absorção U.V.-Vis. do substrato, a complexação na segunda esfera de coordenação do metal altera profundamente outras das suas propriedades. Por exemplo na supramolécula, o rendimento quântico para a reacção de fotoaquação do



composto Co(CN)_6^{3-} é reduzida na supramolécula de 0,3 para 0,1^{10,11} devido ao facto de quatro dos seis ligandos cianetos estarem impedidos de se dissociar, e por consequência de serem substituídos pelo ligando água, ver Figura 2. A oxidação do Fe(CN)_6^{4-} é mais positiva na presença do macrociclo de cerca de 165 mV¹⁴. Este resultado é explicado pelo efeito

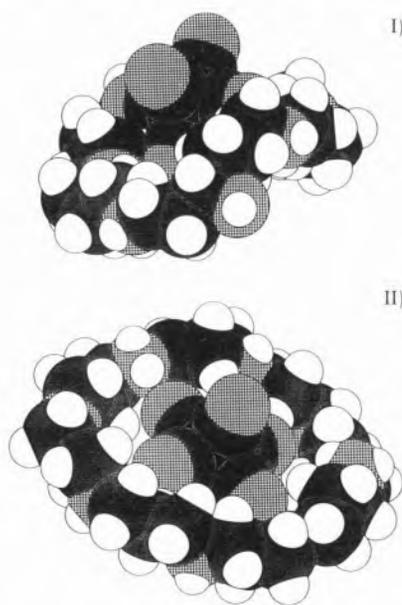
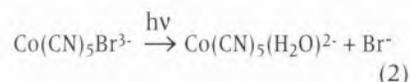


Figura 2 - Possíveis estruturas moleculares resultantes da inserção no receptor macrociclo poliaza [32]-ano N₈H₈⁺ nos substratos dos seguintes tipos: a) M(CN)₅Xⁿ⁻, M= Fe(n=3, 4), Ru(n=4) e Co(n=3), b) M(CN(H₂O))₅²⁻, M=Co, Cr c) Co(CN)₅X³⁻, X=Cl, Br

electrostático resultante da maior carga positiva que circunda o metal no supracomplexo tornando a oxidação mais difícil e portanto mais anódica.

No caso do substrato $\text{Co(CN)}_5\text{Br}^{3-}$ a reacção térmica de aquação, que consiste na substituição do ligando brometo pelo ligando água é praticamente inexistente na supramolécula,



e a reacção de fotoaquação eq.(2), vem reduzida de 0,23 para 0,02¹¹. Para explicar esta elevada redução, os argumentos estereoquímicos não são convincentes. Com efeito, analisando a posição do ligando brometo na supramolécula, verifica-se que: i) ou está envolvido nas ligações de hidrogénio (o que à partida não é provável), e nesse caso a redução de fotoaquação deveria ser total, ii) ou não está envolvido nessas ligações e nesse caso não deveria ser esperado qualquer efeito estereoquímico que impedisse a sua saída. Se não é então um efeito estereoquímico, outro motivo haverá que explique uma tão elevada redução. Tendo em conta que se trabalha a pH<6 para permitir a protonação de todos os átomos de azoto do macrociclo, aquilo que distingue o ligando cianeto do ligando brometo é a carga. No caso do ligando brometo a carga é sempre -1, independente do pH, ao passo que no ligando cianeto a protonação deverá ocorrer logo após a dissociação, dado que pH < pK_a do HCN (8,68). Como o macrociclo totalmente protonado possui uma carga de +8, o efeito electrostático é a explicação mais evidente para este efeito.

Quanto ao substrato Cr(CN)_6^{3-} que térmica e fotoquimicamente sofre aquações sucessivas dos ligandos cianeto para dar o produto final totalmente hidratado, as velocidades e distribuições dos sucessivos produtos na supramolécula vêm profundamente alteradas¹².

Finalmente foi ainda possível provar¹³ que no caso do receptor

macrocíclico [32]ano-N₈ e do substrato $\text{Co}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5^{2-}$ a estrutura em solução é do tipo cintura em vez de barco, fig.2-II.

Uma outra interessante família de receptores para aniões é a dos macrociclos poliazociclofano¹⁵, Figura 3.

Estes macrociclos, que possuem cavidades muito pequenas, coordenam catiões como o Cu^{2+} e Zn^{2+} , e também aniões como o $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ através de pontes de hidrogénio envolvendo três dos ligandos cianeto. Apresentam ainda uma outra interessante propriedade que é o facto de ao contrário dos seus parentes po-

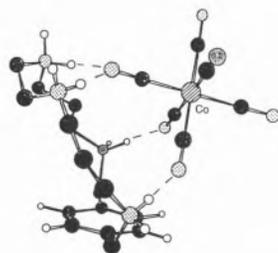
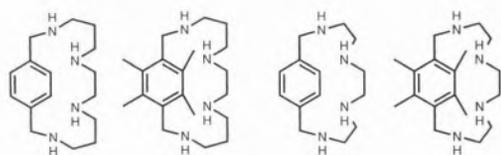


Figura 3 - Receptores macrocíclicos do tipo poliazociclofano. Em baixo estrutura proposta para a interacção com $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$

liaza, acima referidos, possuem emissão de fluorescência devido à presença do anel de benzeno na estrutura. Tal facto permite utilizar a técnica de emissão de fluorescência em estudos de complexação com as vantagens daí inerentes.

Concluimos destes exemplos que o processo de reconhecimento pode modificar o curso de uma reacção alterando a velocidade ou a natureza dos produtos. Neste caso o reconhecimento é expresso não só pela energia da ligação supramolecular, mas também pela transformação química, que é modificada na sua natureza ou velocidade.

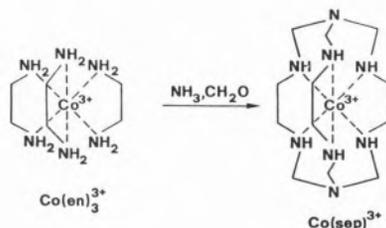


Figura 4 - Reacção de formação do sepulcrato de cobalto a partir de $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$

ENCAPSULAÇÃO DE METAIS

É do conhecimento geral que os compostos de coordenação de $\text{Co}(\text{III})$ são cineticamente inertes enquanto que os de $\text{Co}(\text{II})$ são muito lábeis por causa da presença de electrões nas orbitais antiligantes σ^*_M (e_g). Como consequência a redução do ião metálico no composto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ dá origem a uma rápida decomposição que conduz ao ião aquoso $\text{Co}^{2+}_{\text{aq}}$. O mesmo se passa com o composto análogo de etilenodiamina $\text{Co}(\text{en})_3$ indicando que a quelação é insuficiente para estabilizar o estado de oxidação (II) do metal. Sargeson⁹ e colaboradores publicaram em 1977 a síntese do sepulcrato de cobalto, fig. 4.

O sepulcrato de cobalto apesar de apresentar um espectro de absorção U.V.-Vis semelhante ao análogo trietilenodiamina, possui propriedades

redox completamente diferentes sendo possível obter de forma estável a espécie reduzida, $\text{Co}(\text{Sep})^{2+}$. Esta nova propriedade permite usar o sepulcrato de cobalto como transportador de carga em ciclos fotoquímicos de produção de iodo¹⁶ ou hidrogénio¹⁷, ou em ciclos para a oxidação suave com oxigénio de substratos que são directamente oxidáveis pelo iodo (mas não directamente pelo oxigénio)¹⁸, Figura 5.

CALIXARENOS, CAVITANDOS, CARCERANDOS E HEMICARCERANDOS

Como já foi atrás referido, as moléculas do tipo esférico contendo cavidades tridimensionais a exemplo dos criptandos, atraíram desde logo a atenção dos Químicos. Algumas dessas cavidades são tão pequenas que não comportam mais do que um ião metálico. Mais recentemente foram, no entanto, sintetizadas algumas moléculas contendo cavidades de maiores dimensões de modo a albergar iões diversos e moléculas neutras. Uma das famílias mais interessantes é a dos carcerandos e hemicarcerandos sintetizados por Cram¹⁹. A estratégia de síntese dessas moléculas consiste em utilizar os calixarenos, oligómeros cíclicos construídos com anéis benzénicos, e destes obter por rigidificação um cavitando²⁰, figura 6.

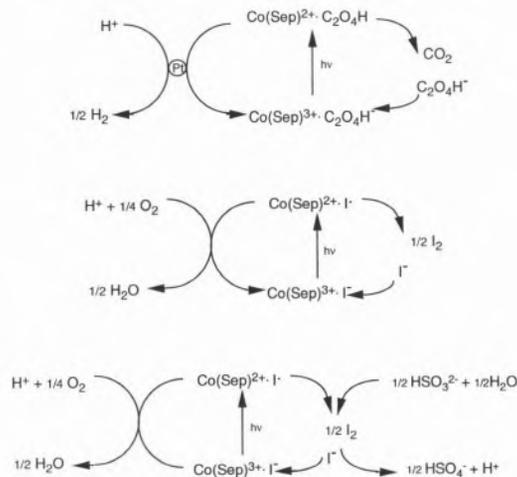


Figura 5 - Exemplos de ciclos fotocatalíticos envolvendo o Sepulcrato de cobalto

A junção de dois cavitandos através de pontes dá origem a carcerandos e hemicarcerandos. Os carcerandos podem aprisionar outras moléculas, geralmente o solvente, de um modo irreversível. Os hemicarcerandos são espécies contendo portões através dos quais podem entrar moléculas a alta temperatura, e permanecer dentro da cavidade à temperatura ambiente por tempos mais ou menos longos.

Os carcerandos e os hemicarcerandos são espécies muito importantes para a Fotoquímica Supramolecular porque oferecem a oportunidade de estudar o comportamento do estado excitado de substratos isolados no ambiente específico da cavidade. Esta circunstância dá origem a novas e por vezes espectaculares propriedades da molécula aprisionada (substrato), facto que levou Cram a considerar a cavidade dos carcerandos e hemicarcerandos como *um novo estado da matéria*.

Dois exemplos destas novas propriedades são a prisão do 9-cianoantraceno²⁰ no hemicarcerando 1, e a do biacetilo²² no hemicarcerando 2.

Os dois hemicarcerandos são constituídos por bases idênticas, mas pontes diferentes, o que dá origem a dimensões da cavidade completamente diversas. Em termos gerais, moléculas de dimensões reduzidas podem entrar nas cavidades, mas não conseguem permanecer aí dentro. Moléculas de dimensões elevadas para o tamanho da cavidade não entram. Por outro lado a própria forma das moléculas é importante. No caso do hemicarcerando 1 elas devem ser mais compridas do que largas. Para o hemicarcerando 2 quase do tipo esférico. O reconhecimento molecular nestas moléculas torna-se bastante restrito.

A maior evidência para a prisão dos substratos nos receptores deriva dos espectros de ¹H RMN. Após a encarceração são claramente visíveis desvios químicos tanto no receptor como no substrato. A corrente de anel das duas bases do hemicarcerando, dá origem a elevados desvios químicos para campo

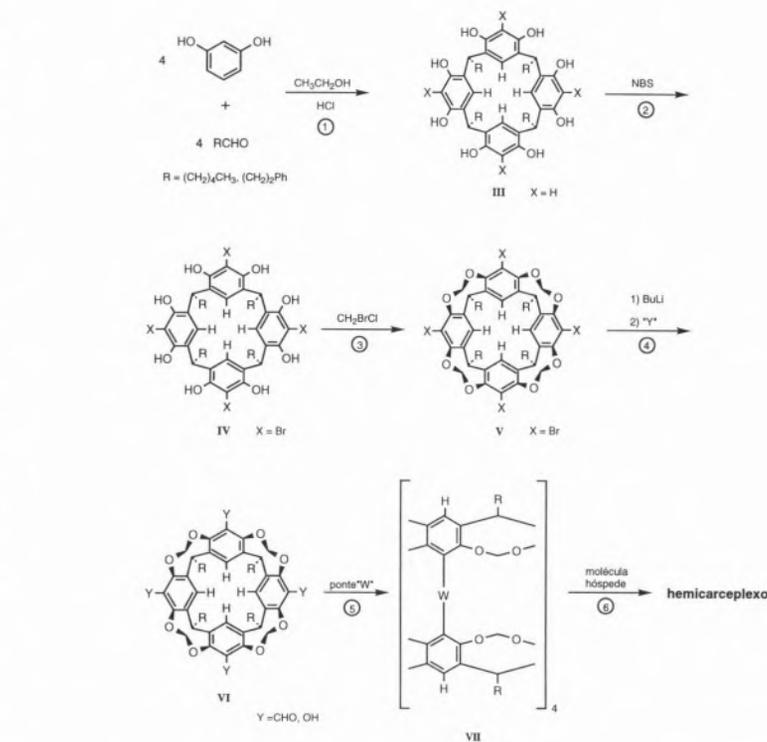


Figura 6 - Estratégia de síntese de um hemicarcerando a partir de um calixareno.

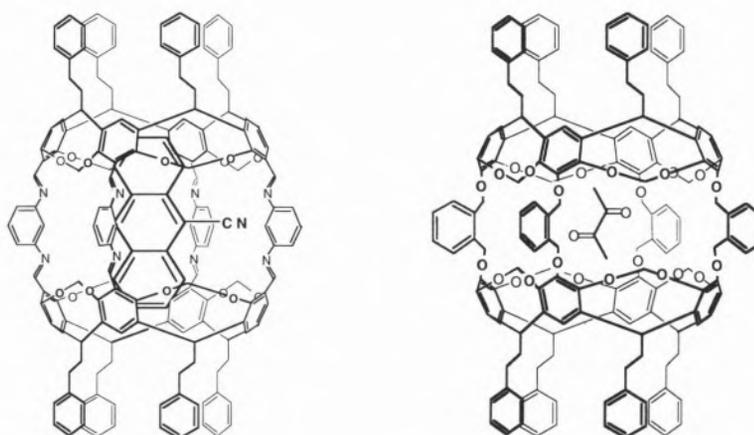


Figura 7 - Dois exemplos de hemicarceplexos. Em ambos os casos as bases são idênticas. No hemicarcerando 1 a ponte é constituída por grupos imina e no hemicarcerando 2 por grupos benzil.

alto, dos protões do substrato delas vizinhos. Por outro lado os protões do hemicarcerando que estão virados para dentro sofrem desvios devidos à presença do substrato.

No caso do hemicarceplexo ob-

tido pela prisão de 9-cianoantraceno, verificou-se que a simetria D_{4h} observada no espectro de ¹H RMN do hemicarcerando era quebrada para C_{2v} no hemicarceplexo. Este facto permitiu concluir que o 9-cia-

noantraceno ao contrário de todos os outros casos anteriormente referidos na literatura, não roda dentro da cavidade, ficando o grupo ciano à janela na cavidade.

A cavidade protege o 9-cianoantraceno do efeito de supressão de fluorescência de moléculas dissolvidas na solução exterior. Por exemplo o DBN²³ é um eficiente supressor da fluorescência do 9-cianoantraceno livre, mas não tem qualquer efeito na emissão de fluorescência da mesma molécula dentro da cavidade. Por outro lado a cavidade também modifica intensamente as propriedades de absorção e de emissão do 9-cianoantraceno. Neste último caso o rendimento quântico de fluorescência é reduzido na cavidade de cerca de 50 vezes e o tempo de vida passa de 15 ns para 350 ps.

O biacetilo é uma molécula muito interessante para os Fotoquímicos devido ao facto de ser uma das poucas a emitir fosforescência à temperatura ambiente. Por motivo do elevado tempo de vida desta espécie, pequenas concentrações de oxigénio dão origem a enormes diminuições na sua intensidade de fosforescência. E este é um problema bem conhecido por todos aqueles que já usaram a emissão do biacetilo, por exemplo para foto-sensibilizar estados de tripleto de outras moléculas. Um desarejamento muito eficiente é uma das condições para obter esta belíssima emissão, e por conseguinte a foto-sensibilização. Surpreendentemente o oxigénio não suprime a fosforescência do biacetilo quando dentro do hemicarcerando. Por outro lado a perturbação da cavidade nas propriedades de absorção U.V.-Vis. do biacetilo é menor do que a dos solventes mais "inocentes". Do ponto de vista aplicativo a ausência do efeito supressor do oxigénio numa emissão intensa e de longo tempo de vida abre a porta a uma nova família de sondas luminescentes particularmente para testes de imunofluorescência.

Nos próximos anos teremos certamente oportunidade de conhecer

como variam outras propriedades das moléculas encarceradas, e é muito provável que algumas surpresas nos estejam reservadas. Estas são um dos motivos pelos quais a Ciência e a Química em particular apaixonam tanta gente!

CONCLUSÃO

Uma conclusão necessariamente provisória é a de que está aberto um novo percurso para a Química em geral e para a Fotoquímica em particular. É ainda cedo para avaliar todas as implicações desta nova química em dispositivos moleculares para a conversão de energia, nos nano-materiais etc. Mas decerto que uma boa parte do futuro da química vai passar por aqui.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento da Química Supramolecular na FCT-UNL não teria sido possível sem por um lado, a colaboração com o grupo do Prof. Balzani, da Universidade de Bolonha e por outro a de todos os investigadores que têm passado ou permanecem no grupo. Destes gostaria de destacar o Dr. A. Jorge Parola pelo seu constante e profícuo labor na síntese dos hemicarcerandos, hemicarcerplexos e macrociclos poliazas, o Prof. João Sotomayor e a Dr. Alexandra Bernardo respectivamente no estudo dos ciano derivados de crómio e nos poliazaciclofanos e a Dra. Maria João Melo pelo seu imenso criticismo e pelas contribuições num trabalho que só marginalmente toca o seu tema de doutoramento. Finalmente gostaríamos de agradecer ao Prof. Garcia-España e seus colaboradores (Universidade de Valência-Espanha), a síntese dos poliazaciclofanos.

* Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Quinta da Torre 2825 Monte de Caparica

REFERÊNCIAS

1. V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, (1991).
2. Sobre outros conceitos de Química Supramolecular consultar R. Delgado, *Rev. Port. Quim.* **2** (1995), 18-29.
3. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, (1995).
4. C. J. Pederson, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967), 2495-7017.
5. B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron* (1969), 2885, 2889.
6. J. E. Richman, T. J. Atkins *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974), 2269.
7. B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *J. Amer. Chem. Soc.* **103** (1981), 1282.
8. A. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Pure & Appl. Chem.* **60** (1988), 525.
9. A. M. Sargeson, *Pure & Appl. Chem.* **56** (1984), 1603.
10. M. F. Manfrin, L. Moggi, V. Castelvetro, V. Balzani, M. H. Hosseini, J.-M. Lehn *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985), 6888.
11. F. Pina, L. Moggi, M. Manfrin, V. Balzani, M. Hosseini, J.-M. Lehn, *Gazzeta Chimica Italiana*, **119** (1989) 65-67.
12. J. Sotomayor, J. Parola, F. Manfrin, L. Moggi, P. Riceri, E. Zinato, F. Pina, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 6532-6537.
13. A. J. Parola, F. Pina, *J. Photochem. Photobiology*, **66**, (1992), 337-343.
14. M. W. Hosseini in *Perspectives in Coordination Chemistry*, ed. A.F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, VCH.
15. M. A. Bernardo, A.J. Parola, F. Pina, E. Garcia - España, V. Marcelino, S. V. Luis, J. F. Miravet *J. Chem. Soc. Dalton*, (1995), 993-997.
16. F. Pina, Quinto G. Mulazzani, M. Venturi, M. Ciano, V. Balzani *Inorg. Chem.* **24** (1985), 848-851; F. Pina, M. Maestri, R. Ballardini, Q. G. Mulazzani, Mila D'Angelantonio, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **25** (1986), 4249-4252.
17. F. Pina, M. Ciano, L. Moggi, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **24** (1985), 844-847.
18. P. Figueiredo, F. Pina, *J. Photochem. Photobiology, A: Chemistry*, **44** (1988), 57-61.
19. D. J. Cram, *Nature*, **356** (1992), 29.
20. R.C. Helgeson, J-P. Mazaleyra, D. Cram, c D. J. Cram, S. Karbach, H-E. Kim, C.B. Knobler, E.F. Maverich, J.L. Ericson, R.C. Helgeson, *J. Amer. Chem. Soc.* **110** (1988), 2229.
21. A. J. Parola, F. Pina, M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, *New. J. Chem.* **18** (1994), 659-661.
22. F. Pina, A. J. Parola, E. Ferreira, M. Maestri, N. Armaroli, R. Ballardini, V. Balzani *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 12701-12703.
23. 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) é um eficiente agente de supressão da fluorescência do biacetilo livre.

CURSOS DE QUÍMICA ANALÍTICA



SOQUÍMICA

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA
Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO
Tel.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34

CROMATOGRAFIA DE FASE LÍQUIDA-HPLC

TRATAMENTO DE DADOS CROMATOGRÁFICOS POR COMPUTADOR (APERFEIÇOAMENTO)

CROMATOGRAFIA DE GASES (INICIAÇÃO)

ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS (INICIAÇÃO)

CROMATOGRAFIA DE GASES (APERFEIÇOAMENTO)

ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS (APERFEIÇOAMENTO)

POTENCIOMETRIA (INICIAÇÃO)

CALIBRAÇÃO DE ESPECTROFOTÓMETROS

POTENCIOMETRIA (APERFEIÇOAMENTO)

INTRODUÇÃO A MÉTODOS VISCOSIMÉTRICOS BROOKFIELD

INICIAÇÃO AOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE DADOS PARA CROMATOGRAFIA

TRATAMENTO DE DADOS CROMATOGRÁFICOS POR INTEGRADOR (APERFEIÇOAMENTO)

CURSOS ESPECIAIS PARA EMPRESAS

JANEIRO/DEZEMBRO 1996

O Sexo dos Anjos ou as Maçãs da Ciência¹

JORGE C. G. CALADO*

1. INTRÓITO

Um físico meu amigo afirmou recentemente que a Física trata de tudo, dos fenómenos do quotidiano aos problemas do universo; só não trata do sexo dos anjos. A minha proposta é mostrar que a **Química** é bem mais universal na sua matéria e objetivos - tem o universo inteiro por laboratório, mas também não lhe escapa o problema do sexo dos anjos (e não só).

Entre as questões que preocupam São Tomás de Aquino (1225-1274) estava a de saber se dois anjos podiam ocupar simultaneamente a mesma nuvem. A resposta é negativa. Mais do que isso, cada anjo é único: *"Si ergo angeli non sunt compositi ex materia et forma, ut dictum est supra, sequitur quod impossibile sit esse duos angelos unius speciei"* (como os

anjos não são compostos de matéria e forma, segue-se que não pode haver dois anjos da mesma espécie, e cada um tem de ser único). Como se perceberá, esta afirmação tem enormes implicações na Química. Os anjos são como os electrões que participam nas ligações químicas - parecidos mas únicos, isto é, diferenciando no número quântico do spin ... Por outras palavras, os anjos seguem o Princípio de Exclusão de Pauli.

2. A MAÇÃ DE ADÃO

Qualquer palestra que se preze deve começar pelo princípio e, se for bem estruturada, deve também conter um meio e um fim. No princípio havia Adão e Eva e era tudo um Paraíso. As coisas só se começaram a



Fig.2. - DÜRER, Adão e Eva (1504)



Fig. 1. - SEBASTIANO RICCI, Baco e Ariana (pormenor), c.1700.
Reproduced by courtesy of the Trustees, The National Gallery, London.

complicar quando os nossos primeiros pais resolveram provar os frutos da árvore da ciência (presume-se que incluía a Química) do bem e do mal. A ciência parece ter estado na origem do pecado original e este trouxe a vergonha do sexo. Artistas como Dürer (1471-1528) representaram a cena, dando-se ao trabalho de esconder a genitália por baixo dos ramos de macieira.

As folhas de macieira não foram um bom preservativo, e as parras de videira, favorecidas pelos escultores clássicos (ou pelos censores ao serviço do Vaticano), não se revelaram mais eficientes. A maçã da árvore da ciência, apanhada por Eva e tragada por Adão (ficou-lhe atravessada na garganta) é a primeira maçã desta palestra.

3. A BELEZA DE HELENA

A química como ciência começa com Lavoisier (1743-1794), ou não fosse ele chamado o "pai da química". Não há ciência sem números, sem a justificação do quantitativo. De certo modo, acontece com as ci-

ências aquilo que Walter Pater (1839-1894) dizia ser característico das artes - o facto de todas elas aspirarem à condição de música. Simplesmente, a música das ciências é a matemática. O mistério da química foi o de ter esperado tanto tempo para se afirmar com ciência - mais de um século depois de física de Newton (que, a propósito, revolucionou a concepção do mundo com a queda de uma maçã!...). A razão é, todavia, simples. Os fenómenos químicos típicos como a combustão envolvem gases, e estes são etéreos e leves. Enrodilhados na teoria do flogisto, os químicos tiveram de esperar pela balança de Lavoisier para perceber que, na Natureza, nada se perde, nada se cria, tudo se transforma. Foi um rasgo da imaginação muito importante.

A palavra gás (inventada por Van Helmont no século XVII) é sinónima de caos (ambas têm a mesma raiz grega). Havia uma certa presciência no nome, visto que o gás se identifica com o caos molecular e também com a confusão geral na sua caracterização e identificação (os componentes principais do ar só ficaram estabelecidos no século XVIII). O estudo dos gases - a sua identificação, isolamento, mistura e reacção - apoiado pelas medidas quantitativas (forçosamente de elevada precisão, dadas as massas em jogo e o carácter evanescente do estado gasoso), foi determinante para o estabelecimento da química como ciência autónoma. Uma vez esclarecida a natureza da oxidação, desaparecia o paradoxo da perda de 'flogisto' com aumento de massa. Não admira, por isso, que nascida no século XVIII, a química tenha sido, durante muito do século XIX, uma química de gases.

50 anos antes do aparecimento da fotografia, Lavoisier foi pintado pelo seu amigo Jacques-Louis David (1748-1825), na companhia da mulher (1788). O retrato duplo tem uma composição muito semelhante a outro quadro de David, **Páris e Helena** (1788), pintado no mesmo ano.

A cena é obviamente erótica, e representa o acoplamento dum mulher e dum homem idealmente belos (notar as bicas a ejetar água em primeiro plano ...). A história é conhecida: Páris, filho de Príamo e Hécuba, adjudicou a competição entre Atenas, Hera e Afrodite atribuindo a maçã - o pomo da discórdia - a esta última. Como recompensa, Afrodite ajudou-o a conquistar Helena de Tróia (a beleza cujo rosto era capaz de "lançar à água mil barcos", no dizer de Marlowe, 1564-1593), precipitando a Guerra de Tróia. A maçã de Páris é a segunda maçã desta história. John Prausnitz, professor da Universidade da Califórnia em Berkeley e patriarca da engenharia química americana, gosta de invocar Helena de Tróia a propósito da equação de estado de Redlich-Kwong (uma modificação da equação de van der Waals, proposta em 1949) - também ela lançou na literatura umas centenas (se não um milhar) de equações (variantes)! Isto levou um dos seus estudantes a propôr o Prausnitz como a nova unidade de beleza - a beleza capaz de lançar à água um só navio. A beleza de Helena de Tróia seria, assim, de 1000 Pz!

4. OS PERIGOS DA CIÊNCIA NAS HORAS VAGAS

Marie Anne Pierrette Paulze (1758-1836) tinha 13 anos quando casou (1771) com Lavoisier, que era quinze anos mais velho. Era uma menina prendada, que sabia latim e inglês e aprendera desenho e pintura com David. Não diria que se tratara dum casamento de conveniência, embora seja verdade que os talentos de Mme Lavoisier tivessem aproveitado bastante ao marido. Não só ficou encarregada de fazer as ilustrações para o **Traité Élémentaire de Chimie** (1789), como tratou da correspondência que Lavoisier mantinha com os grandes cientistas da época, como Joseph Priestley (1733-1804), James Watt (1736-1819), Josiah Wedgwood (1730-1795), Jo-



Fig. 3. - DAVID, Lavoisier e Sua Mulher (1788)

seph Black (1728-1799, o homem responsável pelo conceito de calor latente).

Lavoisier, que era uma espécie de funcionário público (*fermier-général*), fazia química nas horas vagas - das 6 às 9 da manhã e das 7 às 10 da noite. É, por isso, verdadeiramente notável o que conseguiu produzir em semelhantes condições. Infelizmente, por alturas de 1789 houve mudança de governo em França, e o emprego de Lavoisier não o tornava especialmente popular (era uma espécie de rendeiro do estado, encarregado, em nome do rei, de cobrar os impostos indirectos). Todavia, há testemunhos da sua compreensão generosa, ao lidar com os casos humanos mais difíceis da sua profissão. Pior que a cobrança de impostos, foi a polémica que estabeleceu com o



Fig. 4. - DAVID, Páris e Helena (1788)

revolucionário Marat (1743-1793), que tinha pretensões a químico. Marat não perdoou os ataques (justos) de Lavoisier. Preso, julgado ignobilmente (Marat chamou-lhe "co-rifeu dos charlatões"), Lavoisier foi condenado à morte pela guilhotina. Em tribunal foram apresentadas as cartas que trocara com cientistas britânicos, como prova da sua colaboração com o inimigo.

5. ENTRA O CONDE DE RUMFORD

Viúva aos 36 anos (1794), Madame Lavoisier voltou a casar, quase dez anos depois, com outro cientista e homem de muitas artes e artimanhas. O noivo era Benjamin Thompson (1753-1814), Conde (do Sagrado Império Romano) de Rumford, físico, espião, soldado, velhaco, coronel aos 24 anos, amigo de George Washington, Fellow of the Royal Society (FRS), filantropo, Cavaleiro das Ordens da Águia Branca e de São Estanislau, mulherengo, primeiro ministro do Muiíssimo Sereno Eleitor Palatino (o duque regente da Baviera), génio e charlatão. Em suma, uma das figuras mais fascinantes da história da ciência.

O Conde de Rumford nascera nas Américas mas colaborara com os ingleses na Guerra da Independência. Parece que tinha queda para as viúvas. Com efeito, casara pela primeira vez aos 19 anos com uma viúva quinze anos mais velha ("She married me, not I her") que viria a abandonar poucos meses depois do

nascimento da filha, Sarah. Aventuroso, foi parar a Munique e aí criou o Jardim Inglês, eliminou os pobres e pedintes das ruas (2600, só numa semana!), estruturou o ensino e a carreira militar. Ao mesmo tempo cultivava interesses científicos, tendo sido eleito, aos vinte e poucos anos, F.R.S. por ser "well versed in natural knowledge and many branches of polite learning".

Rumford tem várias contribuições importantes para o avanço da ciência: investigou as propriedades da luz e do calor, tendo demonstrado que o calor é uma forma (modo) de movimento molecular e que não está associado a nenhum "fluido ígneo" ou calórico. No dizer de Tyndall (1820-1893), Rumford duma assentada "aniquilou a teoria materialista do calor". O seu trabalho, "An Inquiry concerning the Science of the Heat Which is excited by Friction", é uma das peças fundamentais no estabelecimento das leis da termodinâmica (conservação da energia). Estudou também a difusão de líquidos e construiu o primeiro fotómetro.

Thompson interessou-se ainda pelo papel da alimentação na energia dos animais e por aquilo a que hoje podemos chamar a termodinâmica da cozinha. Publicou artigos sobre a maneira própria de cozer batatas. Adepto do café, não suportava o chá, a que chamava "a pernicious wash with which the lower classes of the inhabitants drench their stomachs and ruin their constitutions". Em 1795, durante a Grande Fome de Londres, fabricou umas tisanas para combater e minorar o estado de enfraquecimento geral da população - um caldo feito de ossos, cabelos, chifres, cascos, conchas, unhas e patas, palha migada, vagens de feijão e cascas de batata, tudo reduzido a uma polpa ou geleia mais intragável que o óleo de fígado de bacalhau!

Criou lareiras mais eficientes (durante anos, "rumford" era, na língua inglesa, um sinónimo de lareira tal como, em tempos mais recentes, "hoover" o foi dos aspiradores, "frigorifère" dos frigoríficos e

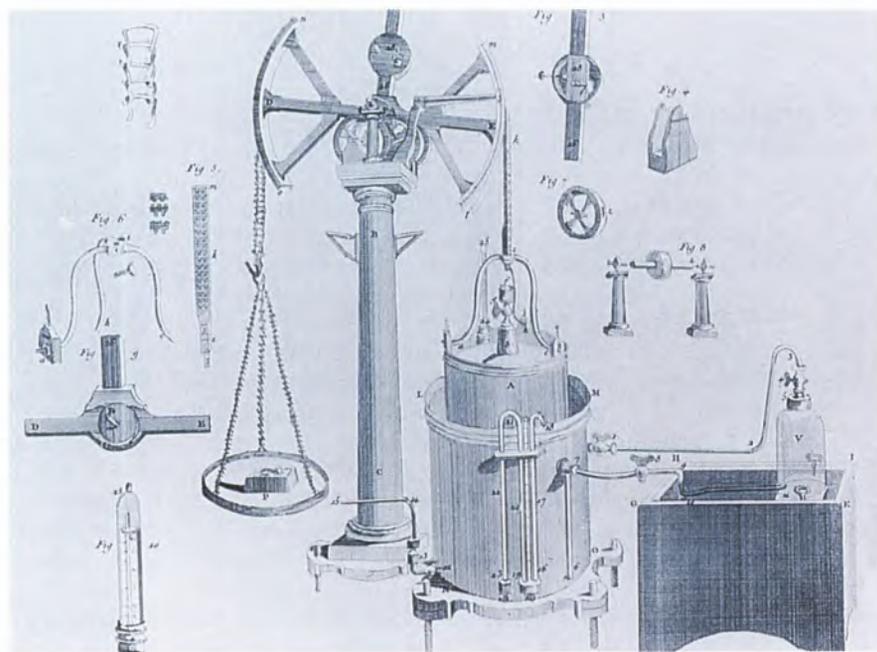


Fig. 5. - Ilustração para o *Traité Élémentaire de Chimie* (1789)



Fig. 6. - Conde de Rumford, aos 30 anos

"xerox" de fotocópias). Também parece que inventou o sofá-cama, auxiliar importante nos improvisos do amor. Com todas estas aventuras e descobertas conseguiu fazer fortuna, e em 1796 legou £1000 à Royal Society para a atribuição dum prémio a "the most important discovery, or useful improvement, ... on Heat or Light". (Como a caridade começa pelo próprio, a primeira medalha foi-lhe atribuída). Fez doação semelhante à American Academy of Sciences. Fundou a **Royal Institution** em Londres em 1800, importante instituição de investigação e divulgação científica a que ficariam ligados cientistas da craveira de Davy e Faraday ou, mais nos nossos dias, Sir George Porter (mais tarde Lord Porter of Luddeham). O actual director é o químico Peter Day.

6. A VIÚVA ALEGRE

Em 1802 o Conde de Rumford foi para França e teve o privilégio

de jantar com Napoleão. Tomou-se de amores por Marie Anne, a viúva de Lavoisier, e para experimentar a relação foi com ela até à Suíça, vindo os dois a casar em 1805. Tudo prometia o melhor. Conforme escreveu à filha, Sarah, referindo-se a Mme Lavoisier, "she has been very handsome in her day, and even now, at 46 or 48, is not bad looking; of a middling size, but rather en bon point than thin. She has a great deal of vivacity, and writes incomparably well".

Bem ou mal, Marie Anne não abdicou do apelido do seu primeiro casamento e insistiu em ser conhecida como Madame Lavoisier de Rumford. A harmonia conjugal foi sol de pouca dura. De facto, a sujeita fez-lhe a vida negra. Rumford adorava jardinagem mas a mulher vingava-se regando-lhe as plantas com água a ferver! A senhora só parecia interessada em festas e recepções, a tal ponto que uns meses após o casamento o marido já dizia "I call her a female Dragon - simply by that gentle name". Isto vem tudo

contado pela filha nas **Memoirs of a Lady, or the History of My Life** (1842-45). O casal separou-se em 1809, e Rumford morreu em 1814. Mme Lavoisier ficou viúva outra vez - uma Viúva Alegre - vindo a morrer em 1836, aos 78 anos de idade.

7. A DROGA DE DAVY

Quando Lavoisier morreu, La-grange (1736-1813) afirmou que: "bastou um momento para fazer cair a sua cabeça, mas talvez seja preciso esperar mais de cem anos para aparecer outra semelhante". Não foi, felizmente, preciso esperar tanto tempo. O que sucedeu é que a química passou, de ciência eminentemente francesa, a ciência inglesa. O grande químico sucessor de Lavoisier foi Humphry Davy (1778-1829). Aos 18 anos (1797), Davy leu o **Traité Élémentaire de Chimie** e o seu futuro ficou determinado. Começou a fazer experiências e a investigar as propriedades fisiológicas e físico-químicas de



Fig. 7. - JAMES GILRAY, (1802), Humphry Davy e Sir John Hippisley a conduzir uma experiência com o óxido nítrico

vários gases na Medical Pneumatic Institution de Bristol. Para isso, inalava os gases (com resultados quase fatais com o CO e NO). Entre os seus trabalhos mais importantes podem citar-se os que conduziram à prova de que o cloro era um elemento (foi Davy quem o baptizou!). Estudou ainda os óxidos de azoto (tema lógico, dado que o ar é uma mistura de azoto e oxigénio) - óxido nitroso (gás hilariante, que demonstrou ser respirável), óxido nítrico, dióxido de azoto. Foi o trabalho sobre o óxido nitroso, *Researches, chemical and philosophical, chiefly concerning nitrous oxide* (1800) que fez a sua reputação como químico. Tinha 22 anos. Rumford contratou-o como professor para a Royal Institution aos 24 anos, e nunca mais o esqueceu, apesar das tribulações com a mulher (deixou-lhe o relógio de ouro em testamento).

Davy isolou ainda o sódio e o potássio por via electrolítica, reconhecendo que eram elementos. Foi também o inventor da lâmpada de segurança dos mineiros (o que lhe

valeu a medalha de ouro Rumford da Royal Society) - uma contribuição notável de ciência aplicada, com grande impacto social.

No entanto, foram os seus estudos revolucionários sobre os gases que deram brado na época. Davy deixou uma descrição muito vívida da sua experiência ao inalar óxido nitroso (gás hilariante): *"By degrees as the pleasurable sensations increased, I lost all connection with external things, traces of vivid images rapidly passed through my mind and were connected with words in such a manner as to produce perceptions perfectly novel. I existed in a world of new connected and newly modified ideas, I theorized, I imagined that I made discoveries. When I was awakened from this semi-delirious trance [...] indignation and pride were the first feelings produced by the sight of the persons about me ... I exclaimed [...] 'Nothing exists but thoughts! The universe is composed of impressions, ideas, pleasure and pain'".*

(Tradução: "A pouco e pouco, à medida que as sensações de prazer

umentavam, perdi todo o contacto com as coisas exteriores; traços de imagens vívidas atravessavam rapidamente o meu espírito e relacionavam-se com palavras de tal maneira que produziam percepções completamente novas. Sentia-me num mundo novo, onde as ideias se entrecruzavam e modificavam; achei-me a teorizar e a imaginar que fazia descobertas. Quando me acordaram deste transe semi-delirante [...] as pessoas que via à minha volta causavam-me um misto de revolta e orgulho ... E exclamei [...] Nada mais existe senão pensamentos! O universo é composto de impressões, ideias, prazer e dor").

Mais do que extasiado com o valor da descoberta, Davy encontrava-se num estado avançado de alucinação. Embora a época fosse propícia à experimentação com drogas (todos os grandes poetas e escritores, como Coleridge (1772-1834), Southey (1774-1843), De Quincey (1785-1859), etc, as usaram como fonte de inspiração), não se julgue que o químico era um sujeito de vida desregrada. No seu diário, por exemplo, Davy registou que as coisas mais importantes no laboratório eram a limpeza, a arrumação e a regularidade (*"cleanliness, neatness, regularity"*). No entanto, quadros da época mostram que o laboratório de Davy não era, propriamente, um modelo de ordem. Talvez se trate de uma liberdade pictórica. Repare-se, no entanto, na vassoura encostada à parede - um símbolo que faria, só por si, o tema duma palestra inteira (como se parece com uma das primeiras obras-primas da história da fotografia, **The Open Door** (1843) de Fox Talbot, 1800-1877!)

É importante referir que Davy era um professor e pedagogo brilhante, que atraía milhares de pessoas às suas lições na Royal Institution. Era belo, com um ar romântico capaz de fazer desmaiar as meninas (tudo isto se passou muito antes da época do 'politicamente correcto'). Coleridge, um dos grandes poetas do seu tempo,



Fig. 8. - Laboratório Químico, de Davy (Oxford Science Museum)

ia ouvi-lo para aprender novas metáforas, enquanto os industriais e agricultores esperavam ouvir da boca de Davy soluções para os seus problemas, bem como novas aplicações. A química era, de facto, uma ciência nacional que entusiasmava a gente culta e entrava no imaginário nacional. Caricaturistas famosos como James Gilray (1757-1815) podiam, por isso, produzir ilustrações populares como a da Figura 7 que mostra Davy, de fole na mão, a comandar o Tesoureiro Honorário Sir John Hippisley, numa experiência com o óxido nítrico, no célebre anfiteatro da Royal Institution (1802). Foi nesta altura, também, que poetas como Coleridge e Wordsworth (1770-1850) se dispuseram a estudar química (mas o entusiasmo durou pouco). Seguiam, talvez, o conselho do famigerado Dr. Samuel Johnson (1709-1784) que em tempos tinha recomendado o estudo da química como tratamento para a depressão.

Davy era também poeta, e quando morreu Coleridge escreveu no obituário que *"se [Davy] não tivesse sido o maior químico da sua época, teria sido o primeiro poeta"*. A título de exemplo, cita-se o começo de um dos seus poemas, **After Recovery from a Dangerous Illness** (1808), onde as metáforas falam de transformações (mecânicas, mudanças de estado, reacções químicas),

*All speaks of change: the renovated forms
Of long - forgotten things arise again;
The light of suns, the breath of angry
storms,*

The everlasting motion of the main.

*These are but engines of the eternal will,
The One Intelligence, whose potent sway
has ever acted and is acting still,
White stars, and worlds, and systems all
obey.*

8. ADIVINHA

A terceira e última parte desta palestra começa com uma adivinha. O que é que o aparelho digestivo da

estrela do mar, o cérebro do caracol e o pénis do homem têm de comum?

A resposta está numa substância simples, feita de moléculas pequenas (e por isso normalmente gasosa) - o **óxido nítrico**, NO, precisamente um dos gases estudados por Davy. A sua simplicidade é, porém, ilusória. Como a molécula tem um número ímpar de electrões (15), apresenta um electrão desemparelhado (doblete) e a substância é paramagnética e também um poderoso oxidante. Forma ainda um dímero forte, de estrutura trapezoidal, a tal ponto que no estado líquido (o que sucede entre o ponto triplo a 109.5 K e o ponto crítico a 180 K), a maior parte das moléculas estão associadas (a 120 K a percentagem ronda os 90%). Daqui resulta que o óxido nítrico é muito menos volátil (menor pressão de vapor) que as moléculas irmãs, azoto (14 electrões) e oxigénio (16 electrões), entre as quais se situa.

O gás tem uma péssima reputação. Aparece nos fumos do tabaco e do escape dos carros, é componente do 'smog' que allige grandes cidades como Atenas e Los Angeles (e até Lisboa!), é um poluidor precursor da chuva ácida, ataca a camada de ozono, e é muito provavelmente carcinogénico. Conhecem-se, todavia, algumas acções benéficas. Adicionado sob a forma de nitrito de sódio, desempenha um papel essencial na conservação de carnes como o fiambre ou o "corned beef". O óxido nítrico parece ser também importante no combate às infecções, através do seu poder oxidante (os macrófagos atacam as células estranhas libertando NO).

9. A BRANCA DE NEVE E A MAÇÃ

Nos últimos anos tornou-se evidente que o óxido nítrico desempenha uma missão fundamental como regulador de muitos processos bioquímicos e fisiológicos. Como é uma molécula pequena (gás), tem uma grande mobilidade, podendo desem-



Fig. 9. Estrela do mar

penhar funções de mensageiro ou polícia bioquímica, responsável pela imposição da lei ou ordem fisiológica. (Suspeita-se que outra molécula pequena, a do monóxido de carbono ou CO, possa encarregar-se de tarefas similares).

O papel principal do NO reside na sua capacidade relaxante. Controla praticamente todas as cavidades e esfíncteres do corpo, alterando o tamanho dos vasos sanguíneos, e afectando por isso o fluxo de sangue nos tecidos. Aliás, há mais de um século que era conhecido o efeito descompressor e relaxante de substâncias como a nitroglicerina ou os nitritos (que actuam através da libertação de NO). Por exemplo, Conan Doyle (1859-1930), o criador de Sherlock Holmes, põe o médico de um dos seus contos - **The Case of the Resi-**

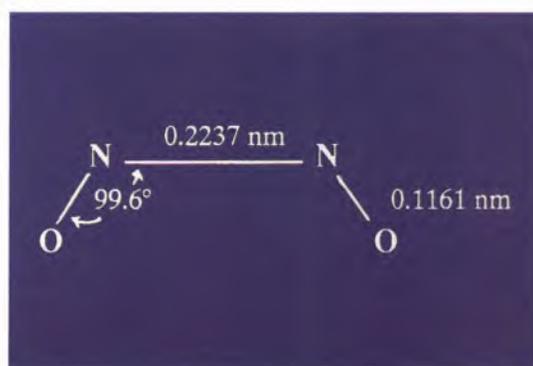


Fig. 10. Estrutura do Dímero de Óxido Nítrico



Fig. 11. *Science*, 17 December 1992

dent Patient - a receitar nitrí(a)to de amilo para acalmar o doente e baixar-lhe a tensão arterial. (A propósito, este é o caso em que os maus da história, os assassinos e salteadores do banco, fogem para Portugal, mas o barco desaparece misteriosamente umas léguas a norte do Porto). Também durante a I Grande Guerra se verificou que os operários que fabricavam e lidavam com a nitroglicerina tinham baixa tensão arterial; daí o receitar-se nitroglicerina como relaxante para aliviar a angina de peito.

Isto leva-me à terceira maçã da minha história - a que a bruxa madrasta deu a comer à Branca de Neve. Vermelha e apetitosa, estava possivelmente contaminada com óxido nítrico, o que explica que, depois da dentada, a Branca de Neve não tenha morrido mas tenha ficado muito relaxadinha, pronta a ser acordada pelo príncipe da história.

A rainha madrasta afinal não era má - a Branca de Neve é que era demasiado excitável (lembrem-se das alucinações por que passa ao atravessar a floresta), a precisar de um calmante. De certo modo esta é a interpretação de Paula Rego, na re-

cente série de pinturas inspiradas nos personagens de Disney, entre eles a Branca de Neve. Para a cena crucial da maçã, Rego pinta uma Branca de Neve estatelada no chão (a queda dum anjo!), descomposta, e aflita da garganta.

10. GLORIAS DO ÓXIDO NÍTRICO

Tudo começou nos anos 80 (1987) quando o Dr. Salvador Moncada (dos Wellcome Research Laboratories em Beckenham, Kent) mostrou que as células que forram os vasos sanguíneos libertam pequenas quantidades de NO, causando o relaxamento das paredes musculares dos vasos (até então julgava-se que o processo era controlado por grandes moléculas orgânicas). O NO, que é um intermediário na redução do nitrato ou nitrito a amónia, é também produzido *in vivo* por oxidação dum aminoácido, a L-arginina, reacção essa catalisada por um enzima apropriadamente chamado NO-sintase (NOS). Processos bioquímicos semelhantes parece estarem envolvidos nas respostas neuronais do cérebro, o que sugere para o NO um papel importante nos mecanismos na memória. Não admira, pois, que se fale do Dr. Moncada como um potencial Prémio Nobel.

Não faltam, nos seres vivos, oportunidades para o óxido nítrico desempenhar essas extraordinárias funções fisiológicas. Por exemplo, é o NO que controla as contracções peristálticas do tubo digestivo que vão empurrando os alimentos, como acontece na estrela do mar. Mais interessante do nosso ponto de vista é o facto, descoberto em 1991 pelo Professor K. E. Andersson (do Hospital da Universidade de Lund), de que o NO activa a erecção do pénis. Os pensamentos eróticos do homem enviam um sinal nervoso que activa a libertação do NO ao nível do músculo esponjoso do pénis. O músculo descontrai, deixa entrar o sangue com os resultados mais ou menos es-

pectaculares que se conhecem. Não admira que tenha aparecido o 'slogan' eminentemente químico de que NO SEX IS GOOD SEX! Como, por outro lado, o NO actua na memória, acontece que o sexo bom nunca mais é esquecido!

Por todas estas razões a molécula do óxido nítrico foi eleita, pela revista *Science*, a molécula do ano em 1992. (Por curiosidade registre-se que a molécula de 1993 foi a proteína p53, supressora de tumores cancerosos; que em 1994 foram escolhidas várias - os enzimas dos sistemas de reparação do DNA que mantêm e protegem a informação do código genético; e que em 1995 foi o condensado de Bose-Einstein a ganhar o prémio).

11. EPÍLOGO

A moral desta palestra é a íntima ligação entre todas as coisas. Que o despertar erótico está relacionado com a Helena de Tróia, já se sabia. Que a poesia de Coleridge tinha a ver com a química de Davy é menos conhecido. Que o anjo desemparelhado do óxido nítrico seja responsável por tudo isto é ainda mais intrigante. Este é o poder fascinante da química - morde simultaneamente as maçãs douradas do sol, bem como as maçãs prateadas da lua. Continuemos, por isso, como no poema de Yeats (1865-1939), a colher as maçãs da ciência,

*And pluck till times and time are done
The silver apples of the moon,
The golden apples of the sun.*

As surpresas não param; tornam-se apenas mais agradáveis com o passar do tempo.

* Departamento de Engenharia Química
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa

¹ Adaptado de *A Grande Aula*, proferida no Salão Nobre do I.S.T. a 18 de Outubro de 1995, integrada na Semana de Recepção aos Novos Alunos

Ainda a propósito do Centenário da Morte de Pasteur: Simetria e Quiralidade Moleculares

A. M. AMORIM DA COSTA *

1. INTRODUÇÃO

Na História das Ciências, o nome de Louis Pasteur (1822-1895) está muito mais ligado à microbiologia do que à química. Em 1840, concluiu ele o seu primeiro grau académico, decidido a votar a sua vida ao ensino, a nível liceal. Insatisfeito, decidiu, entretanto, graduar-se em Ciências, o que conseguiu, dois anos depois, embora sem evidenciar aptidões especiais para qualquer disciplina do curso. Em química não foi mesmo além da notação de "sofrível". Apesar de tudo, conseguiu um contrato como investigador, precisamente no domínio da química. A muito curto prazo, revelou-se um verdadeiro mestre na investigação experimental pela observação meticulosa e sagaz com que executava os seus trabalhos de laboratório, não lhe escapando os mais pequenos pormenores que facilmente passavam despercebidos a tantos outros investigadores que consigo trabalhavam¹.

A partir de experiências de estudo do processo de fermentação, a sua observação cuidadosa e crítica levou-o à explicação da acção das bactérias no processo de fermentação, adulteração dos alimentos, infecção das feridas, desenvolvimento das doenças, etc., a partir da qual se desenvolveram os métodos de "pasteurização" dos alimentos, esterilização na prática cirúrgica e tratamento anti-bacteriano de doenças e processos infecciosos, como aplicação imediata e de inesperada eficácia, no combate à doença do bicho da seda que estava a arruinar a respectiva indústria, na França de então, e no desenvolvimento da vacina anti-rábica, salvando a vida a milhares de pessoas.

Para os vindouros, a sua notoriedade ficaria definitiva e estreitamente ligada a essa explicação e suas sequelas naturais, ofuscando e relegando facilmente quase para completo esquecimento o seu contributo para o desenvolvimento da estereoquímica, com o estudo da actividade óptica dos sais dos ácidos tartárico e racémico.

De facto, depois de se ter doutorado, na Sorbonne, em Paris, no ano de 1848, Pasteur começou a estudar o sal de amónio do ácido racémico² que se depositava nos depósitos de vinho durante a fermentação. As propriedades desse sal não diferiam muito das propriedades do sal de amónio do ácido tartárico cuja presença era detectada, em muitos casos, no mesmo tipo de depósitos de vinho. Antes de Pasteur, já Eilhard Mitscherlich notara mesmo que ambos os sais apresentavam a mesma composição química e a mesma forma cristalina, diferindo apenas na sua acção sobre a luz polarizada: o sal do ácido tartárico era ópticamente activo³, desviando o plano de polarização da luz que sobre ele se fazia incidir para a direita, enquanto que o sal do ácido racémico o não era⁴.

No exame meticuloso a que procedeu dum solução do referido sal do ácido racémico, opticamente inactiva, Pasteur notou que nela existiam duas espécies de cristais do mesmo sal, cuja relação mútua era a mesma que a da mão esquerda relativamente à mão direita, a de um objecto qualquer relativamente à sua imagem num espelho plano.

Servindo-se dum microscópio e de uma simples pinça, numa operação cuidadosa e de extrema paciência, Pasteur separou os cristais com uma das configurações dos cristais com a outra configuração. De posse de quantidades suficientes de uns e outros, preparou com eles soluções distintas e estudou a actividade óptica de cada uma delas, verificando que os dois tipos de soluções assim preparadas eram ambas opticamente activas, com actividade óptica de sinal contrário: a dum tipo de cristais era dextrógira; a do outro tipo era levógira. Entusiasmado com esta observação, teve uma atitude idêntica à de Arquimedes: saiu, quase a correr, do laboratório e dirigiu-se aos seus colegas exclamando "achei, achei".

Aprofundando o estudo em causa, verificou que nas soluções opticamente inactivas de ácido racémico havia iguais quantidades das duas

configurações com actividade óptica de sentido contrário, concluindo que a inactividade óptica da solução se devia à anulação mútua das actividades ópticas das duas espécies de cristais presentes, de sinal oposto. O ácido racémico mais não era que uma mistura equimolar de ácido tartárico dextrógira e ácido tartárico levógira. Cada um destes é opticamente activo; a mistura apresenta-se como opticamente inactiva por anulação mútua das actividades ópticas das duas espécies distintas de ácido tartárico em presença⁵.

Foi então abandonada a designação de "racémico" como referindo uma substância específica, aquela que existia na castas de uvas com o mesmo nome, passando a ser usada para referir toda e qualquer mistura opticamente inactiva como resultado dum composição equimolar de substâncias com igual actividade óptica, mas de sentido oposto. Uma mistura racémica opticamente inactiva é *resolúvel* nas suas componentes opticamente activas, separando as espécies dextrógiras das espécies levógiras.

Experiência trivial, mas apenas viável graças à profunda sagacidade do seu autor, a resolução da mistura racémica nas suas componentes opticamente activas levada a efeito por Pasteur, logo se afirmou como um acontecimento científico profundamente marcante no desenvolvimento do estudo da actividade óptica de um sem número de substâncias naturais, e, em particular, do estudo da actividade óptica dos compostos que diferem entre si apenas no facto de apresentarem actividade óptica de sentido contrário, que muito rapidamente se verificou serem compostos que a nível molecular estão uns para os outros na mesma relação que um determinado objecto possui com a sua imagem num espelho plano. São compostos dotados de *quiralidade*, isto é, compostos *quirais* (do grego, keiros = mão), compostos dotados de "manualidade", o mesmo é dizer, compostos com certas características típicas da mão.

Esta nomenclatura referenciada

por quiralidade deve-se, fundamentalmente, a Lord Kelvin. Em 1860, Pasteur referindo-se às duas formas enantioméricas do ácido tartárico dizia: "il manque encore une mot à la langue chimique pour exprimer le fait d'une double dissymétrie moléculaire cachée par la neutralisation de deux dissymétries inverses"⁶. Para ele, tratava-se de estruturas moleculares cuja única diferença era possuírem dissimetria em sentidos opostos⁷. Só mais tarde, em 1893, Lord Kelvin pugnaria pelo uso do termo quiral, tentando precisar a terminologia em causa: "designo por *quiral* qualquer figura geométrica ou grupo de pontos, o mesmo é dizer, digo que são dotados de *quiralidade*, quando a sua imagem, num espelho plano, mentalmente realizada, não puder ser levada a coincidir com a própria figura"⁸.

A não sobreponibilidade duma molécula relativamente à sua imagem num espelho plano é a condição necessária e suficiente de enantiomeria, permitindo que seja designada apropriadamente de quiral, ainda que não seja condição suficiente de actividade óptica, como veremos mais adiante⁹.

Embora o próprio Pasteur tenha reconhecido que a sua descoberta apontava no sentido de a actividade óptica de um composto estar relacionada com a sua geometria molecular, caberia particularmente a J. Van't Hoff e J. Le Bel, mais de vinte anos após, caracterizar a geometria molecular dos diferentes enantiómeros, mostrando qual era a estrutura molecular de cada um deles, passo fundamental para se tentar relacionar a estrutura molecular com a actividade óptica dum composto, e esta com a actividade biológica do mesmo, posto que de imediato se verificou haver correlações básicas entre uma e outra¹⁰.

Do estudo das relações possíveis entre a actividade óptica e a constituição química dos compostos em que existe, nasceu um novo ramo da química, a "estereoquímica", compreendendo a extensão espacial das fórmulas estruturais de um composto.

2 - QUIRALIDADE MOLECULAR E ACTIVIDADE ÓPTICA

A quiralidade molecular é um atributo geométrico. Consequentemente, para se saber se uma molécula é ou não quiral deve proceder-se à análise dos elementos de simetria nela presentes. Uma molécula será aquiral (= não-quiral) sempre que possua uma simetria reflexional, o mesmo é dizer, sempre que em qualquer dos seus isómeros acessíveis exista algum dos elementos impróprios de simetria, isto é, S_n , i ou s^{11} . Em contrapartida, uma molécula será quiral quando não possua simetria reflexional, não sendo, portanto, possível qualquer congruência da molécula com a sua imagem num espelho plano por recurso a qualquer mudança conformacional¹².

Dizer que uma molécula é quiral não é, pois, o mesmo que dizer que ela é assimétrica. Assimetria e quiralidade moleculares não são sinónimos, embora muitas vezes reine uma certa confusão no uso indistinto dos dois termos. Uma molécula quiral não é necessariamente assimétrica; é, como referia Pasteur, dissimétrica, posto que uma molécula assimétrica é aquela que não possui quaisquer elementos de simetria, para além do elemento identidade, enquanto que uma molécula dissimétrica é aquela que não possui nenhum dos já referidos elementos impróprios de simetria, podendo, todavia, possuir simetria rotacional e, portanto, um ou mais eixos de simetria de rotação, C_n ¹³. Quer dizer, uma molécula assimétrica é necessariamente dissimétrica; mas uma molécula dissimétrica poderá ser ou não assimétrica.

É, pois, na dissimetria molecular que se deve procurar a razão de ser da actividade óptica duma molécula, pois com ela se relaciona directamente a quiralidade molecular que a explica.

Contudo, antes de explorarmos mais pormenorizadamente a relação entre a quiralidade e a geometria moleculares, gostaríamos de aqui re-

ferir alguns aspectos importantes associados ao conhecimento da quiralidade molecular na sua relação com a actividade biológica das moléculas, como um dos corolários mais significativos da descoberta de Pasteur concretizada na resolução de uma mistura racémica nos isómeros dextrógiro e levógiro que a compõem, numa estequiometria de 1:1.

De facto, se de algum modo é de importância secundária que as moléculas do ácido tartárico dextrógiro rodem o plano de polarização da luz polarizada para a direita (isto é, no sentido do movimento dos ponteiros de um relógio), e as do ácido tartárico levógiro, para a esquerda, é de extrema importância saber, por exemplo, por que razão a forma dextrógiro do ácido ascórbico é uma vitamina (a vitamina C), enquanto que a forma levógira desse mesmo ácido não tem qualquer actividade biológica; ou, também a título de exemplo, por que razão a forma dextrógiro da glucose, a dextrose, é um alimento precioso, enquanto que a forma levógira do mesmo composto, a levulose, não tem quaisquer propriedades nutritivas; ou, ainda, porque razão, a forma levógira da cloromicetina é um antibiótico extremamente activo enquanto que a sua forma dextrógiro o não é, à semelhança do que se passa com as duas formas opticamente activas da adrenalina, sendo a levógira uma hormona com uma actividade muitas vezes superior à da adrenalina dextrógiro. E não podemos esquecer o que aconteceu com o uso da talidomida, nos anos de 1950, usada por muitas mulheres grávidas como medicamento anti-enjoo e que esteve na origem de um grande número de deformações dos fetos em gestação: é que o medicamento então usado era composto de duas formas opticamente activas, tendo-se vindo a verificar que enquanto a forma dextrógiro, a actante contra o enjoo, não tinha qualquer acção sobre o feto em formação, a forma levógira é um agente mutagénico particularmente activo¹⁴. E, em 1886, Piutti mostrou que um dos enantiómeros da aspargina é

adocicado enquanto que o outro o não é; igual diferença, mas a nível do olfacto, se verifica com diferentes enantiómeros de alguns compostos químicos, com características perfumadas muito diversas. Estas observações mostram-nos que nem só os olhos têm o privilégio de distinguir entre a diferente simetria molecular dos enantiómeros.

Questionando a sua convicção original de que a actividade óptica de um composto químico podia ser tomada como critério de demarcação entre os compostos sintetizados artificialmente, em laboratório, e os compostos naturais sintetizados bioquimicamente pelos organismos vivos, e na sequência dos trabalhos de Van't Hoff e Le Bel, referindo ser possível preparar misturas opticamente activas a partir de misturas racémicas, por um processo fotoquímico, recorrendo a radiação electromagnética polarizada circularmente apenas num sentido (+ ou -), ou então, por um processo térmico, recorrendo a catalisadores quirais, Pasteur tentou preparar cristais holoédricos num campo magnético, com o objectivo de induzir a formação de formas cristalinas hemiédricas¹⁵. Guiavam-no as experiências de Faraday em que referia haver descoberto actividade óptica induzida por magnetismo em meios transparentes isotrópicos. Não o tendo conseguido, sem desanimar, Pasteur tentou induzir actividade óptica em produtos sintéticos por recurso a reacções levadas a efeito em centrifugadoras, e tentou, também, modificar a actividade óptica de certos produtos naturais submetendo, mercê de um mecanismo apropriado, as plantas que os produziam, a uma rotação contínua, enquanto cresciam¹⁶.

Todas as suas tentativas levaram a resultados negativos. Tudo parecia indicar que a actividade óptica era, de facto, uma característica dos produtos naturais sintetizados biologicamente por organismos vivos. A fotoresolução inequívoca de misturas racémicas e a preparação de misturas quirais a partir de precursores quirais por processos fotosintéticos, só

seriam conseguidos já no século XX, nomeadamente com os trabalhos de Kuhn e colaboradores, em 1929¹⁷, Burchardt¹⁸, Martin¹⁹ e Kagan²⁰.

Quer dizer, desde a sua descoberta e sua relação com a actividade óptica, a quiralidade molecular foi associada, durante longos anos, ao próprio fenómeno da vida. Para Pasteur, a vida seria "uma função da dissimetria do Universo" e ter-se-ia tornado possível quando "forças dissimétricas universais" começaram a produzir substâncias quirais. "Os ácidos nucleicos e as proteínas são lateralizados", diria, por sua vez, o químico francês Jean Jacques²¹, reportando-nos a considerações de Lavoisier sobre os diferentes lados dos mixtos²².

A associação entre a quiralidade molecular e o fenómeno da vida tornou-se mais profunda com o reconhecimento da alta especificidade da acção das proteínas no desempenho das funções biológicas que lhes competem, explicada pela conhecida metáfora da "chave e da fechadura" da autoria de E. Fischer, em 1894: "enzimas e glucósidos encaixam uns nos outros como a chave na fechadura"²³. Na natureza, os ácidos nucleicos e proteínas reconhecem apenas um dos enantiómeros dos compostos com actividade óptica. A actividade biológica de uma proteína depende não só do respectivo grupo prostético (se o houver), e da ordem por que nela se dispõem os aminoácidos, como também da forma da molécula. Em todos os organismos vivos conhecidos, as moléculas de açúcar que entram na composição do DNA (ácido desoxi-ribonucleico) e do RNA (ácido ribonucleico) são dextrógiras; e todas as moléculas dos aminoácidos de que são formadas as proteínas dos seres vivos são todas levógiras.

A razão desta homoquiralidade dos diferentes tipos de compostos que entram na composição dos seres vivos não é conhecida. Não faltam, todavia, teorias que a pretendem explicar, na convicção profunda de que a explicação em causa se relaciona intimamente com uma das mais im-

portantes questões científicas - a origem da própria vida.

Na prática, é ponto comum dessas teorias o reconhecimento de que a homoquiralidade, isto é, a total predominância, em regime de exclusividade, de uma das formas quirais de um composto enantiomérico, em cada família de compostos quirais que entram na composição dos seres vivos, é necessária para a vida na sua forma actual. E isto porque a maquinaria celular que evoluiu no sentido de conservar os organismos vivos e a sua replicação, desde os micro-organismos até ao ser humano, se construiu em torno do facto que o material genético é dextrógiro e os aminoácidos que contém são levógiros²⁴. Trata-se de uma questão de facto; inquestionável como facto, está aberta a explicações as mais variadas e divergentes.

No domínio destas explicações, são inumeráveis as questões em que os autores de diferentes teorias se encontram divididos entre si.

A primeira dessas questões prende-se com a própria origem da homoquiralidade molecular verificada no material genético dos seres vivos. Os mecanismos clássicos mais comumente propostos para explicar a transição duma geoquímica racémica para uma bioquímica homoquiral, na evolução terrestre, atribui pura e simplesmente ao mero acaso o facto dos aminoácidos do material genético serem levógiros e os açúcares que entram na constituição do mesmo material serem dextrógiros²⁵.

Todavia, cálculos *ab initio* da diferença de energia entre os enantiómeros dos α -aminoácidos e polipeptídeos nas suas conformações que entram na estrutura da dupla hélice que forma a estrutura secundária dos ácidos nucleicos, apontam no sentido de se poder afirmar que a adopção da série levógira pelos α -aminoácidos é determinada por razões energéticas e não mero acaso²⁶.

Excluída a possibilidade do mero acaso, surgem-nos as explicações que se apoiam nas influências quirais externas sobre os seres vivos, nomeadamente a quiralidade cósmi-

ca decorrente da violação da paridade nas electro-interacções moleculares fracas e as forças dissimétricas existentes em múltiplos pontos do universo conducentes a quiralidade nos campos eléctrico, magnético e gravitacional da superfície terrestre²⁷. Tais forças incluem a rotação da Terra num campo magnético, a luz polarizada circularmente e a radiação β quiral produzida por decaimento radioactivo.

Para além da origem da homquiralidade molecular do material genético, estão um sem número de questões que se relacionam com a sua interconexão com a própria origem da vida e, consequentemente, com o próprio local do Universo em que se terá manifestado pela primeira vez.

Se para uns, a homquiralidade antecedeu o aparecimento da vida, pois a consideram absolutamente essencial para tal aparecimento, dado que sem ela, segundo eles, não poderia haver replicação do material genético²⁸, para outros, ela não será, provavelmente, mais que um artefacto da própria vida²⁹.

Defendendo esta última posição, Stanley Miller, o químico que em 1953, com Harold Urey, mostrou ser possível criar compostos orgânicos a partir de uma mistura de gases que se sabem ter existido na Terra prebiótica, sob a acção duma descarga eléctrica, tem vindo a especular sobre um cenário possível para a origem da vida na Terra que não contempla a homquiralidade, considerando que a primeira macromolécula poderá ter sido o ácido nucleico peptídico (PNA), descoberto pelo grupo de Peter Nielsen, na Universidade de Copenhaga, um potencial precursor prebiótico do DNA. De facto, o PNA liga-se consigo próprio muito mais fortemente que o DNA³⁰; porém, a dupla hélice daí resultante não é quiral. Esta possibilidade a ter-se verificado significaria uma origem não-homquiral da vida.

De acordo com os estudos do próprio P. Nielsen, a junção de um aminoácido, v.g., a lisina, numa das suas formas dextrógira ou levógira,

à parte terminal do PNA fixaria a quiralidade da sua dupla hélice em positiva ou negativa, respectivamente. Deste modo, e de um ponto de vista meramente teórico, a homquiralidade do material genético poderia ter resultado pura e simplesmente do enantiómero do aminoácido que primeiramente se tenha ligado ao PNA, na formação da primeira macromolécula. O problema é, todavia, puramente especulativo, e a questão é uma questão do tipo da disputa sobre a prioridade do ovo sobre a galinha ou da galinha sobre o ovo.

Estreitamente ligada com a questão da relação da homquiralidade com a origem da vida está, naturalmente, a questão do lugar em que a vida terá aparecido pela primeira vez, no Universo: na Terra ou no Espaço? Miller e seus sequazes, considerando a relação accidental que poderá haver entre a origem da vida e a homquiralidade que está associada, defendem que a vida terá começado na Terra. Os defensores da estrita relação entre a origem da vida e a homquiralidade, sem evidência sobre mecanismos terrestres possíveis que justifiquem a homquiralidade, sentem-se na necessidade de relegar essa origem para fora da Terra, para regiões espaciais onde esses mecanismos possam, porventura, existir, e que talvez um dia se venham a poder descobrir.

De facto, as forças físicas que actuam na Terra são, por sua natureza, inteiramente diferentes das forças da evolução que preside à organização da vida. A entropia leva naturalmente as moléculas a formarem misturas racémicas; pelo contrário, uma enzima é selectiva na sua actuação. E embora a natureza das próprias forças fundamentais que actuam na Terra evidenciem um certo carácter quiral, não há suficiente evidência que a elas se deva a origem da homquiralidade associada com a origem da vida.

Especulando sobre a possível origem extra-terrestre das moléculas homquirais, Bonner sugere que

a homquiralidade de que são dotadas poderá dever-se ao remanescente de uma possível supernova, incluindo uma radiação electromagnética polarizada circularmente que poderia ter levado a um excesso enantiomérico de moléculas orgânicas no espaço³¹.

A exploração espacial actualmente em curso, com as sondas interesteraciais, está atenta a todas estas possibilidades. Até hoje não foram, todavia, detectadas quaisquer moléculas homquirais em cometas, ou quaisquer outros corpos espaciais já estudados. Os aminoácidos encontrados em alguns meteoritos são racémicos. Tudo quanto se possa dizer actualmente sobre a origem da homquiralidade e da sua relação com a origem da vida é especulação.

3 - QUIRALIDADE E GEOMETRIA MOLECULAR

A quiralidade molecular tal como a cor ou a massa dos corpos, é uma propriedade da molécula como um todo. Propriedade geométrica, independente da constituição molecular, a quiralidade não depende do modo como se concebe a molécula ou moléculas que a exibem, sendo antes, puramente seu atributo geométrico³².

Os pontos ou segmentos de uma molécula que se encontram na região quiral ou aquiral da mesma, correspondendo ou não aos núcleos atómicos, são designados, respectivamente, por pontos ou segmentos quirotropicos e aquirotropicos. Assim considerada, numa molécula quiral todos os seus pontos ou segmentos são quirotropicos; quer dizer, numa molécula quiral todos os átomos são quirotropicos, estejam ou não ligados a dois ou três ligandos idênticos.

Em grande número de moléculas, a quiralidade decorre da existência dum carbono tetraédrico ligado a quatro substituintes diferentes. Todavia, a presença de um átomo de carbono ligado a quatro ligandos di-

ferentes não é condição necessária, nem suficiente para haver quiralidade³³. De facto, para moléculas apenas com um carbono assimétrico, a condição de assimetria é suficiente para que haja quiralidade; porém, no caso de moléculas com vários átomos de carbono assimétricos, pode-lo-á não ser. É que é a molécula como um todo que é quiral, e os pontos ou segmentos que a compõem são meramente quirotropicos, podendo cada um deles ser ou não estereogéneo, isto é, pontos ou segmentos que por sua natureza produzem ou não um estereoisómero por troca de dois dos seus grupos. Uma molécula que possua diversos átomos de carbono assimétricos poderá não ser assimétrica. E daí que a condição de existência de átomos de carbono assimétricos numa molécula não seja condição suficiente de quiralidade.

Quiralidade e estereogenicidade são atributos moleculares independentes; a primeira, como já notámos, é independente da estrutura molecular definida pelas ligações entre os átomos que compõem a molécula, enquanto que a segunda está estritamente associada ao arranjo das ligações, pois que os estereoisómeros têm a mesma conectividade de ligações³⁴.

Há moléculas opticamente inativas que possuem átomos de carbono assimétricos. Um exemplo clássico é o do ácido *meso*-tartárico, composto opticamente inativo, embora possua dois átomos de carbono assimétricos (Fig.1). E há moléculas opticamente activas que não possuem nenhum átomo assimétrico, qual é o caso, por exemplo, da ceto-dilactona do ácido benzofenona-2-4-2'-4'-tetracarboxílico³⁵ (Fig.2).

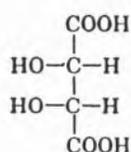


Fig. 1 - Ácido *meso*-tartárico

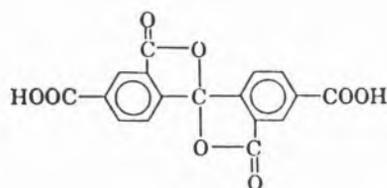


Fig. 2 - Ceto-dilactona do ácido benzofenona-2-4-2'-4'-tetracarboxílico

Do ponto de vista estereoquímico, a completa descrição da quiralidade molecular a partir dos seus átomos ou segmentos envolve a especificação não só da *quirotropicidade* como também da *estereogenicidade* de cada um deles. Numa molécula quiral com um átomo central, seja ele um átomo de carbono, ou qualquer outro, ligado a quatro ligandos diferentes, a quirotropicidade e a estereogenicidade estão inseparavelmente associadas. É esta associação que justifica o enorme sucesso prático do conceito do "átomo de carbono assimétrico" como indicador da existência de quiralidade molecular e actividade óptica, que tem sido sistematicamente adoptado a partir da teoria de Van't Hoff e Le Bel sobre a assimetria do átomo de carbono combinado com quatro diferentes grupos univalentes cujas "afinidades" apontem para os vértices (ou, equivalentemente, para as faces) dum tetraedro³⁶. A quiralidade molecular e a correspondente actividade óptica a ela associada exigem como condição necessária e suficiente a não sobreposição do composto que se exibem com a sua imagem num espelho plano. O critério do átomo de carbono assimétrico de afirmação da sua existência é apenas um caso particular da simetria molecular mais geral exigida por essa mesma existência.

Conjugando a coexistência da quirotropicidade com a estereogenicidade em átomos ou segmentos numa molécula, podemos dizer que, em termos de simetria, todas as moléculas com um número ímpar de

eixos de simetria S_n (eixos de rotação de $2\pi/n$ seguida de reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação) são aquirais, isto é, são opticamente inativas, pois terão também como elementos de simetria eixos C_n (eixos de rotação $2\pi/n$) e planos σ_h (reflexão num plano perpendicular ao eixo principal; h = horizontal) que implicam a superimpossibilidade da molécula com a sua imagem num espelho plano. A superimpossibilidade, em termos de simetria, é definida por $C_n \sigma_h$; ora, $S_n = \sigma_h C_n$ e, embora as operações de simetria não comutem necessariamente, verifica-se que $C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$.

E são igualmente aquirais, sem actividade óptica, todas as moléculas que pertençam aos grupos de simetria S_2 , S_6 , S_{10} , S_{4p+2} , grupos de simetria estes que incluem todos o elemento de simetria i (inversão num centro de simetria).

Em termos de simetria molecular, pode, pois, dizer-se que a presença do elemento de simetria S_n numa determinada molécula poderá ser tomada como critério geral de aquiralidade e inactividade óptica moleculares.

Alguns estudos de Mislow³⁷ referindo moléculas opticamente inativas que não possuem nenhum eixo S_n propriamente dito não chegaram a revelar-se totalmente conclusivos nem suficientes para infirmar por completo o critério em causa; há razões para crer que as moléculas referidas nesses estudos são realmente activas do ponto de vista óptico, sendo, porém a sua actividade óptica tão insignificante que é difícil ser detectada.

A referência da aquiralidade molecular em termos da presença de elementos de simetria reflexional tem a vantagem de a relacionar com a simples ausência dos mesmos elementos, evitando afirmá-la em referência à existência ou não de centros quirais na sua estrutura, posto haver compostos que possuem centros quirais e são aquirais, e existirem compostos quirais que não possuem qualquer centro quiral. De facto, a quiralidade molecular não

está estritamente relacionada com a presença de centros quirais, mas antes com a presença de centros estereogénicos, ainda que a estereogenicidade se não referencie à quiralidade, mas antes ao estereoisomerismo. Citando Mislow e Siegel, "o carácter puramente estereogénico, chamado elemento de quiralidade, qual seja um centro quiral, não deve ser confundido com a quiralidade da própria molécula"³⁸.

Por mais difícil que possa ser distinguir entre a quirotropicidade e a estereogenicidade dos elementos de uma molécula, é necessário nunca esquecer que uma e outra são atributos moleculares independentes. Os "elementos de quiralidade" não estão relacionados com nenhuma quantidade observável. Não podem, pois, ser identificados ou caracterizados por quaisquer medidas físicas ou químicas; relacionam-se puramente com a estereogenicidade. Não se pode dizer que uma molécula seja quiral (ou opticamente activa) num determinado centro seu, A ou B; o centro quiral é simplesmente um estereocentro; a quiralidade molecular existe no todo molecular e não é transferida de um centro ou elemento para outro centro ou elemento moleculares. Numa palavra, a acividade óptica e a quiralidade moleculares não são atribuíveis exclusivamente a quaisquer átomos individuais da molécula.

Do que fica dito, é óbvio que um conjunto aquiral de ligandos pontuais numa molécula se podera tornar quiral por substituição de apenas um tipo dos ligandos que constituem o conjunto por outros, com formação de um centro estereogénico. Usando uma terminologia proposta por Hanson, em 1967, e que se tornou corrente, nomeadamente no domínio da bioquímica, diz-se, então que a molécula é proquiral³⁹. Exemplo claro de um centro proquiral é o grupo metilo do ácido acético.

A proquiralidade assim definida refere-se exclusivamente a átomos ou conjunto de átomos do esqueleto molecular. Do mesmo modo, todos

os grupos metilo do colesterol, elementos quirotropicos no conjunto molecular, mas não centros estereogénicos, podem ser tidos como elementos proquirais, pois que por substituição exclusiva dos seus átomos de hidrogénio se tornam centros estereogénicos, com formação de um composto quiral.

4 - CONCLUSÃO: A SIMETRIA NO UNIVERSO

Porque se move a Terra, no seu movimento de translacção, de Ocidente para Oriente e não do Oriente para Ocidente, o sentido do movimento dos ponteiros de um relógio?

Ninguém duvida que o facto se deve exclusivamente às condições iniciais verificadas no momento da sua formação. Uma pequena alteração nelas e tudo poderia ser inteiramente diferente, sem, contudo, afectar a essência do planeta e dos fenómenos que nele se verificam.

Poder-se-á dizer o mesmo da homoquiralidade dos compostos opticamente activos que intervem no material genético dos seres vivos, a que nos referimos?

Dissemos já que os estudiosos do fenómeno não estão de acordo sobre a matéria de facto. Todos os aminoácidos que entram na composição das proteínas são levógiros. Mas, se as condições em que se formaram as primeiras proteínas tivessem sido totalmente diferentes, será que havia a possibilidade de serem todos dextrógiros, ou mesmo de um tipo e de outro? Será possível levantar idêntica questão relativamente à actual situação de facto quanto ao carácter dextrógiro dos açúcares que entram na composição do DNA e do RNA? Também nos referimos à dissensão de carácter especulativo que sobre o assunto reina entre os investigadores destes domínios.

Num estádio, ou numa pista, não será acidental que se corra no sentido directo ou no sentido contrário? E se não for em nenhum desses sentidos, mas antes de sul para norte ou de norte para sul? E

serão as provas desportivas envolvidas na corrida afectadas no que lhe é essencial quando por qualquer disposição regulamentar o seu sentido deixe de poder ser, arbitrariamente, um ou outro?

Poderá não haver paralelismo total entre este tipo de questões que acabamos de referir e deixamos em aberto, cujo carácter arbitrário ninguém contestará, e a questão da homoquiralidade molecular na sua relação com a vida. A relação entre as propriedades químicas das moléculas e o acaso é muito mais complexo do que a arbitrariedade das situações que evocámos.

De facto, basta-nos referir que a ribonuclease, a mais pequena das enzimas actualmente conhecidas, contém 124 resíduos de aminoácidos. Se o primeiro organismo vivo tivesse uma enzima ainda mais pequena que esta, por exemplo, apenas com 100 resíduos de aminoácidos, a sua formação por simples acaso implicaria a concretização de uma em $1,3 \times 10^{30}$ possibilidades. Não falta quem pense que este acontecimento seria, na prática, totalmente impossível, na Terra⁴⁰. Com efeito, ele significaria qualquer coisa como a ocorrência de 10^{17} tentativas simultâneas, por minuto, durante 10^8 anos, para se conseguir a combinação correcta dos 100 resíduos de aminoácidos da suposta enzima. Sendo a superfície terrestre 5×10^{18} cm², não haveria sequer, na prática, espaço onde tais tentativas simultâneas pudessem ter lugar. Mais concretamente: o RNA do vírus do tabaco contém 6000 unidades de nucleotídeos; a sua formação por combinações totalmente fortuitas dos quatro nucleotídeos diferentes que entram na composição dessas 6000 unidades corresponde a uma probabilidade de $(1/4)^{6000}$, ou seja, 10^{-2000} . Considerando que o peso total do Universo inteiro é de 10^{80} protões e que a idade da Terra é de 10^9 anos, mesmo que todo o nosso planeta fosse apenas uma mistura reactiva de nucleotídeos, o seu espaço e o seu tempo de existência não seriam suficientes para

permitirem a formação do referido RNA⁴¹.

Reconhecido que foi o DNA como o material genético responsável pela auto-replicação que caracteriza os seres vivos, crê-se hoje que a vida terá começado com a sua formação. Não há, todavia, razões apodíticas que obstem a que se vá mais além. Sabe-se já que o próprio RNA pode também funcionar como material genético. Não haverá outras formas moleculares ainda mais simples que possam ser tidas como mais próximas da origem da vida? A questão continua em aberto. E mais em aberto ainda, a origem de quaisquer dessas outras possíveis formas. Terá havido mesmo um momento inicial para o princípio da vida no decorrer da existência do Universo, ou será ela inerente à própria estrutura do Universo, como o admitem certos estudiosos⁴²?

A constituição de qualquer material genético hoje conhecido compreende, nomeada e fundamentalmente, carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto. Sem nos interrogarmos já sobre a própria formação destes elementos, e reconhecendo o carácter altamente improvável de que tudo se tenha passado de um modo absolutamente fortuito, quais serão os factores que mais poderão ter determinado essa constituição?

Posto que a característica mais importante dos segmentos de DNA que formam qualquer material genético é a sua posição dentro da unidade estrutural, qualquer unidade estruturada desse mesmo material, seja na sua constituição interna, seja nas suas interacções com o meio em que se encontra, já conservando a sua identidade, já evoluindo para novas formas de ser, traduzir-se-á em termos de ordem. Em 1944, Schrodinger notou-o com toda a clareza: "a vida parece ser comportamento ordenado e legítimo da matéria, não apenas baseado na sua tendência evolutiva da ordem para a desordem, mas em parte baseado na ordem existente que tenta conservar"⁴³. Nestes termos, a vida foi já definida essencial-

mente como "um processo através do qual o Universo se divide em duas partes que se confrontam e inspecionam mutuamente, em que os organismos vivos são um dos espelhos que o Universo usa para se olhar a si-mesmo"⁴⁴.

A simetria que por toda a parte exhibe é assim uma das suas características fundamentais e deve, a esse título, ser tida como um daqueles factores determinantes da constituição do material genético sobre o qual acima nos interrogámos. A existência de objectos e fenómenos regulares, estruturados e simétricos, é um testemunho palpável da ordem inerente ao Universo de que decorre o princípio de economia que está na base do método científico: identificar uma simetria é reduzir um problema a uma das suas partes que se pode reproduzir e aplicar ao todo. Não surpreende, pois, que epistemologicamente, a simetria sempre tenha ocupado uma posição central no pensamento humano. Quer as ciências exactas, a matemática, a física e a química, quer as ciências naturais sempre procuraram as simetrias que se escondem por trás de todo um sem número de fenómenos da vida quotidiana.

De facto, desde a Antiguidade, sempre a simetria esteve presente no menú do banquete dos filósofos. Interrogando-se sobre a natureza do Universo, sempre o Homem suspeitou que há uma simetria subjacente a todo o cosmos, traduzindo a sua suspeita em ying-yang, mandales, rodas do destino e muitas outras figuras simbólicas. Para Platão, a realidade sensível mais não seria que o reflexo do mundo das ideias; para Aristóteles, o Universo estava separado entre a perfeição imutável dos céus e a corruptibilidade dos corpos terrestres, numa simetria que se traduz numa hierarquia de valores.

A simetria do Universo é a razão de ser da sua harmonia, da sua unidade, da sua invariância em termos das grandes constantes universais da física e da matemática. Convicto disso, em 1894, um ano antes da morte de Pasteur, Pièrre

Curie (1859-1906) formulava o chamado *princípio da simetria*: "sempre que certas causas produzem certos efeitos, a dissimetria das causas deve encontrar-se nos efeitos produzidos; e sempre que certos efeitos revelem uma certa dissimetria, esta deve encontrar-se nas causas que lhe deram origem"⁴⁵.

Podemos dizer que a simetria está omnipresente em todo o reino animal, como em todo o reino vegetal, nas formas mais rudimentares dos protozoários aos mais desenvolvidos dos vertebrados, como nas partes mais elementares de qualquer planta, nos mais rudimentares caules filiformes, como nas mais simples e nas mais complexas folhas e flores, nos mais simples e nos mais complexos frutos de qualquer tipo de plantas, nas mais diversas condições de clima, solo e luz, nas profundezas abissais dos oceanos, como nos cumes mais altos de montanhas e árvores de grande porte, rompendo céus por entre o emaranhado da mais luxuriante vegetação de uma floresta⁴⁶.

E outro tanto se deve dizer do reino mineral. É nos cristais que se encontram, possivelmente, as mais belas formas e arranjos simétricos mais característicos. A actividade óptica associada à simetria molecular, muito antes de ser observada em soluções de compostos orgânicos quirais, fora observada em diversos cristais, nomeadamente em cristais de quartzo. Comparada, todavia, com a simetria observada nas mais complicadas formas de plantas, flores e frutos, e com muitas das formas de simetria do reino animal, é intrigante e duma grande simplicidade a grande regularidade que caracteriza a simetria das formas do reino mineral, nomeadamente dos cristais.

Foi precisamente esta simetria que encontramos por toda a parte no reino mineral que esteve na origem dos primeiros trabalhos científicos de Pasteur, na sua relação com a actividade óptica. Estudando os dois tipos de cristais do ácido tartárico que verificou existirem numa

solução de ácido racémico, Pasteur notou que as formas de uns e outros eram muito semelhantes, sendo ambas formadas de pequenas facetas (designadas por faces hemiédricas) que, para uma mesma orientação dos cristais, se localizavam na parte esquerda, num dos tipos de cristais, e na parte direita, no outro tipo, exibindo entre si uma relação de objecto-imagem, em espelho plano. Cuidadosa e pacientemente, Pasteur, como referimos já, procedeu à resolução da mistura que continha ambas as formas, separando os cristais de um tipo e outro. Preparando soluções com cada um dos dois tipos de cristais, Pasteur verificou que uma delas desviava o plano de polarização da luz para a direita, enquanto a outra o desviava para a esquerda, sendo o desvio exactamente do mesmo número de graus, no caso das soluções serem de igual concentração.

Foi a grande descoberta de Pasteur no domínio da actividade óptica de compostos quirais, e sua imediata relação com a simetria neles existente a nível molecular.

O sucesso que obteve na resolução do ácido DL-tartárico, por separação dos cristais das formas D (a forma dextrógira) e L (a forma levógira) do tartarato de amónio e sódio, levou-o a propor que a vida "é uma função da dissimetria do Universo" e que a mesma vida só se tomou possível quando "forças dissimétricas universais" começaram a produzir substâncias quirais. Cem anos passados sobre a sua morte, continua acesa a polémica sobre a natureza das forças dissimétricas existentes na Terra que poderão ter determinado a quiralidade bio-molecular, e o modo como o poderão ter feito.

* Dept. de Química

Universidade. 3000 Coimbra – Portugal

NOTAS

¹ R. Vallery Radot, *La Vie de Pasteur* (Paris, 1900, 2 vols; trd. *The Life of Pasteur* McClure, Phillips and Co., New York, 1902); J. R. Partington, *History of Chemistry* (The MacMillan Press Ltd., London, 4 vols), vol.4 (1972), pp. 749-759.

² O nome *racémico* vem do latim *racemu**, nome que era dado a determinada casta de uvas.

³ Uma substância é opticamente activa quando faz rodar, seja no sentido do movimento dos ponteiros do relógio, seja no sentido contrário, o plano de polarização da luz polarizada que sobre ela se faça incidir. Essa substância diz-se dextrógira se faz rodar o referido plano de polarização no primeiro sentido; e levógira, se no segundo. Dois compostos químicos com a mesma composição e estrutura que difiram apenas pela sua actividade óptica designam-se por enantiómeros, sendo o enantiómero dextrógira referenciado por enantiómero (+) ou D, e o enantiómero levógira, por (-) ou L.

⁴ E. Mitscherlich, *Sur la Relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques* in *Ann. Chim.*, XIV (1820), 172-190.

⁵ L. Pasteur, C. R. *Hebld. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 26 (1848), 535; Idem, *Oeuvres de Pasteur* (Ed. Vallery Radot, Masson, Paris, 7 vols, 1922-1939). vol.1, pp.61-64.

⁶ Idem, vol.1, p.334.

⁷ *Alembic Club Reprint*, Edinburgh, XIV, 24.

⁸ Lord Kelvin, *Baltimore Lectures* (C. J. Clay and Sons, London, 1904), pp. 436, 619.

⁹ R.T. Morrison e R. N. Boyd. *Química Orgânica* (Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 7ª edição, 1981), p.158.

¹⁰ J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 22 (1874). 337; J. H. Van't Hoff, *Arch. Néerland Sci. Exact. Nat.*, 9 (1874) 445.

¹¹ J. Reley and J. A. Robinson, *Monographs in Modern Chemistry* (Ed. H. F. Hebel, Verlag Chemie, Deerfield Beach, 1982) vol. 13, cp. I.

¹² D. J. Brand and J. Fisher, *Molecular Structure and Chirality* in *J. Chem. Educ.*, 64 (1987) 1035-1038.

¹³ B. Testa, *Principles of Organic Stereochemistry* (Dekker, New York, 1979); K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry* (Benjamin-Cummings, Reading, M.A., 1965) p.25; G. W. Wheland; *Advanced Organic Chemistry* (Wiley, New York, 3rd Ed, 1960), p. 216; E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds* (MacGrawHill, New York, 1962), p. 12.

¹⁴ R. M. Roberts, *Serendipity-Accidental Discoveries in Science* (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1989), p. 64; R. T. Morrison e R. N. Boyd, *O. Cit.*, p. 161.

¹⁵ F. Mason, *Origins of Biomolecular handedness* in *Nature*, 311 (1984) 19-23.

¹⁶ L. Pasteur. *Rev. Scient.* 7 (1884), 2; Idem. *Oeuvres*, vol 1, pp. 369-385; Idem *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 41 (1884) 215.

¹⁷ W. Kuhn and F. Braun, *Naturwissenschaften*, 17 (1929) 227; W. Kuhn and E. Knopf, *Z. Phys. Chem.*, 137 (1930), 292.

¹⁸ Burchardt, *Angew. Chem. Int. Edn.*, 13 (1974) 179.

¹⁹ R. H. Martin, *Angew. Chem. Int. Edn.*, 13 (1974) 649.

²⁰ H. Kagan and J.C. Fiaud, *Topics Stereochem.*, 10 (1978) 175.

²¹ M. Pracontal, *Quelques propos sur la chimie Actuelle* in *Les Cahiers de Science et Vie*, n° 14 (Avril, 1993), pp. 92-96.

²² A. L. Lavoisier, *Oeuvres* (Imprimerie Impériale, Paris, 1862). vol.2, pp. 669-670.

²³ E. Fischer, *Chem Ber.* 27 (1894), 2985, 3231; Idem, *J. Chem. Soc.*, 91 (1907) 1749.

²⁴ Jon Cohen, *Getting all turned around over the origins of life in Earth in Science*, 267 (1995) 1265-1266.

²⁵ S. F. Mason, *Loc. cit.*, p. 19.

²⁶ Idem, pp. 22-23.

²⁷ L. D. Barron, *Symmetry and Molecular Chirality* in *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986), 189-223.

²⁸ W. A. Bonner, *Enantioselective autocatalysis. Spontaneous resolution and the prebiotic generation of chirality in Origins Life Evol. Biosphere*, 24 (1994) 67-78.

²⁹ J. L. Bada, S.L. Miller and M. Zhao, *The stability of amino-acids at submarine hydrothermal vent temperatures* in *Origins Life Evol. Biosphere*, 25 (1995) 111-118.

³⁰ E. P. Nielsen, *Peptide Nucleic Acid (PNA). A structural DNA mimic* in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 330 (1994) pp.3-6.

³¹ W. A. Bonner, *Terrestrial and extraterrestrial sources of molecular homoquirality* in *Origins Life Evol. Biosphere*, 21 (1992) 407-420.

³² R. S. Cahn, Sir Christopher Ingold and V. Prelog, *Specification of Molecular Chirality* in *Angew. Chem. Int. Edn.*, 5 (1966) 385-415; K. Mislow and J. Siegel, *Stereoisomerism and Local chirality* in *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3319-3328.

³³ J. L. Carlos Jr., *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 248-351.

³⁴ D. J. Brand and J. Fisher, *Loc. Cit.*, p. 1036.

³⁵ J. L. Carlos Jr., *Loc. Cit.*, p. 248.

³⁶ F. G. Ridell and M. J. T. Robinson, *Tetrahedron*, 30 (1974) 2001-2007.

³⁷ K. Mislow, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, 19 (1957) 298; Idem, *Introduction to Stereochemistry* (W. A. Benjamin Inc, New York, 1966), p.81.

³⁸ K. Mislow and J. Siegel, *Loc. Cit.*, p. 3325.

³⁹ K. R. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2731; L. L. Whyte, *Chirality* in *Nature*, 182 (1958) 198; R. Bentley, *New Comprehensive Biochemistry* (Ed. A. Neuberger et al., Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, vol. 3, 1982).

⁴⁰ J. B. S. Haldane, *Data needed for a blueprint of the first organism* in *The Origins of the Prebiological Systems* (Ed. S. W. Fox, Academic Press, New York, 1965), pp. 11-18.

⁴¹ S. Schramm, *Synthesis of Nucleosides and polynucleotides with methaphosphate esters* in *The Origins of the Prebiological Systems* (Ed. S. W. Fox, Academic Press, New York, 1965), pp 299-309.

⁴² A. Lima-de-Faria, *The evolution of poverry* in *Molecular Evolution and Organization of the Chromosome* (Elsevier, Amsterdam, 1983), pp. 1047-1065.

⁴³ E. Schroediger, *What is Life? The Physical Aspect of the living Cell* (Cambridge University Press, London, 1944), p. 91.

⁴⁴ A. Lima-de-Faria, *A definition of Evolution and of Life* in *O. Cit.* p. 1085.

⁴⁵ P. Curie, *J. Phys. (Paris)*, 3 (1894) 393.

⁴⁶ J. Nicole, *La Symmetrie dans la Nature et les Travaux des Hommes* (Ed. Vieux Colombier, La Colombe, Paris, 1955); Idem, *La Symmetrie et ses Applications* (Albin Michel, Paris, 1950).

Conde da Barca, um Português que foi dos Pioneiros na Educação Química no Brasil

ATTICO INÁCIO CHASSOT*

Este texto¹ busca destacar a contribuição do Conde da Barca provavelmente um dos pioneiros da Educação Química brasileira e para tanto se faz uma breve contextualização da Educação no Brasil (Chassot 1994b) na virada do século XVIII para o XIX. As fontes para elaboração desta contextualização foram especialmente documentos oficiais² pois para a época que aqui contempla não há muitas outras informações disponíveis.

Uma marca da educação desta época que permanecerá forte no Brasil Império e também no Brasil República é o caráter centralizador das decisões Compulsando, por exemplo decisões que constam em um alvará de El-Rei, de 6 de Novembro de 1772. (PM-02:26) chega ser surpreendente inúmeros detalhes que o Monarca avoca a si Consta, por exemplo, a subordinação dos estudos em todo o reino e colônias de ultramar a mesas examinadoras em Lisboa, ou ainda a recomendação de que os mestres que ensinarem a escrever corretamente e as quatro espécies de aritmética simples, ensinem também o catecismo e as regras de civilidade, mas que isto seja feito particularmente dentro das próprias casas. Esta centralização ainda acontecia 113 anos depois, como vemos em uma instrução geral de 1885, onde se dizia que *"nenhum livro, mapa ou objeto de ensino será adotado nas escolas públicas sem a prévia aprovação do Ministro do Império, ouvido o Conselho diretor, que dará parecer fundamentado. (...) Os professores que infringirem disposição deste decreto incorrerão na pena de multa (PM-03 532) Destas determinações para a Educação, uma ainda, para a Colônia e outra já para o ocaso do Império, é fácil inferir quanto qualquer idéia que buscasse responder a exigências de novas propostas eram impedidas de circular.*

Em 1786, após a expulsão dos jesuítas ocorrida em 1759, o vice-rei Luiz de Vasconcelos assinalava em documento oficial que *"era lamentável o estado das escolas de primeiras letras em todas as capitânicas do Brasil: poucas*

existiam e estas eram exercidas por homens ignorantes." Para exemplificar a natureza do currículo da época, em 1793 foram criadas, pelo vice-rei conde de Rezende, aulas de filosofia, retórica grego, três de latim e duas de primeiras letras. (PM-02:31).

Há três documentos *"históricos"* em Portugal, na França e no Brasil que, acredito, são definidores do ensino de Química no Brasil *i) As normas do Curso filosófico* contidas no Estatuto da Universidade de Coimbra (1772), que estão transliteradas e comentadas em Chassot (1994b) *ii) Sobre a maneira de ensinar Química de Lavoisier (escrito entre 1790 e 1793)*³ — que mesmo inédito quase 200 anos pode ser visto como presente no *Traité publicado em 1789* (Chassot: 1993: 1994a) — e *iii) as Diretrizes para a cadeira de Química da Bahia do Conde da Barca (1817)* aqui parcialmente transcritas e comentadas

O primeiro decreto que refere oficialmente o ensino de Química no Brasil é de 6 de Julho de 1810 e cria uma cadeira de Química, na Real Academia Militar. Há uma Carta de Lei de 4 de Dezembro de 1810 que disciplina (na mais exata acepção do termo) o ensino. Sobre a docência de Química, nesta Real Academia Militar, há a seguinte informação:

No quinto ano haverá dois lentes O primeiro ensinará tática e estratégia: o segundo ensinará Química. dará todos os métodos para o conhecimento das minas, servindo-se das obras de Lavoisier. Vandequelin Jouveroi⁴, Lagrange e Chaptal para formar seu compêndio, onde fará toda sua aplicação às artes e a utilização que dela derivam (PM-02:51)

Este texto nos permite inferir um ensino dedicado a aspectos utilitários. Também se pode ver a quase exclusiva influência francesa, na literatura química de então. As recomendações para a mesma Real Academia Militar dizem que o ensino da Química deve tratar dos métodos docimásticos⁵ para o conhecimento das minas, o que traduz uma preocupação com o aproveitamento das riquezas naturais e também com o quanto a ciência poderia concorrer para tal.

Há um outro decreto real de 25 de Janeiro de 1812, que é histórico para o ensino de Química:

Neste decreto aparece claramente os resultados do governo real estar no Brasil e aqui se vai buscar investigar, através da Química o que se produz nos amplos domínios de alémmares e também há, ainda, a orientação exclusivamente de uma Química Analítica, pois só alguns anos depois a Química buscará fazer sínteses. A criação da Cadeira de Química na Bahia, em Janeiro de 1817 é feita por uma carta real que assim inicia:

Conde de Arcos, governador e capitão general da Capitania da Bahia Eu El-Rei vos envio muito saudar, como aquele, que amo. Sendo indispensável não só para o progresso dos estudos da medicina, cirurgia e agricultura, que tenho mandado estabelecer nessa cidade, mas também para o perfeito conhecimento dos muitos e preciosos produtos com que a natureza enriqueceu este reino do Brasil, que se ensinem os princípios práticos da Química e seus diferentes ramos e aplicados às artes e à farmácia: hei por bem criar nessa cidade uma cadeira de Química regulada provisoriamente pelas instruções assinadas pelo conde da Barca, sendo incumbido do ensino das matérias que lhe são próprias o Dr. Sebastião Navarro de Andrade que sou servido nomear lente da dita cadeira com o ordenado anual de 600\$000 pagos a quarteis como os mais professores do subsídio literário dessa Capitania, conservando as honras dos lentes da Universidade de Coimbra e pensão que recebe pela mesma Universidade. (PM-02:63)

A carta prossegue, mostrando a estima de D João VI pela ciência, com recomendações reais muito centralizadoras para terminar ordenando que *ao fim de cada ano letivo façaís subir a minha real presença (...) uma circunstanciada conta do resultado de todos os cursos científicos e práticos de agricultura química, medicina e cirurgia que eu tenho aí creado com informação competente sobre a conduta, assiduidade e préstimo de cada um dos lentes, para que com cabal conhecimento de todas as particularidades eu haja de dar as ulte-*

riores providências que me pareçam convenientes.

A esta carta seguem-se extensas instruções palacianas de Antônio de Araújo e Azevedo, o Conde da Barca, um ilustrado colaborador do Rei, que era um entusiasta da Química, e nas determinações que expede, pode se perceber não só o seu apreço por esta ciência, como também as recomendações objetivas para o seu ensino, (e há indicações de que as mesmas cedo foram esquecidas) muito voltado a algumas das posturas que hoje se recomenda para fazer educação através da Química.

Antônio de Araújo e Azevedo (Ponte de Lima, Portugal, 1754 - Rio de Janeiro, Brasil 1817) Estudou Filosofia em Coimbra, e no Porto, Matemática e História. Ministro e embaixador junto à corte de Haia negociou e assinou o tratado de paz com a França, em 1797, que não tendo sido ratificado, levou Araújo e Azevedo ao cárcere por ordem do diretor, sendo libertado quatro meses depois. Na Alemanha onde esteve como diplomata, dedicou-se ao estudo da Ciência e das Letras. Em 1801 foi transferido para a embaixada de São Petersburgo, onde ficou três anos. Foi Ministro dos Estrangeiros e da Guerra em 1804, e dois anos mais tarde assumiu também o Ministério do Reino. Foi um dos maiores partidários da mudança da Corte para o Rio de Janeiro. Embarcou com a Família Real para o Brasil, a bordo do *Medusa*, quando trouxe sua coleção de livros (depois incorporada na Biblioteca Nacional), uma tipografia completa (a primeira regular a existir no Brasil), uma coleção mineralógica e aparelhagem para o estudo da Química. No Brasil dedicou-se a trabalhos científicos. Cultivou mais de 1.500 espécies botânicas, catalogando-as com o nome de *Hortus Araujensis*. Instalou em sua casa um alambique de tipo escocês e encorajou o fabrico da cerâmica. Incentivou o cultivo do chá tendo mandado vir chineses para cuidar deste cultivar. Em 1814 voltou ao Ministério, ocupando a pasta da Marinha, chegando a ocupar todas as pastas ministeriais, um

pouco antes de morrer. Fundou a Imprensa Régia e a Academia de Belas-Artes em 1815, para a qual contratou professores franceses de grande destaque. Em 27 de Dezembro de 1815 recebeu o título de primeiro Conde da Barca. A correspondência do Conde da Barca é considerada de grande interesse histórico científico e político.

Acredito que o Conde da Barca, pode ser considerado como um dos pioneiros da Educação Química brasileira. Das suas instruções não só podemos fazer inferências sobre a situação das publicações químicas em língua portuguesa, como também de valiosas sugestões didáticas para fazer um ensino de Química muito ligado a realidade Vale recordar que ainda não se passara 30 anos da publicação do *Traité*. É importante conhecer alguns trechos para ver as orientações que o Conde da Barca queria ver imprimidas ao ensino da novel ciência:

O lente da cadeira de Química ensinará a teoria química em geral por um compêndio de sua escolha, enquanto ele não compuser um próprio na língua portuguesa que contenha com conveniente precisão e clareza todas as noções que deve ensinar a seus discípulos. E achando-se traduzida na lingua vulgar a filosofia de Faurevoy,⁶ bom será que, enquanto ordena o seu compêndio use dela para ser mais geral este estudo, fazendo-lhe os adiantamentos que lhe forem necessários. (...) Dadas as lições gerais da Química, passará as aplicações desta interessante ciência às diferentes artes e ramos da indústria. (...) Fará todas as experiências e análises que forem necessárias, procurando dar aos seus discípulos toda a agilidade e perícia na prática de operações químicas, tendo sempre em vista nas suas lições teóricas e práticas tudo quanto for relativo à farmácia, agricultura, tinturaria, manufatura do açúcar e a extração das substâncias salinas do que se possam colher utilidade, mas também dos óleos, betumes, resinas e gomas. (...) Dará lições práticas de docimástica, e explicará as dificuldades de construções dos fornos, tendo particular atenção ao trabalho das minas de ferro e de outros metais, de que

ainda abunda o reino do Brasil, para que possam ser utilmente aproveitados. (...) No tempo das férias observará com seus discípulos os terrenos vizinhos da cidade da Bahia para lhes explicar suas formações e ao mesmo tempo colher os produtos mineralógicos que encontrar e achar dignos de observação para servirem as suas lições, e serem guardados no Gabinete de mineralogia que se deve formar, sendo para esse fim convidados todos os que acharem algum fóssil, a fazer entrega dele ao dito Gabinete, pagando-se o seu justo valor, os que exigirem a custa da real fazenda e pela folha de despesa do Laboratório químico, que o Governador e Capitão General fará construir com a conveniente economia, entendendo-se com o lente(...) Pela folha das despesas do Laboratório químico e Gabinete mineralógico serão pagas as despesas que se fizerem com a compra de instrumentos para estas viagens montanísticas bem como a compra de vasos, aparelhos, fornos e tudo quanto for necessário ao trabalho de Laboratório (...) Um ano depois da abertura da aula de Química não se permitira exame de farmácia sem que preceda o de Química, sendo obrigados aos estudos da Química todos os que se destinarem à cirurgia medicina e ao ofício de boticário (...) Serão admitidos à Aula de Química todas as pessoas que quiserem instruir-se em tão importante ciência, seja qual for o seu destino ulterior (...) Ao lente porém será livre despedir da aula os que não se comportarem com a devida decência e subordinação.(...) (PM02 :65)

Estas instruções do Conde da Barca, escritas no ano de sua morte, aos 63 anos, quando a Química recém começava a ser reconhecida como uma ciência, são provavelmente as primeiras recomendações sobre o ensino de Química no Brasil.

É preciso ter presente que na Europa, principalmente na Alemanha, a Química Orgânica já estava iniciada e apresentava resultados práticos eficientes. (Chassot: 1995) É, paradoxalmente, o progresso que viria a ocorrer nesta área das sínteses orgânicas, especialmente no setor de corantes sintéticos, que representa uma das perdas econômicas do Bra-

sil, que exportava madeiras, particularmente o pau-brasil,⁷ também para extração de corantes.

Ainda das referidas instruções se pode verificar a simbiose entre a química e a mineralogia. Esta associação vai ser encontrada nas muitas propostas de modificações do ensino ainda durante todo o Império, o que traduz a prática no Brasil de então de uma Química, quase exclusivamente inorgânica, e por isso sua associação com a mineralogia (explicável pelas riquezas minerais do Brasil). Como já se referiu, e será mostrado adiante, no Império as preocupações do Conde da Barca, mais ligadas com uma Química aplicada e vinculada com a realidade, serão esquecidas com a migração para um ensino de Química livresco e fundamentalmente re-orientado para um humanismo retórico.

Assim dentre os três documentos antes referidos, coloco este terceiro documento como importante numa análise da constituição dos currículos de Química (do Brasil). Ao contemplarmos as *Diretrizes para a cadeira de Química da Bahia* do Conde da Barca é preciso recordar a criação de uma Cadeira de Química na Bahia, em Janeiro de 1817, quando uma carta do Rei reconhece a importância da Química para o progresso dos estudos da medicina, cirurgia e agricultura, e também é importante que se ensinem os princípios práticos da Química, e seus diferentes ramos e aplicados às artes e à farmácia para o perfeito conhecimento dos muitos e preciosos produtos, com que a natureza enriqueceu este reino do Brasil. Vemos que o Rei, muito provavelmente influenciado pelo seu Ministro ilustrado, Conde da Barca, tinha preocupações bem mais ampla que os professores de Coimbra, para definir o ensino da Química. Aliás isto já ficara evidenciado cinco anos antes da criação, na Corte, de um Laboratório químico-prático para o conhecimento das diversas substâncias que às artes, ao comércio e às indústrias nacionais podem suministrar os diferentes produtos dos três reinos da natureza extraídos dos

domínios ultramarinos.

São, porém as instruções do Conde da Barca, como lá foi destacado que nos permitem fazer não só as melhores inferências sobre a situação do ensino de Química de então, mas encontrar as orientações que se gostaria ver imprimidas ao ensino, ainda hoje.

Vale destacar que esta inserção às coisas do cotidiano, diferente de uma postura apenas utilitarista para o ensino, não encontramos no texto lavoisierano e muito menos nas diretrizes coimbrãs. O conde da Barca busca ligar o ensino da nova cadeira à economia do Brasil, de uma maneira muito realista pois diz que o professor explicará as dificuldades de construções dos fornos, tendo particular atenção ao trabalho das minas de ferro, e de outros metais que ainda abundam no reino do Brasil, para que possam ser utilmente aproveitados.

Se observa que há indicações de uma postura quase tutorial que deva ser assumida pelo professor, apesar de se achar estranhável que este trabalhe no período de férias. Talvez seja nas férias dos alunos, quando o professor estaria em atividades, orientando inclusive a coleta de materiais, para constituir o acervo da cadeira.

Pelo que se observa em várias outras recomendações curriculares posteriores, estas instruções do Conde da Barca, parecem ter morrido com o seu autor no mesmo ano que foram escritas, pois o que se encontra a seguir, principalmente com advento da Independência, 5 anos depois, é uma educação por demais elitista, com a migração para um ensino de Química livresco, teórico, apêndice da Física.

Parece que se pode afirmar que cada um dos três textos antes referidos foram representativos a sua maneira, para o ensino brasileiro:

– as **recomendações coimbrãs**, por serem aquelas que portavam a legitimidade (mesmo que sistematicamente claudicante) da Universidade portuguesa, foram as definidoras daquilo que seria o ensino no reino português no final do século XVIII e durante o século XIX e esta marca man-

teve-se muito forte em todo o período do império brasileiro;

– o **texto lavoisierano** (e se incluía nele o *Traité* significante mundial da Química durante todo o século XIX, pelo prestígio científico da França) muito decisivo por ser obra de Lavoisier o livro texto das escolas militares brasileiras (e destas como vimos irradiadoras para as escolas de engenharia e daí para o ensino anterior a Universidade);

– e as **recomendações do Conde da Barca**, mesmo que consideradas elucubrações solitárias de um burocrata muito estudioso, servem para exemplificar como boas instruções podem ser letra morta, quando são ignoradas e para conferir a seu autor um pioneirismo na história da Educação Química no Brasil.

NOTAS

¹ Parte deste texto foi apresentado, sob forma de uma comunicação oral no V Seminário Nacional de História da Ciência e da Tecnologia, promovido pela Sociedade Brasileira de História da Ciência, realizada de 24 a 28 de julho de 1995, em Ouro Preto, MG.

² Uma das fontes que usei para a elaboração deste esboço histórico foi uma obra em 17 volumes de Primitivo Moacyr (1867-1942), que reuniu, em cerca de 7000 páginas o resultado de sua investigação em arquivos governamentais e em relatórios do governo documentos que são úteis à história da educação brasileira. É uma obra sem comentários (também sem uma contextualização), nem conclusões, apenas uma volumosa coletânea de leis, projetos de leis, (muitas vezes repetitivos) e discussões parlamentares. A seguir listo os 17 volumes, com as datas de suas publicações, antecedido da sigla que uso, quando dos mesmos extraiu algum excerto, que então faço seguir da página onde inicia o texto que cito. A sigla PM, significa Primitivo Moacyr, acompanhada do número de ordem de publicação dos referidos 17 volumes.

PM-01 *O Ensino no Congresso Nacional 1916*.

PM-02 *A Instrução e o Império 1º volume (1823-1853)* 616p: 1936.

PM-03 *A Instrução e o Império 2º volume (1850-1887)* 614p: 1937.

PM-04 *A Instrução e o Império 3º volume (1854-1889)* 688p: 1938.

PM-05 *A Instrução e as Províncias 1º volume (Das Amazonas às Alagoas)* 639p: 1939.

PM-06 2º volume (Sergipe, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo e Mato Grosso), 575p: 1939.

PM-07 *A Instrução e as Províncias 3º volume (Espírito Santo Minas Gerais, Santa Catarina no Rio Grande do Sul e Goiás)* 678p: 1940.

PM-08 *A Instrução e a República 1º volume (1890-*

1892) 269 p 1941.
PM-09 A Instrução e a República 2º volume (1892-1899) 384 p 1941.
PM-10 A Instrução e a República 3º volume (1900-1910) xzt p 1941
PM-11 A Instrução e a República 4º volume (1911 - 1925) xzt p 1942.
PM-12 A Instrução e a República 5º volume (1923-1930) 236 p. 1942.
PM-13 A Instrução e a República 6º volume (Ensino Profissional) 194 p 1942.
PM-14 A Instrução e a República 7º volume (Ensino Agronômico 1892 1929) 130 p 1942.
PM-15 A Instrução e a República 8º volume (Universidades) xzt p 1941.
PM-16 A Instrução Pública em São Paulo 1º volume 390p: 1942.
PM-17 A Instrução Pública em São Paulo 2º volume 272p: 1942.
Os volumes listados de 1 a 7 e 16 e 17 foram editados pela Companhia Editora Nacional, dentro de sua coleção Brasileira e os outros oito foram editados pelo Instituto Nacional de Estudos Pedagógicos, pela Imprensa Nacional do Rio de Janeiro.

³ A versão integral comentada do texto lavoisierano está em *Lavoisier o pedagogo* que é o Capítulo 2 de Chassot (1993).

⁴ Aqui muito provavelmente, houve um erro de grafia. Ao invés de Faurevoy deve ser Fourcroy. A obra de Antoine Francois Fourcroy La *Philosophie Chimique* foi traduzida para o português e editada em Lisboa (1801) e reeditada no Rio de Janeiro (1816). Não é conhecido nem um autor com o nome mencionado. Provavelmente o citado Vandequelin, deva ser Vanquelin.

⁵ Relativo à docimasia: Parte da química que procura determinar a proporção em que os metais entram nos minérios. Em Medicina Legal: Docimasia hepática. Dosagem de glicose e glicogênio no fígado, para distinguir a morte súbita da agônica.

Tendo em considerações as muitas vantagens que devem resultar em benefício de meus vassallos, do conhecimento das diversas substâncias que às artes, ao comércio e às indústrias nacionais podem subministrar os diferentes produtos dos três reinos da natureza extraídos dos meus domínios ultramarinos, os quais não podem ser exata e adequadamente conhecidas e empregadas, sem se analisarem e fazerem necessárias tentativas concernentes às úteis aplicações de que são suscetíveis: sou servido crear nesta Corte um Laboratório químico-prático. (PM-02:62).

⁶ Ver nota 4.

⁷ O pau-brasil (ibirapitanga, arabutã, orahutã, pau-de-

pernambuco pau-pernambuco, pau-de-tinta pau-rosado, sapão) que deu o nome ao nosso país e uma árvore da família das leguminosas (*Caesalpinia echinata*), e cuja madeira é vermelho-alaranjada e depois vermelho-violácea pesada, dura e incorruptível. A árvore hoje rara, era intensamente procurada nos tempos coloniais, para a extração de um corante vermelho brasileira que depois de extraído oxida-se dando a brasileína que usase na Europa para tingir tecidos e fabricar tinta de escrever o pau-brasil era também usado para o fabrico de móveis e, especialmente de instrumentos musicais, como violinos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Chassot, Attico, *Catalisando transformações na Educação*. Ijuí: Unijuí, 1993.
Chassot, Attico, *A Ciência através dos tempos*, São Paulo: Moderna, 1994a.
Chassot, Attico, *Para que(m) é útil o nosso ensino de Química? (Tese de doutorado)*. Porto Alegre: UFRGS-PPGEDU - 1994, 316 p. No prelo para publicação pela Editora da ULBRA.
Chassot, Attico, *Alquimiando a Química*. Química Nova na Escola 1, maio 19 (1995) 15.

Biodinâmica

Biónica Aplicada Lda.

RUA DA GUINÉ, 2-2º E
1100 LISBOA-PORTUGAL
TEL. 815 07 60 — FAX 815 07 70

INSTRUMENTAÇÃO

HI-TECH SCIENTIFIC - Stopped Flow e instrumentação para estudos de cinética de reacções rápidas.

PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL (PTI) - Fontes de Radiação, Fluorímetros (estado estacionário e de tempos de vida), Lasers de Azoto com ou sem laser de corantes, Fluorescência de Rácio, software.

IBH - Tempos de vida, Lâmpadas pulsadas, Detecção ultra rápida (fotomultiplicadores e instrumentação), software.

OLIS - Espectrofotómetros clássicos modernizados. Monocromadores de Scanning Rápido (até 1000 scans/sec).

CANBERRA INDUSTRIES - Instrumentação nuclear, detectores de estado sólido, etc.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS - Analisadores de tamanho de partículas por dispersão de luz,

centrifugação e electrocinética.

KINETIC SYSTEMS - Mesas e "breadboards" para óptica.

GENTEC - Medidores de energia para lasers.

LASER SHIELD - Óculos de protecção para radiação laser (Nd-Yag, CO₂, He-Ne), espectro largo e UV.

CORION - Gama completa de filtros ópticos.

STRAWBERRY TREE COMPUTERS - Placas e software para aquisição de dados.

HELLMA - Células (cuvettes) em vidro e quartzo.

Desenvolvimento e construção de instrumentação.

Exponha-nos as suas necessidades

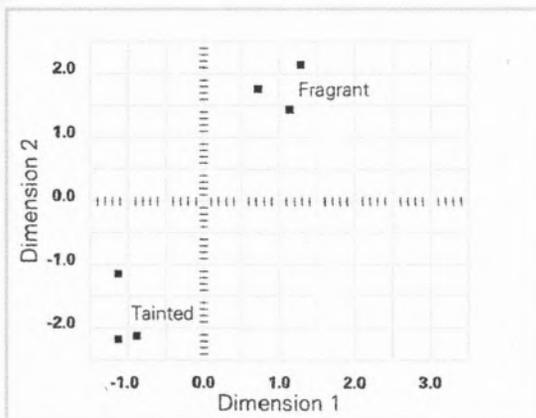
Consegue cheirar a diferença?

AromaScan, Sim !

Ambas parecem idênticas.
Mas serão realmente?
Pela aparência e pelo cheiro
não as conseguirá distinguir.
Mas o AromaScanner, sim !
E depressa.

Desde a selecção de matérias primas
e desenvolvimento de novos produtos até
ao controlo de fabrico "on-line"
e controlo de qualidade do produto final,
a tecnologia única da AromaScan, ajudá-lo-á
a classificar, identificar, discriminar entre
aromas simples ou complexos.

AromaScan provou o seu valor em
laboratórios de cosmética, e linhas de processo
à volta do mundo, reduzindo percas,
optimizando a produtividade e ajudando o
controlo de qualidade.



*Gráfico AromaScan a 2 dimensões
a partir de informação multidimensional
de aromas, permite tomar decisões de
forma rápida e simples.*

Como líder mundial no desenho, desenvolvimento
e fabricação de sistemas sensoriais que copiam
o nariz humano, AromaScan poderá ajudá-lo a
reconhecer a diferença.

Deixe que lhe provemos.

Contacte já o distribuidor exclusivo em Portugal:



DIAS DE SOUSA LDA

Praceta Aníbal Faustino, nº 6 B
Quinta da Piedade, 2625 Póvoa de Sta. Iria
T: (01) 9592316 / 9594462 / 9594615 / 9592409
Fax: (01) 9590813 / 9564995

Memórias dum Átomo

EÇA DE QUEIROZ



Eça de Queiroz (1845-1900) João da Ega, (...) com a sua figura esgrouviada e seca, os pêlos do bigode arrebitados sob o nariz adunco, um quadrado de vidro entalado no olho direito – tinha realmente alguma coisa de rebelde e de satânico.

(...) Ao outro dia, com efeito, Afonso veio encontrá-lo na sala de bilhar – onde tinham sido colocados os caixotes – a despregar, a desempacotar, em mangas de camisa e assobiando com entusiasmo. Pelo chão, pelos sofás, alastrava-se toda uma literatura em rumas de volumes graves; aqui e além, por entre a palha, através das lonas descosidas, a luz faiscava num cristal, ou reluziam os vernizes, os metais polidos de aparelhos. Afonso pasmava em silêncio para aquele pomposo aparato do saber.

– E onde vais tu acomodar este museu?

Carlos pensara em arranjar um vasto laboratório ali perto do bairro, com fornos para trabalhos químicos, uma sala disposta para estudos anatómicos e fisiológicos, a sua biblioteca, os seus aparelhos, uma concentração metódica de todos os instrumentos de estudo...

Os olhos do avô iluminavam-se ouvindo este plano grandioso.

– E que não te prendam questões de dinheiro, Carlos! Nós

fizemos nestes últimos anos de Santa Olávia algumas economias...

– Boas e grandes palavras, avô! Repita-as ao Vilaça.

As semanas foram passando nestes planos de instalação. Carlos trazia realmente resoluções sinceras de trabalho: a ciência como mera ornamentação interior do espírito, mais inútil para os outros que as próprias tapeçarias do seu quarto, parecia-lhe apenas um luxo de solitário: desejava ser útil. Mas as suas ambições flutuavam, intensas e vagas; ora pensava numa larga clínica; ora na composição maciça de um livro iniciador; algumas vezes em experiências fisiológicas, pacientes e reveladoras... Sentia em si, ou supunha sentir, o tumulto de uma força, sem lhe discernir a linha de aplicação. “Alguma coisa de brilhante”, como ele dizia: e isto para ele, homem de luxo e homem de estudo, significava um conjunto de representação social e de actividade científica; o remexer profundo de ideias entre as influências delicadas da riqueza; os elevados vagues da filosofia entremeados com requintes de *sport* e de gosto; um Claude Bernard que fosse também um Morny...

No fundo era um *dilettante*.

Vilaça fora consultado sobre a localidade própria para o laboratório; e o procurador, muito lisonjeado, jurou uma diligência incansável. Primeira coisa a saber, o nosso doutor tencionava fazer clínica?...

Carlos não decidira fazer *exclusivamente* clínica: mas desejava decerto dar consultas, mesmo gratuitas como caridade e como prática. Então Vilaça sugeriu que o consultório estivesse separado do laboratório.

– E a minha razão é esta: a vista de aparelhos, máquinas, coisas, faz esmorecer os doentes...

Tem você razão, Vilaça! exclamou Afonso. – Já meu pai dizia: poupe-se ao boi a vista do malho.

– Separados, separados, meu senhor – afirmou o procurador num tom profundo.

Carlos concordou. E Vilaça bem depressa descobriu, para o laboratório, um antigo armazém, vasto e retirado, ao fundo de um pátio, junto ao Largo das Necessidades.

(...) Ocupava-se então mais do laboratório, que decidira instalar no armazém, às Necessidades. Todas as manhãs, antes de almoço, ia visitar as obras. Entrava-se por um grande pátio, onde uma bela sombra cobria um poço, e uma trepadeira se mirrava nos ganchos de ferro que a prendiam ao muro. Carlos já decidira transformar aquele em fresco jardinete inglês; e a porta do casarão encantava-o, ogival e nobre, resto de fachada de ermida, fazendo um acesso venerável para o seu santuário de ciência. Mas dentro os trabalhos arrastavam-se sem-fim; sempre um vago martelar preguiçoso numa poeira alvadia, sempre as mesmas coisas de ferramentas jazendo nas mesmas camadas de aparas! Um carpinteiro esgrouviado e triste parecia estar ali, desde séculos, aplainando uma tábua eterna com uma fadiga langorosa; e no telhado os trabalhadores, que andavam alargando a clarabóia, não cessavam de assobiar, no sol de Inverno, alguma lamúria de fado.

Carlos queixava-se ao Sr. Vicente, o mestre de obras, que lhe asseverava invariavelmente “como daí a dois dias havia de S. Exa. ver a diferença”.

(...)

Os almoços no Ramalhete eram sempre delicados e longos; depois, ao café, ficavam ainda conversando; e passava da uma hora, da hora e meia, quando Carlos, com uma exclamação, precipitando-se sobre o relógio se lembrava do seu consultório. Bebia um cálix de *Chartreuse*, acendia à pressa um

charuto:

– Ao trabalho, ao trabalho! – exclamava.

E o avô, enchendo devagar o seu cachimbo, invejava-lhe aquela ocupação, enquanto ele ficava ali a vadiar toda a manhã...

– Quando esse eterno laboratório estiver acabado, talvez vá para lá passar um bocado, ocupar-me de química.

– E ser talvez um grande químico. O avô tem já o feito.

O velho sorria.

– Esta carcassa já não dá nada, filho. Está pedindo eternidade!

(...)

Já nos degraus da escada, voltou-se, entalou o monóculo, gritou para cima:

– Tinha-me esquecido dizer-te, vou publicar o meu livro!

– O quê! está pronto? – exclamou Carlos, espantado.

– Está esboçado, à broxa larga...

O *Livro do Ega!* Fora em Coimbra, nos dois últimos anos, que ele começara a falar do seu livro, contando o plano, soltando títulos de capítulos, citando pelos cafés frases de grande sonoridade. E entre os amigos do Ega discutia-se já o livro do Ega como devendo iniciar, pela forma e pela ideia, uma evolução literária. Em Lisboa (onde ele vinha passar as férias e dava ceias no Silva) o livro fora anunciado como um acontecimento. Bacharéis, contemporâneos ou seus discípulos, tinham levado de Coimbra, espalhado pelas províncias e pelas ilhas, a fama do livro do Ega. Já de qualquer modo essa notícia chegara ao Brasil. E sentindo esta ansiosa expectativa em torno do seu livro – o Ega decidira-se enfim a escrevê-lo.

Devia ser uma epopeia em prosa, como ele dizia, dando, sob episódios simbólicos, a história das grandes fases do Universo e da Humanidade. Intitulava-se *Memórias dum Átomo*, e tinha a forma duma autobiografia. Este átomo (o átomo do Ega, como se lhe chamava a sério em Coimbra), aparecia no primeiro capítulo, rolando ainda no vago das Nebulosas pri-

mitivas: depois vinha embrulhado, faísca candente, na massa de fogo que devia ser mais tarde a Terra: enfim, fazia parte da primeira folha de planta que surgiu da crosta ainda mole do globo. Desde então, viajando nas incessantes transformações da substância, o átomo do Ega entrava na rude estrutura do Orango, pai da humanidade – e mais tarde vivia nos lábios de Platão. Negrejava no burel dos santos, refulgia na espada dos heróis, palpitava no coração dos poetas. Gota de água nos lagos de Galileia, ouvira o falar de Jesus, aos fins da tarde, quando os apóstolos recolhiam as redes; nó de madeira na tribuna da Convenção, sentira o frio da mão de Robespierre. Errara nos vastos anéis de Saturno; e as madrugadas da terra tinham-no orvalhado, pétala resplandecente de um dormente e lânguido lírio. Fora omnipresente, era omnisciente. Achando-se finalmente no bico da pena do Ega, e cansado desta jornada através do Ser, repousava – escrevendo as suas *Memórias*... Tal era este formidável trabalho – de que os admiradores do Ega, em Coimbra, diziam, pensativos e como esmagados de respeito:

– É uma Bíblia!

(...)

Dias depois Carlos, no consultório, acabava de despedir um doente, um Viegas, que todas as semanas vinha ali fazer a fastidiosa crónica da sua dispepsia – quando do reposteiro da sala de espera lhe surgiu o Ega, de sobrecasaca azul, luva *gris-perle* e um rolo de papel na mão.

– Tens que fazer, doutor?

– Não, ia a sair, janota!

– Bem. Venho-te impingir prosa... Um bocado do *Átomo*... Senta-te aí. Ouve lá.

Imediatamente abancou, afastou papéis e livros, desenrolou o manuscrito, espalmou-o, deu um puxão ao colarinho – e Carlos, que se pousara à borda do divã, com a face espantada e as mãos nos joelhos, achou-se quase sem transição transportado dos rugidos do ventre do Viegas para um rumor de população, num bairro de

judeus, na velha cidade de Heidelberg.

– Mas espera lá! – exclamou ele. – Deixa-me respirar. Isso não é o começo do livro! Isso não é o caos...

Ega então recostou-se, desabotoou a sobrecasaca, respirou também.

– Não, não é o primeiro episódio... Não é o caos. É já no século XV... Mas num livro destes pode-se começar pelo fim... Conveio-me fazer este episódio: chama-se a *Hebreia*.

– A Cohen! – pensou Carlos.

Ega tornou a alargar o colarinho – e foi lendo, animando-se, ferindo as palavras para as fazer viver, soltando grandes cheios de voz nas sonoridades finais dos períodos. Depois da sombria pintura dum bairro medieval de Heidelberg, o famoso Átomo, o *Átomo do Ega*, aparecia alojado no coração do esplêndido príncipe Franck, poeta, cavaleiro e bastardo do imperador Maximiliano. E todo esse coração de herói palpitava pela judia Ester, pérola maravilhosa do Oriente, filha do velho rabino Salomão, um grande doutor da Lei, perseguido pelo ódio teológico do Geral dos Dominicanos.

Isto contava-o o Átomo num monólogo, tão recamado de imagens como um manto da Virgem está recamado de estrelas – e que era uma declaração dele, Ega, à mulher do Cohen. Depois abria-se um intermédio panteísta: rompiam coros de flores, coros de astros, cantando na linguagem da luz, ou na eloquência dos perfumes, a beleza, a graça, a pureza, a alma celeste de Ester – e de Raquel... Enfim, chegava o negro drama da perseguição: a fuga da família hebraica, através de bosques de bruxas e brutas aldeias feudais; a aparição, numa encruzilhada, do príncipe Franck que vem proteger Ester, de lança alta, no seu grande corcel; o tropel da turba fanática, correndo a queimar o rabino e os seus livros hereges; a batalha, e o príncipe atravessado pelo chuço dum *reitre*, indo morrer no peito de Ester, que morre com ele num beijo. Tudo

isto se precipitava como um sonoro e tumultuoso soluço; e era tratado com as maneiras modernas de estilo, o esforço atormentado inchando a expressão, as camadas de cor atiradas à larga para fazer ressaltar o tom de vida...

Ao findar, o *Átomo* exclamava, com a vasta solenidade dum cheio de órgão: – “assim arrefeceu, parou, aquele coração de herói que eu habitava; e evaporado o princípio de vida, eu, agora livre, remontei aos astros, levando comigo “a essência pura desse amor imortal”.

– Então?... disse Ega, esfalado, quase trémulo.

Carlos só pôde responder:

— Está ardente.

(...)

No entanto, no estrado, o Rufino, um bacharel transmoutano, muito trigueiro, de pêra, alargava os braços, celebrava um anjo, “o *Anjo da Esmola* que ele entrevira, além no azul, batendo as asas de cetim...” Ega não compreendia bem – entalado entre um padre muito gordo que pingava de suor, e um alferes de lunetas escuras. Por fim não se conteve: – “Sobre que está ele a falar?” E foi o padre que o informou, com a face luzidia, inflamada de entusiasmo:

– Tudo sobre a caridade, sobre o progresso! Tem estado sublime... infelizmente está a acabar!

Parecia ser, com efeito, a peroração. O Rufino arrebatara o lenço, limpava a testa lentamente; depois arremeteu para a borda do tablado, voltando-se para as cadeiras reais com um tão ardente gesto de inspiração – que o coleto repuxado descobriu o começo da ceroula. Foi então que Ega compreendeu. Rufino estava exaltando uma princesa que dera seiscentos mil-réis para os inundados do Ribatejo, e ia a benefício deles organizar um bazar na Tapada. Mas não era só essa soberba esmola que deslumbrava o Rufino porque ele, “como todos os homens educados pela filosofia e que têm a verdadeira orientação mental do seu tempo, via nos grandes factos da história não só a sua beleza poética, mas a

sua influência social. A multidão, essa, sorria simplesmente, enlevada, para a incomparável poesia da mão calçada de fina luva que se estende para o pobre. Ele porém, filósofo, antevia já, saindo desses delicados dedos de princesa, um resultado bem profundo e formoso... O quê, meus senhores? O renascimento da Fé!”

(...)

Na sala o silêncio impressionava. Rufino, com gestos de quem traça numa tela linhas lentas e nobres, descrevia a doçura duma aldeia, a aldeia em que ele nasceria, ao pôr-do-sol. E o seu vozeirão velava-se, enternecido, morrendo num rumor de crepúsculo.

(...) Rufino, no entanto, com as mãos descaídas, confessava uma fragilidade de sua alma! Apesar da poesia ambiente dessa sua aldeia natal, onde a violeta em cada prado, o rouxinol em cada balseira provavam Deus irrefutavelmente, – ele fora dilacerado pelo espinho da descrença! Sim, quantas vezes, ao cair da tarde, quando os sinos da velha torre choravam no ar a Ave-Maria e no vale cantavam as ceifeiras, ele passara junto da cruz do adro e da cruz do cemitério, atirando-lhes de lado, cruelmente, o sorriso frio de Voltaire!...

Um largo frémito de emoção passou. Vozes sufocadas de gozo mal podiam murmurar “*muito bem, muito bem...*”

Pois fora nesse estado, devorado pela dúvida, que Rufino ouvira um grito de horror ressoar por sobre o nosso Portugal... Que sucedera? Era a Natureza que atacava seus filhos! – E lançando os braços, como quem se debate numa catástrofe, Rufino pintou a inundação... Aqui aluía um casal, ninho florido de amores; além, na quebrada, passava o balar choroso dos gados; mais longe as negras águas iam juntamente arrastando um botão-de-rosa e um berço!...

Os *bravos* partiram profundos e roucos de peitos que arfavam. E em torno de Carlos e do Ega, sujeitos voltavam-se apaixonadamente uns para os outros, com um brilho na face, comungando no

mesmo entusiasmo: “Que rajadas!... Caramba!... Sublime!...”

Rufino sorria, bebendo esta comoção, que era a obra do seu verbo. Depois, respeitosa, voltou-se para as cadeiras reais, solenes e vazias...

Vendo que a cólera da Natureza rugia implacável, ele erguera os olhos para o natural abrigo, para o exaltado lugar donde desce a salvação, para o Trono de Portugal! E de repente, deslumbrado, vira por sobre ele estenderem-se as asas brancas dum anjo! Era o anjo da esmola, meus senhores! E donde vinha? donde recebera a inspiração da caridade? donde saía assim, com os seus cabelos de ouro? Dos livros da ciência? dos laboratórios químicos? desses anfiteatros de anatomia onde se nega cobardemente a alma? das secas escolas de filosofia que fazem de Jesus um precursor de Robespierre? Não! Ele ousara interrogar o anjo, submisso, com o joelho em terra. E o anjo da esmola, apontando o espaço divino, murmurara: “Venho dalém!”

Então pelos bancos apinhados correu um sussurro de enlevo. Era como se os estuques do tecto se abrissem, os anjos cantassem no alto. Um estremecimento devoto e poético arrepiava as cuias das senhoras.

E Rufino findava, com uma altiva certeza na alma! Sim, meus senhores! Desde esse momento, a dúvida fora nele como a névoa que o sol, este radiante sol português, desfaz nos ares... E agora, apesar de todas as ironias da ciência, apesar dos escárnios orgulhosos dum Renan, dum Littré e dum Spencer, ele, que recebera a confiança divina, podia ali, com a mão sobre o coração, afirmar a todos bem alto – havia um Céu!

– Apoiado! mugiu na coxia o padre sebento. E por todo o salão, no aperto e no calor do gás, os cavalheiros das Secretarias, da Arcada, da Casa Havanesa, berrando, batendo as mãos afirmaram soberbamente o Céu!

in *Os Maias* (1888)

AGORA EM PORTUGAL



EDWARDS

BOMBAS MECÂNICAS DE ALTO VACUO
BOMBAS DE VACUO "SECAS" E SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EMISSÕES
BOMBAS DE VACUO PARA VAPORES
BOMBAS DE VACUO TURBOMOLECULARES
BOMBAS CRIOGÉNICAS
MEDIDA E CONTRÔLO DE VACUO
VÁLVULAS
FITTINGS, SELANTES E FLUIDOS
BOMBAS DE VACUO "QUÍMICAS"
SISTEMAS COMPLETOS DE VACUO
LIOFILIZAÇÃO
SISTEMAS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTO SOB VACUO (SUPTTERING, ELECTRON GUNS)
DETECTORES DE FUGAS

É

DIAS DE SOUSA LDA.

Praceta Aníbal Faustino, nº 68 B
2625 PÓVOA DE STA. IRIA
T: (01) 9592316 / 9594462
FAX: (01) 9590813 / 9564995

Rua Gonçalo Cristóvão, 294, 7º ET
4000 PORTO
T: (02) 310839 / 2082490
FAX: (02) 323573

Canada dos Folhadais, nº 15
9700 ANGRA DO HEROÍSMO
T: (095) 32512
FAX: (095) 31338

As Técnicas de Reflectância Difusa de Fotólise por Pulso de Laser e de Estado Fundamental ou Como Estudar Reacções Fotoquímicas em Superfícies de Sólidos

LUÍS FILIPE VIEIRA FERREIRA*^a, JOSÉ CARLOS NETTO-FERREIRA^b, ANABELA S. OLIVEIRA^a, SÍLVIA M.B. COSTA^c

1. INTRODUÇÃO

A Fotólise de Relâmpago (vulgarmente designada por "flash-fotólise") foi desenvolvida nos anos 50 por G. Porter [1] (Prémio Nobel da Química em 1967) e revelou-se uma técnica única para o estudo de reacções em amostras transparentes e homogéneas, nomeadamente em solução diluída, fase gasosa e em meio rígido. Tornou-se assim possível (ver Figura 1) a detecção de espécies transientes, isto é, moléculas ou fragmentos destas com tempos de vida curtos, gerados após uma excitação inicial por um pulso muito curto de luz ultravioleta ou visível (uma vez que a maior parte dos compostos absorve radiação nestes comprimentos de onda), originando a formação de espécies electronicamente excitadas. Este excesso de energia pode dar origem a reacções químicas.

de detectores de matrizes de díodos permitem o traçado de espectros de absorção resolvidos no tempo das espécies excitadas. A fotólise de relâmpago convencional limita-se à escala temporal do microsegundo imposta pela duração do relâmpago de excitação inicial.

A utilização de lasers pulsados, equipados com sistemas electroópticos de disparo (Q-switch lasers) permitiu uma excitação mil vezes mais rápida que a convencional (a duração de um pulso laser é de cerca de 8ns num laser de Neodímio-YAG) e proporcionou uma grande evolução no estudo de cinéticas de decaimento que ocorrem na gama temporal do nanosegundo. A detecção pode ser feita com fotomultiplicador ou fotodetectores rápidos acoplados a osciloscópios rápidos que digitalizam os transientes nesta gama temporal.

excitação e análise ("pump and probe") separados de apenas alguns picosegundos, os quais depois se detectam e registam com sistemas de matrizes de díodos com portas na gama temporal apropriada. A variação do atraso temporal permite a obtenção de espectros resolvidos no tempo.

Nesta escala temporal estudam-se muitos fenómenos importantes em fotoquímica, como por exemplo a reorganização do solvente em torno de uma molécula excitada, a relaxação vibracional, mecanismos de transferência de electrão ou de próton e reacções unimoleculares, entre outros.

A fotoquímica de femtosegundo (10^{-15} s) estuda usualmente reacções de dissociação e de isomerização em fase gasosa e ainda a transferência de próton intramolecular e isomerizações fotocromáticas que ocorrem nesta gama temporal em solução.

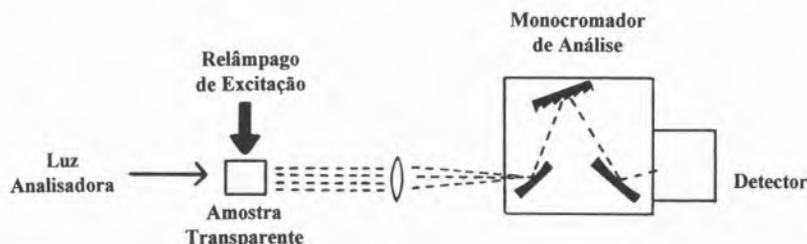


Figura 1 - Diagrama de um aparelho de fotólise de relâmpago "convencional" com geometria de transmissão.

Na fase inicial de desenvolvimento da técnica esse pulso era o disparo de lâmpadas de relâmpago com duração de fracções de segundo. As espécies transientes assim produzidas são observadas (com o auxílio de uma luz analisadora gerada com um atraso conhecido em relação ao relâmpago inicial), por absorção óptica (cinética ou espectrográfica). Hoje em dia usam-se correntemente pulsos de laser com duração de nanosegundo ou até fracções deste para a geração inicial das espécies excitadas. A utilização de monocromadores de análise e fotomultiplicadores apropriados (normalmente sensíveis na gama de 200 a 900 nm) e mais recentemente o uso

É na gama temporal do nanosegundo que se estudam muitas reacções fotoquímicas que envolvem processos bimoleculares puramente controlados por difusão ou com componentes estáticas. A transferência de energia de ressonância, a permuta electrónica ou a transferência electrónica podem em muitos casos ser quantificadas com o auxílio desta técnica.

Na fotólise de pulso de laser de picosegundo (10^{-12} s) a radiação de excitação é fornecida por um laser "mode-locked". As unidades de atraso baseiam-se na variação do percurso óptico uma vez que a luz se desloca apenas 0.3 mm em cada ps. Assim se conseguem pulsos de

2. A FOTÓLISE POR PULSO DE LASER EM MODO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Existe actualmente um interesse considerável no estudo de propriedades fotoquímicas de sistemas heterogéneos, muitos dos quais são opacos. Exemplos disso são muitos estudos em fotobiologia, as reacções fotoquímicas em espaços confinados, estudos de catálise, estudos de corantes adsorvidos ou covalentemente ligados a fibras naturais e sintéticas, entre muitos outros.

Tudo indica que a reflectância difusa de laser venha a ter, no estudo de reacções fotoquímicas em meio heterogéneo, um papel pelo menos tão importante como o que a fotólise em modo de transmissão tem tido para o estudo de reacções fotoquímicas em meio homogéneo.

No início dos anos 80, F. Wilkinson e colaboradores conseguiram demonstrar que a técnica de fotólise de pulso de laser podia também ser aplicada a amostras opacas [2], estudando as modificações introduzidas pela absorção dos transientes gerados

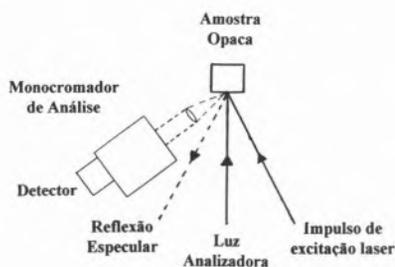


Figura 2 - Diagrama esquemático mostrando a geometria usada na fotólise de pulso de laser em reflectância difusa.

pelo pulso de um laser na luz analisadora detectada em modo de reflectância difusa (ver Figura 2).

O equipamento usado é idêntico ao dos estudos em transmissão, mas agora utiliza-se uma geometria de reflexão, encontrando-se a luz analisadora e a luz detectada do mesmo lado da amostra. Tal como na fotólise de relâmpago convencional os transientes agora obtidos são espectros de diferença, isto é, a absorção determinada experimentalmente reflecte a diferença de absorção no estado excitado e no estado fundamental para uma dada espécie a cada comprimento de onda analisado. Assim, a % de absorção determinada pode ser positiva ou negativa consoante o estado excitado ou o estado fundamental tenham o coeficiente de extinção molar superior, respectivamente. Daqui resulta o aparecimento de pontos isobésticos bem definidos em sistemas simples.

De facto, considerando que I e J são os fluxos de luz incidente e dispersa, o fluxo incidente, I , diminui à medida que penetra na amostra sólida quer porque há absorção de radiação quer porque as partículas dispersam a luz; por outro lado, I é aumentado com a dispersão de J . O fluxo de luz dispersa, J , emergente tem uma variação análoga mas no sentido oposto. Considerando os coeficientes de absorção, K , e de dispersão, S , Kubelka e Munk estabeleceram em 1948 que para um difusor ideal e para amostras opticamente densas, ou seja, todas aquelas em que um aumento da es-

pessura não faz variar a reflectância da amostra, a reflectância R é dada por:

$$R = J / I_0 \quad (1)$$

e R está relacionada com K e S pela função de remissão, $F(R)$

$$F(R) = (1-R)^2 / (2R) = K/S \quad (2)$$

em que

$$K(\lambda) = 2 \epsilon(\lambda) C \quad (3)$$

onde ϵ é o coeficiente de absorção neperiano e C a concentração da espécie absorvedora.

A função de remissão varia linearmente com o número de cromóforos que absorvem na amostra sólida considerados uniformemente distribuídos. K e S são independentes da profundidade de penetração da luz na amostra.

Para pequenas absorções, $R \sim 1$ e então

$$(1-R)^2 / (2R) \sim (1-R) \quad (4)$$

Nestas condições uma representação de $(1-R)$ em função do tempo é uma medida da concentração do transiente para amostras pouco concentradas (para amostras mais concentradas deve usar-se $\Delta F(R)$).

A Figura 3 compara os sinais obtidos na fotólise com geometria convencional de transmissão e na fotólise de pulso de laser em reflectância difusa.

Para o caso de amostras mais concentradas a variação da função de remissão antes e depois do disparo do laser é

$$\Delta F(R(t)) = F(R(t)) - F(R(0)) \quad (5)$$

e como $K(t) = F(R(t))$. $S = K_B + 2\epsilon_G C_G + 2\epsilon^* C^*$, $K(0) = F(R(0))$. $S = K_B + 2\epsilon_G C^0$ e $C^0 = C_G + C^*$, em que G representa o estado fundamental, K_B o coeficiente de absorção do substrato e o asterisco designa o estado excitado, vem imediatamente

$$\Delta F(R(t)) = 2(\epsilon^* - \epsilon_G) C^* / S \quad (6)$$

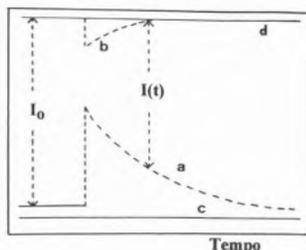


Figura 3a) Lei de Beer para soluções
- $\log I(t)/I_0 \propto$ Concentração de transiente.
a - transiente de absorção (disparo do laser e lâmpada).
b - transiente de emissão (só disparo do laser).
c - linha de base.
d - linha de topo (zero do sistema)

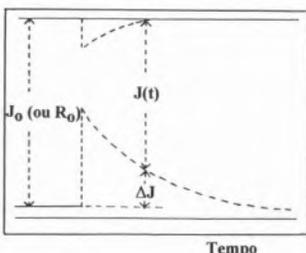


Figura 3b) Amostras sólidas difusoras de luz
 $[J_0 - J(t)]/J_0 \propto$ Conc. de transiente ou $\Delta R(t) = [R_0 - R(t)]/R_0 = (1-R) \propto$ Conc. de transiente.

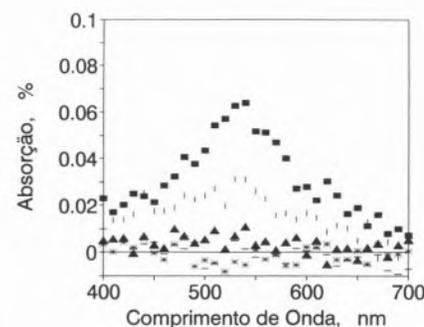


Figura 4 - Espectro de absorção resolvido no tempo de uma amostra 0.75 mmol g^{-1} de benzofenona depositada na superfície de celulose microcristalina após o disparo do laser a 355 nm . (% Absorção = $(1-J(t)/J_0) \times 100$). O solvente usado na preparação da amostra foi o diclorometano (CH_2Cl_2). A curva (■) foi obtida 1 microsegundo após o disparo do laser, (|) 2.5 microsegundos, (▲) 10 microsegundos, (—) 25 microsegundos, (•) 75 microsegundos.

o que justifica o aparecimento dos pontos isobésticos referidos anteriormente.

Os decaimentos apresentados na Figura 3b) dizem respeito a um dado comprimento de onda de análise. Considerando todos os comprimentos de onda onde a espécie excitada absorve e escolhendo tempos de análise apropriados, na curva de decaimento podem construir-se espectros como o da Figura 4 que nos dão em simultâneo informação espectroscópica e cinética das amostras opacas.

3. REACÇÕES INDUZIDAS PELA LUZ EM SISTEMAS HETEROGÉNEOS

O espectro apresentado na Figura 4 é o da benzofenona depositada à superfície de celulose microcristalina usando um solvente apolar, o benzeno, e a concentração nominal é de 0.75 mmole por grama de substrato.

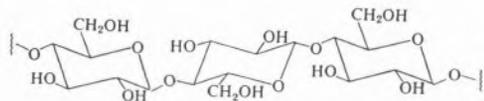


Figura 5 - Estrutura da celulose microcristalina.

Este espectro é em tudo idêntico ao obtido com cristais de benzofenona, com um máximo a 525 nm; apenas a percentagem de absorção é menor dado que a quantidade de cetona a absorver é também menor. É pois lógico admitir que a benzofenona está sob a forma de microcristais e não em contacto íntimo com as cadeias do polímero natural, a celulose.

A Figura 5 mostra a fórmula estrutural da celulose microcristalina.

Estruturalmente a celulose é um polímero da D-glucose no qual as unidades individuais estão unidas por ligações β -glicosídicas entre o carbono anomérico de uma das uni-

dades e o grupo hidroxilo em C₄ da unidade seguinte. A celulose é provavelmente o composto orgânico mais abundante na terra. É o principal componente estrutural das células vegetais. A resistência da madeira provém principalmente das ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo de uma cadeia e os das cadeias vizinhas. Estas ligações de hidrogénio são muito favorecidas pela estrutura linear do polímero natural com conformações que podem ser rectilíneas (ao contrário do que se verifica no amido onde também por motivos estruturais as cadeias embora possam ser lineares não podem adquirir uma conformação rectilínea).

Estudos de raios - X mostraram que a celulose nativa é um sistema de duas fases: uma amorfa, menos ordenada e compacta, localizada à superfície das fibrilas elementares; outra ordenada e compacta (cristalitos) onde as cadeias existem numa forma cristalina definida e fortemente ligadas por ligações de hidrogénio às cadeias mais próximas.

A celulose microcristalina não é mais do que uma forma pura da celulose obtida por um tratamento ácido da celulose nativa. As re-

giões amorfas são preferencialmente atacadas e transformadas, sendo o resíduo final altamente cristalino.

É bem conhecida a propriedade que as fibras de celulose possuem de incharem (e esticarem) na presença de humidade. Todos nós sabemos que uma camisola de algodão estica nos dias mais húmidos. Outros solventes polares próticos ou apróticos como o metanol, o etanol, o acetonitrilo e a acetona também promovem o inchamento da celulose microcristalina. No entanto solventes como o benzeno, o tolueno ou o diclorometano não conseguem afastar as cadeias do polímero natural. É assim possível controlar a adsorção de moléculas na celulose microcristalina, à superfície no segundo caso e no seio das cadeias no caso dos solventes que incham o polímero. Após remoção do solvente usado na preparação das amostras é promovida uma interacção cadeia-hóspede-cadeia que substitui a interacção cadeia-solvente-cadeia anteriormente existente.

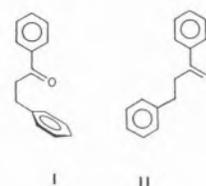


Figura 7 - Conformações da β -Fenilpropiofenona.

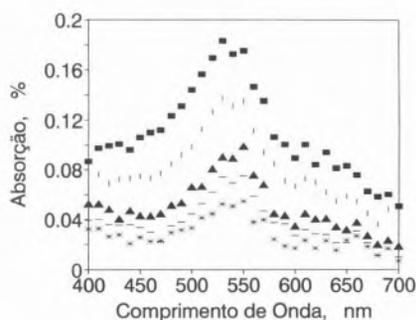


Figura 6 - Espectro de absorção resolvido no tempo de uma amostra 0.75 mmol g⁻¹ de benzofenona adsorvida em celulose microcristalina. O solvente usado na preparação da amostra foi o metanol. A curva (■) foi obtida 1 microsegundo após o disparo do laser, (□) 2.5 microsegundos, (▲) 10 microsegundos, (—) 25 microsegundos, (◊) 75 microsegundos.

A Figura 6 mostra a ocorrência da transformação da benzofenona excitada em radical cetilo por abstracção de um átomo de hidrogénio da cadeia polimérica (H ligados a carbonos secundários que também possuem um grupo hidroxilo) [3a].

O radical cetilo tem um tempo de vida bem mais longo do que o tripleto da benzofenona, ocorrendo o máximo de absorção a 545nm. Outras reacções de abstracção de hidrogénio por cetonas excitadas foram já

estudadas usando esta técnica [3b], nomeadamente a β -fenilpropiofenona e derivados da acetofenona, moléculas modelo no estudo do problema do amarelecimento do papel por acção da luz solar.

Um exemplo interessante de restrições conformacionais impostas pela geometria do hospedeiro é dado pela β -fenilpropiofenona (β -PP) quando incluída no zeólito hidrofóbico silicalite [3c]. A molécula pode existir nas conformações I e II.

Em solução a molécula é muito estável do ponto de vista fotoquímico mesmo em solventes que sejam bons doadores de hidrogénio, no que contrasta com outras cetonas análogas como a benzofenona (BZP) e a acetofenona (ACP) que no estado excitado formam prontamente o radical cetilo. Esse comportamento da β -PP está ligado ao facto de esta poder facilmente assumir em meio homogéneo a conformação I em que ocorre uma extinção intramolecular do carbonilo excitado. O tempo de vida do tripleto é de cerca de 1ns, insuficiente para se dar a reacção de abstracção do átomo de hidrogénio de um modo eficiente.

Quando incluída nos canais da silicalite o tripleto da β -PP vive alguns microsegundos, pois a conformação I é impedida. O mesmo acontece quando a β -PP é adsorvida em celulose microcristalina após inchamento com um solvente como o etanol ou o metanol. Neste caso e em contraste com o comportamento em solução forma-se o cetilo da β -PP [3b].

4. OS ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (UV-VIS-IVP) NO ESTADO FUNDAMENTAL

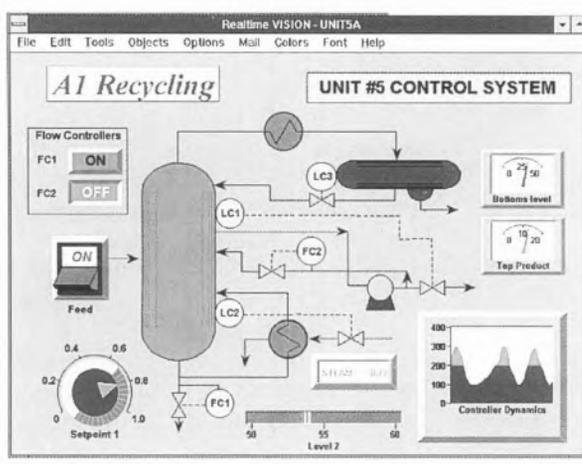
Os espectros de absorção do estado fundamental de amostras sólidas opacas podem fazer-se como se fazem os espectros de absorção de amostras transparentes. No segundo caso usa-se a lei de Beer e determi-

DATALAB SOLUTION DA LABTECH

Software em Ambiente Windows (NoteBook)

e Placa de Aquisição e Controlo (8 canais Analog.In, 2 Analog.Out + 8 Digit.In + 8 Digit.Out)

por apenas 110 000\$00 + IVA



PARALAB

Rua do Bonjardim, 372 4000 PORTO
Tel.: (02) 208 3223 Fax: (02) 208 3247
E-mail: paralab@mail.telepac.pt

nam-se as absorvâncias em função do comprimento de onda. No caso de amostras sólidas determina-se a Reflectância R em função do comprimento de onda, após calibração do sistema. Um difusor ideal tem $R=1.0$ (por exemplo o sulfato de bário ou o óxido de magnésio muito puros apresentam $R \sim 0.980 \pm 0.02$ na gama de 200 a 900 nm) e o carvão em partículas finas apresenta $R \sim 0$. Outra alternativa é o recurso a padrões calibrados para o branco e para o preto que se vendem comercialmente. A celulose microcristalina apresenta reflectâncias que se aproximam da unidade no visível (VIS) e infravermelho próximos (IVP) mas têm absorções significativas (pequenas reflectâncias) no ultra-violeta (UV). Se uma amostra tiver mais de um cromóforo a absorver, para amostras opticamente densas podemos escrever

$$K(\lambda) = K_{\text{substrato}} + 2 \sum_i \epsilon_i(\lambda) C_i \quad (5)$$

pelo que uma reacção fotoquímica após irradiação do cromóforo adsorvido pode seguir-se temporalmente por um espectro de diferença

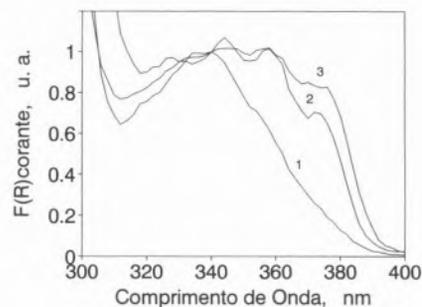


Figura 8 - Espectro de absorção no estado fundamental da benzofenona adsorvida em celulose microcristalina (0.75 mmol g^{-1}). As ordenadas são a função de remissão em unidades arbitrárias. Os solventes usados na preparação das amostras foram: curva (1)- metanol; curva (2) - diclorometano. A curva (3) refere-se a uma mistura mecânica com a mesma quantidade de benzofenona.

$$\Delta K = S [F(R)_{\text{irradiado}} - F(R)_{\text{n\~ao irradiado}}] \quad (6)$$

Outra aplicação interessante desta técnica mostra-se na Figura 8 onde se apresentam os espectros das amostras de benzofenona usadas para a obtenção dos espectros das figuras 4 e 6, focando as nossas atenções nas transições $S_0 \rightarrow S_1$ da benzofenona com carácter n, π^* pois a absorção de um fóton a 355nm origina neste caso a promoção de um electrão não ligante do oxigénio do carbonilo a uma orbital π antiligante.

É bem conhecido em fotoquímica, dos estudos em solução, que solventes como o etanol e outros solventes polares próticos promovem um deslocamento para o azul da transição n, π^* do carbonilo da BZP pois o oxigénio do carbonilo é mais fortemente ligado por ligações de hidrogénio no estado fundamental do que no estado excitado. O que este espectro mostra é que em amostras preparadas em etanol a BZP está inserida no seio da celulose microcristalina com forte interacção com os grupos hidroxilo das cadeias celulósicas. Pelo contrário a comparação das amostras

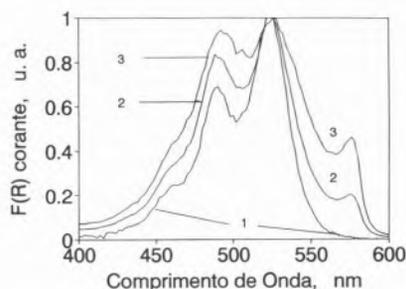


Figura 9 - Espectro de absorção no estado fundamental da 1,1'-Dietil-2,2'-Cianina adsorvida em celulose microcristalina. As curvas estão normadas no máximo de absorção do monómero. As concentrações são: (1) 0,01 micromoles por grama; (2) 5 micromoles por grama; (3) 15 micromoles por grama.

Palavras chave: Reflectância Difusa, Fotólise de Relâmpago Convencional, Fotólise por Pulso de Laser, Cetonas, Silicalite, Cianinas.

preparadas com diclorometano com as obtidas por mistura mecânica é reveladora da formação de cristalitos depositados à superfície da celulose que não sofreu inchamento.

Outro exemplo importante da aplicação desta técnica é o dado pelo estudo da formação de agregados de corantes no seio de polímeros naturais ou sintéticos.

As cianinas são em muitos casos corantes catiónicos, com larga aplicação nas indústrias têxtil e fotográfica. Mais recentemente iniciou-se o seu uso como sensibilizador na fototerapia do cancro. A 1,1'- dietil - 2,2'- cianina adsorvida em celulose microcristalina em baixas concentrações (≈ 0.001 a 0.1 micromoles por grama de substrato), apresenta um espectro de reflectância difusa que é muito semelhante ao espectro de absorção do mesmo composto em solução etanólica. No entanto em concentrações superiores (gama de ≈ 1 a 20 micromoles de corante por grama de substrato) este corante evidencia a formação de dímeros em sanduíche (agregados H) e ainda agregados cabeça-cauda (agregados J) como se mostra na Figura 9. A formação destes últimos leva ao aparecimento de uma nova banda de absorção que é estreita e ocorre a maiores comprimentos de onda, reforçando assim a absorção do corante na gama espectral das menores energias. O dímero em sanduíche absorve a maiores energias que o correspondente monómero do corante.

5 - ALGUMAS NOTAS FINAIS

Apresentaram-se alguns exemplos de aplicação da técnica de fotólise por pulso de laser em modo de reflectância difusa a sistemas heterogêneos. Os espectros de absorção e emissão resolvidos no tempo obtidos por esta técnica proporcionam uma análise espectroscópica e cinética que permite um estudo seguro de muitas reacções

fotoquímicas que ocorrem à superfície dos sólidos. A conjugação desta informação com a obtida no estudo da absorção no estado fundamental (antes e depois da irradiação das amostras sólidas em muitos casos) permite frequentemente obter informações que não estariam acessíveis por nenhuma das técnicas isoladamente.

Os processos fotoquímicos primários podem agora ser estudados em sistemas opacos e heterogêneos com o uso destas técnicas, sem ser necessário recorrer ao uso dos sistemas modelo clássicos ou seja a amostras transparentes em solução.

* A quem a correspondência deve ser dirigida.

a) Centro de Química Física Molecular, Complexo I, IST, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex, Portugal.

b) Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, CEP 23460, Brasil.

c) Centro de Química Estrutural, Complexo I, IST, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex, Portugal.

REFERÊNCIAS

1. G. Porter - Proc. R. Soc., **A200** (1950) 284.
2. F. Wilkinson, G.P. Kelly - "Handbook of Organic Photochemistry", Ed. J.C. Scaiano, CRC Press, Boca Raton, Vol.1, (1990) p.293.
3. a) L.F. Vieira Ferreira, J.C. Netto-Ferreira, I.V. Khmelinskii, A.R. Garcia, S.M.B. Costa - Langmuir, **11** (1995) 231; b) L.F. Vieira Ferreira, J.C. Netto-Ferreira, S.M.B. Costa - Spectrochimica Acta, **51A** (1995) 231. c) L.F. Vieira Ferreira, J.C. Netto-Ferreira, S.M.B. Costa - Quim. Nova, (1996) In Press; d) L.F. Vieira Ferreira, A.S. Oliveira, F. Wilkinson, D.R. Worrall - J. Chem. Soc. Faraday Trans., (1996) In Press.

A Palavra das Coisas ou a Linguagem da Química

A Química no Presente, no Pretérito e no Futuro



A Palavra das Coisas ou a Linguagem da Química é o título do livro de Pierre Laszlo, editado pela Gradiva na sua prestigiada Coleção Ciência Aberta (74).

- Quem é Pierre Laszlo?
- Porquê a Linguagem da Química?
- Porquê, também, A Palavra das Coisas?

QUEM É PIERRE LASZLO?

Pierre Laszlo doutorou-se em Química na Sorbone. Em 1965 estagiou em Princeton e foi professor na Universidade Paris-Orsay. Foi professor-visitante em muitas instituições de ensino superior, como sejam, as Universidades de Chicago, Cornell, Berkeley, Colorado, Lausanne ou o Instituto de Okazaki, no Japão. É membro do comité editorial de várias revistas da especialidade e consultor de edições científicas. Nas suas distinções científicas contam-se a medalha Randolph T. Major da Universidade do Connecticut, um prémio especial da Academia das Ciências de França e o prémio trienal da Sociedade Química da Bélgica. É autor de mais de uma dezena de livros e as suas publicações originais ultrapassam as duas centenas.

Pierre Laszlo é, actualmente, professor de Química da prestigiada Escola Politécnica em Palaiseau (França) e na Universidade de Liège. Aí o encontraremos investigando propriedades de sólidos minerais que servem de catalisadores e de suporte

nas grandes reacções da Química Orgânica, tema de interesse fundamental e, principalmente, industrial, devido aos elevados rendimentos assim alcançados.

Mas, *Le Gentilhomme Chimiste* - assim cognominado pelo bem conhecido jornal *Liberation* - também pode ser encontrado no *Department of Romance Language*, na Universidade Johns-Hopkins, ou no *Department of Linguistics*, na Universidade de Chicago.

Tão à vontade entre análises de moléculas químicas como entre análises gramaticais.

Os leitores do Boletim SPQ têm o privilégio de conhecer Pierre Laszlo nesta sua dupla faceta: vários artigos do químico francês entrecruzando a Química com a Literatura, a Alquimia, a Filosofia e a História, foram traduzidos para português e publicados no nosso Boletim. Com uma lógica fascinante e inédita, Laszlo falou-nos sobre o *Tratado do Sal* de Jean Béguin, os sólidos de Platão e *A Procura do Absoluto*, *Do Amor e As Afinidades Electivas* de Balzac, Stendhal e Goethe.

Pierre Laszlo é, pois, um grande químico, aliado a um grande contador de histórias. Histórias sobre a Química de hoje, as suas linhas de acção e desenvolvimento; a ética do futuro; a sua responsabilidade para com a herança do passado. Histórias saborosas entre mestres da Química, prémios Nobel alguns, com quem trabalha e convive. De tudo isto, e mais, fala na sua obra recentemente divulgada.

PORQUÊ A LINGUAGEM DA QUÍMICA?

A Química tem uma linguagem própria, uma simbólica própria, propriedades ocultas e transformações. Uma escrita decifrável, fórmulas, grafismos, insuficiências e níveis de significância.

Os símbolos da Química são manipuláveis, metafóricos, regradados e



autónomos. Existe um bem-falar (e um bem-escrever) químico.

Mas, como toda a representação, tem limites, utopias e problemas de tradução.

Partindo do "postulado": *Tal como as palavras são arranjos de fonemas, as moléculas são arranjos de átomos*, Laszlo propõe-nos uma viagem ao longo das nomenclaturas comparadas, das classificações linguísticas e químicas, do léxico alquímico, da proposta de Diderot, do nascimento da Química: da explicação do visível pelo invisível.

A totalidade da Química, dividida-se ela em orgânica e inorgânica, micro e macro, é sempre a soma das suas partes. Esta unidade estrutural da Química é explorada segundo conceitos tão diversos como os de Hoffmann e Corey, ambos prémio Nobel da Química nas últimas décadas.

Pela fórmula escrita, a Química pode desenvolver-se livremente. E já ninguém duvida que assim é.

PORQUÊ, TAMBÉM, A PALAVRA DAS COISAS?

A Química são as coisas e, neste livro a palavra foi dada às coisas. O catião norbornilo-2 é um dos "objectos moleculares" mais citados. É "o" exemplo; exemplo do poder da escrita, *nome ← fórmula ← objecto*, que em bola de neve conduziu Olah ao prémio Nobel em 1994.

E os ionóforos, as bases nucleicas e as hormonas; os vinhos, os perfumes e as especiarias; os polímeros, os fármacos e os detergentes.

E as feromonas, a palavra das coisas transportada por substâncias voláteis, o *signal*, a comunicação interindivíduo da mesma espécie, os atractores sexuais por excelência. Seja a formiga, a alga castanha, o bicho-da-seda, a traça ou a abelha.

A palavra das coisas é extremamente significativa, principalmente quando respeita às coisas da vida.

O presente livro inscreve a Química na sua história. Insistindo, em primeiro lugar, no estatuto que herdou da alquimia, oferece uma perspectiva vasta e precisa da química contemporânea. Simultaneamente, vem mostrar que a Química é humana tanto nas aplicações práticas como nos passos conceptuais, tendo retirado da linguagem do quotidiano o próprio discurso. No auge de uma carreira docen-

te internacional, o autor deixa-nos admirar as belezas da sua ciência e a simplicidade fundamental da sua linguagem, dando numerosos exemplos concretos da eficácia universal da Química.

Raquel Gonçalves

Professora Catedrática

do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Energetics of Organic Free Radicals

de J.A.Simões,
Universidade de Lisboa,
Portugal;
J.F.Liebman, University
of Maryland at
Baltimore, USA;
A.Greenberg, University

of North Carolina at
Charlotte, USA.
Chapman & Hall (Editores)

Este livro apresenta
uma descrição crítica dos

métodos usados para determinar a energia de radicais livres orgânicos, incluindo métodos em fase gasosa e em solução, calorimetria fotoacústica, técnicas electroquímicas e cálculos teóricos. Possui ainda uma revisão actualizada dos dados presentemente disponíveis. Este livro é destinado sobretudo

do a investigadores e alunos de final de licenciatura/doutoramento em química orgânica e bioquímica, mas é também um importante livro de referência para cientistas alimentares, químicos medicinais, cientistas de catálise e de estudos de superfície, cientistas de combustíveis e engenheiros químicos.

c o r r e s p o n d ê n c i a

Exmo Senhor
Director do Boletim da SPQ
Av. da República, 37-4º
1050 Lisboa

18 de Março de 1996

Em primeiro lugar gostaria de felicitar a SPQ pela produção de um excelente Boletim, certamente ao nível do melhor — em organização, conteúdo e grafismo — que se produz por essa Europa. Nestes aspectos, a única sugestão que me ocorre é a utilização dum corpo de letra maior (ou mais carregado), de modo a atenuar a preferência microscópica do design.

O último número publicado (Outubro-Dezembro 1995, nº 59) levanta, no entanto, alguns problemas de copyright para os quais gostaria de chamar a atenção.

O prato forte é, muito justamente, um belíssimo artigo de Ana Carneiro e A. M. Nunes dos Santos comemorando o centenário da morte de Pasteur. O artigo é ilustrado com duas estampas - um retrato informal do jovem Pasteur, mais outro (que também serve a capa) do cientista maduro no laboratório. Ambos são, do ponto de vista ilustrativo, aquilo que em design se chama 'arte'; no entanto são apresentados como obras anónimas, sem proveniência!

Mais grave - por se tratar de autor vivo - parece-me ser o caso da fotografia que acompanha o artigo sobre o Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico. Reconheci-a como parte do projecto fotográfico *IST*, sobre o Instituto Superior Técnico, de Augusto

Alves da Silva. Não foi pedida autorização ao autor e detentor do copyright para a sua publicação (1ª violação); o nome do fotógrafo não vem mencionado (2ª violação); a fotografia original é a cores e foi reproduzida a preto e branco (3ª violação); a fotografia foi cortada, destruindo por completo a sua estrutura gráfica e visual (4ª violação). Em qualquer país civilizado isto constitui um crime, punível por lei. Para mais, o nosso país tem a legislação mais avançada (isto é, mais apertada) em termos de direitos de autor! O que, aliás, não me surpreende, pois somos useiros e vezeiros a fazer legislação e estatutos que depois, na prática, ninguém aplica.

Assim como os nossos cientistas, novos e velhos, são muito ciosos em ver o

seu nome debaixo dos títulos dos artigos (e quantas vezes se geram tricas e melindres só por causa da ordem dos nomes dos autores!), e seria impensável que um artigo científico aparecesse na literatura sem autor, também as fotografias têm dono, por mais banais e despretenciosas que pareçam (o que não é o caso em discussão). Também já é tempo de os designers e gráficos aprenderem que não têm a liberdade nem o direito de reenquadrar uma fotografia sem a autorização expressa do autor ou do detentor do copyright (a menos que a fotografia ou a obra de arte tenha caído no domínio público, o que é raro).

Com as minhas saudações científicas

Jorge Calado

A. ILC

A1. Material de Referência, Padrões Certificados, Kits de Calibração de Equipamentos (IR/FTIR, UV/VIS, ...)

Do conjunto de produtos que a ILC pode fornecer destacam-se os oriundos da **PRO-MOCHEM, NPL, LGC, NIST, BCR** onde pode encontrar resposta para os seus problemas de certificação de resultados e métodos, bem como calibração de equipamentos.

Neste momento temos disponíveis padrões secundários, universais, para verificação/calibração de comprimento de onda e intensidade de Espectrofotómetros de UV/ VIS e de Espectrometros de IR e FTIR, sem necessitar de adquirir os kits dos fabricantes.

Se o seu problema é não encontrar o padrão ou o material certificado para a sua aplicação, contacte-nos!

A2. A Melhor Solução para todas as Aplicações ... a nova colecção de electrodos InLab da METTLER TOLEDO

A METTLER TOLEDO produz uma gama muito grande de electrodos de laboratório, processo e escala piloto. Existem sete razões para adquirir electrodos METTLER TOLEDO:

- *Experiência* - mais de 40 anos na produção de electrodos
- *Qualidade Certificada* - Cada electrodo é testado individualmente e registado
- *Sensor de Temperatura integrado* - agora não necessita de uma sonda extra de temperatura!
- *Flexibilidade* - Existem uma variedade muito grande de opções
- *Seleção*
- *Facilidade de utilização* - é fácil utilizar e manter os electrodos
- *Excelente Duração*

SOLICITE-NOS UM CATÁLOGO GERAL!

A3. Atomic Spectroscopy

... É uma revista, criada em 1962, que serve de meio de

divulgação de informação geral e de novas aplicações e resultados em espectroscopia atômica e nas disciplinas relacionadas de fluorescência atômica, emissão óptica e espectrometria de ICP-MS.

As páginas do *Atomic Spectroscopy* estão abertas a todos os trabalhos em espectroscopia atômica.

Todos os trabalhos são enviados para dois revisores e existe uma licença de copyright para autorização da publicação. A publicação não tem custos.

Para subscrição contacte-nos.

O preço para uma subscrição anual é: (Sem IVA)

15 000\$00 (envio por correio normal)

20 000\$00 (envio por correio aereo)



A4. Pyris DSC é o primeiro de uma nova geração de calorímetros DSC de compensação de energia

A Perkin Elmer introduziu o Pyris 1 DSC — o primeiro DSC de uma nova geração de compensação de energia. Este sistema representa o início de uma nova linha de equipamento de análise térmica que opera em ambiente de 32 bit Microsoft Windows NT ou Windows 95.

A tecnologia de compensação de energia da Perkin Elmer oferece características únicas, não disponíveis noutros sistemas. Isto inclui a combinação de amostra e referência em dois calorímetros independentes e de baixa massa e o uso de termómetros de platina — não termopares — para medidas lineares de temperatura. Compensação de energia significa que quando uma mudança exotérmica ou endotérmica ocorre na amostra, a energia é aplicada ou removida a um ou ambos calorímetros para compensar a mudança verificada na amostra.

O sistema inclui THERMAL

GUARD, uma combinação superior de isolamento, que garante uma reproductividade da linha de base e uma precisão superior dia para dia.

O software Pyris em ambiente Windows é fácil de utilizar e tem apresentação multimédia, permitindo ao utilizador conhecer o software enquanto trabalha.

A5. Extracção Super Crítica e Extracção Sólida da Applied Separations

Extracção rápida, sem solventes

Modulo de adição de modificador

A nossa representada Applied Separation introduziu um equipamento para análises de alimentos que não usa solventes. Com capacidade para 16 amostras por hora o SPE-ED-FAT prepara amostras de gordura que podem ser analisadas gravimetricamente ou por outro método.

O novo extractor supercrítico SFE-4 tem uma capacidade elevada de processamento de amostras, simultaneamente 4 amostras, por poder utilizar no mesmo forno até 4 vasos de extracção.

O módulo de adição de modificador já está disponível para o extractor de SFE da Applied Separation.

Com este módulo é possível introduzir (1% - 10%) solventes orgânicos no CO₂ supercrítico.

A6. Nova Geração de Espectrofotómetros de UV/VIS

Lambda 10, 20 e 40

Lambda Bio 10, Bio 20 e Bio 40

A Perkin Elmer acaba de lançar uma nova geração de espectrofotómetros de UV/VIS baseada na plataforma do Lambda 2 e na experiência de mais de 10 000 aparelhos fabricados deste modelo.

Com este conceito a Perkin Elmer ganhou uma excelente reputação pela óptica de elevada qualidade, fiabilidade, versatilidade e expandibilidade.

O Lambda 10 é um equipamento de feixe simples com 20 métodos pré-definidos.

O Lambda 20 é um feixe

duplo com opção de fenda fixa de 1 ou 2 nm. Tem capacidade para arquivo de 200 métodos.

O Lambda 40 tem as mesmas características do Lambda 20, mas com fendas variáveis. Um pré-monocromador é opcional. A Série Lambda BIO são os mesmos equipamentos com software específico para análise de DNA, proteínas e enzimas.

Todos estes equipamentos podem operar em versão stand alone ou ligados a um computador e correr o software UVWINLAB em ambiente Windows.

B. DIAS DE SOUSA

B1. Novo detector Diode Array - Dionex

O novo detector Diode Array PD40 da Dionex aumenta as capacidades analíticas dos sistemas de cromatografia iónica DX500.

Conjuntamente com o sistema DX500 permite a obtenção de óptimos resultados nas áreas da Industria Farmacêutica, Biotecnologia, Química, Petroquímica e Ambiente.

A lâmpada de deutério de alta intensidade permite uma sensibilidade excelente na gama 195-600nm.

O controlo do detector bem como a aquisição e tratamento de dados são efectuados através do software específico EZ-CHOM.



B2. Revolucionário - Novo Extractor de Solventes ASE 200 - Dionex

O novo Extractor de Solventes acelerado ASE 200 lançado pela Dionex em Março de 95 é um novo e revolucionário equipamento para extracção de matrizes sólidas de forma rápida, simples e económica. São utilizados solventes convencionais mas em quantidade



des significativamente inferiores às usadas nos métodos de extracção convencionais.

Uma amostra de 10 g requer apenas 13 a 15 ml de solvente e a extracção é completada em cerca de 12 minutos. Assim, os custos de operação do ASE 200 são mínimos quando comparados com outros métodos.

Automatização completa até 24 amostras. Todas as operações são programáveis através do painel de controlo frontal. O ASE 200, foi concebido, desenvolvido e fabricado de acordo com a ISO 9001.

B3. Coluna Megabore J&W - Cada vez mais rápida

A J&W Scientific acaba de lançar uma nova coluna Megabore 0.45, de alta velocidade, que permite um maior fluxo de amostra em menos tempo.

Esta nova coluna está disponível em todas as fases J&W e permite ao cromatografista, habituado a usar colunas de 0.53 mm, aumentar a resolução das suas análises e diminuir o tempo de algumas análises até 45%.

Para análise em que a escolha incida na coluna dupla de 0.53 mm, esta nova coluna Megabore de alta velocidade é a opção ideal.



B4. Recirculadores de Água - Haake

Se necessita controlar a temperatura, por recirculação, em ICP, Absorção Atómica, GC/MS, NMR, Evaporadores Rotativos, Fermentadores,

Aparelhos de Destilação, etc., solicite-nos o catálogo de Recirculadores da Haake.

Os Recirculadores podem operar com caudais entre 4,5 e 110 L, a capacidade das bombas pode oscilar entre 0.3 e 6 bar, bem como a gama de temperatura é bastante grande (de -25 °C a 100 °C) - dependendo do modelo seleccionado (24 modelos existentes).



B5 - Novo Espectrómetro ICP HORIZON - "Fisons/ARL"

O espectrómetro ICP- HORIZON da ARL é um instrumento completamente automático sequencial de bancada com o novo software EVOLUTION em ambiente Windows, que inclui um inovador sistema de introdução da amostra e está disponível com vários acessórios de instalação simples tal como gerador de hidretos e nebulizador ultrassónico. A sua distância focal de 1 metro, permite a obtenção simultânea de uma alta resolução e elevada performance óptica.

O HORIZON foi concebido para ser o ICP sequencial com a mais elevada estabilidade e os mais baixos custos de operação disponível no mercado, apresentando resultados correctos durante todo o dia de trabalho sem necessidade de recalibrações, correcção de desvios e repetição de análises devido a falhas no controle de qualidade. O consumo de Argon é minimizado através da utilização da mini-tocha TM de alta performance e de características únicas. Todos os parâmetros do instrumento são controlados pelo computador. Acreditado - Certificado pela Norma ISO 9001.



B6 - Novo Espectrómetro FT- IR Vector 22 "BRUKER"

Finalmente as análises de rotina por FT- IR não têm necessariamente de significar o sacrifício da performance. O novo VECTOR 22 da BRUKER é um espectrómetro compacto e robusto adequado às medições mais sensíveis na gama médio - IR.

Principais características:

Concepção compacta e robusta com alinhamento permanente do Interferómetro ROCK SOLID; Computador NOTE- BOOKE e software OPUS/LT; Possibilidade de 4 portas de feixe com o BEAMBENDER, para instalação de acessórios externos; Gama espectral 7500- 370 cm^{-1} ; Resolução superior a 1 cm^{-1} (em opção 0,5 cm^{-1}); Compartimento de amostragem de grande volume.

A óptica do VECTOR 22 é selada e excitada e todos os componentes consumíveis, por exemplo fontes, são facilmente substituídas pelo operador.



B7 - Espectrofotómetro de Absorção Atómica - GBC AVANTA Σ

O novo Espectrofotómetro de Absorção Atómica da GBC, AVANTA Σ , é totalmente automático. O computador controla todas as operações, desde o ajuste do queimador, ao alinhamento das lâmpadas e ao controlo da chama. Possuindo um tambor motorizado de 8 lâmpadas, permite a análise sequencial até 20 elementos. O novo Software em ambiente Windows 95, inclui protocolos para Controlo de Qualidade, análise de multi-elementos e password para protecção dos resultados. A Câmara de Grafite com Amostrador Automático, o

Sistema de Preparação de Amostras com Amostrador Automático, o Gerador de Hidretos, o Concentrador de Mercúrio ou o Sistema para análise de amostras com Elevada Concentração de Sólidos, são totalmente controlados por este Software, sem necessidade de aquisição adicional de qualquer outro "pacote" de software.

B8 - Colunas Duplas para Análise de Voláteis

A JW introduziu duas novas colunas para análise de compostos voláteis (EPA). Concebidas para os analistas de GC que pretendem confirmação simultânea usando duas colunas analíticas. Com as novas duplas colunas, a JW reduz o tempo de análise em mais de 50%, quando se compara com as colunas comercialmente disponíveis de 105 metros para análise de voláteis.

As duplas colunas de JW têm uma configuração de 75 m 0,45 mm I.d..

As duas colunas são ligadas a uma união de 3 vias e uma pré-coluna megabore (0,53 mm I.d.) de 1 metro deve ser instalada para assegurar um maior tempo de vida às mesmas.

C. PARALAB



C1- Analisador BET

A PMI - Porous Materials Incorporated, oferece uma extensa gama de analisadores BET. Estão disponíveis modelos de uma até seis câmaras de análise que podem operar em simultâneo. Os ciclos de desgasificação e análise podem ser efectuados na mesma zona, não sendo necessário a intervenção do operador entre etapas. De

base, estes modelos permitem determinar área específica, distribuição de tamanho de poros, volume de poros e densidade real. Opcionalmente podem também determinar volume e distribuição de microporos, efectuar estudos de quimissorção, operar não só com azoto mas também com Kr, Ar ou qualquer outro gás não corrosivo. Existe um modelo especialmente desenhado para operar com vapor de água. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.



C2 - Colunas para análise de Carbohidratos, Sacarídeos, Alcoois e Ácidos Orgânicos.

A Polymer Laboratories lançou recentemente, uma extensa gama de colunas de HPLC para análise de Carbohidratos, Sacarídeos, Alcoois e Ácidos Orgânicos. Ao contrário das colunas de outros fabricantes, as colunas PI Hi-Plex são constituídas por uma fase estacionária com distribuição mono-dispersa de tamanho de partículas. Deste modo, é possível obter colunas mais eficientes com elevada resolução, menor pressão de funcionamento, maior tempo de vida da coluna e garantia de reprodutibilidade de coluna para coluna. Estas colunas apresentam um largo campo de aplicação desde a análise de vinhos, sumos de fruta, cerveja, leite, pasta de papel, Dependendo da aplicação, estão disponíveis colunas com diferentes iões, Ca, Pb, H, Na e Ag, que modificam a selectividade das mesmas. Todas as análises são efectuadas a caudal constante, tendo como eluentes, água ou soluções aquosas. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.



C3 - Espectrometro de Infra-Vermelho Próximo para identificação de Matérias Primas

A Bomem, oferece desde o início do mês de Abril, o Examin-NIR. Este equipamento baseado num espectrometro de infra-vermelho próximo (FT-NIR) permite identificar sem margem de erro as matérias primas na industria química, farmacêutica, alimentar e têxtil. Pode analisar o conteúdo de uma embalagem de vidro ou plástico sem necessitar de a abrir. Para tal, basta introduzir o nome do composto e colocar a sonda junto à parede da mesma. O equipamento indicará se o produto é realmente o pretendido ou não. Pode opcionalmente vir equipado com um leitor de código de barras o que permitirá verificar se a etiqueta da embalagem condiz com o conteúdo. O produto só passará o teste se correctamente etiquetado e se não forem detectados contaminantes. O equipamento pode ser manuseado por pessoal não especializado pois o seu uso é extremamente simples. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.



C4 - Novos modelos de medidores de pH, oxigénio dissolvido e condutividade da WTW

A WTW reformulou por completo a sua gama de medidores de pH, Oxigénio Dissolvido e

Condutividade e apresenta a sua linha de equipamentos mais competitiva de sempre. Com preços inferiores aos modelos anteriores, mas mantendo o alto nível de precisão, fiabilidade e robustez que têm caracterizado a WTW, os novos medidores oferecem em todas as séries, características que até agora só se encontravam nos modelos de topo de gama. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.

C5 - Analisador Termo-Gravimétrico para estudos de catálise

A Hiden Analytical desenvolveu a série de analisadores termo-gravimétricos IGA (In-telligent Gravimetric



Analysers). Estes sistemas permitem de base, efectuar análises TGA, BET e obter isotérmicas e isobaras de adsorção gás-sólido. O controlo do sistema é feito por computador e podem ser definidos ciclos de pressão desde vácuo até à pressão máxima do sistema (1,10 ou 20 bar) bem como de temperatura (-100°C a 1000°C dependendo do sistema). Estão disponíveis opções para análises com vapor de água e para obtenção de isotérmicas multi-componente até 4

PARA INFORMAÇÕES MAIS DETALHADAS SOBRE OS NOVOS PRODUTOS RECORTE AS FICHAS QUE LHE INTERESSAREM E ENVIE DENTRO DE UM SOBRESCRITO PARA A MORADA RESPECTIVA

ILC Instrumentos de Laboratório e Científicos, Lda.

Rua Dr. Álvaro de Castro, 77
1600 Lisboa
Tel. (01)7962172
Fax (01)7937035

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- A.1
- A.2
- A.3
- A.4
- A.5
- A.6

DIAS DE SOUSA, Lda

Praceta Aníbal Faustino,
Lote 15, r/c,
Quinta de Piedade- 2625 Póvoa de Sta. Iria
Tel. (01) 959 23 16
Fax (01) 959 08 13

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- B.1
- B.2
- B.3
- B.4
- B.5
- B.6
- B.7
- B.8

PARALAB - Equipamentos Industriais e de Laboratório, Lda.

Rua Passos Manuel 223, 2º
4000 PORTO
Tel. (02) 208 77 40/32 23
Fax (02) 208 32 47

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- C.1
- C.2
- C.3
- C.4
- C.5
- C.6
- C.7
- C.8

SOQUÍMICA

Soc. de Representações de Química, Lda.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 LISBOA
Tel. (01)716 51 60
Fax (01)716 51 69

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- D.1
- D.2

compostos. Está disponível um modelo para ser acoplado a micro-balanças já existentes no laboratório. A Hiden oferece também uma completa gama de espectrometros de massa com gamas de medida até 500 u.m.a., que podem ser utilizados em conjunto com os analisadores IGA para estudos cinéticos. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.



C6 - Densímetros portáteis e de bancada

A KEM apresenta densímetros

que podem medir densidade e gravidade específica à temperatura medida. Equipados com compensação de temperatura, calibração automática, sistema unitário opcional e visor iluminado, armazenam até 99 valores e dispõem de transmissão por RS232. O densímetro portátil (DA-110), com resolução de 0.001 g/cm³ tem um sensor que pode ser separado para operar em locais de difícil acesso. O densímetro de bancada (DA-310/300), com impressora e termostato incorporado, elimina a necessidade de um banho externo tendo maior precisão (5 ou 6 dígitos) e rapidez na obtenção de resultados. A densidade pode ser convertida em concentração e há também a possibilidade de escolha entre ° Baume, BRIX e % de álcool no visor ou na impressora. Dispõe de uma vasta gama de acessórios, incluindo unidade de auto limpeza, selectores

multiplos de (até 66) amostras, célula auxiliar e interface de controlo externo p/ ligação a computador. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.



C7 - Fotómetros e kits de análise de águas

A Palintest dispõe de uma grande gama de produtos para análise de águas de abastecimento, caldeiras, piscinas e efluentes. Para as aplicações mais urgentes, a Palintest dispõe de kits portáteis constituídos por fotómetro, reagentes e acessórios diversos que lhe permitem, no local, ter uma informação rápida e correcta das condições analisadas (apenas necessita de colher uma amostra e adicionar os reagentes, a cor obtida será analisada pelo fotómetro). Kits de bolso para medição de pH e dureza de águas, eléctrodos, conjuntos de filtração são apenas alguns dos acessórios suplementares disponíveis. Para as aplicações de laboratório, a Palintest dispõe também de fotómetros de bancada, impressora e software para ligação a computador. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.

a ensaios rápidos, bem como pequenas amostras < 1 ml.

KU-1 — Com escala em krebs ou gramas - para 1/2L ou 1/4L.

KU-1Q — Com escala em krebs ou gramas - para 125ml Estes viscosímetros são especialmente dedicados à indústria de tintas segundo a especificação ASTM D562.

VT-1 — Com escala em poises. Este viscosímetro é particularmente adaptado à utilização da indústria de tintas, durante a formulação, segundo a especificação DIN 51550.

TT200/TT100 — Viscosímetros para montagem em linha. **TT20** — Viscosímetro portátil.

ACESSÓRIOS:

- * Sistemas de Termocelula com Controlador/Programador de Temperatura e Registos.
- * Adaptadores DIN de geometria definida para leitura do "shear stress" e "shear rate".
- * Adaptador em espiral.
- * Banhos de precisão.



D2. METROHM ISO 9001 CRÓMATOGRAFO IÓNICO DA NOSSA REPRESENTADA "METROHM"

Este sistema de cromatografia iónica é constituído por:

***732 DETECTOR DE CROMATOGRAFIA IÓNICA** — Detector de Conductividade de alta resolução especialmente desenhado para cromatografia iónica. O bloco do detector é termostaticado entre a temperatura ambiente até 45°C. Com uma estabilidade melhor do que 0,01°C.

***733 CENTRO DE SEPARAÇÃO DE CROMATOGRAFIA IÓNICA** Este módulo está concebido especialmente para alojar as colunas, as válvulas de injeção, atenuador de pulsos e detector CI732.

O seu isolamento térmico e eléctrico foi cuidadosamente estudado para utilização em cromatografia iónica.

*** BOMBA PARA ISOCRÁTICO 709** Concebida especialmente para cromatografia iónica, funciona com um nível de pulsação residual muito reduzido. Bomba de duplo pistão com 2 valvulas.

D. SOQUÍMICA

D1. BROOKFIELD ISO 9002

VISCOSIMETROS E REOMETROS

Viscosímetros Analógicos e Digitais para baixas, médias e altas viscosidades.

Reometros Digitais para baixas, médias e altas viscosidades **VISCOSIMETROS CONE/PLATE**

CAP 1000 — Cone Plate com velocidade fixa 750 RPM 50Hz

CAP 2000 — Cone Plate com velocidade variável 50...2000 RPM

Estes viscosímetros com sistema de cone plate incorporado são particularmente adaptados

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____
 Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____
 Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____
 Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____
 Fax _____

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



**Se quer aumentar
as vendas faça
publicidade**

Conte com a nossa revista!

C o n t a c t o s

Helena Adão

CENTRO QUÍMICA ESTRUTURAL – COMPLEXO I

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

AV. ROVISCO PAIS – 1096 LISBOA CODEX

Tel. 841 92 23/210

Fax 352 43 72

já pode contar connosco!

SIEMENS

- Difractómetros Raios -X
- Espectrómetros Raios -X



Anton Paar

- Densímetros
- Decomposição de Amostras



Physica

- Reómetros
- Viscosímetros



**solartron
instruments**

- Sistemas para Electroquímica
- Sistemas de Aquisição de Dados

**AMEL
INSTRUMENTS**

- Polarografia/Voltametria
- Potenciostatos/Galvanostatos



PHYWE

- Equipamento Didáctico

COHERENT.

- Lasers de Gás e Estado Sólido



M. T. BRANDÃO, LDA.

Rua do Quanza, 150
4200 PORTO
Tel. (02) 830 27 09
Fax (02) 830 27 10

