

## **INSTRUÇÕES AOS AUTORES**

#### Âmbito do "Química"

As contribuições a publicar no "Química" devem ter sempre em conta o facto de se dirigirem a um público de formação variada pelo que devem ser escritos de forma didáctica. Podem versar sobre qualquer assunto da área da química ou áreas relacionadas (física, matemática, biologia). São particularmente benvindas as contribuições de índole pedagógica.

#### Manuscritos

Os manuscritos, sempre em língua portuguesa, devem ser submetidos em triplicado e enviados a: Director de Química, Boletim da SPQ

Av. da República, 37-4º, 1050 LISBOA.

Devem ser escritos em processador de texto e impressos em folhas A4 (recomenda-se Times New Roman, tamanho 12 e espaço duplo). As referências, as notas (vulgarmente designadas de "pé de página"), as tabelas, as legendas das figuras, os esquemas e as figuras devem ser colocadas, por esta ordem, no fim do texto e devidamente numeradas. As referências devem ser indicadas no texto entre parêntesis rectos. Na lista de referências devem aparecer sob a seguinte forma:

- 1. A. M. Fulano da Silva, M. A. Cicrano, Revista tal, 00(volume) (1900(ano)) 000(página).
- 1. J. Autor1, A. Autor2 in Livro tal, nª Ed.; M. Editor1, A. Editor2.; Editora tal; Cidade, 1900; Vol. 0, p 000(página).

Os desenhos e figuras originais só precisam de ser incluídas num dos exemplares; os dois restantes podem conter apenas as cópias.

O autor para quem a correspondência deve ser enviada deve fornecer as suas coordenadas do modo mais completo possível (morada, telefone, Fax, correio electrónico...). Uma vez notificado da aceitação do artigo e/ou das modificações propostas pelos avaliadores deverá enviar uma disquete para PC com a versão aceite da contribuição em qualquer versão "Word" ou, de preferência, em versão rtf (Rich Text File).

#### **Figuras**

Todas as figuras devem ser referidas no texto e comentadas. Devem ter boa qualidade para poderem ser reproduzidas por digitalização da figura fornecida. As fórmulas químicas devem ser desenhadas correctamente, de preferência com "software" apropriado (ChemWindows, por exemplo). Sempre que se trate de reproduções de figuras retiradas de outra publicação, o facto deve ser referido na respectiva legenda devendo ser salvaguardados os direitos de "copyright". A SPQ poderá ocasionalmente responsabilizar-se pelo pagamento de direitos de autor referentes a reproduções mas devem ser evitadas. O sítio onde devem ser incluídas as figuras deve ser assinalado no texto. As figuras devem ser a preto e branco sempre que possível. Em casos onde a ausência de cor diminua a sua clareza será então permitida a sua reprodução a cores.

#### **BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA**



Agaricus arorae m cogumelo selvagem)

Na contracapa:

struções aos autores

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 75 - Outubro-Dezembro - 1999

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 - 4.º 1050-187 LISBOA Telefone: 21 793 46 37 - Telefax : 21 795 23 49 http://spq.org

> **Editor Convidado** Hernâni Maia

Directora Ana Maria Botelho do Rego

**Directores-Adjuntos** Ana Margarida Martins, Ana Maria Freire, Adelino Galvão, Nuno Simões

Direcção Gráfica Lápis Azul - Estúdio Gráfico, Lda.

Secretária de Redacção

Cristina Campos

Comissão Editorial Ana Maria Lobo (FCT-UNL) Irene Montenegro (UM) Maria Isabel Pinheiro Martins (UA) Maria José Calhorda (FCUL) Maria Luísa Sá e Melo (UC) Mário Nuno Berberan e Santos (IST-UTL)

Colaboradores António Amorim da Costa (UC) João Paulo Leal (ITN) João Luís Silva (IST-UTL)

Publicidade

Nuno Simões

Tratamento de Texto e Paginação Ana Cristina Moreira

Execução Gráfica FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda. Rua Alexandre Sá Pinto, 177 – Tel. 21 364 99 95 1300-034 LISBOA

Tiragem: 2400 exemplares

Preço avulso: 2500\$00

15 000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)

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 assis

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

Publicação subsidiada pela Fundação para a Ciência e Tecnologia

2

5

O Aroma dos Cogumelos Selvagens

MARIA EDUARDA M. DE ARAUJO, SUSANA M. M. B. P. PINA DOS SANTOS

14 "A Química, os Perfumes e Outros Cosméticos"

> - como motivar os alunos para o estudo da Química e das Técnicas Laboratoriais de Química

ANA I. GARRIDO V. PINTO, ANA C. SANTOS, ROSA M. FREIRE, PEDRO VAZ PINTO

**16** A análise do Programa "HSC Chemistry" JOÃO PAULO LEAL

26 antologia

31 publicações

33 novos produtos

### Editorial

Para alguns leitores este é o último número do "Química" do século XX, do 2º milénio. Para outros, o último ano do século e do milénio será o próximo, o mítico ano 2000. Há países (a Suíça, por exemplo) que já impuseram por decreto qual deve ser considerado o primeiro dia do século XXI e do 3º milénio. Aqui, no "Química", não queremos impor convenção nenhuma – neste domínio – a ninguém. Queremos apenas que cada número do "Química" seja melhor do que os anteriores. Qualquer altura é boa para balanços – especialmente das coisas boas, positivas. Contamos, assim, divulgar durante o ano 2000 os vários balanços que a comunidade química entender fazer: o(s) químico(s) do século, o(s) químico(s) do milénio, a (s) descoberta(s) do século, etc. e festejar o fim de um milénio e o começo de outro durante um ano inteiro.

Que nos perdoem os mais fervorosos adeptos das convenções, mas no domínio das comemorações apresentamos já neste número um interessante artigo sobre Goethe, uma figura ímpar do milénio, também ele a marcar uma fronteira entre duas épocas do Saber. Ainda neste número, para além das rubricas habituais, terminamos a publicação dos artigos que resultaram do último Encontro de Química sobre o tema "... a Cor" e a equipa editorial permanente gostaria de aproveitar este espaço para agradecer a todos os autores que tiveram a gentileza de fornecer as suas contribuições e em particular ao Prof. Hernâni Maia a valorização que trouxeram ao Química.

Bom ano para todos.

A Direcção

## oticiário geral

### Ensino da Física e da Química no Virar do Milénio Projecto Física e Química 2002

Uma reflexão sobre o ensino da Física e da Química em Portugal, o que tem sido nos últimos anos, bem como o que deverá ser para o futuro, traduz um interesse e uma preocupação geral dos professores de Física e Química.

Em Setembro de 1998, dentro da Sociedade Portuguesa de Física (SPF) e da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), constituiu-se um grupo de professores dos Ensinos Básico, Secundário e Superior que se propõe efectuar o levantamento da situação e problemas relacionados com a Física e a Química a nível dos Ensinos Básico e Secundário. Os resultados obtidos serão relatados no *Livro Branco* 

para o Ensino da Física e da Química — Diagnóstico e Recomendações para a Física e a Química 2002, que será enviado a todas as escolas no início de 2002.

Neste contexto, pretende fazer-se um diagnóstico da situação actual do ensino da Física e da Química desde o 8º ao 12º ano e elaborar um conjunto de recomendações que incidam sobretudo nas práticas pedagógicas, nas necessidades de formação e nas condições de apoio e recursos desejáveis para o ensino / aprendizagem da disciplina, bem como nas perspectivas dos professores sobre as finalidades do ensino das ciências incluindo o ensino experimental.

A importância deste estudo já foi reconhecida pelo Instituto de Inovação Educacional (IIE) e pela Fundação Calouste Gulbenkian.

Para concretizar este projecto, a SPF e a SPQ contam com a participação de todos os professores de Física e Química dos Ensinos Básico e Secundário. Os dados recolhidos poderão constituir-se num acervo de referência para a reflexão sobre os planos de formação inicial e contínua dos professores dos Ensinos Básico e Secundário.

Os questionários foram enviados às escolas no início de Outubro. Pedimos a todos os professores dos níveis de ensino envolvidos que participem activamente na resposta ao questionário (para a qual foram dados dois meses), de forma a ter-se uma recolha de dados tão próxima da realidade quanto possível. As respostas são fundamentais para conhecer e caracterizar a situação do ensino das Ciências Físico-Químicas em Portugal no virar do milénio. Se sentir necessidade de qualquer esclarecimento, por favor dirija-se a uma das coordenadoras do projecto.

Anabela Martins, Coordenadora do projecto pela SPF Mariana Pereira, Coordenadora do projecto pela SPQ

## Nova Revista da Royal Society of Chemistry

A Royal Society of Chemistry, Divisão de Educação, lançou uma nova revista intitulada "University Chemistry Education". O objectivo é relatar

métodos efectivos para o ensino da Química a nível Universitário. Os interessados em obter mais informações, em assinar ou em submeter artigos, devem co-

municar directamente o Editor para o endereço seguinte: John Garrat Editor, UChemEd President, Education Division, Royal Society of Chemistry Department of Chemistry Heslington, York YO105DD Tel.: 00 44 1904 432511 Fax: 00 44 1904 432516.

### Prémio IUPAC para jovens químicos

O prémio IUPAC para Jovens Químicos foi instituído como um encorajamento para jovens investigadores em princípio de carreira. O prémio será atribuído à melhor tese de Doutoramento (Ph.D.), na área das ciências químicas, avaliadas num resumo de 1000 palavras. A IUPAC atribuirá um máximo de quatro prémios por ano. Cada prémio terá o valor de 1000 \$(USD) em dinheiro e custeará as despesas de viagem para participar no próximo Congresso IUPAC. Tendo em conta o estatuto de organização global da IUPAC, será feito um esforco no sentido de assegurar uma justa repartição geográfica dos prémios. Os prémios serão

apresentados bianualmente no Congresso IUPAC (próximo congresso: Brisbane, Austrália, Julho 1-6, 2001). Cada premiado será convidado a apresentar uma comunicação oral sobre o seu trabalho e a participar na sessão plenária de honra. As candidaturas serão apreciadas por uma Comissão de eminentes

cientistas indicados pelo Presidente da IUPAC. A informação completa, incluindo os formulários está disponível na página Web da IUPAC. O endereço é: http://www.iupac.org/news/priz e.html.

> Dr. John W. Jost, Director Executivo

## 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química

Realiza-se de 15 a 21 de Outubro de 2000 em Caraças na Venezuela a 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química promovida pela Fundação Centro Nacional para o Melhoramento do Ensino em Ciências - CENAMEC, com a colaboração da Universidade Central da Venezuela e a Universidade Simão Bolivar.

As datas mais importantes em relação a este evento são os dias 21 de Julho de 2000 - último dia

de inscrição do país - e o dia 16 de Agosto - data limite da inscrição das delegações de cada país.

A Olimpíada Iberoamericana de Química é um concurso entre jovens estudantes iberoamericanos cujos objectivos primordiais

- promover o estudo das Ciências Ouímicas e estimular o desenvolvimento de jovens talentos nesta ciência:

- contribuir para o aprofun-

damento dos laços de amizade entre os países participantes e criar condições propícias para fomentar a cooperação, o entendimento e o intercâmbio de experiências.

Poderão participar nas Olimpíadas Iberoamericanas de Química os estudantes que tenham sido seleccionados com base numa Olimpíada de Química realizada a nível nacional; que não

tenham completado 19 (dezanove anos) até 1 de Outubro do ano da competição; que frequentem o ensino secundário ou tenham concluído há menos de um ano o ensino secundário e não tenham frequentado nenhuma disciplina de química de nível universitário; e que tenham a nacionalidade do país que representam ou tenham estudado nos últimos três anos nesse país.

### **GLUPOR-3**

## 3º Encontro Internacional do Grupo de Química dos Glúcidos da Sociedade Portuguesa de Química

De 19 a 23 de Setembro de 1999, realizou-se na Universidade de Aveiro o 3º Encontro Internacional do Grupo de Química dos Glúcidos da Sociedade Portuguesa de Química - GLUPOR-3, que coincidiu com o I Encontro Ibérico de Química dos Glúcidos. Pela primeira vez, as comunidades científicas de Portugal e de Espanha organizaram conjuntamente um Encontro em que se puseram em comum os recentes desenvolvimentos da síntese, análise, estrutura e bioquímica dos glúcidos, com vista à sua aplicação nas áreas farmacêutica, agro-química, papel, têxtil e alimentar. Estiveram presentes na Universidade de Aveiro cientistas oriundos de 16 países: Alemanha, Áustria, Brasil, Canadá, Espanha, Estados Unidos da América, França, Holanda, Hungria, İnglaterra, Irlanda, Itália, Japão, Portugal, Suécia e Suíça, num total de 178 participantes e 12 acompanhantes. Os países mais representados foram Portugal (67 participantes)

e a Espanha (56 participantes). Muitos dos nomes de referência internacional da área dos glúcidos estiveram em Aveiro, justificando o alto nível científico registado. O GLUPOR-3 teve como Convidados de Honra os Professores Jacques Defaye, Gérard Descotes, Per Garegg, André Pavia, Johannes Vliegenthart e Roy Whistler. Foi também um momento para homenagear a memória do Professor Stanislas Czernecki (França) e da Dra Margaret Clarke (USA), recentemente falecidos. O Encontro foi dividido em 13 sessões, tendo sido proferidas 2 Lições Plenárias, pelos Professores Manuel Martin Lomas (Espanha) e Derek Horton (USA), 32 Palestras Convidadas, 18 Comunicacões Orais e 75 Comunicações em Painel.

Para a realização deste evento contou-se com um orçamento de 4.500 contos, suportado pelas seguintes entidades: Universidade de Aveiro, FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia, Services

Culturel Scientifique et de Coopération de L'Ambassade de France, RAR - Refinarias de Açúcar Reunidas, FLAD - Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento, Caixa Geral de Depósitos, Soporcel, Governo Civil de Aveiro, ELNOR - Equipamentos Técnicos e de Laboratório e REAGENTE 5 - Química e Electrónica, Lda. A ARAP - Associação dos Refinadores de Açúcares Portugueses concedeu bolsas de inscrição no GLUPOR-3 a 16 alunos de Universidades Portugue-

Paralelamente à reunião científica, foi organizado um programa para acompanhantes, onde foram visitados os concelhos de Aveiro, Ílhavo e Ovar, com o apoio das respectivas Câmaras Municiais. O programa social do Encontro foi composto por um Porto de Honra na Universidade de Aveiro, um Concerto de Música Clássica por um Quarteto de Cordas da Orquesta Regional das Beiras, uma noite de dança na

Discoteca Oito-Graus Oeste, uma noite de fado durante o jantar oficial do Encontro e, no último dia, foi feita uma visita à mata e ao Palace do Buçaco, uma prova de vinhos nas Caves Messias, na Mealhada, e encerramento com um jantar típico de Leitão à Bair-

O próximo GLUPOR decorrerá em 2001 em Lisboa, coincidindo com o Encontro Europeu da Química dos Glúcidos, EURO-CARB XI que, pela primeira vez, se realizará em Portugal.

Durante o Encontro realizouse a reunião do Grupo da Química dos Glúcidos. A Professora Doutora Amélia Rauter foi reeleita, por unanimidade, Presidente do Grupo da Química do Glúcidos. Na reunião, foi ainda decidido publicar a versão Portuguesa da Nomenclatura dos Glúcidos no início do ano 2000. Durante o mês de Dezembro estará uma versão provisória do documento estará à disposição de todos na página da internet da SPQ.

## 4º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina

Realizou-se de 22 a 24 de Setembro de 1999 em Tróia o 4º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina, numa iniciativa conjunta da Sociedade Portuguesa de Química e da Sociedade Portuguesa de Bioquímica.

O Congresso teve a presença de cerca de 100 participantes nacionais e estrangeiros de entre professores, investigadores e estudantes (de graduação e pósgraduação) das áreas científicas da Química, Engenharia Química, Bioquímica, Biologia, Biofísica, Farmácia e Medicina.

O programa científico foi

constituído por seis conferências plenárias (Catarina Oliveira, Coimbra, Portugal; Bernardo Herold, Lisboa, Portugal; Jean Cadet, Grenoble, França; Christoph Richter, Zürich, Suíça; Jo-Anne Stubbe, MIT, USA; Maria de Sousa, Porto, Portugal), quatro sessões temáticas (Radicais Livres em Ambiente e Indústria; Stress Oxidativo: Oxidantes e Antioxidantes; Radicais Livres e Doença; Mecanismos Reaccionais envolvendo Espécies Radicalares) e dois blocos de painéis (Química e Bioquímica; Biologia

Os objectivos do Congresso -

encontro de especialistas desta área interdisciplinar da investigação científica, intercâmbio de ideias e estímulo aos jovens investigadores – foram amplamente conseguidos, dado o número e diversidade dos participantes, o seu grau de participação e a discussão animada das várias comunicações apresentadas.

Como vem sendo hábito em eventos deste tipo, efectuou-se uma reunião dos membros do Grupo de Radicais Livres da SPQ, presidida pela secretária geral da SPQ, onde se trocaram impressões sobre assuntos de interesse do Grupo e iniciativas

futuras, tendo sido eleito o Professor João Paulo Telo do Instituto Superior Técnico como presidente do Grupo para o próximo biénio. O novo presidente terá a seu cargo a coordenação das iniciativas do Grupo e a promoção da organização do 5º Encontro a realizar em 2001 no Porto, cuja organização local ficará a cargo de um grupo de Professores e Investigadores das Faculdades de Ciências e de Farmácia e do Instituto Abel Salazar da Universidade do Porto.

IST, 99/10/14 Abel J. S. C. Vieira

## XXIV Congresso Latino Americano de Química

Realiza-se, na cidade de Lima, Perú, de 15 a 19 de Outubro de 2000 o XXIV Congresso Latino Americano de Química promovido pela Sociedade Química do Perú sob os auspícios da Federação Latino Americana de Associações Químicas (FLAQ).

São aceites trabalhos de investigação de química básica e química aplicada nas áreas temáticas seguintes:

- 1. Ensino da Química
- 2. A Química como Ciência Básica
- 3. Química Ambiental
- 4. Produtos Naturais
- 5. Bioquímica
- 6. A Química na Alimentação e na Saúde
- 7. Electroquímica e Corrosão

8 Catálise e adsorventes 9 A Química na Indústria

Os idiomas oficiais do congresso são o espanhol, o português e o inglês não havendo tradução simultânea.

A data limite de recepção dos resumos é o dia 15 de Junho de 2000.

Mais informações podem pedir-se para:

XXIV Congreso Latinoamericano de Química

Sociedad Química del Perú Av. Nicolás de Araníbar 696 – Santa Beatriz, Lima 1 – Perú

Apdo 14-0576 – Lima 14 – Perú Fax: + 51 1 2659049

Telefone: + 51 1 4723925 Email: ngamboa@pucp.edu.pe



Kromatografia + EspeKtroscopia

CROMATOGRAFIA: HRGC / HPLC ESPECTROSCOPIA/ESPECTROMETRIA ENGENHARIA EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS CIÊNCIA DE MATERIAIS/VÁCUO

Konik-Tech, S.A.
Rua Prof. Veiga Ferreira, 6B
1600 Lisboa
Telef. 21757 35 47
Fax. 21757 34 85
E-mail: lisboa@konik-group.com

Vendas: sales@konik-group.com
Marketing: marketing@konik-group.com
Serviço Técnico: SAT@konik-group.com
www.konik-group.com

## Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

#### FECS

EuroResidue IV Maio, 8-10, 2000 Veldehoven, Holanda Dr. L. A. van Ginkel EuroResidue Foundation c/o RIVM PO Box 1 NL-3720 BA Bilthoven The Netherlands Tel.: +31-30-2742613 Fax: +31-30-2744403 E-mail: euroresidue@rivm.nl Website: http://www.rikilt.dlo.nl/euror

esidue/htm

7th Conference on Chemistry & the Environment "Trace Metal Speciation in Aquatic Comercial Environment" Agosto, 27-30, 2000 Porto, Portugal Prof. M. T. Vasconcelos Departamento de Química, Faculdade de Ciências Universidade do Porto Rua do Campo Alegre, 687 4169-007 Porto Tel.:+351-2-6082897 Fax: +351-2-6082959 E-mail: fecs-conf@fc.up.pt Website: www.geocities.com/CapeCana

Chemical Reactions in Foods IV Setembro, 20-22, 2000 Praga, República Checa Prof. Dr. Jirí Davídek Department of Food Chemistry and Analysis Institute of Chemical Technology Technická 1905 166 28 Prague 6 Czech Republic

veral/Lab/8007/fecs2000.htm

XVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química "A Química nas Interfaces" Março, 1-3 de 2000 Lisboa, Portugal Dra. Ana Margarida Martins CQE-Complexo I Instituto Superior Técnico Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa Tel: 01-8419284 Fax: 01-8464455/7 E-mail: spq2000@ist.utl.pt http://www.ist.utl.pt/enspq

XXV European Congress on Molecular Spectroscopy Agosto, 27- Setembro, 1, 2000 Coimbra, Portugal **EUCMOS XXV Secretariat** Departamento de Química, Universidade de Coimbra P-3049 Coimbra Tel.: +351-39-852080; +351-931-9236971 Fax: +351-39-827703 E-mail: rfausto@gemini.ci.uc.pt Website: http://qui.uc.pt/~rfausto/euc mos-xxv

Setembro, 3-9, 2000 Lisboa, Portugal Dra. Cristina Oliveira Departamento de Química e Bioquímica Faculdade de Ciências de Lisboa Edifício C1-Piso P-1700 Lisboa Tel.:+351-1-3906138 Fax: +351-1-3909352; 7500088 E-mail: euroanalysisxi@fc.ul.pt Website: http://elixir.cc.fc.ul.pt/euroan

alysisxi

EUROANALYSIS XI

#### Geral

Natural Products from the Plants and Marine Organisms of the Mediterranean and Atlantic Seaboard: Isolation, Synthesis and Industrial Applications Meeting of the Phytochemical Society of Europe Abril, 2-5, 2000 Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa Amélia Pilar Rauter Departamento de Química e Bioquímica Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa Ed. C1, 5º Piso, Campo Grande 1700 Lisboa, Portugal Email: aprauter@mail.telepac.pt Fax: 351 1 7500088 (FCUL) Fax: 351 1 8464455 (CEM/IST) Telemóvel: 0931 9521034

3º Congresso Ibérico sobre Contaminação e Toxicologia Ambiental Abril, 26-30, 2000 Faro, Portugal Dra. Lina Assis Lopes UCTRA-Universidade do Algarve Campus de Gambelas, 8000-810 Tel.: +351-289-800923

Fax: +351-289-818353

E-mail: lassis@ualg.pt http://www.ualg.pt/cima/cicta.htm

20th ICS - International Carbohydrate Symposium Agosto, 27- Setembro, 1, 2000 Hamburg, Alemanha ICS 2000 Symposium Secretariat Institut fur Organische Chemie Universitat Hamburg Martin-Luther-King-Platz 6 D-20146 Hamburg, Germany Tel./Fax: +49-40-4123-4325 E-mail: ics2000@chemie.unihamburg.de Website: www:ics2000.unihamburg.de

European Conference on Nutricional Enhancement of Plant Foods Setembro, 6-9, 2000 Norwich, Inglaterra Conference Secretariat C/o Institute of Food Research Norwich Research Park. Colney, Norwich NR4 7UA, UK



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrifugas - Aparelhos de pH - Tituladores Condutímetros - 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

#### XVII ENCONTRO NACIONAL DA SPO

#### "A Química nas Interfaces"

A 2ª circular do próximo Encontro Nacional da SPQ foi já enviada a todos os sócios. Relembramos que o prazo limite para a inscrição e a apresentação de comunicações é 15 de Janeiro de 2000. As normas de inscrição e para a preparação dos resumos das comunicações, dos posters são as que seguidamente se apresentam. O Programa do Encontro apresenta-se na página seguinte.

### INSCRIÇÃO

A inscrição no Encontro faz-se através do preenchimento da ficha de inscrição que deve ser enviada, em conjunto com o cheque referente ao pagamento da inscrição e o resumo da comunicação a submeter, para o Secretariado do Encontro. A inscrição inclui todas as actividades dos vários blocos, a documentação, os cafés e o Jantar do Encontro.

Sócio da SPQ: 20 000\$00 ( 100 Euros)
 Estudante(não licenciado): 12 000\$00 ( 60 Euros)
 Estudante(pós-graduado): 15 000\$00 ( 75 Euros)
 Não Sócio da SPQ: 30 000\$00 ( 150 Euros)

### RESUMOS DAS COMUNICAÇÕES

### TÍTULO EM MAÍUSCULAS, CENTRADO, EM ARIAL 12, BOLD

José A. Autor1<sup>1</sup>; António B. Autor2<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Depart. de Eng. Química do IST; Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa;

Email: opcional@ist.utl.pt

<sup>2</sup>Escola Secundária do Porto; Rua da Liberdade, nº 10, 4000-232 Porto

Os nomes dos autores (Arial 12) e a identificação da instituição a que pertencem (Arial 10) devem seguir o formato apresentado em cima: alinhados à esquerda e com espaçamento de 1. Entre a identificação e o início do texto deve deixar-se uma linha em branco, com o formato anterior.

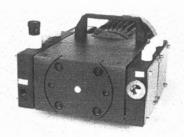
O texto deve-se escrever a Arial 10, com um espaçamento de 1,5 e com a extensão máxima de uma página A4.

As margens devem ter os seguintes valores: Esquerda e direita : 3 cm; Topo: 4 cm; Fundo: 3 cm

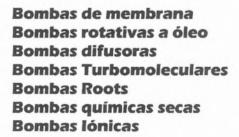
### **PROGRAMA**

Horas	Quarta-feira, 1 de Março	Quinta-feira, 2 de Março	Sexta-feira, 3 de Março		
9:00 – 9:30 9:30 – 10:00	Recepção de Participantes	C. Price, "From Chemistry to Diagnostics"	M. H. Gil, "Aplicação de Materiais Poliméricos em Medicina"		
10:00 – 10:30	e Entrega de Documentação	F. Xavier Malcata, "Sobre a Química Enzimática em Lacticínios Tradicionais Portugueses"	J. Rocha, "Química de Esponjas Cristalinas"		
10:30 – 11:00		Café	Café		
11:00 – 11:30	Sessão de Abertura	J. Lampreia, "ComSequências"	J. P. Conde, "O papel da Química na Electrónica para Grandes Áreas"		
11:30 – 12:00	R. Breslow, "Chemistry: The Central, Useful and	R. Cunha, (a anunciar)	J. Bordado, "Química no Desenvolvimento dos Materiais Poliméricos"		
12:00 – 12:30	Creative Science"	J. Moura, "A Química Inorgânica na Interface com	JM. Lehn, "Towards Programmed		
12:30 – 13:00	J. Peixoto Cabral, "A Química no Estudo das Sociedades Humanas da Antiguidade"	a Biologia"	Supramolecular Materials"		
13:00 – 14:30	Intervalo Para Almoço	Intervalo Para Almoço	Sessão de Encerramento		
14:30 – 15:00	A. Quintanilha, (a anunciar)	Painel "Química e Ambiente"			
15:00 – 15:30	P. Figuiredo, "Sobre a Criatividade na Síntese Industrial"				
15:30 – 16:00	Discussão de Posters				
16:00 – 16:30	е				
16:30 – 17:00	Café				
17:00 – 17:30	Entrega do Prémio Ferreira da Silva	Discussão de Posters			
17:30 – 18:00	Ocaforância Famaira da Oil	е			
18:00 – 18:30	Conferência Ferreira da Silva	Café			

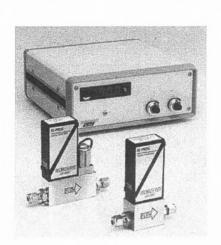
### EQUIPAMENTO DE VÁCUO

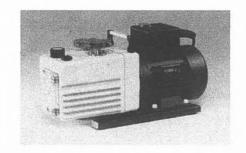


Sistemas de deposição térmica e de Sputtering Detectores de fugas Manipuladores de amostras



Válvulas, vedantes, flanges, óleos e "greases".





Medidores/controladores de vácuo:
- Piezoeléctricos, Piranis, Pennings,
Capacitivos (Baratron) e lon gauges.
Medidores/controladores de Fluxo e Massa.

### LIOFILIZADORES

### **OUTROS EQUIPAMENTOS**

Balanças Analíticas. Banhos de Ultrasons. Banhos Termostáticos. Recirculadores. Geradores de Gases. Manoredutores. Fluxímetros. Manoredutores e Reguladores de Pressão. Compressores Silenciosos. Compressores Secos. Válvulas, Tubos e Conecções para Fluidos.

STV - Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda

Casal da Serra, lote 103 - loja Esq.- 2625-082 Póvoa Santa Iria

Tel. 01-9563007

Fax 01-9562997

E-mail stv@mail.telepac.pt

# O Aroma dos cogumelos selvagens

MARIA EDUARDA M. DE ARAUJO\*, SUSANA M. M. B. P. PINA DOS SANTOS

É do conhecimento de todos que o viajante, ao passear no campo na época húmida, se depara com curiosas estruturas que, emergindo de um dia para o outro, como que vindo do nada, têm por vezes dimensões muito apreciáveis: os cogumelos.

Cientificamente os cogumelos são os corpos frutíferos de alguns fungos superiores. Estes diferem fundamentalmente entre si nas estruturas reprodutivas e na formação de esporos. Taxonomicamente [1] o Reino Fungi (Mycetae) subdivide-se em quatro classes: Ascomycota, Basidiomycota, Chytridiomycota e Zygomycota.

Para além das formas e dimensões muito diversas que são objecto de estudo por parte dos micologistas, do sabor que os torna muito procurados pelos gastrónomos, o seu aroma leva a que sejam motivo de interesse para o químico. De facto, o aroma dos cogumelos, muito diverso de espécie para espécie, é bastante característico e não encontra similar, na maior parte dos casos, no reino vegetal, sendo frequente as descrições de "cheiro a terra", ou mesmo de "cheiro a cogumelo" o odor por eles emanado.

O estudo do aroma dos cogumelos, longe de ter um interesse puramente académico, encerra enormes potencialidades no que diz respeito à produção de aromas alimentares. Até agora os métodos clássicos de produção de aromas eram a extracção a partir de material biológico ou a síntese química. Ambos os métodos têm inconvenientes. O primeiro está dependente da variação sazonal do material vegetal e das condições climatéricas e geográficas. O segundo arrasta sempre consigo produtos colaterais indesejáveis que podem ser prejudiciais ao aroma final desejado. Assim, no início da década de noventa começou a explorar-se intensamente a capacidade de síntese de culturas micelares de cogumelos filamentosos, nomeadamente Basidiomycetos, como fonte de potenciais substâncias aromáticas. Diversos investigadores interessaram-se pelos

metabolitos odoríferos produzidos por aquela família de fungos, seja com fins taxonómicos, seja para eventual exploração da sua via biossintética visando a produção de aromas alimentares.

A bibliografia sobre o aroma (odor) dos cogumelos é muito dispersa encontrando-se artigos em revistas cujo nome as colocaria em domínios da ciência bastante diversos, como o Journal of Food and Agriculture Chemistry, a Mycologia, ou mesmo a Rivista Italiana de Essence, Profumi, Pianti, Aromi, Saponi, Cosmeticos e Aerosol.

De acordo com a bibliografia disponível, as várias espécies estudadas pertencem apenas à classe Basidiomycota, na qual se inclui a maioria dos cogumelos comestíveis, e ronda somente as quatro dezenas, de entre os 168 géneros descritos. Na Tabela 1 está indicada a posição taxonómica das espécies já estuda-

Como se pode ver na tabela anterior a informação disponível sobre os vários géneros não é uniforme e qualquer tentativa de comparação da sua composição química para fins taxonómicos torna-se muito difícil e de pouco valor.

## COMPONENTES DO AROMA DOS COGUMELOS

Do ponto de vista químico, o aroma dos cogumelos é um problema complexo no qual os compostos voláteis e semi- voláteis entram em jogo. No entanto, parece incontestável que é a fracção volátil que maior contribuição tem para o aroma final, sendo maioritariamente constituída por álcoois, aldeídos e cetonas.

Foi um químico japonês, S. Murahashi, que, em 1936, isolou o primeiro componente a partir do aroma de um cogumelo- o cogumelo japonês matsutake (Tricholoma matsutake), tendo-lhe dado o nome de álcool matsutake. Em 1938 o mesmo investigador elucidou a estrutura deste composto como sendo o oct-1-en-3-ol.

Alconis

Pode dizer- se que os álcoois com cadeias de oito átomos de carbono se encontram sempre presentes. De entre estes álcoois, os mais frequentemente encontrados são o oct-1-en-3-ol, o oct-1-en-2-ol, o oct-2-en-1-ol, o octan-3-ol e o octan-1ol. O oct-1-en-3-ol é, sem dúvida, o mais comum, embora haja algumas espécies (Tricoloma virgatum, Amanita rubescens, Armilarea mellea, Chroogonphus rutilus, e o Xerocomus subtomentosus) onde não foi detectado. No entanto, quando se encontra presente (e foi quantificado), é, com excepção dos Clitocybe nebularis e odora e do Clitopilus prunulos, o composto maioritá-

É também frequente a presença de outros álcoois alifáticos como o 2metil-propan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol e nonan-1-ol. Os únicos álcoois aromáticos detectados e identificados foram o álcool benzílico e o 1 ou 2- fenil etanol.

Cetonas

As cetonas mais comuns correspondem aos produtos de oxidação dos álcoois mais comuns, ou seja, octan-3-ona e oct-1-en-3-ona. Também foi identificada em algumas espécies a oct-3-en-2-ona e, variando de espécie para espécie algumas cetonas alifáticas na posição 2 como sejam a pentan-2-ona, a hexan-2-ona, a heptan-2-ona e a decan-2-ona. Foram ainda detectadas como componentes minoritários outras cetonas com cadeias ramificadas (Cantharellus cibarius, Xerocomus subtomentous) ou cíclicas (Lactarius triviallis).

Aldeídos

A contribuição dos aldeídos é também bastante importante para o aroma característico dos cogumelos. O aldeído mais comum é o benzaldeído cuja presença é referida em 15 espécies das listadas na tabela 1 (Amanita ovoide, Amanita rubescens., Agaricus bisporus, Boletus edulis, Clitopilus prunulus, Clitocybe nebularis, Cli-

Tabela 1

Ordem	Família	Género	Espécie
Agaricales	Agaricaceae	Agaricus	Agaricus bisporus[2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], Agaricus campestres [6, 11]
		Leucocoprinus	Leucocoprinus elaeidis [12]
		Lepiota	Lepiota procera [6]
	Amanitaceae	Amanita	Amanita ovoide [7], Amanita rubescens [13]
	Cortinaceae	Hebeloma	Hebeloma radicosum [7]
	Coprinaceae	Coprinus	Coprinus atramentarios [12]
	Entolomataceae	Clitopilus	Clitopilus prunulus [7]
		Nonaleana	Nonaleana frutofragans [14]
	Tricholomataceae	Armilarea	Armilarea mellea [6, 15]
		Catathelasma	Catathelasma ventricosa [16]
		Clitocybe	Clitocybe nebularis [7, 17], Clitocybe odora [7, 18]
		Lepista	Lepista nuda [17]
		Marasmius	Marasmius oreades [19]
		Tricholoma	Tricholoma matsutake [20], Tricholoma virgatum [16],
			Tricholoma inamoenum [21], Tricholoma sulfureum [7]
	Strophariaceae	Pholiota	Pholiota apíciea [7]
Boletales	Boletaceae	Boletus	Boletus aereus [22], Boletus edulis [5, 6, 9, 23], Boletus luteus [15],
			Boletus satanas [7]
		Suillus	Suillus bovinus [22], Suillus collinitus [22], Suillus granulatus [22],
			Suillus grevillei [14, 22], Suillus luteus [14, 22], Suillus variegatus [22]
		Xerocomus	Xerocomus subtomentosus [14, 22]
	Gonphideaceae	Chroogonphus	Chroogonphus rutilus [22]
		Gomphidius	Gomphidius glutinosus [22]
	Paxillaceae	Hygrophoropsis	Hygrophoropsis aurantiaca [17]
		Paxillus	Paxillus involutus [14, 22]
Russulales	Russulaceae	Lactarius	Lactarius triviallis [5, 9], Lactarius torminosus [5, 9], Lactarius rufus [5, 9]
Cantharellales	Cantharellaceae	Cantharellus	Cantharellus cibarius [5, 6, 9, 12]

tocybe odora, Coprinus atramentarius, Hebeloma radiosum, Lactarius triviallis, Lactarius torminosus, Lactarius rufus, Leucocoprinus elaeidis, Tricholoma inamoenum, Tricholoma matsutake, Tricholoma sulfureum). Outro aldeído aromático, o anisaldeído, é o composto maioritário do Clitocybe odora, tendo também sido detectado no Cantharellus cibarius e no Boletus edulis. Aldeídos alifáticos com cadeias carbonadas com 4, 5, 7, 9 e 11 átomos de carbono são pouco frequentes. Bastante mais frequente é o hexanal que surge em 11 espécies. Aldeídos com cadeias carbonadas lineares de 10 átomos de carbono também são relativamente frequentes. Todos os aldeídos detectados e que têm uma cadeia carbonada entre 8 e 11 átomos possuem pelo menos uma insaturação, sendo o mais comum duas insaturações como é o caso do deca-2,4dienal. O feniletanal é outro aldeído que aparece com relativa frequência, não sendo no entanto possível relacioná-lo nas mesmas espécies com o feniletanol.

#### Fenóis

Os fenóis estão praticamente ausentes da fracção odorífera dos cogumelos. Existe no entanto uma excepção: na espécie Nonaleana frutofragans, cogumelo que surge nos bosques de seguóias do norte da Califórnia e que tem um interessante odor descrito como "o aroma das lojas de bombons e rebuçados". Na sua frac-

ção volátil os únicos componentes encontrados foram o anisol (12%) e o dimetóxibenzeno (88%).

#### Terpenos

Contrariamente às fracções voláteis das plantas superiores, nos cogumelos os componentes terpénicos são pouco significativos. Apenas 11 compostos desta classe química foram descritos: limoneno, sabineno, 1,8 cineol, eucaliptol, humuleno, germacreno, canfeno, cadineno, limoneno, terpineno e timol. O mais frequente é o eucaliptol que surge em quatro espécies. A percentagem destes compostos na fracção aromática é sempre pequena, estando muitas vezes presentes apenas como ves-

tígios. Foram também encontrados, em duas espécies do género Suillus, Suillus grevillei e Suillus luteus, dois outros compostos de origem terpénica, a geranilacetona e a farnesilacetona, igualmente em pequena percentagem.

#### MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O método de extracção escolhido para a obtenção de fracções voláteis de um determinado material é determinante na composição do óleo obtido. Durante essa fase, e consoante o método escolhido, e o cuidado posto na sua execução, podem surgir artefactos provenientes de oxidações, isomerizações, saponificações e/ou polimerizações. No caso do estudo de aromas de cogumelos, o método de extracção recai normalmente num dos três processos que a seguir se descrevem.

Extracção por meio de um gás [14, 19,]

O material fresco, congelado, ou re-hidratado se previamente seco, é cortado em pequenos pedaços, ou triturado, e sobre ele faz-se passar uma corrente de um gás (azoto ou ar). Os componentes arrastados pelo gás são adsorvidos num material apropriado que é em seguida "lavado" com éter. A fase etérea é depois concentrada a vácuo [19].

Alternativamente [14] a dessorção pode ser feita termicamente por meio de uma interface apropriada e os componentes voláteis injectados directamente no cromatógrafo gasoso.

Extracção por meio da água

A água, no estado de vapor ou líquido é um dos solventes de extracção mais utilizados. Quando é utilizado vapor de água, este pode ser gerado exteriormente, consistindo o processo numa vulgar destilação por arrastamento de vapor [9] ou ser gerado internamente, procedendo-se então a uma hidrodestilação. O equipamento descrito para a hidrodestilação é o aparelho de Likens-Nickerson

[17, 19]. Em qualquer dos casos a fase aquosa é extraída posteriormente com uma mistura de pentano-éter [9, 17] ou apenas pentano [17].

O outro processo descrito [12] consiste em triturar os cogumelos frescos com água gelada. O homogenato resultante é centrifugado, sendo o sobrenadante em seguida extraído com pentano, seguido de éter. As fases orgânicas são concentradas separadamente a vácuo.

Extracção com solvente

Na bibliografia mais recente [7, 13, 14, 22] o processo de extracção utilizado consiste apenas na maceração do material fresco, ou congelado, com diclorometano. Uma única referência bibliográfica [18] refere a utilização do sohxlet. Neste caso o solvente utilizado é ainda o diclorometano.

#### **IMPORTÂNCIA** DO PROCESSO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO AROMA

Uma vez que os cogumelos frescos contêm numerosos compostos reactivos, seria de esperar que diferentes métodos de extracção resultassem em variações significativas da composição da sua fracção volátil. No entanto, parece claro dos estudos efectuados que, mais do que o processo de extracção escolhido, é o modo de processamento do material antes da extracção que maior impacto tem no resultado final.

Alguns autores compararam, para a mesma espécie, a composição dos componentes odoríferos obtidos por diferentes processos experimentais, utilizando cogumelos frescos ou congelados como matéria prima. É o caso dos trabalhos realizados para as espécies Agaricus bisporus e Lepiota procera [6] e para o Marasmius oreades [19]. Comparando os resultados obtidos pela hidrodestilação utilizando um aparelho de Lickens-Nickerson, pela extracção com gás e pela extracção utilizando um solvente orgânico

volátil, verifica-se que os resultados são semelhantes apresentando apenas algumas variações. A percentagem dos compostos maioritários, como é o caso do oct-1-eno-3-ol, e também do benzaldeído para o Agaricus bisporus, não sofre alterações significativas, verificando-se apenas diferença na composição dos chamados elementos vestigiais.

Uma vez que a secagem é o método de excepção de conservação de cogumelos, alguns autores avaliaram o seu efeito na composição do aroma final.

Sulkowsca et. al [8] avaliaram os efeitos de diversos modos de secagem, usando a espécie Agaricus bisporus. As técnicas utilizadas foram a secagem ao ar, liofilização, fluidificação, secagem em tambor e secagem por "spray". Todos os métodos resultaram numa perca de cerca de 90% em oct-1-eno-3-ol. Resultados idênticos foram obtidos para a espécie Boletus edulis [4]. No caso deste cogumelo verificou-se ainda que o processo de secagem resulta na perca total de oct-1-eno-3-ona e trans-oct-2-eno-1-ol.

Outro autor [22] concluiu ainda que para o Boletus edulis o processo de secagem resulta na formação de substâncias em maior estado de oxidação, nomeadamente pirazinas, pirróis e lactonas.

Do que atrás ficou exposto pode inferir-se que o estudo dos aromas dos cogumelos tem sido feito de um modo um pouco disperso, sem qualquer metodologia na escolha das espécies estudadas ou métodos experimentais utilizados, ou ainda de sistematização dos resultados obtidos. Esperamos, portanto, que este trabalho, ainda que curto e limitado pela natureza da informação disponível, seja um contributo válido para uma "arrumação" do trabalho realizado, de modo a que a informação disponível possa ser aproveitada pelas várias áreas científicas com ela relacionadas.

\* Departamento de Química e Bioquímica, CECUL, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal; e-mail: eduaraujo@fc.ul.pt

#### REFERÊNCIAS

- 1. W. K.Purves, G. H. Orians, H. C. Heller, D. Sadava, "Life the Science of Biology", Sinaires Associates Inc. e W. H. Freeman and Company, fifth edition, 1998, Sunderla, USA.
- 2. D. A. Cronin and M. K. Ward, J. Sci. Ff. Agric., 22 (1971) 477-479.
- 3. S. M. Picardi and P. Issenberg, J. Agri. Food Chem., 21 (1973) 959-962.
- 4. F. Y. Dijkstra and T. O. Wilkén, Z. Lebensm. Unters. Forsch, 160 (1976) 255-262.
- 5. H. Pyysalo and M. Suihko, Lebensm. Wiss. U.-Technol,, 9 (1976) 371-373.
- 6. G. Buchbauer, L. Iirovetz, M. Wasicky and A. Nikiforov, Z. Lebensm. Unters. Forsch, 197 (1993) 429-433.
- 7. S. Rapior, S. Cavalié, P. Croze, C. Andary, Y. Pélissier and J-M. Bessière, J. Essent. Oil Res., 8

(1996) 63-66.

- 8. J. Sulkowsika, E. Kamininski, Acta Aliment.Pol., 3 (1977) 409 in Chem. Abstr. 88:150887a.
- 9. H. Pyysalo Acta Chem. Scan., B (30) (1976) 235-244.
- 10. E. Wasowicz, Bull. Acad. Pol. Sci., Sci. Biol., 22 (1974) 143 in Chem. Abstr. 81:48708m.
- 11. H. P. Hanssen. Deutsche Lebens. Rundschau., 78 (1982) 435-448.
- 12. V. George, S. D. Sharma, A. K. Tripathi, S. B. Abraham, PAFAI J., 7 (1985) 27-30.
- 13. S. Rapior, S. Cavalié, C. Andary, Y. Pelissier, C. Marion, J-M. Bessiére, J. Essent. Oil Res., 8, (1996) 199-201.
- 14. D. L. Largent, Mycologia, 82 (1990) 786-787.
- 15. E. N. Stepanova, I. E. Tsapalova, Izv. Vyssh. Uchbn. Zaved., Pishch. Tekhnol., 59, (1982) 154 in

Chem. Abstr. 98:33403k.

- 16. W. Wood, M. Brandes, R. Watson, R. Jones, D. Largent, Mycologia, 86 (1994) 561-563.
- 17. P. Audouin, J. P. Vidal, H. Richard, Sci. Aliments, 9 (1989) 185-193.
- 18. S. Bereret, T. Talou, S. Rapior, J-M. Bessière, Riv. Ital. EPPOS, 7 (Spec. Num.), (1996) 448-
- 19. J. P. Vidal, B. Toulemonde, H. Richard, Lebensm.-Wiss. U.-Technol, 19, (1986) 353-359.
- 20. I. Yajima, T. Yanai, M. Nakamura, H. Sakakibara, K. Hayashi, Agric. Biol. Chem., 45, (1981) 373-
- 21. R.Watson, D. Largent, Mycologia, 78 (1986)
- 22. S. Rapior, Y. Pélissier, C.Marion, L.Ceballos, C. Andary, and J-M. Bessière, Riv. Ital. EPPOS, 7 (special number), (1976) 474-476.

## Instituto Português da ualidade

lea C à Avenda dos Très V: 125 MONTE DA CAPANICA

#### CERTIFICADO DE CONFORMIDADE

96/CEP.410

O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da

SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUIMICA, LDA. Rua Coronel Santos Pedroso, 15

1500 LISBOA PORTUGAL

implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".

O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".

A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.

Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996

Caudid do Santo

Cândido dos Santos Presidente



#### Sociedade de Representações e Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69 Sede Social: Av. da Liberdade, 220-29 • 129 LISBOA CODEX Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34 Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt





#### **Moinhos**





Agitadores de peneiros/peneiros



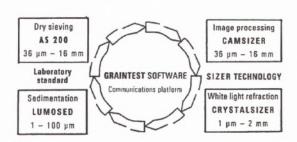


Divisores de amostras





Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



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

01-352 72 93

02-948 68 68

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109 Rua de Real, 1210 – A/B – Moreira http://www.en-equipamentos.pt

## "A Química os Perfumes e Outros Cosméticos"\*

## - como motivar os alunos para o estudo da Química e das Técnicas Laboratoriais de Química

ANA I. GARRIDO V. PINTO a, ANA C. SANTOS a, ROSA M. FREIRE a PEDRO VAZ PINTO a

#### INTRODUÇÃO

Na História da humanidade abundam exemplos que sublinham a importância dos aromas ou perfumes. Quando Catarina de Médicis chegou a França em 1533, para se casar com Henrique II, trazia consigo não só o seu astrólogo favorito, mas também o seu perfumista Renato Bianco que rapidamente se tornou famoso em Paris.

Por outro lado, o valor terapêutico dos óleos essenciais, das "essências", já reconhecido no Antigo Egipto, fez nascer uma terapêutica baseada nos aromas - a aromoterapia (Ramos, J. J. M.: Química e Sociedade Vol II, 215-228).

Nos dias de hoje os perfumes e os aromas em geral integram o nosso diaa-dia, pelo que este tema, de grande interesse, é aliciante para os alunos e contempla um ensino/ aprendizagem no âmbito das inter-relações CTS (Ciência, Tecnologia e Sociedade), contribuindo assim para a resolução de alguns problemas do ensino formal das

Tendo como principal objectivo a obtenção de algumas essências - matérias aromáticas - utilizadas na preparação dos perfumes e de outros cosméticos (cremes e sabonetes), a concretização deste projecto permitiu o recurso a algumas operações unitárias no âmbito das Técnicas Laboratoriais de Química: compressão (com prensa manual); destilação simples; destilação por arrastamento de vapor; destilação a pressão reduzida; dissolução; infusão; maceração a quente e a frio; filtração; decantação; extracção líquidolíquido. Assim o projecto enquadrouse principalmente na área das Ciências Físico-Químicas e das Técnicas Laboratoriais de Química Blocos I, II e III.

Ainda que dirigido aos alunos do 3.º ciclo do ensino básico e do ensino secundário, este trabalho permitiu também a participação entusiástica de alunos dos 1º e 2º ciclos do ensino básico e do ensino pré-escolar, de professores de outras áreas de ensino e de Pais e Encarregados de Educação, através de visitas ao Laboratório, durante a Semana Cultural.

Em suma, reunindo "essências" como conteúdos programáticos, interrelações CTS, principais intervenientes no processo ensino/aprendizagem e tema aliciante, o resultado deste processo foi um "perfume" com sucesso.

#### **OBJECTIVOS**

- · Aliciar os alunos para o estudo da Química.
- · Promover a qualidade do processo ensino/aprendizagem.
- · Promover as inter-relações CTS no âmbito da Química e, em particular, das técnicas laboratoriais.
- Facultar contactos e experiências com o mundo do trabalho, fortalecendo os mecanismos de aproximação entre a escola, a vida activa e a comunidade, dinamizando assim a função inovadora e interventora da escola.
- · Proporcionar aos alunos experiências que favoreçam a sua maturidade cívica, criando neles atitudes e hábitos positivos de relação e cooperação.
- Estimular a aquisição e desenvolvimento de capacidades técnicas e de formas de expressão pessoal e vocacional.
- · Estimular a criatividade individual e colectiva.
- · Realizar, de forma mais aliciante, a componente experimental obrigatória das Técnicas Laboratoriais de Química.
- · Divulgar conhecimentos científicos e métodos de trabalho em Química sobretudo junto das famílias.

#### ESTRATÉGIAS E ACTIVIDADES

Organizados em grupos e trabalhando uma essência por grupo, alunos de diferentes graus e áreas de ensino puderam participar no projecto que, numa primeira fase, permitiu a obtenção de essências várias: alfazema, laranja, limão, jasmim, alecrim, canela, cravinho, rosas, baunilha, tangerina, morango, orégão, eucalipto, rosmaninho, limonete, hortelă-pimenta, cereja, folha de nogueira, etc...

O fabrico de perfumes e a aromatização de cremes de beleza e sabões (previamente preparados pelos próprios alunos), utilizando as essências obtidas, constituíram a segunda fase do projecto.

Estavam assim criadas diversas linhas de cosmética, às quais cada



grupo atribuiu um nome original.

Nesta fase do projecto, alunos do Curso Tecnológico de Informática aproveitaram a sua principal "ferramenta" de trabalho - o computador- e criaram vários logotipos para o "Perfume do Instituto D. João V". Ainda aproveitando as potencialidades desta fantástica "ferramenta", estes alunos prepararam, para utilização em série, o logotipo do projecto criado, a lápis de carvão, por um colega de qualidades artísticas bem evidentes.

No decorrer da Semana Cultural da escola (22 a 26/03/99) e no âmbito de uma actividade que dura há já três anos - os "Laboratórios Vivos"- foi apresentado todo o trabalho até então

Cerca de um mês depois (a 28/04/99), "Os Cheiros e a Química" foi o tema de uma comunicação apresentada, no anfiteatro da escola, pelo Professor Doutor Joaquim Moura Ramos, do Instituto Superior Técnico de Lisboa.

A integração no programa Ciência Viva III e a natureza e resultados do projecto, tornaram inevitável a participação no 3º Fórum Ciência Viva (28 e 29/05/99, no Parque das Nações).

Terminado o ano lectivo, mas não o projecto, no início do próximo ano lectivo irá realizar-se a "Feira de Cosmética do Instituto D. João V", cujas receitas se destinam à aquisição de matérias primas, para fabrico de novos produtos, e à compra de embalagens para os mesmos.

A visita a uma indústria de cosméticos, é outra das actividades a realizar no próximo ano.

### **DIVULGAÇÃO PELA** COMUNICAÇÃO SOCIAL

- TVI: apresentação de reporta-

gem (em 29 de Março de 1999) no "TVI Jornal" e no "Directo XXI".

- Jornais: "Diário de Notícias", "Região de Leiria" e "O Correio de Pombal" – apresentação de notícia.

#### O QUE DISSERAM OS ALUNOS / AVALIAÇÃO DO PROJECTO

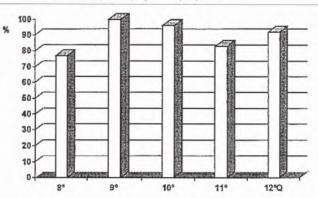
A avaliação do projecto junto dos alunos assume particular importância, dada a natureza do mesmo. Assim, através de um questionário dirigido aos alunos, quisemos saber se a participação neste projecto conduziu a: uma maior motivação e interesse pelo estudo da Química e pelas aulas da disciplina; uma percepção mais clara da estreita relação entre a Química e o dia-a-dia e da importância das aulas de Técnicas Laboratoriais de Química

Tabela I - Distribuição da amostra de alunos, por ano de escolaridade.

Ano de escolaridade	Nº de alunos
8º ano	22
9º ano	18
10º ano com FQ	26
11º ano com FQ	17
12º ano com Química	12

Considerando a amostragem referida na tabela I e o gráfico I, pode dizer-se que, na globalidade, dos alunos inquiridos, 80,4%, consideraram que a sua participação no projecto foi muito importante. Invocaram razões como: "...sei agora que a Física e a Química estão inteiramente ligadas com a vida do dia a dia"; "...fez-me pensar na utilidade de aprender Física e Química"; "...faz com que nós entendamos melhor as coisas de que falamos na sala de aula"; "...comecei a ver "as coisas" de outra maneira"; "... quanto maiores são as participações nestes projectos, maior é o interesse nas aulas para ver se aprendemos algo que num próximo projecto nos possa ser útil"; "...dantes não gostava de Química ... desde que fiz perfume, não muito bom, mas pronto, agora adoro!". Algumas alunas do 8º ano escreveram até alguns pequenos versos dos quais destacamos os seguintes:

Gráfico I - Percentagem de alunos, por ano de escolaridade, que consideraram ter sido muito interessante a participação no projecto.



"A ciência viva é um projecto dos professores e alunos. Um projecto bem pensado o passatempo adequado. As experiências são um passatempo a valer para além de nos divertirmos podemos aprender."

Em suma, 92,3% dos inquiridos afirmaram que a participação neste projecto os ajudou a compreender que a Química está relacionada com o dia a dia, 83,7% reconheceram que esta participação contribuiu para despertar o gosto pela Química e 94,4% disseram que, aquela participação incrementou significativamente o interesse pelas aulas da disciplina.

#### CONCLUSÕES

Os alunos gostaram de trabalhar, com os professores, neste projecto de complemento curricular. Ficaram mais motivados para as aulas de Ciências Físico-Químicas e estabeleceram com os professores uma relação diferente, mais próxima e de maior cumplicida-

No que diz respeito a nós, professores, partilhamos a opinião dos alunos e vimos facilitada a nossa difícil mas fascinante tarefa de promover e estimular o gosto pela Química, pela Física e pelas Ciências em geral.

#### BIBLIOGRAFIA

CACHAPUZ, A. F., MALAQUIAS, I. M., MARTINS, I. P., THOMAZ, M. F., COSTA, N., A Química e o seu Ensino - o que pensam os alunos dos ensinos básico e secundário, Boletim SPQ, 46 (II), 1991, 3-10.

CACHAPUZ, A. F., Por um Ensino relevante da Química: que papel para o trabalho experimental?, Boletim SPQ, 36(II), 1989, 25-27.

CACHAPUZ, A.: Ensino das Ciências e a Mudança Conceptual: Estratégias Inovadoras de Formação de Professores, Inovação, 6, 1993, 47-54.

CARVALHO, A. D., Novas Metodologias em Educação, Porto, Porto Editora, 1995, 349-385.

DIAS, A. R., RAMOS, J. M.: Química e Sociedade, Vol II, Lisboa, Sociedade Portuguesa de Química, 1992.

DOMINGUES, L., ABREU, M. F.: Técnicas Laboratoriais de Química Bloco I, Porto, Raíz Editora,

FREIRE, A. M.: Um olhar sobre o Ensino da Física e da Química nos Últimos Cinquenta anos, Revista de Educação, Vol III, nº1, 1993, 37-49.

FREIRE, A. M.: A Dimensão Ciência/Tecnologia/Sociedade no Ensino da Física - A perspectiva dos professores, Revista de Educação, Vol IV, nº 1/2, Dez., 1994, 69-77.

SIMÕES, T. S., SARAIVA, E. C.: Técnicas Laboratoriais de Química Bloco I, Porto, Porto Editora,

SUSKIND, P.; O Perfume - história de um assassino, Lisboa, Editorial Presença, 1998.

WINNACKER, P. K., KUCHLER, L.,: Chimie Organique, Traité de Chimie Appliquée, troisiéme partie, Paris, Editions Eyrolles, 1968, 241-349.

WINNACKER, P. K., KUCHLER, L.,: Chimie Organique, Traité de Chimie Appliquée, quatriéme partie, Paris, Editions Eyrolles, 1969, 784-786.

<sup>\*</sup> Projecto Ciência Viva III (P III- 537), financiado pelo Ministério da Ciência e da Tecnologia

Professores do 4º G-A, no Instituto D. João V, Louriçal

## Análise do Programa "HSC Chemistry"

JOÃO PAULO LEAL\*

O Programa HSC Chemistry (Hentalpia, S-entropia, C-Calor específico, Cp) é comercializado pela Outokumpu Resaerch Oy e funciona nos sistemas Microsoft NT, Windows 95 e Windows 3.1. Consiste numa "suite" de programas que permitem abordar vários aspectos da química que vão desde entalpias de reacção e entalpias de formação até equilíbrios e diagramas de fase.

A versão analisada foi a 3.02 e como metodologia, visto que os vários programas podem funcionar independentemente uns dos outros (usando apenas a mesma base de dados), apresenta-se o écran de entrada que nos dá acesso aos vários programas (Figura 1) e seguidamente apresentar-se-á um exemplo para cada um dos programas. Durante esta análise incluir-se-ão no texto os comandos em inglês, dentro de parênteses e em itálico, de modo a facilitar uma identificação do texto com as figuras.

#### Equações de Reacção (Reaction Equation)

Este programa permite, após escrever uma reacção, acertá-la automáticamente (Balance Equation) (Figura 2) e calcular para uma gama de temperaturas escolhida (neste exemplo entre 0-400°C) a entalpia de reacção, a energia de Gibbs da reacção e as respectivas constantes de equilíbrio às várias temperaturas (Calculate) (Figura 3).

Se em vez de uma reacção introduzirmos apenas uma espécie química, o programa calculará o calor específico (Cp) e as entalpias, entropias e energias de Gibbs de formação às várias temperaturas (Figura 4). Como se pode constatar das Figuras 3 e 4 é possível escolher que o resultado seja dado em calorias ou em Joules (a selecção é feita na Figura 2). A temperatura pode ser definida em graus Celsius ou em Kelvins.

Uma outra possibilidade existente neste programa consiste em ir à Base de Dados utilizada para

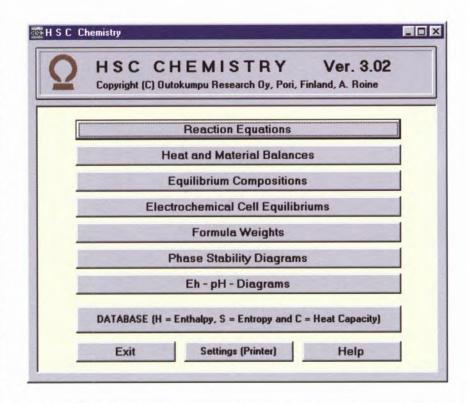


Fig. 1 - Écran de entrada no programa HSC Chemistry

os cálculos (Peep Database) o que permite ver quais os dados utilizados e de que referências foram retirados (Figura 5). Permite ainda (Cut and Paste) seleccionar a espécie química que se deseje introduzir na tabela apresentada na Figura 2.

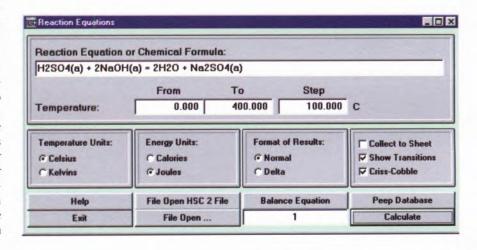


Fig. 2 - Écran Inicial do programa de Equações de Reacção

le E	dit Format Help						
	A	В	С	D	E	F G	1
2	T	deltaH	deltaS	deltaG	K		
3	С	kJ	J	kJ			
4	0.000	-116.913	143.190	-156.025	6.906E+029		
5	100.000	-94.987	211.414	-173.876	2.196E+024		
6	200.000	-70.472	269.474	-197.974	7.205E+021		
7	300.000	-42.188	323.573	-227.643	5.601E+020		
8	400.000	-9.194	376.524	-262.651	2.414E+020		
9							
10	H2SO4(a)	Ext	rapolated from		398.000 K		
11	NaOH(a)	Ext	rapolated from		398.000 K		
12	H2O	Ext	rapolated from	ı	500.000 K		
13	Na2SO4(a)	Ext	rapolated from		398.000 K		
14							
15	Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
16		g/mol	wt-%	mol	g	lor ml	
17	H2SO4(a)	98.073	55.077	1.000	98.073	0.000 ml	
18	NaOH(a)	39.997	44.923	2.000	79.994	0.000 ml	
19		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
20	H2O	18.015	20.234	2.000	36.030	36.030 ml	
21	Na2SO4(a)	142.037	79.766	1.000	142.037	0.000 ml	
22	DK   He	- 1	rint				_

Fig. 3 – Resultados obtidos para a reacção escolhida na Figura 2.

	A	В	C	D	E	F	G
1	UFe2	U	ranium diiron	ι			
2	T	Cp	н	S	G	Reference	
3	С	cal/(mol*K)	kcal/mol	cal/(mol*K)	kcal/mol		
4	0.000	18.612	-8.167	23.362	-14.549	Barin 77	
5	25.000	18.787	-7.700	25.000	-15.154	Barin 77	
6	100.000	19.312	-6.271	29.272	-17.194	Barin 77	
7	200.000	20.012	-4.305	33.937	-20.363	Barin 77	
8	300.000	20.712	-2.269	37.839	-23.956	Barin 77	
9	400.000	21.412	-0.163	41.225	-27.913	Barin 77	
10	500.000	22.112	2.014	44.238	-32.189	Barin 77	
11	600.000	22.812	4.260	46.969	-36.752	Barin 77	
12	700.000	23.512	6.576	49.480	-41.576	Barin 77	
13	800.000	24.212	8.962	51.814	-46.642	Barin 77	
14	900.000	24.912	11.418	54.002	-51.934	Barin 77	
15	1000.000	25.612	13.945	56.068	-57.438	Barin 77	
16							
17	Formula	FM	Conc.	Amount	Amount		Volume
18		g/mol	wt-%	mol	g		lorml
19	UFe2	349.723	100.000	1.000	349.723		0.000 ml
20		g/mol	wt-%	mol	g		lorml

Fig. 4 – Resultados obtidos para uma única espécie química.

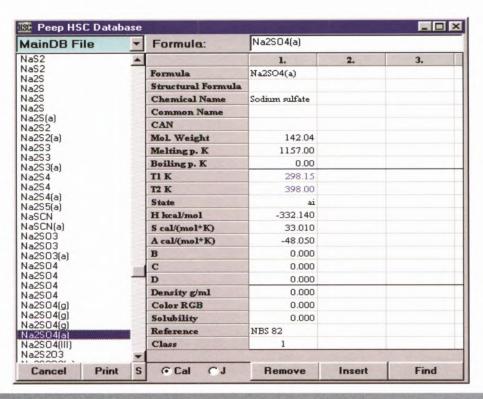
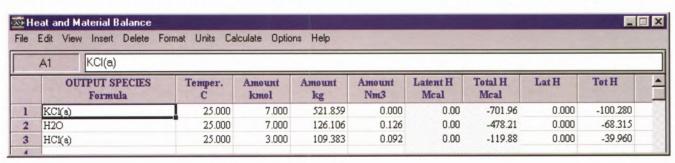


Fig. 5 - Base de dados utilizada para os cálculos efectuados pelo programa

#### Balanços Mássicos e Entálpicos (Heat and Material Balances)

Neste programa pode calcular-se, conhecendo os componentes (composição e temperatura) à entrada e à saída, o balanço mássico e entálpico. Na Figura 6 apresenta-se um exemplo para um reactor onde entram 10 kmol de HCl(aq) a 10°C e 7 kmol de

KOH(aq) a 15°C, saindo os produtos da reacção e os reagentes em excesso a 25°C. Como se pode ver, nestas condições o reactor produzirá ainda 1,0036.105 kcal de calor.



(a)

ile	Edit View Insert Delete Form	mat Units Ca	Iculate Option	ns Help					
	B2 15								
	INPUT SPECIES Formula	Temper.	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm3	Latent H Mcal	Total H Mcal	Lat H	Tot H
1	HCl(a)	10.000	10.000	364.609	0.307	4.89	-394.71	0.489	-39.471
2	KOH(a)	15.000	7.000	392.739	0.000	2.12	-804.98	0.303	-114.997
3	3.5								

File	Edit View Insert Delete For	mat Units C	alculate Optio	ns Help						
	A1 INPUT									
	BALANCE	Temper.	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm3	Latent H Mcal	Total H Mcal	Lat H	Tot H	Ê
1	INPUT		17.000	757.348	0.307	7.01	-1199.69			
2	OUTPUT		17.000	757.348	0.218	0.00	-1300.05			
3	BALANCE		0.000	0.000	-0.089	-7.01	-100.36			

(c)

Fig. 6 - Balanço mássico e entálpico a um reactor. (a) – entrada, (b) – saída, (c) – balanço.

#### Composições no Equilíbrio (Equilibrium Compositions)

Este programa permite calcular as

condições no equilíbrio desde que se conheçam os montantes de cada uma das espécies nas condições iniciais e quais as espécies possíveis de existir.

Na Figura 7, apresenta-se um exemplo de folha de entrada de dados para um sistema de carbonato/hidrogenocarbonato de cálcio em água.

	A1 PHASE 1:							
	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.	
1	PHASE 1:		1.001		0.100			-
2	N2(g)	25.000	1.000				1.000	Ī
3	H2O(g)	25.000					1.000	
4	O2(g)	25.000	0.000				1.000	
5	CO2(g)	25.000	0.001		0.100		1.000	
6	PHASE 2:		58.500					
7	H2O	25.000	55.500				1.000	Ī
8	CO3(-2a)	25.000					1.000	
9	C2O4(-2a)	25.000					1.000	
10	Ca(+2a)	25.000	1.000				1.000	
11	CaOH(+a)	25.000					1.000	
12	H(+a)	25.000					1.000	
13	HCO2(-a)	25.000					1.000	
14	HCO3(-a)	25.000					1.000	
15	HO2(-a)	25.000					1.000	
16	OH(-a)	25.000	2.000				1.000	
17	PHASE 3:							
18	CaCO3	25.000					1.000	
19	PHASE 4:							

Fig. 7 - Écran de entrada das quantidades de cada uma das espécies num dado sistema.

Uma das possibilidades é representar graficamente o comportamento das várias espécies com a variação da quantidade de uma delas. No exemplo apresentado efectuou-se um varrimento para vários valores da quantidade de

CO<sub>2</sub>(g) (linha 5, Figura 7), e na Figura 8 apresenta-se o resultado obtido para as espécies em solução aquosa.

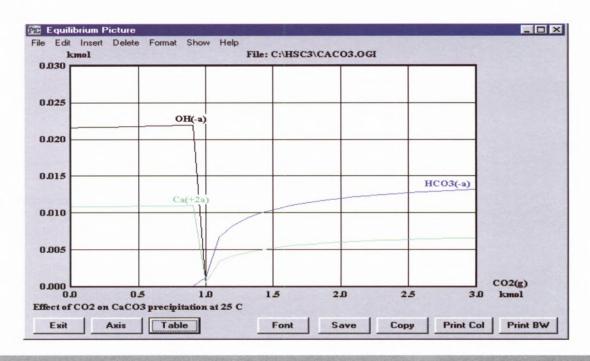


Fig. 8 - Efeito da variação do CO<sub>2</sub> nas espécies em solução aquosa

Apenas três espécies [OH-(aq), Ca<sup>2+</sup>(aq) e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)] existem em quantidade significativa em solução sendo qualquer delas sensível à variação da quantidade de CO2(g). Pode, no entanto, analisar-se cada uma das espécies de "per-si". Na Figura 9 mostra-se qual o efeito da va-

riação de CO2 na espécie CO32- em solução, que apenas existe em muito pequenas quantidades e numa gama muito estreita de valores de CO<sub>2</sub>(g).

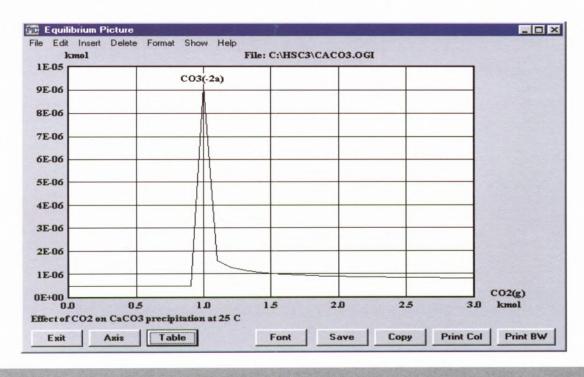


Fig. 9 – Efeito da variação da quantidade de CO<sub>2</sub> na quantidade de CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-(aq)

Pode optar-se por tomar para o eixo das abcissas, não uma das espé-

cies, mas a temperatura. Na Figura 10 apresenta-se, a título ilustrativo, o

resultado final de uma representação deste tipo.

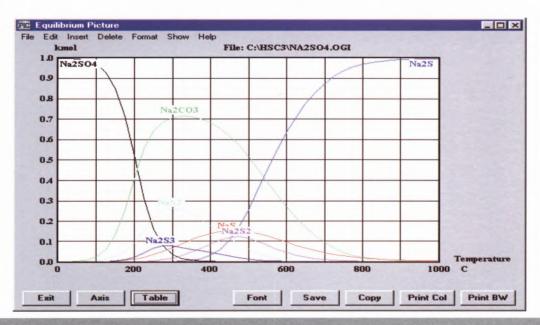


Fig. 10 - Efeito da variação da temperatura na quantidade das várias espécies em equilíbrio.

## Equilíbrio em Células Electroquímicas (Electrochemical Cell Equilibriums)

Este programa é bastante semelhante ao anterior tendo, no entanto, a particularidade de permitir trabalhar com reacções de oxidação e de redução. A definição das fases e das espécies presentes é idêntica ao anteriormente apresentado aparecendo agora como espécies os electrões (produzidos ou consumidos) (Figura 11). Pode deste modo, por exemplo, definir-se com simplicidade uma pilha e estudar o seu comportamento em função das concentrações dos vários reagentes presentes.

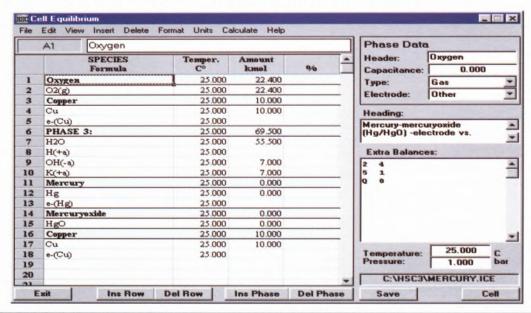


Fig. 11 – Écran de entrada das quantidades de cada uma das espécies para um dado sistema.

#### Pesos moleculares (Formula Weights)

Esta ferramenta permite calcu-

lar o peso molecular, bem como as percentagens atómicas e ponderais de uma qualquer espécie química, uma vez fornecida a sua fórmula molecular (Figura 12). Elementar, mas sempre útil.

Pleas	se enter Form	ula:			Fra	ctions	Г
13PC	14					·	
	A B		С	D		E	•
11	НЗРО4						
12	пъгоч						
14	Formula We	eight:	97.995	g/mol			_
15	Ion Weight:			g/mol			
16				_			
17	Elements:		wt-%		at-%	mol	
18	H		3.086		7.500	3.000	
19	P		65.307 31.607		0.000 2.500	4.000 1.000	
20	r		31.007	12	500	1.000	
22							
23							
24							
25							
Exi	t Help	Print	Clear	Сору	Paste	Calcula	te

Fig. 12 – Ferramenta para o cálculo dos pesos moleculares e percentagens ponderais e atómicas.

#### Diagramas de equilíbrio de fases (Phase Stability Diagrams)

Este programa permite representar um diagrama isotérmico de

estabilidade de fases para sistemas de 3 elementos (diagramas de Kellogg). Na Figura 13 apresenta-se um destes diagramas para o sistema Fe-O-S e para uma temperatura de 800°C.

Os eixos, as respectivas escalas, assim como os nomes das várias espécies no gráfico podem ser editados e alterados conforme for mais conveniente.

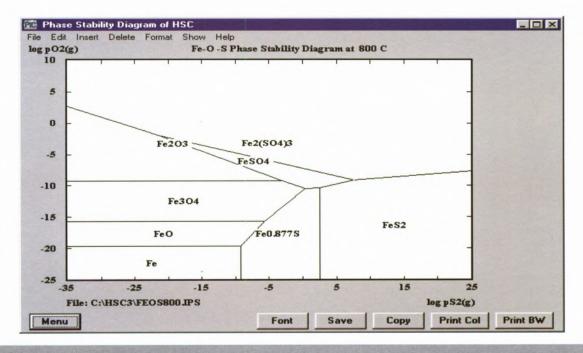


Fig. 13 - Diagrama de Kellogg para o sistema Fe-O-S

#### Diagramas E-pH (Eh-pH diagrams)

Estes diagramas, também conhecidos como diagramas de Pourbaix, mostram as áreas de estabilidade termodinâmica das diferentes espécies em função do pH e do potencial electroquímico.

Na Figura 14 apresenta-se um destes diagramas para o sistema Mn-H<sub>2</sub>O a 25°C.

Para além das linhas que delimitam as áreas de estabilidade de cada uma das espécies estão presentes em todos os diagramas duas linhas a tracejado que marcam os limites superior e inferior de estabilidade da água.

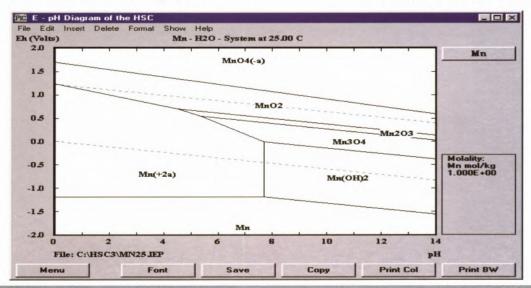


Fig. 14 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Mn-H<sub>2</sub>O

#### Base de Dados (Database)

Todos os programas descritos até agora (com excepção da ferramenta das massas molares) utilizam a base de dados e estão aptos a lidar com duas bases de dados simultaneamente (Main Database e Own Database). A primeira delas possui cerca de 11000 espécies e a outra pode ser preenchida pelo utilizador até um máximo de 30000 espécies.

Convém realçar, das várias opções possíveis de efectuar dentro da base de dados, a possibilidade de converter dados obtidos em outras fontes para o formato HSC, sendo

esses dados posteriormente utilizados de forma integrada com os já existentes anteriormente na base. Na Figura 15 apresenta-se o índice com as várias opções possíveis de efectuar.

De entre todas as opções possíveis, ver-se-á apenas o editor da base de dados (Edit Database) (Figura 16).

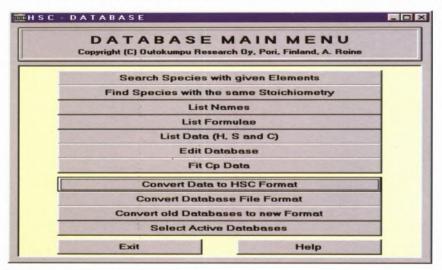
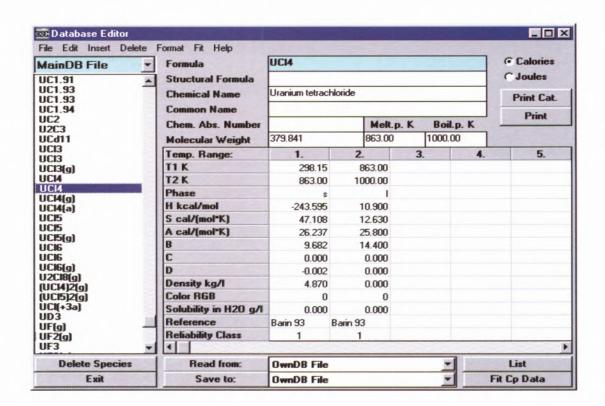


Fig. 15 - Índice de opções dentro da base de dados.

Todos os valores existentes na base de dados podem ser alterados, copiados ou impressos. Um dos pon-



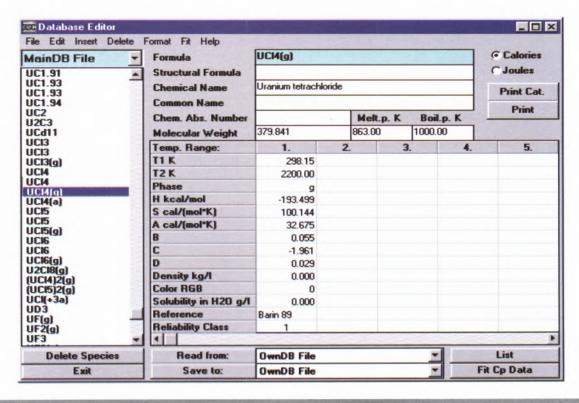


Fig. 16 - Editor da base de dados "Main Database"

tos interessantes é uma classificação do grau de confiança das referências (Reliability Class)

#### Comentário Final

O programa é interessante e aborda uma série de assuntos de interesse na área da Química. A base de dados original é bastante vasta (mais de 11000 espécies) e centra-se prioritariamente em espécies orgânicas e inorgânicas (os organometálicos não são considerados). Pode, além disso, acrescentar-se novas espécies numa base de dados personalizada. Existem no entanto algumas falhas a corrigir em futuras versões. Por exemplo, o etanol (líquido ou gasoso) não consta da base de dados original...

Os valores que estão na base de

dados estão correctos mas não foram criticamente avaliados, isto é, não foi de um modo sistemático procurada a consistência interna dos dados apresentados. Este ponto pode ser resolvido mas representa um investimento, em trabalho, muito elevado.

O programa revelou-se de fácil utilização, embora um pouco instável, pelo menos no computador onde foi testado (Pentium II, 32 Mb RAM, Windows 95) tendo "pendurado" em algumas situações.

No que diz respeito aos preços uma licença para dois computadores (não existe licença para um só computador) custa cerca de 120 contos por cada computador. Para licenças entre 3 e 9 computadores o preço desce para metade e para mais de 100 unidades custa "apenas" cerca de 20 contos para cada computador.

Atendendo ao programa que é fornecido e a um manual que está bem explicado o preço parece correcto e poderá ser um bom instrumento de trabalho para alunos a nível académico ou para profissionais que precisam de ter uma quantidade apreciável de dados disponíveis.

#### Agradecimentos

O autor deste texto agradece ao Prof. José Artur Martinho Simões o facto de ter facultado a sua cópia pessoal do programa em análise.

# Dep. Química, ITN, Sacavém.



## COLABORE COM A SOCIEDADE

## NÃO ATRASE O PAGAMENTO DAS SUAS QUOTAS

## SPQ - QUOTAS

 Sócio Efectivo
 5 500\$00

 Sócio Estudante
 3 000\$00

 Sócio Casal
 8 500\$00

## Nos 250 anos do nascimento de J.W. Goethe

A OUÍMICA NA CULTURA E A CULTURA NA QUÍMICA\*

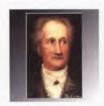
#### 1. FILÓSOFOS, ARTISTAS, POETAS E CIENTISTAS

Embora num simples Dicionário possamos ver definida cultura como "desenvolvimento intelectual", "saber", "estudo", a ideia de requinte e elegância, e a ideia de "civilização" associadas ao saber e ao estudo dominam, no dia a dia, o sentido em que mais habitualmente a ela nos referimos. Não hesitamos em considerar culto quem com todo o à-vontade e sem hesitação identifica, face a meia dúzia de sons ouvidos, qualquer partitura de Bach, Beethoven, Mozart ou qualquer outro compositor, mais antigo ou mais moderno, sem confundir qualquer peça de um por uma peça de outro. De igual modo, não hesitamos em considerar culto quem com todo o à-vontade identifica e, sem hesitação, distingue um qualquer quadro de Velásquez, Murillo, Rubens, Rafael, Renoir ou qualquer outro pintor, não importa de que época, ou com toda a facilidade é capaz de perorar sobre Virgílio, Homero, Sócrates, Aristóteles, Camões ou Fernando Pessoa. Não assim, o matemático capaz de em meia dúzia de penadas demonstrar o mais delicado teorema, ou o químico e o físico capazes da mais subtil descrição de uma quantidade infinda de fenómenos em termos de fórmulas mais ou menos complexas.

No nosso quotidiano, a ideia de homem culto vai ainda de mão dada com o intelectual que em séculos passados, com à-vontade era capaz de se submeter a provas públicas "de omne re scibile", o homem do saber geral, versado nos diversos ramos do saber, antípoda do grande especialista, aquele que sabe praticamente tudo num domínio de saber muitíssimo restrito, pouco à-vontade quando se tem de mover fora dele.

Neste sentido, é "culto" o filósofo pela sua capacidade universal de análise de toda a teia do contínuo espaço-tempo em que existimos e nos movemos, como são "cultos" os artistas e poetas pela universalidade da sua emoção e capacidade de pensamento. O mesmo se não poderá dizer, num genérico de situações, do cientista que estritamente se devote ao seu domínio científico, seja ele físico, químico, matemático ou naturalista, pois que quase sempre lhe falha uma visão geral da própria ciência. Neste contexto, a formação cultural do ser humano não poderá deixar de ser apanágio natural da sua formação no domínio das humanidades.

Filósofos, poetas e artistas não estão constrangidos na sua criação, sendo universal o objecto da construção de sua obra cujo carácter humanizante e intelectual tem por limites tão somente o génio que a informa. Não constrangidos no objecto que podem tomar para exprimir a sua obra, são inenarráveis os caminhos pelos quais eles podem entrar simpateticamente nas vidas dos outros e nos problemas que as afectam, sejam eles económicos, políticos, estéticos ou filosóficos.



Pelo contrário, quem "cultiva" as ciências exactas ou as ciências naturais, no seu esforço denodado de descrever sistematicamente os fenómenos, tem campos cujas fronteiras lhe não é permitido ultrapassar facilmente sem "meter foice em seara alheia". E nem sempre, a não ser quando se move no domínio da filosofia da ciência que pratica, a descrição fenomenológica que se propõe lhe permite incursões simpatéticas no domínio dos problemas humanos, simplisticamente conotadas com a possível vertente "cultural" da sua actividade.

Sob este ponto de vista, o cientista acha-se coarctado na universalidade do carácter humanizante da matéria que constitui a sua obra, o que ofusca aos olhos de seus pares, e, sobretudo, aos olhos dos filósofos, artistas e poetas, o sentido cultural da sua tarefa. Para desvanecer o "ensombramento cultural" de que é vítima por inerência própria da matéria que trabalha, não chega a maior ou menor mão-cheia de considerações de cariz histórico-filosófico que tentem pôr em relevo os benefícios universais para a sociedade, em geral, e para o indivíduo, em particular, decorrentes do seu labor, científico. Nenhuma matéria científica é, por inerência, elemento de cultura no sentido em que esta é tradicionalmente entendida. E no âmbito da vastidão de assuntos científicos, nem todos são igualmente propícios para o desenvolvimento da cultura entendida nesse mesmo sentido. Os assuntos mais comezinhos de qualquer domínio científico podem facilmente tornar-se veículos poderosos de verdadeiro e magnificente trino cultural, em relação aos problemas mais transcendentais dos valores humanos, como qualquer desses mesmos assuntos pode perder por completo o seu significado cultural se a sua prática for apoucada por motivação egoísta e/ou objectivos mercenários.

A ciência Química não escapa ao carácter cultural não-explícito que no sentido do que fica dito, afecta especificamente a prática de qualquer das Ciências Exactas e Naturais. Se meramente reconhecido por seu vasto saber num determinado domínio da ciência química, por maior que seja a sua especialização no mesmo, não é fácil a qualquer químico ver-se reconhecido por cientista culto, caso a sua ciência se não estenda com notoriedade por outros domínios do saber, nomeadamente, a literatura, as artes e a filosofia.

Não é, todavia, possível deixar de reconhecer que a Química, como ciência das transformações das diversas formas de matéria, pode ser relacionada com certa facilidade com as transformações que caracterizam os problemas políticos, sociais e económicos da raça humana. Na facilidade desta relação reside o carácter intensamente humano que a sua prática pode assumir. O carácter profundamente materialístico dos assuntos que trata pode ser usado para implementar em quem com ele se confronta, na teia desse princípio dialéctico, uma compreensão profundamente simpatética pelos problemas humanos, na ânsia duma contribuição efectiva e adequada para a sua solução. O tratamento platónico desses assuntos, numa dialéctica fria, mas estritamente científica, pode deliberadamente ignorar o carácter humano ou inumano do uso que sempre é possível fazer de qualquer conquista da Natureza pelo homem.

Racionalista, a ciência foi já rotulada como a grande dessacralizadora do Homem e do Universo. Profana um e outro e dessantifica-os, na ignorância total do sobrenatural, por ser seu mundo o natural. Mas porque o "homem só é homem pela cultura", enquanto actividade humana ela não deve ser praticada na total indiferença do uso humano ou inumano que de suas descobertas pode ser feito. Esta constitui a sua melhor base cultural.

A Química, como qualquer outra ciência, deve fomentar as potencialidades culturais do tratamento dos assuntos que trata. Ao fazê-lo está a desenvolver as capacidades culturais da sua prática. Culturalmente, constitui necessidade vital da sua prática de formação e investigação científicas, do mais geral ao mais elevado dos níveis a que se processe. E este será o meio mais eficaz de se afirmar como um factor produtivo na civilização moderna.

#### 2. AFINIDADES ELECTIVAS: **GOETHE E A CIÊNCIA**

A história do desenvolvimento do pensamento científico mostra-nos que, antes do século XIX, os mais eminentes e prestigiosos cientistas eram aqueles homens de omne re scibile, homens de saber universal, a que nos referimos atrás. Incapazes de praticar qualquer ciência sem sobre ela "filosofar", «cultivavam» os mais vastos ramos do saber, pelo que a sua actividade cultural estava para além de todas as coordenadas em que pudesse ser registado o binómio ciência-cultura. É sintomático o facto de as próprias ciências da Natureza serem tidas, nessa época, como uma «Filosofia Natural». Com a cada vez maior especialização do saber, a partir do século XIX, começaram os estudiosos da ciência natural e os filósofos a separar-se em dois grupos profissionais, cada qual pouco sabendo do trabalho do outro e alimentando pouca simpatia por ele. Foi o extremar do binómio ciência-cultura, com crescente e acentuado abismo cavado entre os dois termos.

É no limiar da situação criada pelo distanciamento entre os homens da Ciência e os homens das Artes, das Letras e da Filosofia, que nos deparamos com a figura singular de Johann Wolfgang Goethe (1749-1832).

Estudante de Direito, mais por vontade de seu pai do que por escolha pessoal, lê Shakespeare, na recente tradução de Wieland, estuda alquimia e entrega-se à leitura de escritos da cabala e das obras de Paracelso [1-5]. Em Estrasburgo, onde obteve, em 1771, o diploma que lhe permitia exercer a advocacia, embora lhe tenha sido recusada a tese de licenciatura, tida por demasiado inconformista, desenvolveu profunda paixão pela arte gótica e pela poesia. Regressado a Francforte, sua terra natal, desinteressa-se totalmente pelo foro, não obstante os reiterados esforços de seu pai levando-o a estagiar como advogado em Wetzlar, sede dos tribunais imperiais. Com pouco interesse pelos autos judiciais, desenvolve antes intenso labor literário. Em 1773, publica o drama «Gotz von Berlichingen» que faz dele o animador do movimento denominado "Sturn und Drang" - "Tempestade e Assalto"; e, de imediato, redige em poucas semanas, na sequência duma complicada e tormentosa ligação que mantivera com a jovem Charlotte Buff (Lotte), e publica (1774) um romance epistolar «Os Sofrimentos do Jovem Werther». O êxito deste seu labor literário foi estrondoso e o bastante para fazer dele um dos precursores do Romantismo. A sua fama correu rápida, o bastante para que o jovem Carlos Augusto, duque de Weimar, de passagem por Francforte a caminho de Darmstadt, onde ia desposar Luisa de Hesse, o convidasse, em 1775, a visitar o seu palácio. Aceite o convite, aquilo que o poeta tomara como breve visita de cortesia, transformou-se numa permanência para o resto da sua vida, instado a nela ficar não como poeta da corte, mas como tutor do jovem duque e administrador do ducado. Encarregado da supervisão do serviço das florestas e responsável pelas operações minerais no Ducado, Goethe parece ter perdido, então, o seu interesse pelo mundo das letras, limitando a sua produção a alguns poemas de circunstância, e passou a devotar-se intensamente a uma investigação científica da natureza e ao estudo de

Se ainda quando estudante de Direito, primeiro em Francforte, em casa de seus pais, e depois em Estrasburgo, revelara já forte interesse por alguns assuntos do domínio das Ciências Naturais, tendo mesmo realizado por suas próprias mãos diversas experiências de química e frequentado várias aulas experimentais da mesma disciplina, em Weimar, Goethe passou a interessar-se profundamente pela botânica, pela zoologia, pela meteorologia e também, pela física, pela química e pela anatomia, dedicando-se a um estudo sistemático desta última sob a orientação do anatomista de Iena, J. C. Loder. Este seu novo interesse pelas ciências naturais passou a absorvê-lo por completo.

Do rol dos muitos trabalhos científicos que desde então realizou e publicou no domínio das Ciências Naturais é justo nomear os tratados Metamorfoses das Plantas (1790), Contribuição para a Óptica (1791), Tratado das Cores (1810) e Metamorfoses dos Animais (1820)

que lhe dão merecido lugar de destaque no elenco dos cientistas de seu tempo [6-8]. Voltaria mais tarde a dedicar novamente mais atenção ao mundo das Letras sem prejuízo do interesse que sempre alimentou pelas ciências naturais. E seria a sua obra no mundo das Letras que acabaria por consagrar para sempre o seu nome. Todavia, como notaremos mais abaixo, as obras literárias que mais contribuíram para essa consagração estão profundamente marcadas pelo espírito científico que cultivava.

A viagem que empreendeu a Itália de 1786 a 1788, particularmente a sua estadia em Roma, fez renascer nele a sua paixão pelo classicismo. As obras do Renascimento criaram nele um misto de sentimentos díspares. Terminada a viagem, no regresso a Weimar, decidiu abandonar todos os cargos oficiais; e, embora sejam ainda os estudos científicos os que mais o seduzem, a influência de Schiller com quem entretanto estabelece forte amizade, dez anos depois de o ter conhecido pela primeira vez, leva-o a consagrar-se cada vez mais à poesia. Schiller é para ele um poderoso estímulo no mundo das Letras: ouve-o e recebe dele soluções para os problemas que o atormentam. É graças a ele que Goethe avança com o seu Fausto e outras obras literárias.

Com a ocupação de Weimar, em 1806, pelas tropas francesas, quando quer trabalhar, Goethe retira-se para Iena. Aqui havia ele, anos antes, como já o referimos, aprofundado os seus conhecimentos em anatomia com J.C.Loder; aqui, interessou-se ele pela química dos gases com Goettling (o primeiro Professor do departamento de Química Analítica da Universidade de Iena), e pelos trabalhos de Doebereiner, inventor do efeito catalítico da platina, de Ritter, descobridor da radiação ultra-violeta e fundador da electroquímica, e de Seebeck, descobridor do efeito termoeléctrico. Em Iena, Goethe leccionou, durante alguns anos, química dos corantes. Em ligação com as lições que ministrava, desenvolveu toda uma série de testes químicos para reacções de sais metálicos em solução, particularmente com ferrocianato de potássio, e para reacções fotoquímicas. O melhor testemunho de seus vastos interesses por esta ciência é a convicção que um dia exprimiu nestes termos "a química é a ciência que maior aplicação e mais ilimitada influência tem na nossa vida". E aos 78 anos de idade dizia com igual convicção: "a Ciência, especialmente a química, está tão cheia de vida que por ela podemos tornar-nos novamente jovens no mais agradável processo".

O seu interesse pela química dos corantes decorria do interesse que votava ao uso da cor que teve como etapa marcante o seu contacto com as obras dos grandes pintores, durante a sua viagem a Itália. Todo este interesse culminaria no seu Tratado das Cores, o seu Zur Farbenlehre, publicado em 1810. Questionando frontalmente a teoria das cores de Isaac Newton, por este identificadas como diferentes radiações luminosas com diferente comprimento de onda e, como tais dependentes só do carácter objectivo da radiação observada, sem qualquer dependência do sujeito que as observa, Goethe defendeu que o efeito da luz que se traduz nas diferentes cores depende intrinsecamente da percepção subjectiva do observador. No calor da polémica que sobre o assunto manteve durante toda a sua vida, com os defensores de Newton, em 1829, afirmava categoricamente: "o meu orgulho não reside no que tenho feito como poeta, mas sim no facto de ser o único que neste século, conhece a verdade sobre a difícil ciência da cor. Neste particular, estou consciente de ser superior a muitos".

A sua alma de poeta não lhe permitia prescindir da percepção pessoal que deveria afectar o efeito da luz traduzido em cor: "as cores são as acções e os sofrimentos da luz".

Em particular, o «Fausto» e «As Afinidades Electivas», duas das suas obras que mais contribuiram para imortalizar seu nome, são o reflexo mais eloquente da sua paixão pela ciências naturais traduzido em termos da sua cultura clássica.

O Fausto começa e acaba no Laboratório. Começa num laboratório químico mostrando Fausto desiludido com a limitação da ciência humana; levado por sua desilusão entrega-se à magia, em particular à Alquimia, sem que também nela encontre resposta para os problemas que o atormentam. Dentro de si há uma alma constantemente voltada para o inapreensível e inatingível que o saber humano é incapaz de satisfazer. De incursão em incursão, o mundo clássico da antiga Grécia encontra-se com o mundo nórdico, medieval e romântico, numa fusão e penetração recíprocas. A produção artificial, no Laboratório, do Homúnculo, o homem de proveta, exclusivamente constituído de cérebro e espírito, que tudo vê, mesmo os sonhos e os pensamentos mais recônditos, mas incapaz de amar, é a afirmação óbvia da necessidade que a ciência tem das artes clássicas. Na "Noite clássica de Walpurgis", o Fausto busca Helena, representante do mundo clássico mediterrânico, enquanto o Homúnculo se dissolve no mar no ensejo de assumir nova vida na unidade do Todo. Na aventura da Ciência, em todo o Drama está presente o destino humano da Tragédia grega.

Mas é nas «Afinidades Electivas» (1809) que cultura clássica e ciência mais explicitamente se entrelaçam. Transposição directa do tema científico das afinidades químicas para uma obra literária, nesta sua obra Goethe conta-nos a história de dois viúvos, o Barão Eduardo e Carlota que contraem matrimónio entre si, mais por fidelidade a uma velha promessa do que por amor. E nela figura a eterna luta entre o amor e o ódio que a filosofia antiga da Escola Atomista de Empédocles afirma encontrar-se no âmago de todo o drama que rege o cosmos: os elementos, os seres e as coisas são alternadamente unidos pelo Amor e separados pelo Ódio, num evoluir constante do Uno para o Múltiplo e do Múltiplo para o Uno. "Tudo se unifica graças ao Amor e cada elemento se separa arrastado pela força hostil do Ódio" [9].

Visitados por um Capitão e sua esposa Otília, amigos do casal, sob o efeito de sentimentos amorosos

inconscientes e latentes, Carlota interessa-se pelo Capitão, enquanto Eduardo se apaixona por Otília. Cria-se entre os quatro um idílio amoroso. Sereno, a princípio, acaba por provocar um grave conflito de sentimentos que não atinge os quatro do mesmo modo. De facto, enquanto Carlota e o Capitão conseguem renunciar ao seu amor, Eduardo não consegue escapar à atracção de Otília. Nos braços de sua esposa Carlota, crê que possui Otília. O conflito é tão gravoso que do casal Eduardo e Carlota acaba por nascer um filho que tem os olhos escuros de Otília e as feições do Capitão. O esquema de relações que entre os quatro se estabelece é a antropomorfização perfeita do que ocorre entre dois reagentes químicos AB e CD por virtude das Afinidades Químicas (= Wahlverwandtschaften) dos elementos que os compõem, no caso da afinidade do elemento A relativamente ao elemento C ser muito maior do que a sua afinidade relativamente ao elemento B a que se encontra inicialmente ligado, mesmo sem afinidades efectivas de eleição entre os elementos B e D:

 $AB + CD \longrightarrow AC + B + D$ 

O que acontece é o resultado natural de um determinismo científico estabelecido pela natureza e do qual se não escapa que opõe o livre-arbítrio (=Wahl) que nos permite escolher os caminhos que pretendemos dar às nossas teorias e modelos, e os parentescos determinados pela própria natureza (=Verwandtschaften) a que não conseguimos escapar.

A transposição das afinidades ou relações químicas para o campo das relações humanas considerada nesta obra de Goethe cativou parte do seu público; mas provocou também o desagrado de muitos. Já no nosso século, G. Bachelard haveria mesmo de rotulála de "síntese gratuita".

Confrontado com algumas das críticas dos desagradados, Goethe referir-se-ia um dia às afinidades electivas que escolhera para título da sua obra, como "símbolos éticos" nas ciências, "inventadas e usadas pelo grande Bergman" que teriam mais a ver com a poesia e o sentimento social do que com a própria ciência [10].

Esta sua referência produzida à guisa de defesa pessoal, deixa bem patente o compacto emaranhado em que assentou a relação mútua entre a ciência e a cultura, alicerçada numa formação literária, artística e filosófica.

#### 3. CONCLUSÃO

Nascido há 250 anos, Goethe é hoje reconhecido em todo o mundo como um génio da literatura alemã e universal. Autor de uma obra romanesca e dramática singulares, ele foi também um apaixonado praticante das Ciências Naturais, a Geologia, a Botânica, a Anatomia, a Meteorologia, a Física e a Química. A cidade onde viveu a maior parte da sua vida, Weimar, no ano em que celebra estes 250 anos é a Capital Europeia da Cultura. Goethe estudou Spinoza e Kant. Foi amigo de Schiller e admirou em pessoa Beethoven e a sua música. Admirado por Napoleão que lhe terá afirmado ter lido o seu "Werther" pelo menos umas sete vezes, escondendo-lhe, todavia, que considerava o livro uma obra pouco viril para os seus soldados, muito embora capaz de inspirar fortes sentimentos, Goethe foi, ao tempo em que os homens da ciência direccionados cada vez mais para uma prática especializada, se começaram a esquecer facilmente que "o Homem só é Homem pela Cultura", o exemplo vivo da componente humanizante que qualquer prática da ciência não deve deixar de

A ciência será ciência mesmo quando desumanizada, isto é, quando a sua prática em vez de servir o Homem na sua afirmação como Homem, agrida e ameace a sua existência quotidiana. Mas porque não é essa a ciência que desejamos, nunca será demais pugnar pela sua componente humanizante. E esta passa necessariamente por uma componente cultural.

As últimas palavras de Goethe terão sido "Mais luz". Todos desejaríamos que na celebração dos 250 anos do seu nascimento, elas retinam fortemente nos ouvidos de todos os praticantes da ciência, nas suas múltiplas implicações.

> A. M. Amorim da Costa Departamento de Química Universidade de Coimbra - Portugal

- \* Este título é tomado do título "Chemistry in Culture and Culture in Chemistry" da Lição Honorária do Professor R. Hoffmann da Universidade de Ítaca, U.S.A., a 16 de Agosto de 1999, no 37th Congresso da IUPAC - Fronteiras em Química: a Base Molecular das Ciências da Vida. As considerações que aqui produzimos não se cingem minimamente ao conteúdo dessa Lição. Mas porque a ele se deve a ideia desta nota, utilizámo-lo em preito de homenagem.
- 1. A. Fuchs, Goethe, un Homme Face à la Vie, Paris, A. Fuchs.Ed.,
- 2. H. Loiseau, Goethe, l'Homme, l'Écrivain, le Penseur, Paris, Aubier,1943.
- 3. Goethe, Hommage de l'Unesco pour le Deuxième Centenaire de sa Naissance, Paris, Unesco, 1949.
- 4. R. Gray, Goethe, a critical Introduction, Cambridge, Univ. Press,
- 5. Y. K. Centeno, J. Wolfgang Goethe, Ed. Verbo, Lisboa, 1972.
- 6. G.A.Wells, Goethe and the Development of Science, 1750-1900, Amsterdam, Sijthoff and Noordhoff Publ., B.V. 1978.
- 7. R. Berthelot, Science et Philosophie chez Goethe, Paris, Lib.Félix Alcan, 1932.
- 8. W. Jablonski, Goethe e le Scienze Naturali, Bari, Gius. Laterze & Figli, 1938.
- 9. Empédocles, Fragmentos, 16-17.
- 10. O. Krätz, Chimia, 48 (1994), p.9..



**Testing Material Division** 





#### Outros equipamentos que representamos EXCLUSIVAMENTE:

(Japão) - Balanças de precisão

(Alemanha) - Moinhos, análise granulométrica (peneiros)

(Alemanha) - Estufas (universais, incubação, vazio, baixa temperatura)

(Alemanha) - Equipamento básico de laboratórios, nomeadamente:
Agitadores (mecânicos/magnéticos/hélice), dispersor (UltraTurrax)...



LISBOA

PORTO

Campo Mértires de Pétrie, 110
Tels. (01) 352 85 41 · 356 04 54 · 352 72 93 · Fax (01) 352 87 52
Telem. 0931 60 87 25 · 1150 LISBOA · PORTUGAL

R. de Real, 1210 - A/B · Moreira Tels. (02) 948 69 05 · 948 68 68 · 948 68 47 · Fax (02) 948 61 32 Telem. 0931 53 16 98 · 4470 MAIA · PORTUGAL

## Juergen Heinrich Maar, Pequena História da Química,

Primeira Parte: Dos Primórdios a Lavoisier, Florianópolis, Papa-Livro Ed., 1999.

"Com a troca de ideias na sala de aula, os rascunhos se transformaram em textos e estes, finalmente, em livro". Nestes termos refere o autor deste volume a origem do texto que nos apresenta sob o título de "Pequena História da Química", apesar das suas 848 páginas e tratando do desenvolvimento da química só até Lavoisier. De imediato vem-nos à memória "A Short History of Chemistry" de J. R. Partington (MacMillan Press, Ltd, Londres,1937). Todavia, esta seria posteriormente desenvolvida pelo autor em quatro cuidados e minuciosos volumes (MacMillan Press, Ltd, Londres, 1961,1962, 1964, 1970). Não sabemos se esta será também a intenção de J. Maar. De qualquer modo, mesmo comparada com a obra desenvolvida de J. R. Partington, não será de todo rigoroso considerar este volume de J. H. Maar uma "pequena história da química". Muito menos se a comparamos com outros textos fundamentais que nos apresentam o mesmo assunto, como seja, a título de simples exemplo, a primeva "History of Chemistry" de T. Thomson ou "The Development of Modern Chemistry" de A. Ihde (Harper & Row, N-Y., 1964), a "Histoire de la Chimie" de R. Jagnaux (Baudry et C.ie, Paris, 1891) ou "Crucibles: the Story of Chemistry" de B. Jaffe (Fawcett Publ., N. Y., 1967).

Numa tentativa de caracterização pessoal do seu próprio texto, o autor afirma não se tratar de uma História da Química dirigida só a químicos; e diz-nos que se trata de uma "Pequena História" porque deliberadamente não trata de maneira exaustiva muitos dos assuntos abordados. Relativamente ao primeiro destes aspectos, não questionamos o epíteto com que o autor caracteriza o seu trabalho quando refere que deste modo se afasta duma "visão internalista" da História da Ciência, em contraposição a uma visão externalista; e não questionamos porque consideramos o epíteto desprovido de sentido rigoroso, pois não visualizamos qualquer História da Química que só os químicos possam entender. Relativamente ao segundo daqueles aspectos, consideramos que o primeiro e grande tributo de que é credora esta "Pequena História da Química" é o vasto elenco das fontes bibliográficas que suporta os diversos assuntos abordados. O carácter não-exaustivo do relato e da discussão de quaisquer dos assuntos tratados é gran-

demente compensado pela extensa bibliografia que apresenta, incluindo muitas das referências bibliográficas básicas para a história destes assuntos referentes a trabalhos desenvolvidos em Portugal, Brasil, Espanha e outros países latino-americanos que não é fácil encontrar em qualquer outro escrito do género de autores que as desconhecem e ignoram no desconhecimento mais geral que têm da nossa língua e de nossos feitos. É precioso o repositório bibliográfico que com este Volume passamos a ter à nossa disposição, apresentado no nosso próprio idioma. Se continua muito por fazer neste sentido, está dado um grande passo que se impõe louvar.

No vasto elenco bibliográfico apresentado há imprecisões e repetições desnecessárias que futuramente, se impõe corrigir e que uma elaboração mais demorada poderia ter evitado; e há, sobretudo, remissões que ousamos designar de "segunda-água" que se impõe ultrapassar: o testemunho de muitos autores énos apresentado por citação de terceiros e não por referência dos seus próprios trabalhos. É necessário evitar situações destas, e tanto mais quanto em várias das situações detectadas, não nos parece tratar-se de originais de acesso difícil. Impõe-se privilegiar sempre o contacto directo com as fontes.

O Relato histórico que nos é apresentado pelo autor desta "Pequena História da Química" assume que a história da química pode ser dividida em quatro períodos: o período da Protoquímica (toda a antiguidade até à era cristã); o período da Alquimia (os primeiros quinze séculos da era cristã); o período da Química Pré-Moderna (os séculos XVI e XVII); e o período da Química Moderna (a partir do séc. XVIII). A consideração desta divisão não é justificada pelo autor. A sua falta de rigor salta à vista nas próprias páginas em que é apresentada. Falta rigor ao período considerado como o da Protoquímica quando identificado como o "anterior ao surgimento do termo «química»" fazendo-o corresponder a toda a antiguidade até ao início da era cristã, quando se diz que o termo «química» pode ser tomado como derivado da palavra grega chemeia, que "surge pela primeira vez por volta do séc. IV, quando a emprega Olimpiodoro"; falta rigor ao período considerado como o da Alquimia marcado como iniciado com

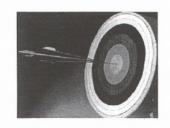


a nossa era e estendendo-se até 1500, quando depois é desenvolvido como compreendendo também a "Alquimia medieval europeia nos sécs XII a XVI" e a Alquimia dos Epígonos nos sécs. XVI a meados do séc. XVIII, e sem ignorar o grande entusiasmo pela Alquimia ainda reinante nos sécs. XVII e XVIII, inclusivé, em Portugal. Falta ainda rigor ao período considerado como o da "Química Moderna" quando tido como aquele que se desenvolveu a partir do século XVIII para logo de seguida o referir como o fruto "de uma longa evolução científica que começa no séc. XVII e termina no séc. XIX". Porque consideramos a periodização assumida como meramente sistemática a que falta qualquer fundamentação real, objectiva e precisa e sem fronteiras estanques no tempo e no espaço, não consideramos que tal falta de rigor tenha outra importância que não a falta de estrita congruência interna que qualquer obra deve possuir. O leitor atento facilmente a relevará face à justiça que importa reconhecer ao facto de os assuntos tratados de que o Sumário nos dá conta com clareza e pormenor, serem muito abrangentes e desenvolvidos com grande satisfação; e ainda, pela já mencionada preciosidade da bibliografia posta ao nosso dispor num mesmo volume em que são também muito cuidados e úteis os índices onomástico e de assuntos que inclui.

Com o autor, cremos que esta "Pequena História da Química" contribuirá muito positivamente para integrar a prática científica dos químicos no vasto mundo da cultura humanista que promove o desenvolvimento científico a desenvolvimento do Homem. Ficamos à espera que ela se complete com novo(s) volume(s) onde se trate do importante período que não foi abrangido no presente, com particular destaque para o desenvolvimento da química no quadro da "grande revolução científica" dos inícios do nosso século.

A. M. Amorim da Costa.





Espectrómetros para ánalise química.

**▲INDÚSTRIA** 

**▲**AMBIENTE

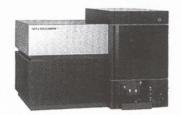
**▲**EXTRACTIVA

**▲**QUÍMICA

### Emissão óptica

ICP – Tecnologia CCD\* 120 – 800 nm

Sistema óptico circular



Faisca

Para a indústria metalúrgica e metalomecânica 120 – 800 nm

Opção:

Sistema Mapping com varrimento da superfície da amostra para detecção de inclusões e segregação em metais.



#### Raio-X

Por fluorescência, de energia dispersiva polarizada (EDXRF)



### Glow discharge

Para a análise química e análise superficial (tratamentos térmicos e superficiais metálicos)

Mais de 40 unidades instaladas.

Tecnologia alemã a preços económicos.

\*Estamos a organizar um seminário Para inscrições, favor contactar-nos.

Importador exclusivo:



EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

SBOA PORT

Campo Mártires da Pátria, 110
Tels. (01) 352 85 41 · 356 04 54 · 352 72 93 · Fax (01) 352 87 52
Telem. 0931 80 67 25 · 1150 LISBOA · PORTUGAL

R. de Real, 1210 - A/B · Moreira Tels. (02) 948 69 05 · 948 68 68 · 948 68 47 · Fax (02) 948 61 32 Telem. 0931 53 16 98 · 4470 MAIA · PORTUGAL

#### A. HANNA



A1. Medidor Portátil para Análise da Água: Mede Turvação, pH, Cloro, Bromo, Ferro, Iodo e Ácido Cianúrico

Na vasta gama de produtos Hanna Instruments, encontrase este medidor portátil para análise da água, especialmente vocacionado para águas de abastecimento público, capaz de medir os parâmetros mais importantes de uma forma rápida e eficaz.

Efectuar medições no terreno -Turvação, pH, Cloro Livre e Total, Bromo, Iodo, Ferro e Ácido Cianúrico - com resultados equivalentes aos obtidos no laboratório e em poucos segundos, com o C102 passou a ser uma tarefa simples.

Para efectuar medições de turvação, o operador pode seleccionar o factor de calibração préprogramado calibrando assim o instrumento com as amostras e medindo a sua concentração ou absorvância relativa.

A memória do C102 permite armazenar até 25 valores de amostras medidas, juntamente com a hora e a data. A presença do "relógio" interno permite recuperar em qualquer momento os dados da última calibração, em conformidade com as normas GLP, garantindo o bom desempenho do instrumento e confiança nos resultados.

A alta tecnologia presente no C102 tornou possível a realização de um instrumento verdadeiramente portátil, com uma relação preço/qualidade insuperável e altamente competitiva.

#### A2. HI 964400 Medidor de Oxigénio Dissolvido de Bancada

Actualmente, efectuar medições com alto grau de precisão e registar dados, são duas exigências fundamentais nos laboratórios. A resposta a estas exigências é o novo instrumento da Hanna, o HI 964400: um medidor de oxigénio dissolvido, de banca-



da, com microprocessador, registo de dados e interface RS232C. Com o HI 964400 as medições são directas, em ppm ou em %, o mostrador é largo (o que facilita a leitura), a calibração é automática para o oxigénio dissolvido e a temperatura (demorando apenas alguns segundos) e o instrumento reconhece automaticamente o valor de calibração.

O HI 964400 tem capacidade para registar até 8000 amostras divididas em 99 lotes e ainda a possibilidade de transferir dados para um computador através do interface RS232C.

Este instrumento está em conformidade com as directivas CE. o que garante maior segurança para o utilizador e maior precisão nas leituras efectuadas. O HI 964400 é sem dúvida uma boa escolha para qualquer laboratório que necessite de controlar oxigénio dissolvido.



A3. C100 - O instrumento ideal para laboratório

O C100 da Hanna Instruments, é um dos instrumentos mais versáteis no mercado, medindo até 36 dos parâmetros mais importantes para determinação da qualidade da água. Como outros instrumentos desta série, o C100 funciona durante horas com uma pilha comum de 9V. Para além disto pode funcionar continuamente com voltagem de 12-20 VDC. Este instrumento é fácil de utilizar: no painel frontal estão indicados todos os parâmetros por ordem numérica e o mostrador indica essa numeração como referência durante o teste, o que facilita o processo. Considerando que o C100 mede várias dezenas de parâmetros e que pode ser calibrado em poucos segundos, o seu preço é bastante acessível.



A4. HI 955201/02 Termómetro de alta Resolução com Impressora e gama de -200 a +850 °C

A Hanna Instruments desenvolveu o HI 955201, termómetro com um canal ou o HI 955202 com dois canais, para satisfazer a necessidade crescente de efectuar medições de temperatura e imprimir dados nas gamas mais altas sem comprometer a resolução.

Estes termómetros possuem uma resolução de 0.1 °C na gama de 200.0 a 850.0 °C, e ainda impressora incorporada para imprimir os dados instantaneamente ou em intervalos de tempo. Isto significa que o instrumento pode imprimir as leituras sem necessidade de supervisão por parte do utilizador.

#### A5. pHel - A vantagem de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional

A maior parte dos problemas dos medidores de bolso são causados pelo facto dos eléctrodos serem pequenos e limitados em termos de desempenho. Por este motivo a Hanna Instruments introduziu no mercado o pHel!

Trata-se de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional de dupla junção, o qual permite efectuar medições precisas com leituras estáveis, facilmente visualizadas no mos-trador.

De salientar o modelo pHel1 com corpo em vidro, resistente a temperaturas até 80°C e pressão até 3 bar. Disponível também o modelo com corpo plástico (pHel), resistente a temperaturas até 70°C e pressão até 1.5 bar.

#### A6. HI 931002 Simulador, amperómetro e Calibrador versátil de 4-20mA, em um instrumento

O HI 931002 da Hanna Instruments é um simulador portátil com capacidade para controlar e ajustar 4-20 mA em qualquer



medidor de processo com ou sem gerador de voltagem.

O HI 931002 pode medir a corrente que entra, fornecer alimentação e simular uma saída de 4-20mA para calcibrar o seu instrumento de processo. O mostrador largo visualiza com claridade as leituras. O utilizador pode seleccionar entre a função de medição e a função de execução através do botão situado no painel frontal, e através de dois discos pode ajustar a corrente.

#### B. LABOCONTROLE

#### B1. IKA - Catálogo 98/99

O novo catálogo IKA encontrase disponível.

Contém informações sobre 18 grupos de produtos:

agistadores magnéticos, placas de aquecimento, agitadores mecânicos, homogenizadores, moínhos, etc.

Inclui fotocópias, texto, especificações e preços.

Peça-nos o catálogo.

#### C. LABORTEQUE



#### C1. Novo sistema para estudos Electroquímicos, RADIOMETER

A Radiometer Analytical acrescentou a sua gama Voltalab com o novo sistema Voltalab 31. Concebido para análise Electroquímica, combina a capacidade de um potenciostato 100 V / 1 A com a flexibilidade do software em ambiente Windows'.

As técnicas disponíveis incluem Pausa, Potencial de circuito aberto, Cronoamperometria, Cronopotenciometria, Voltametrias, Técnicas de Impulsos, F.A.S.T. e Técnicas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica. Para total flexibilidade estas técnicas podem ser acopladas em blocos, formando unidades de repetição.

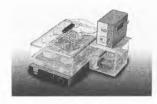
O sistema permite ainda a compensação da queda Óhmica por feed-back positivo, com determinação automática ou manual.





#### C2. Novas Centrífugas Centurion

A Centurion Scientific, introduziu nas suas centrífugas a nova tecnologia dos motores de indução, caracterizados por necessitarem de reduzida assitência. Deste modo, é possivel reduzir custos de manutenção, mantendo uma elevada qualidade. A gama é agora composta por centrífugas desde 6 000 a 14 000 rpm, com rotores angulares e basculantes com capacidade para tubos desde 0,4 ml a 100 ml. Estão também disponíveis modelos com refrigeração desde -4 a 40° C.



#### C3. Sistema para digestões enzimáticas, Velp Scientifica

O sistema é composto por agitador magnético Multistirrer, tanque para água em acrílico transparente e termostato de precisão. Permite a digestão simultânea de 6 frascos de 400 ml, sendo a velocidade de agitação regulavel de 50 a 850 rpm. A temperatura pode ser controlada desde a ambiente até 60° C.

#### C4. A Radiometer apresenta o novo sistema Voltalab 40. ...a imaginação é o limite...

Sistema integrado, que permite, sem necessidades de abertura do circuito ou mudança de software, a combinação das técnicas de Impedância Electroquímica com as de Voltametria, tornando-se um equipamento fundamental para estudos de corrosão, cinéticos, estados transientes, superfícies, etc.



Oferece a possibilidade de realizar expêriencias em Impedância desde 100 kHz a 1 mHz, em conjunto com as técnicas DC convencionais, permitindo varrimentos até 10 V/s, com uma resolução temporal de 1 ms. Um input A/D sincronizado com a aquisição de corrente e potencial, permite correlacionar valores externos com os dados electroquímicos (p. ex., fotoelectroquímica). O software multifunções, em ambiente Windows' foi concebido de forma a facilitar a sua utilização e inclui técnicas fundamentais, tais como Pausa, OCP, Cronopotenciometria e Cronoamperometria, Voltametria Linear e Cíclica e Espectroscopia de Impedância Potenciostática. Nas técnicas avançadas tem-se, Resistência de Polarização, Corrosão Galvânica e Voltametria Estacionária.

É ainda de referir, como inovação, que este é o primeiro sistema a permitir a compensação da Queda Ohmica através da Impedância Electroquímica.

#### D. SOQUÍMICA

#### D1. Soquilab

Soquilab - Laboratório Metrológico e de Ensaios, dedicado ao apoio a laboratórios de análises químicas, é acreditado pelo IPQ de acordo com a norma NP EN 45001 desde Setembro de 1993. O seu âmbito, na área de calibração, abrange os seguintes grupos de equipamentos:

- Equipamento de pesagem.
- Espectrofotómetros (UV-VIS e de Absorção Atómica).
- Titulares, Buretas Automáticas, Medidores de pH e de Conductividade.

O seu âmbito, na área de ensaios de características, abrange os seguintes grupos de equipamento:

- Espectrofotómetros (UV-VIS, Absorção atómica e Infravermelhos).
- Cromatógrafos gasosos.

### D2. Heidolph Elektro ISO 9001

Agitadores de Movimento Orbital.

Agitadores de Movimento circular e de vai-vem.

Agitadores Magnéticos com e sem aquecimento.

Placas de Aquecimento. Evaporadores rotativos. Bombas peristálticas.

#### D3. Thermo Environmental Instrumentos

Equipamentos para monitorização, em tempo real, da qualidade do ar:

- Analisadores para Ar Ambiente e Gases de Emissão
- Óxido de Azoto (NO<sub>v</sub>)
- Dióxido de Enxofre (SO2)
- Monóxido de Carbono (CO)
- Dióxido de Carbono (CO2)
- Ozono (O<sub>3</sub>)
- Gás Sulfídrico (H2S)
- Amónia
- Sistemas combinados.

#### D4. Grant - ISO 9002

Fabricante de equipamento de temperatura controlada para laboratório, data loggers, registadores e monotorização ambiental para aplicações industriais e investigação.

Banhos de água universais; banhos de ebulição; banhos com agitação, banhos de alta precisão com bomba de circulação, sistemas de arrefecimento, termostatos de imersão, circuladores, blocos de aquecimento, banhos de ultrasons e banhos para calibração.

#### D5. Brookfield ISO 9002

VISCOSÍMETROS E REÓMETROS

Viscosímetros analógicos e digitais para baixas, média e alta viscosidades.

VISCOSÍMETROS CONE/PLATE CAP1000 - Cone plate com velocidade fixa 750 RPM 50 HZ.

#### E. STV

#### E1. Liofilizadores

A E-C Apparatus apresenta a linha "Modulyo" com três unidades básicas e capacidades desde alguns microlitros até 20 litros. Cada uma destas unidades pode ser usada com uma vasta gama de acessórios e manifolds de acordo com as diferentes aplicações de liofilização. Como vantagem destas unidades importa referir a sua construção robusta e de elevada qualidade. Todas as partes em contacto com os vapores sãp em aço inoxidável, com uma elevada eficiência de condensação, devbido à grande superfície de condensação relativamente à capacidade de gelo.



#### E2. Micromodulyo™

Unidade compacta de baixo custo e pequenas dimensões mas, podendo efectuar os métodos comuns de liofilização com grande "performance" até -50°C. Possui vávula de dreno. Pode ser usado com uma trapa



#### E3. Modulyo<sup>TM</sup>

Ideal para trabalho médio de bancada. Apresenta capacidade de gelo até 5 litros e potência de regrigeração 1/3 hp atingindo os -55°C. Vem equipado com medidor de vácuo, indicador de temperatura e válvula de dreno. Pode funcionar como condensador ou como uma trapa de solventes.

A unidade MODULYO está concebida para liofilização de preparações biológicas e farmacêuticas mas pode ser usada em outras aplicações de vácuo tais como evaporação (sublimação) e destilação.



# E4. Supermodulyo<sup>TM</sup>

Unidade compacta de alta capacidade de condensação, com capacidade de gelo até 20 litros. A potência de regrigeração do sistema é de 3/4 hp e a temperatura atinge os -55°C. Limpeza e acesso do condensador na horizontal, sendo visível a formação de gelo. Está equipado com manípulo de remoção de gelo. Possui sistema de descongelação automática através de gás quente. É fornecido com bomba de alto vácuo integrada no equipamento, e cuja capacidade é de 12m3 h-1. Também pode ser usado como condensador ou como uma trapa fria de elevada capacidade.

O Supermodulyo cobre uma vasta gama de aplicações. Desde unidades multi-usos num laboratório central, até pequenas instalações industriais piloto. Para aumento da sua capacidade pode ser montada uma cabine na unidade base. A bomba de vácuo inclui o filtro de vapores de óleo e o Kit de retorno de óleo. A porta frontal permite fácil acesso tanto aos drenos, como à bomba e à válvula de admissão de ar, permitindo facilmente ver o nível de óleo e actuar no lastro da bomba de vácuo. A indicação do vácuo é feita através de uma Pirani. A indicação da temperatura é feita através de um termopar.

#### F. EN

#### F1. Camsizer

A metrologia das partículas por processamento de imagem digital tem oferecido recentemente

uma nova alternativa à análise de partículas. Com este método é possível satisfazer um elevado número e variedade de requisitos da metrologia industrial com elevado alcance para um grande intervalo granulométrico (36µm a 16mm). A informação do tamanho das partículas é fiável, feita com rapidez e elevada resolução. É um equipamento robusto, não é susceptível a interferências por forças exteriores, o que significa que possa ser utilizado em laboratórios, áreas de produção ou em aplicação "on-line" permitindo o controlo de um grande volume de matéria.

APLICAÇÃO: Dentro dos limites médios de medição o CAM-SIZER DA RETSCH está adequado para todos os sólidos não aglomerados, ex.: areias, detergentes em pó, sal, fertilizantes e

CAMSIZER é uma alternativa especialmente atractiva para análises tipo peneiração, nas seguintes circunstâncias:

- Quando o manuseamento fácil e rápido é difícil de obter (o que acontece com muitas análises minúsculas);
- Quando tiverem que ocorrer várias operações durante uma análise, ex.: controlo de qualidade contínuo;

CAMSIZER traz benefícios económicos (evitam-se desperdícios);

- Quando se pretende uma medição que forneça mais elementos (distintos por número grande variedade de espécies individuais, determinação exacta do tamanho de partículas, análise de forma das mesmas, etc.)

#### F2. GRINDOMIX

Novo moinho para área alimentar e biológica.

O moinho GRINDOMIX -GM200 - é um sistema inovador e profissional para preparação de amostras para análise laboratorial:

- Produtos secos, contendo água e/ou gordura.
- Manuseamento simples rápido e seguro
- Curtos períodos de moagem
- Parâmetros de trabalho reprodutíveis (indicação digital do tempo e velocidade)
- Volume de amostra aprox.: 100ml até 700 ml
- Dimensões 200x370x270mn; peso 7,5 Kg
- Motor industrial 700 W

PARA INFORMAÇÕES MAIS DETALHADAS SOBRE OS **NOVOS PRODUTOS** RECORTE AS FICHAS QUE LHE INTERESSAREM E ENVIE DENTRO DE UM SOBRESCRITO PARA A MORADA RESPECTIVA

#### HANNA INSTRUMENTS

Árvore Industrial, lote 10, Lugar de Varziela, 4480 VILA DO CONDE Tels. (02) 637184 - Fax (02) 637185

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

A.1 🗆 A.2 🗆 A.3 🗆 A.4 🗆

A.5 🗆

#### LABOCONTROLE

Equipamentos Científicos e de Laboratório, Lda.

Largo Prof. Fernando Fonseca, 5 B - 2795 LINDA-A-VELHA Tel: 01 4143148-4151429-4197945 - Fax: 01 4151430 E-mail: laborteque@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

B.1 🗆

#### LABORTEQUE

Comércio de Equipamentos Laboratoriais, Lda.

Rua das Chagas 20 1º E, 1200 Lisboa Tel: 01 3421758, Fax: 01 3423185 E-mail: laborteque@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

C.1 🗆 C.2 0 C.3 🗆 C.4 D

#### SOQUÍMICA

Soc. de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 - 1500 LISBOA Tel. (01) 716 51 60 - Fax (01) 7716 51 69

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

D.1 🗆 D.2 0 D.3 🗆

D.4 0 D.5 0

#### STV

Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda. Casal da Serra, lote 103 - loja Esq. - 2625 PÓVOA STA. IRIA Tel. (01) 956 30 07 - Fax (01) 956 29 97

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

EN - Equipamentos de Análise e Ensaio, Lda. Campo Mártires da Pátria, 109 - 1150-227 LISBOA Tel. (01) 352 72 93 - Fax (01) 352 85 41 Rua de Real, 1210 A/B - 4470 MOREIRA MAIA Tel. (02) 948 68 68 - Fax (02) 948 61 32

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

F.1 🔾 F.3 🗆

# KONIK-TECH

Rua Prof. Barbosa Sueiro, Ed. M1.2 Estúdio 2, Telheiras, 1600 LISBOA

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

G.1 🗆

Nome		
Morada		
Telefone	Fax	
Nome		
Morada		
Telefone	Fax	
Nome	+	
Morada		
Telefone	Fax	
Nome		
Morada		
Telefone	Fax	
Nome		
Morada		
Telefone	Fax	
Nome		
Morada		
Telefone	Fax	
Nome		
Morada		
Telefone	Fax	

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO: cereais, vegetais, queijo, salame, carne, peixe, pimentos, batatas, laranjas, produtos enlatados, cogumelos, sopas instantâneas, massas alimentares, pão, alguns produtos congelados tais como ervilhas e cenouras, frutos secos, grão de cacau,

#### F3. ICP — Tecnologia CCD

O modelo CIROS fabricado pela SPECTRO ANALYTI-CAL INSTRUMENTS -Alemanha, é o mais recente espectrómetro de emissão óptica com fonte de PLASMA (CCD) lançado no mercado Mundial.

Da experiência acumulada resulta, por um lado o melhor desempenho por outro a optimização dos custos de producão.

Na qualidade de representantes exclusivos da SPECTRO ANALYTICAL INSTRU-MENTS, o nosso especialista de produto está à disposição para prestar esclarecimentos relativos a aplicação, serviço e preço.

# F4. Estufas/Incubadoras MMM

Após o lançamento inicial de estufas com e sem ventilação forçada Venticel/Ecocell e incubadoras (+5 a 70°C). A MMM lancou recentemente 3 novos tipos de estufas.

· Estufas sem ventilação forçada - com revestimento interior em Epolon (anti-corrosivo) preparada para trabalhar com a maioria dos reagentes que existam no mercado.

Características: Volume: 55-111-222-404-707 litros; Temperatura: max 125°C; Revestimento interior em Epolon; Prateleira com revestimento em Epolon.

- Estufa de vácuo Características: Volume: 22 litros; Indicador de pressão; Válvula gás/ar ajustáveis; Porta com válvula segurança Ventiflex; Vácuo (max) 10-3; Temperatura: +5 a 200°C.
- Incubadora refrigerada -Características: Temperatura: 0° a 999°C; Volumes: 55-111-222-404-707 litros; Cartão de acesso e programação da incubadora; Variação: ±0,1°C; 4 programas de trabalho.

#### G. KONIK-TECH

### G1. Novo KONIK HRGC Série 4000 B PEAK POWER

O Grupo Konik é o único fabricante actual europeo que desenha, fabrica e distribui linhas completas de Cromatografía de Gases e HPLC, exportando actualmente para mais de 70 países com oficinas próprias nos Estados Unidos e América Latina. Como fruto dos mais de 25 anos de experiência como fabricantes espanhois únicos nestas tecnologias, desenvolvemos o KONIK HRGC 4000 B PEAK POWER, inigualado tecnológicamente por nenhum outro equipamento da concorrência, com o único objectivo de satisfazer os compromissos analíticos mais exigentes a uns preços acessíveis adequados a qualquer situação. As principais novidades introduzidas no PEAK POWER são as seguin-

- 1.- Novo forno com controlo de temperaturas PID, programação de até 15 rampas e precisão de temperaturas de 0.1°C visualizado no ecrãn (¡Somos 10 vezes mais reproduzíveis que qualquer outro!).
- 2.- Novo microprocessador com ecran retroiluminado gráfico. Permite visualizar todos os parâmetros de um método simultâneamente, assim como o cromatograma de saída e o programa de temperatura.
- 3.- Novo Injector Capilar Multimodo Universal Livre de purga de septum com EPC. Só com poupança do gás de purga, terão o equipamento amortizado em menos de 3 anos!. Eliminamos totalmente a discriminação de compostos voláteis, graças à estanque do injector e eliminação da purga de septum.
- 4.- Novos detectores FID, ECD, NPD e TCD totalmente redesenhados e digitalizados com EPC. A fantástica sensibilidade dos FID e ECD, avaliada por múltiplos clientes, adicionamos a major linearidade.

# Química (e Cor) de Metalocenos\*

A. ROMÃO DIAS

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal

Na primeira parte deste artigo descreve-se brevemente o nascimento da química organometálica moderna com a descoberta acidental do ferroceno em 1951 e a elucidação da natureza da sua ligação química em 1952. De facto já eram conhecidos alguns compostos que hoje classificamos de compostos organometálicos tais como carbonilos metálicos, alquilos de zinco, entre outros, sendo de destacar, pelo seu carácter "exótico" para a época, o sal de Zeise Na[PtCl $_3$ C $_2$ H $_4$ ] descoberto em 1827 mas cuja ligação química só foi compreendida após a elucidação da ligação no ferroceno. Dos metalocenos ou compostos "sandwich" tipo ferroceno passamos para os chamados metalocenos dobrados e, em particular, são descritos alguns resultados "clássicos" e recentes da química dos ditiolatos ( $C_5$ H $_5$ ) $_2$ M(SR) $_2$  como ligandos organometálicos coordenando-se a outro metal M'A mensagem geral é uma apologia da química organometálica.

# 1. INTRODUÇÃO

A Direcção da Sociedade Portuguesa de Química decidiu que o XVI Encontro Nacional da SPQ seria realizado em Guimarães, Setembro de 1998, e teria como tema A COR. Dada a minha longa ligação aos destinos da SPQ, raramente falto a um Encontro Nacional; eles começaram por ser e deviam continuar a sê-lo, a Grande Festa dos químicos portugue-



Alberto Romão Dias nasceu em Lisboa em 1941. Licenciou-se em Engenharia Químico-Industrial no Instituto Superior Técnico (IST) em 1964, sendo monitor de química analítica no ano lectivo 1963/64 e nos dois anos seguintes 2º Assistente além do quadro. De Setembro 1966 a Janeiro de 1970, data em que obteve o doutoramento, trabalhou sob a

supervisão do Doutor Malcolm L.H.Green, no Inorganic Chemistry Laboratory da Universidade de Oxford, onde se iniciou na química organometálica, em geral, e na química dos metalocenos dobrados, em particular.

Quando regressou a Portugal criou no IST, no âmbito do então Centro de Estudos de Química Nuclear (hoje Centro de Química Estrutural), o primeiro grupo de química organometálica de metais de transição a funcionar no país

Durante cerca de 30 anos muitas foram as teses de doutoramento e mestrado nas áreas da química organometálica e catálise homogénea que se realizaram, total ou parcialmente, no seu laboratório.

É , desde Dezembro de 1979, Professor Catedrático de química inorgânica no IST.

Foi Secretário Geral da Sociedade Portuguesa de Química (1978-88) e Presidente da mesma (1989-91).

ses. Devo, porém, confessar que naquele caso não estava muito motivado em participar. A razão é simples: o tema era a cor e a minha investigação não está directamente relacionada com aquele tema. Aconteceu, no entanto, que um grupo de amigos simpáticos propôs o meu nome para recipiente do Prémio Ferreira da Silva de 1998 e o júri teve a bondade de aprovar essa proposta. Nestas circunstâncias, eu tinha mesmo de ir a Guimarães proferir a Lição Ferreira da Silva, não havia forma de escapar. Para agravar ainda mais as coisas, o meu amigo Hernâni Maia, num simpático bilhetinho que me enviou, pedia-me para não me esquecer que o tema do Encontro era A COR. E então comecei a pensar: já que não podia pegar o tema de frente, procurei maneira de o pegar de cernelha.

A minha actividade científica tem sido essencialmente centrada na síntese de compostos organometálicos de metais de transição. Ora, como todos sabemos, salvo alguns casos de compostos, principalmente com metais do, os complexos de metais de transição têm uma variedade e uma intensidade cromática impressionantes. Assim eu poderia, falando de química dos metalocenos, aderir um pouco ao tema, referindo as maravilhosas cores desses compostos. A segunda linha de ataque foi, com a ajuda dos meus amigos Adelino Galvão e Luís Veiros, fazer uns acetatos todos bonitinhos e cheios de cores, que como é óbvio, não posso reproduzir neste artigo (arruinaria a SPQ !). Para quem trabalha em síntese de metais de transição, a cor das soluções e dos cristais (os cristais são o clímax do prazer para um químico de síntese) é objecto de enorme atenção e há mesmo fetiches sobre se esta ou aquela cor é bom sinal ou mau sinal. E foi então que me lembrei de uma canção muito popular na minha juventude, Teus olhos castanhos, cantada pelo, na altura, famoso Francisco José (aliás irmão do não menos famoso Prof. Galopim de Carvalho). Decidi, então, com a ajuda da Ana Galvão, na altura minha estudante de doutoramento, glosar livremente a ideia aplicando-a às cores dos cristais e surgiram os versos que se seguem.

Ainda contemplei a possibilidade de, no início da lição, cantar esta versalhada com a música da canção inspiradora. Perante esta ideia, os meus amigos ficaram em pânico: é sabido que quando eu canto, ou falo alemão, a rejeição da Natureza é tal que até as lâmpadas caem do tecto. Face a isso desisti, com grande pena minha, de cantar.

. . a Coi

# Cristais castanhos... e de outras cores!

Os cristais castanhos De encantos tamanhos Dão um trabalhão São estrelas fulgentes, Brilhantes, luzentes Caíndo na solução.

Os vermelhos, cor de sangue, São os mais apetecidos Tê-los puros pôs-me exangue, Mas os referees foram vencidos.

Cristais verdes são traição, São cruéis como punhais, Davam boa difracção Mas já não difractam mais.. O preto é mau sinal Fico logo mal disposto Tanto trabalho afinal E está tudo decomposto.

Cristais azuis são ciúme Feitos noutra bancada Copiando ficava impune Mas não consegui nada. Cristais brancos, frustração Ligando não coordenado, Lá se foi a ilusão... Adeus tese e ordenado.

Amarelos são instáveis Quando são do dihidreto Mas são muito mais estáveis Se forem do difluoreto.

A.R. Dias e Ana Galvão, resultados não publicados.

# 2. UMA BREVE RESENHA HISTÓRICA

É universalmente aceite que o final de 1951 e o início de 1952 se podem considerar como o "ano" zero da moderna química organometálica dos metais de transição, em geral, e da química dos metalocenos, em particular. De facto, em 1951, T.J. Kealy e P.Pauson [1] publicaram ná *Nature* um artigo em que descreviam a reação de FeCl<sub>3</sub> com o reagente de Grignard MgC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>X em que, em vez do produto pretendido, o fulvaleno



obtinham um outro composto de estequiometria  $Fe(C_5H_5)_2$ , muito estável, que formava belos **CRISTAIS LARANJA**. Num artigo publicado no *Journal of Chemical Society* em 1952 (mas submetido em 1951), S.A. Miller e colaboradores [2] descrevem que ao fazer reagir  $Fe^{\circ}$  (pó) com diciclopentadieno( com o mesmo objectivo do grupo anterior) obtêm também **CRISTAIS LARANJA** com a estequiometria  $Fe(C_5H_5)_2$ .



Esta descoberta ocasional (serendipidade) de um composto fora do comum pôs imediatamente o problema de propôr para ele uma estrutura, isto é, como seria a ligação química? As estruturas propostas pelos dois grupos referidos eram as seguintes:

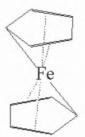
$$\begin{array}{c|c} H & & H \\ \hline Fe & & H \\ \end{array}$$

Esta história tem o seu desenvolvimento seguinte em 1951/52 no Departamento de Química da Universidade de Harvard, USA, onde o jovem químico inglês Geoffrey Wilkinson tinha sido recentemente recrutado para ensinar química nuclear, a sua especialidade. No entanto, devido a mudanças de planos, foi-lhe atribuido essencialmente o ensino da química inorgânica, tarefa para a qual se preparou lendo e estudando os livros relevantes(que na altura não eram muitos), com destaque para a, então, bíblia da Química Inorgânica, *The Chemical Elements and their Compounds*, de N.V.Sidgwick, recentemente publicada e *The Nature of Chemical Bond* de Linus Pauling (1939), entre outros.

Em finais de 1951, Bob Woodward [3], Professor de Química Orgânica também em Harvard, chamou a atenção de Geoff Wilkinson para o título de um artigo a ser publicado no *Journal of Chemical Society* [2] sobre o "Diciclopentadienilo de ferro". Tendo trabalhado bastante com o diciclopentadieno, a curiosidade de Woodward sobre este artigo era muita. Em Janeiro de 1952, Geoff Wilkinson vê na *Nature* o artigo de Kealy e Pauson [1]. Dado que toda a literatura publicada indicava que os alquilos e fenilos metálicos eram instáveis, a reacção imediata de Wilkinson foi: "Jesus Christ! It can't be that!"

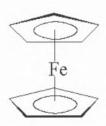
Quem conheceu o meu avô científico, Geoff Wilkinson, e a sua voz fanhosa, pode imaginar quão deliciosa teria sido aquela exclamação, se ele a tivesse pronunciado em voz alta.

Dada a ideia que já tinha formulado de que os complexos metálicos com o ligando butadieno deveriam ser quelatos <u>cis</u> a primeira estrutura que imagina é a seguinte:



No entanto, rapidamente se lembra do que aprendeu nos livros atrás referidos. Na página 84 do Sidgwick, este descreve o ião ciclopentadienilo da seguinte forma: "Temos uma estrutura que é semelhante à molécula neutra de benzeno; uma molécula perfeitamente simétrica com cinco grupos CH dispostos de forma semelhante e ao mesmo tempo mais seis electrões de valência para além dos necessários para manter as ligações simples na molécula".

Lembrando-se também das estruturas de ressonância de Pauling, que tornam todos os átomos de carbono equivalentes, a conclusão veio imediatamente a seguir: "It's a sandwich"



Bob Woodward, que também tinha visto a nota na *Nature*, chega à mesma conclusão de Wilkinson e em breve começam a colaborar; Woodward mais interessado na química orgânica do anel aromático e Wilkinson mais interessado em preparar análogos com outros metais. Após poucas semanas surge a primeira nota para o *Journal of American Chemical Society* [4], à qual em breve outras se seguiram. Entretanto, Mark Whiting, um pós-doc de Woodward, tinha cunhado para o composto Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> o nome de **FERROCENO**, por analogia com o benzeno. Ao mesmo tempo que a investigação descrita decorria em Harvard, do outro lado do Atlântico, na Technische Hochschule de Munique, E.O. Fisher tinha chegado às mesmas conclusões sobre o ferroceno [5]. Pelo seu trabalho pioneiro na química dos compostos sandwich, Geoffrey Wilkinson e Ernst Otto Fisher foram galardoados com o prémio Nobel da Química em 1973.



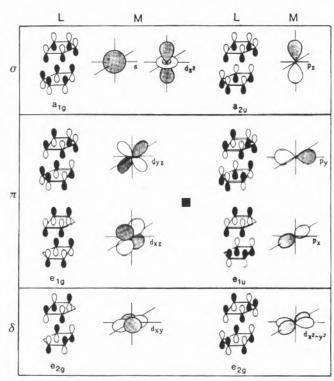
Ernst Otto Fischer

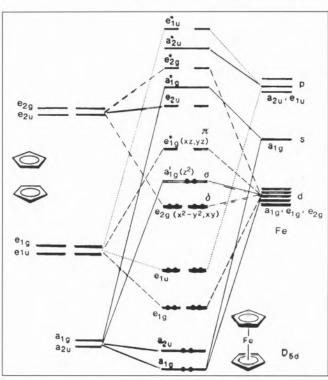


Geoffrey Wilkinson

Recomendo vivamente a leitura do artigo de Geoff Wilkinson sobre os primeiros quatro meses do frenesim em Harvard [6].

A ligação química nos metalocenos é, à luz da estrutura proposta e confirmada, bem compreendida. Qualquer aluno dos primeiros anos de um curso de Química não terá hoje em dia muita dificuldade em identificar as combinações de orbitais permitidas por simetria e, a partir daí, construir o respectivo diagrama de orbitais moleculares para o ferroceno. Para uma discussão recente ver o artigo de J.C.Green [7].





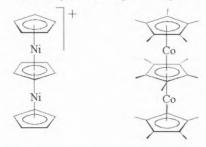
. . a Cor

Para além do ferroceno, estão bem caracterizados como verdadeiros compostos sandwich neutros com ligandos ciclopentadienilos os seguintes:

$(C_5H_5)_2V$ ,	$(C_5H_5)_2Cr$ ,	$(C_5H_5)_2Mn$ ,	$(C_5H_5)_2Co$ ,	$(C_5H_5)_2Ni$ ,
Púrpura	Escarlate	(iónico)	Púrpura	Verde
$(C_5H_5)_2Ru$ ,	$(C_5H_5)_2Os$ ,			
Branco	Branco			

São conhecidas outras espécies com a mesma estequiometria  $(C_5H_5)_2M$  mas que, ou são diméricas envolvendo pontes de H (além de outros tipos estruturais), como por exemplo, para M = Ti, Zr, Nb e Ta, ou só existem como intermediários reactivos, mais ou menos bem caracterizados, como é o caso de M = Mo, W, Rh, Ir, Pd.

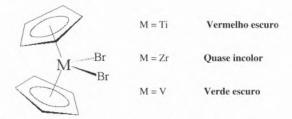
Embora relativamente raros existem também alguns compostos "sandwich dupla", como, por exemplo:



# METALOCENOS DOBRADOS

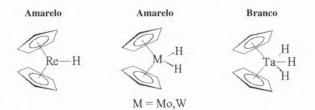
Os primeiros metalocenos dobrados foram descritos em 1953 pela equipa de Harvard:

$$MCl_4 + C_5H_5MgBr \rightarrow$$



Em 1954 foram também descritos por Wilkinson e Birmingham [9] os metalocenos dobrados (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti Cl<sub>2</sub> vermelho vivo, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>2</sub> amarelo pálido, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiI<sub>2</sub> púrpura, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>VCl<sub>2</sub> verde pálido, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NbBr<sub>3</sub> castanho avermelhado.

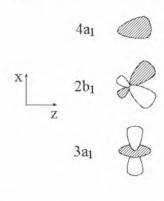
Tendo em vista obter compostos sandwich análogos ao ferroceno para os metais Re, Mo, W e Ta, Wilkinson, primeiro ainda em Harvard e depois já em Londres, no Imperial College of Science and Technology, fez reagir ciclopentadieneto de sódio com os respectivos cloretos metálicos em tetrahidrofurano. Em todos os casos o produto obtido não é um análogo do ferroceno, mas sim um hidreto do metaloceno dobrado.



O rendimento das reacções é baixo, mas melhora significativamente se à mistura reaccional for adicionado borohidreto de sódio como fonte conveniente de hidreto [10].

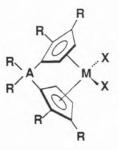
A opção entre uma geometria sandwich ou sandwich dobrada depende fundamentalmente da configuração electrónica do metal.

Em 1976 Hoffman [11] publicou um estudo, por teoria de orbitais moleculares, da ligação química nos metalocenos dobrados, em que identificou as orbitais de fronteira, isto é, as orbitais que, num composto  $(C_5H_5)_2ML_n$ , o metal pode usar para estabelecer as ligações com os ligandos L.



Assim, por exemplo, num monohidreto será usada a orbital  $4a_1$ , num dihidreto as orbitais  $2b_1$  e  $4a_1$  e num trihidreto as orbitais  $3a_1$ ,  $2b_1$  e  $4a_1$  [7].

Foram sintetizados, até hoje, certamente muito mais do que um milhar de matalocenos dobrados com uma grande variedade de metais e especialmente, de ligandos. Acresce que, em muitos deles, em vez do ligando C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (normalmente representado por Cp), é usado um ligando em que um ou mais átomos de hidrogénio do anel estão substituidos por outro grupo, em geral um grupo alquilo, sendo de destacar, pelo seu uso intensivo, o pentametilociclopentadienilo, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, (Cp\*). Mais recentemente têm merecido bastante atenção a síntese e a química dos chamados metalocenos *ansa* [12] em que os dois anéis estão ligados por um grupo em ponte.



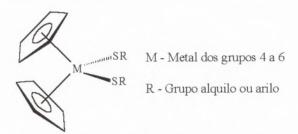
A razão para o interesse continuado na química dos metalocenos dobrados tem sido precisamente a sua grande quantidade e variedade, o que tem permitido muitos estudos de reactividade e de outras propriedades químicas e físicas. Por outro lado, muitos dicloretos de metalocenos de Ti, V, Nb e Mo provocam gigantismo celular, inibindo a síntese do DNA, o que os torna activos contra tumores; o complexo (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub> é uma das espécies mais activas, estando actualmente em curso o desenvolvimento da sua aplicação clínica [13]. Também recentemente os metalocenos *ansa* de metais do grupo 4, vieram revolucionar a catálise de polimerização de Ziegler -Natta, devido a provocarem polimerização muito rápida, estereoselectiva para muitos monómeros e pesos moleculares muito elevados. O interesse industrial é enorme e a despesa em investigação e desenvolvimento de processos industriais que usem este tipo de catalisadores ascende já a muitos biliões de dólares! [14]

Em conclusão, desde a descoberta acidental (serendipidade) do ferroceno em 1951, a química dos metalocenos não parou de crescer e com desenvolvimentos recentes de grande importância.

# 3. ALGUMA QUÍMICA DOS DITIOLATOS (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M(SR)<sub>2</sub> COMO "LIGANDOS ORGANOMETÁLICOS"

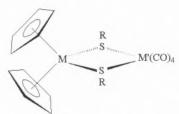
Tinha previsto que este capítulo seria um dos pratos fortes da minha Lição Ferreira da Silva. No entanto, a composição da audiência, em que predominam os colegas do ensino secundário, levou-me a privilegiar a parte introdutória, que, aliás, considero muito interessante, deixando-me pouco tempo para a descrição dos resultados científicos do meu grupo. Creio que a decisão foi acertada. Ao escrever este artigo para o Boletim da SPQ, deparei-me com o mesmo problema: a natureza do Boletim e o espaço disponível levam-me a tomar o mesmo tipo de opção. Daí que será um pouco telegraficamente que irei apresentar algumas moléculas interessantes.

Os derivados ditiolatos dos metalocenos dobrados são conhecidos desde o início dos anos 60.

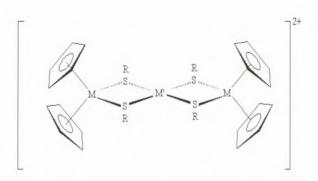


A sua capacidade para actuar como ligandos em complexos de outros metais (M´) foi rapidamente descoberta e muitos compostos polinucleares foram sintetizados com a seguinte estequiometria geral:  $[\{MCp_2(\mu.-SR)_2\}a(M`L_b]^d \ , \ a=1\ a\ 4, \ b=0\ a\ 3, \ c=1\ a\ 4, \ d=-1\ a+3$ 

# Alguns exemplos "clássicos:

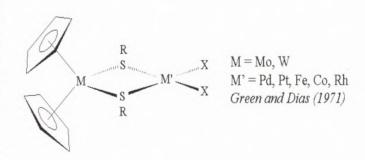


M = Mo, W M' = Cr, Mo, W Green and Dias (1969) M = Ti M' = Cr, Mo, W (M' → Ti ligação metal-metal) H. Köpf (1970)



M = Mo, W M' = Ni, Pt, Pd Green and Dias (1971)

M = Nb M' = NiGreen and Douglas (1972)



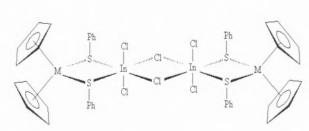
# Alguns exemplos recentes:

# a. Reacção com o tricloreto de índio

1.  $[MCp_2(SR)_2] + InCl_3 \rightarrow$ 

Vários produtos de acordo com o substituinte R e com as condições experimentais de recristalização

a. 
$$R = Ph$$

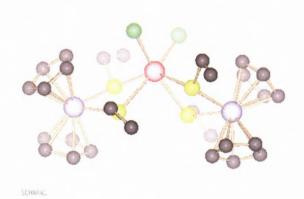


. . a Cor

b. R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, com o contra-ião PF<sub>6</sub>
 [In{MoCp<sub>2</sub>(μ-SR)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]

# c. R = Et, contra-ião BPh<sub>4</sub>

 $[InCl_2{MoCp_2(\mu-SEt)_2}_2][BPh_4].(CH_3)_2CO$ 

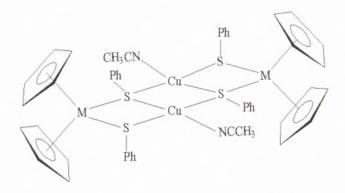


M. José Villa de Brito et al, J. Organometal, Chem., 1994, 466, 159

Em todos os exemplos apresentados até agora [MCp<sub>2</sub>(SR)<sub>2</sub>] é um ligando "bem comportado", actuando como ligando bidentado através de um par electrónico não partilhado de cada um dos átomos de enxofre

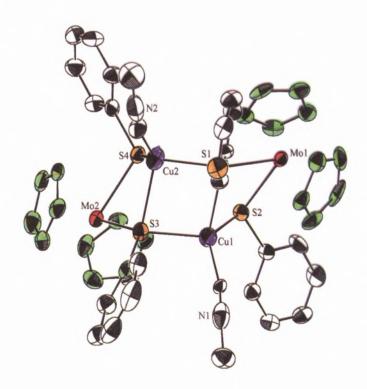
# b. Reacções com complexos de Cu (I) e Cu (II)

Obtêm-se vários complexos dependendo do composto de cobre de partida e das condições reaccionais. Mostramos apenas um exemplo:



(M. José Villa de Brito, resultados não publicados)

É interessante detectar aqui um comportamento ainda mais ou menos "honesto" do nosso ligando. Isto é: há dois áto-



mos de enxofre que só usam um dos seus pares não partilhados, tal como nos exemplos anteriores, mas há dois átomos de enxofre que usam os seus dois pares não partilhados.

# c. Reacção com o decacarbonilodirénio

Não se obtem o composto expectável com base num comportamento "honesto" do ditiolato:

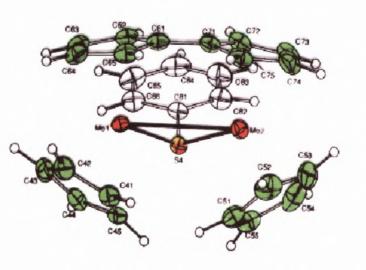
$$[\mathrm{MCp_2}(\mathrm{SC_6H_5})_2] + [\mathrm{Re_2}(\mathrm{CO})_{10}] \xrightarrow{p\text{-xylene}} \xrightarrow{\Delta}$$

$$C_6H_5$$
 CO  $C_6H_5$   $C_6H_5$ 

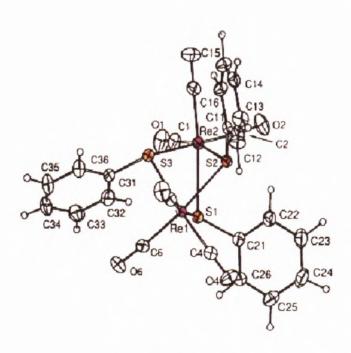
M. José Villa de Brito et al, J. Organometal, Chem., 1993, 453, 23

Na realidade, da reacção resultam vários produtos, dos quais dois foram completamente caracterizados e, para lhes dar origem, o ligando organometálico teve um comportamento mesmo "desonesto".

O primeiro é o seguinte complexo dinuclear, em que dois aneis Cp dão origem a um fulvaleno



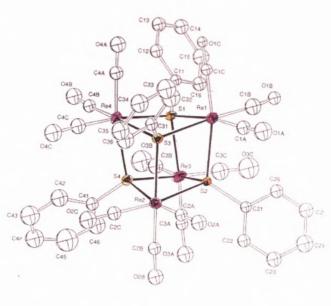
 $[M_2(\mu-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)(\mu-SC_6H_5)(\eta^5-C_5H_5)]^+$ 



 $[Re_{2}(\mu\text{-SC}_{6}H_{5})_{3}(CO)_{6}]^{\underline{}}$ 

O segundo é um cubano M<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

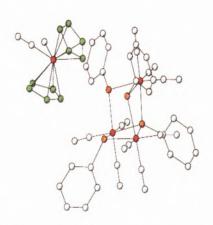
# $[Re_4(\mu-SC_6H_5)_4(CO)_{12}]$



# d. Reacção com o decacarbonilodimanganês

Aqui obtemos novamente um cubano, mas com um vértice "metálico" vazio, que tanto quanto sabemos, é o primeiro exemplo deste tipo de estrutura com pontes de tiolato

$$[\text{MoCp}_2(\text{SPh})_2] + [\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] \xrightarrow{\hspace*{1cm} \text{Xileno}} [\text{MoCp}_2(\text{H})\text{CO}]^+ [\text{Mn}_3(\mu\text{-SPh})_4(\text{CO})_9]^-$$



(M. José Villa de Brito et al, resultados não publicados

À laia de conclusão: fazer química organometálica é muito curtido e é importante. Devemos estimular mais jovens para trabalharem nesta área.

Aproveito para agradecer aos muitos dos meus colaboradores que tornaram esta lição Ferreira da Silva possível.

\* versão adaptada da lição Ferreira da Silva, 1998

..a Cor

#### BIBLIOGRAFIA E NOTAS

- 1. T.J. Really and P.Pauson, Nature, 1951, 168, 1039.
- 2. S.A.Miller, J.A.Tebboth and J.F. Tremaine, J.Chem.Soc., 1952, 632.
- 3. Robert Burns Woodward (1917-1979), o mais importante químico orgânico do século vinte, recebeu o Prémio Nobel em Estocolmo em 1965. Ele marcou a sessão, não com uma descrição do trabalho já publicado, mas sim com o anúncio de um novo resultado em que tinha estado a trabalhar intensamente par aquela ocasião: a síntese total de um antibiótico da cefalosporina. Mesmo perante as hostes dos augustos laureados Nobel, Woodward demonstrou um génio raro e, de facto, a atribuição do Prémio Nobel precedeu as suas maiores realizações.

Esta nota foi extraída do livro *Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992*, editado por Laylin K.James e publicada em 1993 pela *American Chemical Society* e pela *Chemical Heritage Foundation*, obra de referência que vivamente recomendo.

- 4. G.Wilkinson, M.Rosenblum, M.C.Whitig and R.B.Woodward, J.Am.Chem.Soc., 1952, 74, 2125.
- 5. E.O.Fisher and W.Pfab, Zeitschrift fur Naturforchung B, 1952, 7, 377.
- 6. "The Iron Sandwich. A Recollection of the first Four Months." Geoffrey Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, 1975, 100, 273.
- 7. J.C.Green, Chemical Society Reviews, 1998, 27, 263.
- 8. G. Wilkinson, P.L.Pauson, J.M.Birmingham, F.A.Cotton, J.Amer.Chem.Soc., 1953,75, 1953.
- 9. G.Wilkinson and J.M.Birmingham, J.Amer. Chem.Soc., 1954, 76, 4281.
- 10. M.L.H.Green, J.A.McCleverty, L.Pratt and G.Wilkinson, *J.Chem.Soc.*, 1961, 4854 e referências aí citadas.
- 11. J.W.Lauber and R.Hoffman, J.Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 1729.
- 12. Do latim *ansa* asa: parte curva em arco por onde se pega num vaso ou num cesto. A expressão metaloceno *ansa* foi cunhada pelo químico americano H. H, Brintzinger, um pioneiro neste tipo de compostos.
- 13. P.Kopt-Mayer, in "Complexes in Cancer Chemotherapy", ed. B.K.Keppler, Nova Iorque (1993), pp 259-296.
- 14. Ver, p.e. Chemical and Engineering News, 1995, 11, 15.

# Corantes, pigmentos e tintas

PIERRE LASZLO

Laboratoire de Chimie Fine aux Interfaces, Université de Liège, Bélgica e Département de Chimie, École Polytechnique, Palaiseau, França

Neste capítulo é abordada, em primeiro lugar, a relação entre Ciência e Arte, especialmente entre a Química e a Pintura. Uma vez que a relação entre a Química e a Arte é muito antiga, remontando, não a alguns séculos mas a alguns milénios, começa-se por referir a dimensão histórica. Depois examina-se como é que o que fazemos como químicos e o como fazemos como químicos explica a contribuição da Química para a Arte. Em segundo lugar é passada em revista a utilização de dez pigmentos diferentes, principalmente pigmentos antigos. Por fim, examina-se como é que um laboratório em geral, e um laboratório de química em particular, pode contribuir para a Arte e para a conservação da Arte e do património artístico, o que levanta questões que são tratadas à medida que aparecem.

# RELAÇÃO ENTRE CIÊNCIA E ARTE

Se se reparar na datação dos achados arqueológicos, verifica-se que as pinturas são extremamente antigas; as primeiras pinturas, as "primeiras galerias de arte" datam de há 30 mil anos, que é a datação para a gruta de Chauvet, em França (Figura 1).

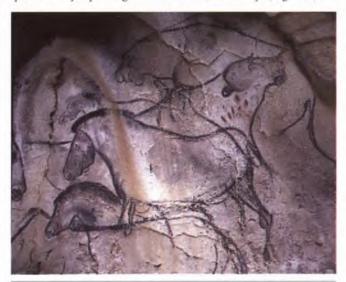


Fig. 1 - Gruta de Chauvet



Pierre Laszlo nasceu em Alger, em 1938. Fez os seus estudos secundários em Grenoble e no Rio de Janeiro, frequentou a Escola Normal Superior de Paris, e doutorou-se em Química na Sorbonne (1965), sob a orientação do Professor Edgar Lederer. Em 1962-63 foi *Rersearch Associate* em Princeton, onde trabalhou com o Professor Paul von R. Schleyer. Foi nomeado professor de Química (Orgânica) na Universidade de Liège, em 1970, e na Escola Politécnica de Paris, em 1986, onde dirige o laboratório de química fina. É

professor convidado em muitas instituições, entre as quais se destacam as Universidades de Chicago, Cornell, Berkeley e Colorado (EUA) e Lausanne (Suíça), e o Instituto de Ciência Molecular de Okazaki (Japão). Foi distinguido com a Medalha Randolph T Major da Universidade de Connecticut e prémios da Academia de Ciências de França e da Sociedade de Química Belga. É autor de mais de uma dezena de livros e de mais de duas centenas de artigos originais. As temáticas de investigação de Pierre Laszlo situam-se no âmbito da Química Orgânica: síntese, química biomimética e química prebiótica; uma química doce, que respeita o ambiente natural. Foi-lhe atribuído, muito recentemente, o prémio Maurice Pelouse 1999 (Fundação de França) pelo conjunto da sua obra de vulgarização.

Aqueles que se interessam por pintura pré-histórica gostarão de saber que no centro-sul de França, em Pech-Merle, há uma gruta que alberga um dos mais belos conjuntos de pinturas e que é provavelmente tão bela como Lascaux — Lascaux foi encerrada por um período que durará alguns anos. Na gruta de Pech-Merle, um dos mais belos frescos de cavalos tem cerca de 24 mil anos. Portanto, sem dúvida os químicos têm sido artistas desde há muito tempo. Àqueles que estiverem interessados nas relações entre a Química e a Arqueologia recomenda-se um livro maravilhoso sobre arqueologia, intitulado "Traces of the Past", editado por Addison-Wesley em 1997 (este livro é da autoria dum nosso colega dos EUA, Joseph Lambert, um excelente cientista do Departamento de Química da Northwestern University). Há evidência de que as cerâmicas têm cerca de 11 milénios e de que os esmaltes têm cerca de 6000 anos, tal como a metalurgia. Os corantes — e os mordentes que permitem que eles adiram — datam de há aproximadamente 2 milénios a.C., tal como os vidros. Os corantes orgânicos começaram a ser usados cerca de 12 mil anos a.C. e os cristais de chumbo surgiram cerca de 600 anos a.C.

No que diz respeito aos corantes orgânicos, a **púrpura**, extraída dos caracóis múrices, abundantes nas águas do Mediterrâneo, foi usada na antiguidade, especialmente para fins rituais, religiosos e afins. O **carmim** (o "kermès") extraído de alguns insectos com o mesmo nome foi pela primeira vez isolado pelos árabes. O seu nome foi usado para alguns corantes que ainda são utilizados. O **índigo** era obtido, nesta parte do mundo, a partir da planta de Vaud (*Indigofera* L.). As plantas de índigo são endémicas na Ásia e foram importadas muito cedo. Contudo, logo que as Américas foram descobertas, o chamado pau-de-campeche começou a ser usado para várias aplicações de tingimento.

O caracol múrice conduz-nos ao capítulo da autoria de Clementina Teixeira. Sendo um dever dos químicos colaborar com os professores do ensino secundário, há aqui também lugar para colaborarem com os artistas, porque os artistas andam precisamente à procura de tecnologias inovativas do tipo da que Clementina Teixeira desenvolve. Assim, se se fornecer aos artistas tecnologias que sejam relativamente simples de implementar, como é o caso do crescimento destes cristais e dos cristais que podem ser corados, então estar-se-á a fazer um bom trabalho. É de referir o excelente trabalho estético e científico desenvolvido pela equipa do Dr. Bart E. Kahr, do Departamento de Química da Universidade de Washington, em Seattle, no tingimento de cristais em planos reticulares específicos; estes são sistemas também extremamente interessantes no contexto que lhes é próprio.

A cor era, com certeza, muito importante para os alquimistas. No que se refere aos cristais de chumbo, é de salientar, em ...a Cor

primeiro lugar, o cinábrio, que é o nome dum dos vermelhões. O cinábrio é mencionado em alguns dos livros mais antigos de alquimia da China. Ko Hong, por exemplo, esteve activo entre 283 e 343, quer dizer, no período negro da nossa Idade Média, quando a Europa era devastada pela peste. Ko Hong escreveu um tratado de alquimia onde refere duas substâncias — o ouro e o cinábrio — como as mais eficazes em termos de assegurarem uma longa vida, de assegurarem a imortalidade. Pelo menos no que diz respeito ao cinábrio, não podia ter sido muito eficaz, visto que o cinábrio é o sulfureto de mercúrio, que, obviamente, é muito tóxico.

O zarcão é também um derivado dum metal pesado, o chumbo, como o vermelho de chumbo, mínio, de composição Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

O **ouripimento** é outro pigmento que é mencionado frequentemente nos livros antigos de química, um sulfureto de arsénio tal como o As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Os vitríolos eram sulfatos de vários metais, a maior parte das vezes de cobre e de ferro. O próprio nome vitríolo também era um acrónimo dum poema latino que convidava o alquimista a visitar o interior da Terra. Por exemplo, quando na Flauta Mágica Mozart avança para a cerimónia da iniciação, toda a representação é feita a partir da palavra vitríolo.

O branco de Veneza, que será novamente referido mais abaixo, era uma mistura de sulfato de bário com branco de chumbo, ou seja carbonato de chumbo, um pigmento usado desde os tempos mais antigos.

Avancemos agora para o século XIX, para referir a sua contribuição para este tema, nomeadamente com os pigmentos. Jean Antoine Chaptal, Jean-Baptiste Dumas, Louis Jacques Thenard, Michel Eugène Chevreul, William Henry Perkin, Louis Pasteur e Paul Ehrlich são alguns cientistas do século XIX que deram contribuições relevantes para a química da cor. Começaremos pelos últimos três, Perkin, Pasteur e Ehrlich, que materializam uma conjugação fascinante entre cor, Química Biológica e Medicina. Em 1854, com apenas 19 anos de idade, William Henry Perkin decidiu fazer quinino. Para isso, planeou uma síntese baseada na composição deste fármaco contra a malária. Perkin ficou espantado com o resultado, quando no recipiente de reacção obteve uns lindos cristais púrpura a que chamou malveína. Perkin conseguiu convencer o pai e o irmão mais velho a montar uma fábrica para a produção industrial deste corante. Felizmente para a família Perkin, a rainha Vitória gostou desta cor, o que fez com que se tornasse moda. Foi assim que teve início a moderna indústria de tingimento que, naturalmente, na última metade do século XIX teve um crescimento muito rápido, especialmente na Alemanha.

Na Alemanha, no fim do século passado e princípio do século XX, Paul Ehrlich era um microbiologista perito na utilização de corantes, isto é, na utilização das cores para tingir selectivamente as suas lâminas de patologia. Na viragem do século teve a seguinte ideia: se os corantes podiam tingir selectivamente certas partes de um espécime, talvez pudessem também constituir aquilo a que chamou a "bala mágica", isto é, que pudessem tratar doenças específicas. Nessa altura, a Alemanha era um império colonial com colónias em África. Assim, Ehrlich atacou primeiro algumas doenças tropicais, começando pelo Tripanosoma, ou seja, o agente infeccioso da doença do sono na África negra. Este foi o primeiro sucesso da quimioterapia, por volta de 1905. Prosseguindo nesta linha, por volta de 1915 Ehrlich veio a inventar o Salvarsan, a primeira droga activa contra a sífilis.

Voltemos agora ao princípio do século XIX, com o químico francês Jean Antoine Chaptal, conde de Chanteloup. Na sua obra "Éléments de Chimie", publicada em 1803, pode lerse: "Le préjugé qui règne en despote dans les ateliers de peinture, en écarte le chimiste comme un inovateur dangereux et le proverbe si accrédité que expérience passe science, contribue encore à écarter la lumière des ateliers". Quer dizer que nessa época, isto é, no princípio do século XIX, havia uma fricção, que ainda subsiste nos nossos dias, entre o artesão, que tem a experiência, e o cientista, que tem o conhecimento. E Chaptal continua, explicando a sua teoria da cor ligada à calcinação de metais. Com efeito, tendo notado que certos óxidos metálicos mudam de cor com a temperatura, inventou uma teoria para as cores dos vários pigmentos que eram conhecidos na época. Esta teoria era obviamente baseada na teoria da acidez de Lavoisier, ligando a cor ao conteúdo do material em oxigénio.

Segue-se um excerto do livro de Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) intitulado "Traité de Chimie appliquée aux Arts" — Dumas era também professor da "École Polytechnique". "Il réserve toute son attention pour les phénomènes de contact qui déterminent la réunion ou la séparation de molécules différentes par la nature". E um pouco mais à frente: "Nous sommes environnés d'une foule de matières variées qui sans cesse se combinent, se désunissent de manière à produire des modifications infinies en apparence". Pode definir-se a Química como uma arte combinatória de dissociar e recombinar, que os alquimistas já tinham estabelecido, podendo deste modo produzir-se um número infinito de substâncias diferentes, o que é importante.

Louis Jacques Thenard ficou conhecido para a posteridade talvez mais como um vilão; com efeito, por não o suportar, Victor Hugo chamou Thenardier à família particularmente odiosa dos "Misérables": Cosette sofre muito às mãos de Thenardier. Não sendo só um bom químico, Thenard veio a tornar-se também Ministro do Interior de Napoleão; com tais poderes políticos, atraiu, naturalmente, muitas críticas. Thenard, como veremos, foi o inventor dum azul que descreve em 1866 no seu "Traité de Chimie Élementaire" nos seguintes termos: "L'oxyde et l'arséniate de cobalt que l'on emploie pour colorir en bleu les porcelaines, le verre, faire le bleu d'azur et le bleu de cobalt proprement dit".

Debruçar-nos-emos agora mais demoradamente sobre Chevreul porque a sua contribuição para a química da cor foi enorme. Michel Eugène Chevreul viveu uma longa vida (1786-1889) e fez toda a sua carreira no "Muséum National d'Histoire Naturelle", inicialmente como assistente e, a partir de 1830, como professor; em 1864 tornou-se director. É muito conhecido no mundo dos livros de química pela sua contribuição para a química das gorduras. Isolou os ácidos oleico, palmítico e esteárico e em 1825 patenteou um processo melhorado para fazer velas, que ainda hoje é usado. Contudo, um outro ponto importante foi a sua nomeação, em 1824, para a "Manufacture Nationale des Gobelins", ou seja, o lugar em França onde é realizada tecelagem sofisticada. Estudou, então, muito seriamente, as razões científicas para os corantes se fixarem aos tecidos e, ao fazer tal, desenvolveu uma teoria das cores, que é uma extensão da que o escritor Goethe tinha construído alguns anos antes. Esta teoria, a que Chevreul chamou do contraste simultâneo das cores, foi esquecida durante algum tempo. É interessante notar que ele nasceu em 1786 e morreu em 1889. Em 1886, fez 100 anos e, para celebrar este acontecimento, o Governo Francês subsidiou a publicação das suas obras completas. Foi então que os pintores se consciencializaram, pela primeira vez, desta lei do contraste simultâneo, pelo que os grandes pintores, quer no fim do século XIX, quer no século XX, aplicaram directamente a teoria de Chevreul. Foi o caso de Georges Seurat (1859-1891) cujo quadro "Un dimanche après-midi à l'Ile de la Grande Jatte" (Figura 2), que está no Art Institute de Chicago, é uma aplicação directa das teorias de Chevreul.



Fig. 2 - Georges Seurat, Un dimanche après-midi à l'Île de la Grande Jatte.

Mais tarde, Robert Delaunay (1885-1941) e a sua mulher Sonia Delaunay (1885-1974) também aplicaram as teorias da cor de Chevreul. É difícil resistir a contar um episódio anedótico a propósito do centenário de Chevreul. Os jornalistas chegam à sua porta, tocam a campainha e este velhotinho todo alquebrado, a sua cabeça coberta de cabelo branco, abre a porta e um jornalista exclama "Senhor Thenard, muitos parabéns pelos seus cem anos!". O velhotinho diz: "Espere um momento, por favor" e grita "Papá, papá, estão aqui uns senhores que te querem ver". Tendo vivido até a uma idade tão avançada, também publicou um estudo científico sobre Gerontologia.

Voltemos agora à citação de Dumas que foi reproduzida acima. A ciência química consiste em dissociar (análise) e em recombinar (síntese) e, portanto, é uma arte combinatória. Dumas deu-lhe um importante contributo, ao mesmo tempo que Justus Liebig (1803-1873) e também Auguste Laurent (1807-1853), ao mostrar que os módulos importantes em química não são os compostos isolados mas sim segmentos imaginários – os radicais. E, assim, a Química torna-se naquilo que Karl Popper apelidou de "World III", ou seja, entre o espírito e a matéria. Não é exclusivamente no sentido da matéria, mas mais no sentido de espírito do que no da matéria, e é uma ciência hiperracional, extremamente lógica. Temos, no entanto, um ponto de convergência entre a Química e a Arte, que é a singularidade duma molécula e a singularidade duma obra de arte.

# DEZ PIGMENTOS

Daqui em diante vamos essencialmente apresentar dez pigmentos. Primeiro, o **verde esmeralda**, a que os franceses chamam "vert véronèse". É um acetoarseniato de cobre que foi produzido pela primeira vez por Russ e Sattler, em 1814, na cidade de Schweinfurt, na Alemanha. Pouco depois, Liebig na Alemanha e,

independentemente, Braconnot em França introduziram um processo industrial para produzir este verde particular, que foi intensivamente usado pelos artistas até muito recentemente, isto é, até aos anos 60 deste século, quando começou gradualmente a ser abandonado por ser muito tóxico. Um dos problemas práticos é que este verde escurece, perde a cor, em resposta à presença de sulfatos na atmosfera. Isto é exemplificado por uma série de aguarelas de Paul Cézanne (1839-1906) guardadas no Art Museum em Filadéldia, cujos verdes ficaram castanhos. É apropriado levantar aqui a seguinte questão: dever-se-ia restaurar essas aguarelas de modo a recuperarem o seu aspecto original ou dever-se-ia, pelo contrário, mantê-las tal como ficaram, isto é, como os olhos de Cézanne nunca as viram (porque, evidentemente, as transformações químicas que tornaram aqueles verdes castanhos não podiam ter sido previstas por Cézanne)? E aqui temos um conflito, em que os cientistas não deverão envolver-se como protagonistas, entre aqueles que consideram as obras de arte como investimentos e os que as consideram como uma criação do espírito e, portanto, preciosas pelo que nos dizem acerca da fonte da criatividade (neste caso da de Paul Cézanne). Actualmente, através da digitalização destas pinturas, dispõe-se duma tecnologia que permite recriar nos nossos écrans de computador as aguarelas originais tais como foram vistas por Paul Cézanne e esta é, provavelmente, a via a seguir, devendo dissociar-se, pelo menos um pouco, o julgamento do valor da qualidade estética do julgamento do valor acerca do preço da obra de arte. Assim, as aguarelas originais foram-se, mas é possível reconstruí-las por forma a ficarem tal como eram quando foram pintadas por Cézanne, e isto é que é importante.

É agora a vez da **viridiana**, um pigmento verde que foi muito usado. A viridiana foi descoberta por Pannetier e industrializada por Guignet. É uma constatação recorrente que, durante os anos 70 do século passado, entre os vários pintores impressionistas que usaram este pigmento, Claude Monet (1840-1926) foi forçado a abandoná-lo, simplesmente porque era muito caro e as suas posses não lhe permitiam continuar a usá-lo. É interessante ler algumas notas e cartas em que Claude Monet pedia ao seu agente que lhe emprestasse algum dinheiro, que lhe comprasse alguns quadros. Face ao preço que os seus quadros atingiram nos nossos dias, é trágico e horrível constatar-se que Claude Monet não pudesse permitir-se usar viridiana em vez do verde esmeralda.

Durante muitos séculos o azul como pigmento só muito raramente era usado em pintura. Por exemplo, nos manuscritos com iluminuras das bibliotecas monásticas da Idade Média (Figura 3), a cor azul era feita de lápis-lazúli partido em pequenos pedaços e posto num pouco de óleo – e era muito caro, por-



Fig. 3 - Iluminura

2 (0)

que vinha, para todo o mundo, de uma única fonte, o Afeganistão. Portanto, só as partes da pintura que mostravam imagens de maior prestígio, tais como o Santo Padroeiro, tinham direito a um pigmento tão caro.

Era tal a necessidade dum pigmento azul, que quando J.B. Guimet, em 1828, sintetizou o azul-ultramarino, que é o alumino-silicato de sódio, o Governo Francês deu-lhe um prémio pecuniário de elevado montante, uma vez que a sua invenção vinha preencher uma grande necessidade. E este azul ultramarino foi usado, por exemplo, no quadro de Renoir "La première sortie" (Figura 4), que foi pintado em 1875-1876. Como resultado da publicidade conferida pelo prémio concedido pelo Governo, o azul-ultramarino passou a ser produzido industrialmente em França a partir de 1828.



Fig. 4 - Renoir, La première sortie

O azul-cobalto, que foi descoberto, ou redescoberto, por Thenard em 1808, foi, por exemplo, usado no quadro "La Grenouillère", de Monet, para pintar o azul da água (Figura 5).

Outro pigmento azul é o **azul-da-Prússia**, que é o Fe<sup>3+</sup>(NH<sub>4</sub>)Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub> e foi inventado por volta de 1700; Monet também foi forçado a abandoná-lo durante a década de 1870. A propósito deste pigmento, é oportuno referir Constantin Guys, um artista francês da segunda metade do século XIX. Guys foi um artista documentarista que era muito rápido a fazer um esboço e usava predominantemente o azul-da-Prússia nos seus trabalhos. Muitos dos semanários da época – que corresponde-



Fig. 5 - Claude Monet, La Grenouillère

riam às populares revistas dos nossos dias profusamente ilustradas com vistosas fotografias das grandes figuras, dos poderosos, de príncipes, de artistas de cinema, etc. – incluíam esboços, que eram desenhados com azul-da-Prússia, por Constantin Guys, também um grande e íntimo amigo do poeta Charles Baudelaire.

O amarelo de crómio, que é o cromato de chumbo, (PbCrO<sub>4</sub>), era também conhecido dos alquimistas e foi descoberto, ou melhor, redescoberto, por volta de 1800. Dá um lindo verde quando combinado com o azul-da-Prússia. Encontrámolo novamente no quadro "La Grenouillère", de Monet, mas os impressionistas abandonaram-no por volta de 1870. Uma das razões foi o seu escurecimento na presença de sulfuretos.

Um outro pigmento amarelo é o **amarelo de cádmio**, que é o sulfureto de cádmio, e foi introduzido em 1825. Monet usou-o muito. Tornou-se um substituto do amarelo de crómio, mas a sua toxicidade obrigou a que o abandonassem gradualmente.

Abordaremos a seguir os vermelhos e terminaremos depois com os brancos esta história de vários pigmentos.

Os encarnados são em larga medida os vermelhões ou zarcões, isto é, o sulfureto de mercúrio, mas também outros, tais como o sulfureto de antimónio. Por exemplo, no quadro "La Grenouillère", de Claude Monet (Figura 5), nas flores vermelhas, na parte esquerda do quadro, foi usado este pigmento. Georges de La Tour (1593-1652) foi um pintor extraordinário acerca do qual muito pouco é conhecido; na sua obra prima "La Diseuse de Bonne Aventure" (Figura 6), usa o zarcão como primário, o que dá certos efeitos interessantes. Por exemplo, no braço do simplório é produzido um efeito óptico que dá a impressão de profundidade do tecido. No cinto, vermelho, da mesma personagem também se vê uma espécie de halo, um efeito muito bonito dado pela subcamada de zarcão.

Vamos referir apenas dois pigmentos brancos, começando pelo **branco de chumbo**. Este pigmento é o carbonato de chumbo e é, provavelmente, um dos mais antigos pigmentos conhecidos, encontrando-se nas pinturas rupestres em conjunto com outros pigmentos, tais como o óxido de manganês, MnO<sub>2</sub>, e o negro de fumo. Na Antiguidade, era conhecido dos egípcios, dos gregos e dos romanos, sendo às vezes combinado com



Fig. 6 - Georges de La Tour, La Diseuse de Bonne Aventure

o sulfato de bário, tal como no branco veneziano, em que o branco de chumbo é combinado em partes iguais com o sulfato de bário. Um trabalho realizado recentemente na América por Bernard Cash foi de grande utilidade porque agora, fazendo uma análise isotópica, pode-se dizer qual é a origem do branco de chumbo e também datá-lo. Como pigmento, tem a grande vantagem de ser lipofílico, e também a de ter uma boa plasticidade, propriedades muito relevantes para os pintores. A importância da lipofilia resulta de que em todas as pinturas a óleo é importante ter tintas tão homogéneas quanto possível. Claude Monet usou este pigmento branco, em particular na última fase da sua carreira.

Hoje em dia, a maior parte dos pigmentos brancos usados pelos pintores são de óxido de titânio. O TiO<sub>2</sub> existe sob duas formas diferentes conhecidas como o **anatásio** (ou octaedrite) e o **rútilo**. O anatásio começou a ser vendido pelos comerciantes parisienses Bourgeois, em 1925, e Lefranc, em 1927. Contudo, na década de 1950, Dupont de Nemours iniciou o fabrico de óxido de titânio a partir de tetracloreto de titânio, que é a forma em que o titânio que vem da República Popular do Congo é transformado a partir do minério. Este processo da Dupont de Nemours veio a tornar-se predominante no fim da década de 50, tanto na América como na Europa. O "Liquid Paper", que se tornou tão familiar, usa este óxido de titânio, do rútilo; tem a vantagem de ter um índice de refracção muito elevado (2.6), que é responsável pela sua grande opacidade, e é por isso muito útil tanto para pintores como para burocratas.

# CONTRIBUIÇÃO DO LABORATÓRIO PARA A ARTE

Este exemplo do óxido de titânio vai ser agora usado para passar à análise do papel do laboratório e do que ele pode contribuir para a compreensão das obras de arte.

O espectro Raman dos brancos dum quadro do Pablo Picasso pintado em 1956 e intitulado "La femme nue à chaise basculant" (Figura 7) mostra um conjunto de linhas espectrais em que se podem contar pelo menos cinco linhas em posições bem definidas. Deste modo, se se combinar o conhecimento da

posição destas linhas espectrais com o conhecimento da resolução da espectroscopia Raman, dá-se conta de que o espectro Raman é uma verdadeira impressão digital deste pigmento, uma vez que a probabilidade de encontrar aquele número de linhas nestas posições particulares é apenas de 1/1012. Portanto, isto é uma prova, sem qualquer ambiguidade, de que no caso particular deste quadro de Picasso se está em presença de anatásio. Mais à frente voltaremos a este ponto.

Uma outra utilização dum laboratório de química para compreender uma obra de arte é exemplificada a seguir. Por espectrofotometria de absorção atómica, a tinta azul duma pintura mostra conter ferro. Poder-se-á vir a concluir, no entanto, que esta porção azul deste caso particular é extremamente enganadora. Com efeito, se por fluorescência de raios-X, se vir que, na realidade, foi aplicada uma camada de azul-ultramarino na tela usada para o quadro, mas que por outro lado foi também aplicada uma camada de fundo em que foi utilizado um pigmento de terra ferruginosa e que era, assim, responsável pela presença de ferro, será então eliminada a hipótese do azul-da-Prússia.

Agora, outro exemplo, que é um pouco mais complexo. A espectroscopia de ressonância de spin electrónico (RSE), uma "irmã" da ressonância magnética nuclear, foi aplicada a peças

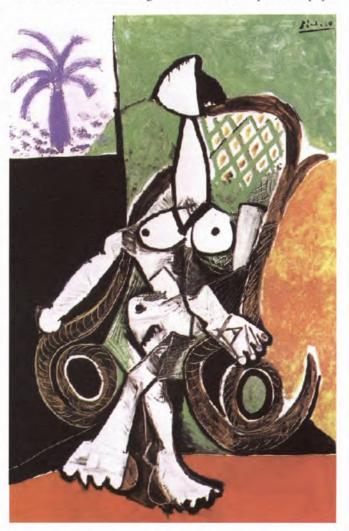


Fig. 7 - Pablo Picasso, La femme nue à chaise basculant

. . a Cor

de cerâmica datadas de 9 séculos a.C. O que é observável são os chamados factores-g das camadas internas e externas dos fragmentos destas peças de cerâmica. Para fornecer um modelo para a camada interna, que tem uma cor vermelho-acastanhada, os autores deste trabalho, Gualtieri e Del Monaco, compararam os factores G com os de escórias vulcânicas. Concluíram que estas peças de cerâmica eram feitas num forno para cerâmica com uma técnica primitiva, que consistia em aquecimentos brutais e heterogéneos, e que não foi usado um forno de mufla, contemporâneo destas cerâmicas. O que se pretende agora inferir é que se deveriam aplicar argumentos científicos para cada uma destas 5 afirmações e evitar-se assim qualquer dogmatismo perigoso: 1) É importante dispor-se de métodos independentes da RSE para confirmar as asserções propostas. 2) No âmbito da RSE seria importante dispor-se doutros parâmetros característicos das paredes internas e externas destas peças de cerâmica. 3) É necessário questionar se os modelos das camadas internas e externas eram adequados e suficientes para permitir o exercício da crítica que é habitual no método científico. 4) A conclusão era a de que a técnica de fabrico era muito primitiva e, mais uma vez, é necessário ser-se cuidadoso quanto à história da Arte e à evidência obtida da aparelhagem científica. 5) O facto de os fornos de mufla não serem usados, apesar de já existirem, indica a necessidade de pesquisar documentos antigos para se obter informação que suporte solidamente a hipótese de estar envolvida uma questão de classe, isto é, a de que estas cerâmicas eram fabricadas para pessoas que não tinham meios ou não eram consideradas merecedoras de ser fabricadas nos fornos de mufla que apesar de tudo existiam. Isto é apenas um exemplo da gama de questões que se levantam.

Finalmente, outro ponto a aflorar é o de que não se deve imaginar mas, como é uso em Ciência, se deve ter uma atitude inovadora e experimentalista relativamente aos materiais e à Ciência de Materiais. E aqui voltamos ao exemplo referido a propósito do espectro Raman da "La femme nue à chaise basculant" de Pablo Picasso, relembrando que o branco veneziano consiste numa mistura de carbonato de chumbo e de sulfato de bário. Voltamos também ao caso da intervenção do laboratório no estudo científico do azul de pinturas, que mostra a prudência com que se devem avançar quaisquer asserções: a presença de ferro numa pintura azul poderia conduzir facilmente à conclusão errada de se tratar de azul da Prússia. Ora, no exemplo referido, o espectro de fluorescência X seria compatível apenas com uma camada de azul-ultramarino sobreposta a uma preparação da tela com uma terra contendo ferro.

# CONCLUSÕES

Limitámo-nos aqui a alguns pontos, preferindo aprofundálos um pouco de forma ilusoriamente exaustiva! Se a interacção da Arte e da Ciência e as suas tão impressionantes relações mútuas foram enfatizadas, foi sobretudo porque uma e outra são a glória do Homem!

#### BIBLIOGRAFIA DO AUTOR PUBLICADA EM PORTUGUÊS

Alguns dos seus livros encontram-se traduzidos em português:

- A Palavra das Coisas, Gradiva, 1995. (La Parole des Choses, Hermann, 1993).
- A Nova Química, Instituto Piaget, 1996. (La Chimie Nouvelle, Flammarion, 1995).
- O que é a Alquimia?, Terramar, 1997. (Qu'est-ce que l'Alchimie?, Hachette, 1996).
- Pequeno Tratado do Sal, Terramar, (em publicação). (Chemins et Savoirs du Sel, Hachette, 1998).

# Porfirinas: da Natureza à Síntese e à Medicina

MARIA DA GRAÇA P. M. S. NEVES

Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

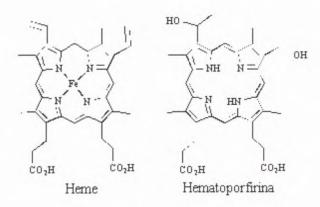
Certas porfirinas e compostos afins estão a ser alvo de intensos estudos interdisciplinares que visam tornar possível a sua aplicação na melhoria das condições da vida humana. Esses compostos têm sido testados, por exemplo, como catalisadores em processos oxidativos, como potenciais agentes biocidas, como modelos biomiméticos de processos vitais e ainda na produção de novos materiais electrónicos.

A observação de que células neoplásicas retêm certas porfirinas em maior extensão do que as células normais, associada às propriedades fotossensibilizadoras que esses tipos de compostos apresentam, originou uma das suas aplicações mais promissoras, a terapia fotodinâmica do cancro (PDT).

Nesta comunicação apresenta-se a metodologia que o grupo de Química Orgânica da Universidade de Aveiro tem desenvolvido na síntese de potenciais fotossensibilizadores porfirínicos, para serem posteriormente testados em PDT, e os resultados de estudos já realizados *in vivo*.

Na natureza, os pigmentos responsáveis por funções vitais como por exemplo as de respiração, fotossíntese, crescimento e transferência electrónica, apresentam na sua constituição macrociclos do tipo porfirínico ou afim. A estrutura tetrapirrólica desse tipo de compostos foi estabelecida, de uma forma inequívoca, por Hans Fischer (Prémio Nobel, 1929), da Universidade de Munique, com a síntese do Heme, grupo prostético de várias hemoproteínas.

como modelos biomiméticos de processos vitais, [4] na produção de novos materiais electrónicos [5] e em medicina. [6] Neste último caso, várias têm sido as situações patológicas estudadas (ver Esquema 1), sendo a sua utilização na terapia fotodinâmica do cancro (PDT) uma das mais promissoras. Este tipo de tratamento pode-se considerar uma parte da fotoquimioterapia onde além de luz e do fármaco é necessário a presença de oxigénio.



Para além da sua grande importância biológica, as porfirinas e compostos afins têm sido alvo de estudos visando encontrar aplicações práticas. Por exemplo, este tipo de compostos tem sido testado como catalisadores em processos oxidativos, [1] como sensores, [2] como potenciais agentes biocidas, [3]



Professora Associada do Departa-mento de Química da Universidade de Aveiro. O seu trabalho de inves-tigação tem envolvido estudos sobre síntese, caracterização e reactividade de compostos porfirínicos tendo em vista a sua aplicação em PDT e em catálise oxidativa.



Esquema 1

A aplicação de porfirinas em PDT resulta das suas propriedades fotossensibilizadoras e na capacidade que apresentam em se localizarem preferencialmente em tecidos cancerígenos. Em processos de PDT (na parte final desta comunicação exemplifica-se todo o trabalho subjacente a este tipo de terapia, utilizando num modelo animal fotossensibilizadores preparados em Aveiro), as porfirinas, quando activadas por radiação adequada, potenciam a formação de oxigénio singu...a Cor

leto. É esta espécie, altamente citóxica, que é considerada a grande responsável pela necrose do tumor. Os primeiros fotossensibilizadores porfirínicos a serem utilizados resultaram do tratamento da hematoporfirina com uma mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ácido acético seguido de tratamento básico. A mistura complexa obtida, constituída por monómeros, dímeros e oligómeros com vários tipos de ligação, foi sujeita a purificação cromatográfica para remover parte da fracção monómerica (considerada com baixa actividade necrótica), dando origem a uma formulação conhecida por Photofrin®. Esta formulação encontra-se já aprovada para uso terapêutico em vários países da Europa (Portugal está à espera de autorização), Canadá, Estados Unidos e Japão, entre outros. No entanto, a Photofrin apresenta algumas desvantagens como seja o facto de se tratar de uma mistura, ser pouco selectiva para com o tecido tumoral e originar fotossensibilidade cutânea durante algumas semanas. Além disso, a banda de absorção do vermelho onde a droga é fotoactivada é fraca e não se encontra na região do espectro onde o tecido é transparente. Tais desvantagens têm levado a comunidade científica a investir um grande esforço na procura de novos fotossensibilizadores, nomeadamente através da síntese de novos derivados porfirínicos. Um bom fotossensibili-zador deve combinar as seguintes características: apresentar elevada selectividade para o tecido neoplásico em relação ao tecido normal; não possuir toxicidade na ausência de luz; absorver eficazmente radiação a λ> 650 nm (radiação com maior poder de penetração nos tecidos); não sofrer degradação pela luz; apresentar rendimentos quânticos de estado tripleto e de formação de 102 elevados; ser uma substância pura, de síntese curta e de rendimento elevado.

O grupo de Química Orgânica da Universidade de Aveiro tem desenvolvido esforços na síntese de macrociclos porfirínicos com potencialidades para serem utilizados em PDT.

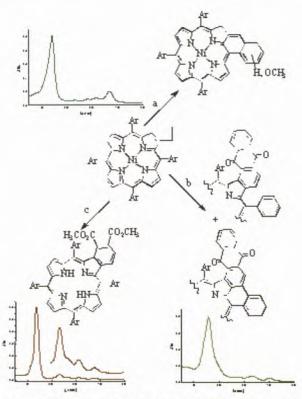
Tendo em conta a maior actividade necrótica apresentada pelas fracções de maior peso molecular da Photofrin e que porfirinas com ligação amida apresenta-vam resultados bastante promissores em termos de PDT, em Aveiro foram sintetizados os seguintes dímeros:

R = D<sub>1</sub>: m-OCH<sub>3</sub>; D<sub>2</sub>: H; D<sub>3</sub>: p-OCH<sub>3</sub>; D<sub>4</sub>: m-OCH<sub>3</sub> (ver Gráfico 1)

Os resultados dos testes *in vivo* efectuados com estes dímeros serão apresentados adiante. [7]

Numa outra abordagem, tem-se estudado a síntese de novos compostos com características espectroscópicas consideradas convenientes para estudos de PDT, utilizando a reactividade de porfirinas viniladas *meso*-tetrassubstituídas em meio ácido e como dienos em reacções de Diels-Alder.<sup>8-11</sup>

No Esquema 2 encontram-se as estruturas de alguns dos compostos sintetizados e os respectivos espectros de visível.

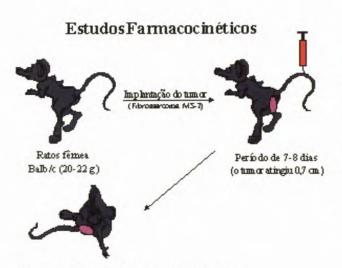


a) H., b) l- 1,4-naftoquinora, 2- H., c) l- acetilenodicarboxilato de dimetilo, 2- H.

Esquema 2

# Estudos de PDT com fotossensibilizadores sintetizados em Aveiro Estudos farmacocinéticos

Com os dímeros D1, D2, D3 e D4 foram realizados estudos de PDT que envolveram numa primeira fase estudos farmacocinéticos. Este tipo de estudos permite avaliar como é que ocorre a absorção, a distribuição, o metabolismo e a excreção do fotossensibilizador e, conse-quentemente, tirar conclusões sobre a sua selectividade para o tecido tumoral, bem como o período óptimo para a realização da irradiação. Esse período geralmente coincide com a concentração máxima da droga no tecido maligno. No Esquema 3 encontram-se apresentadas as várias fases desses estudos tendo sido utilizados como modelo animal ratos fêmea Balb/c. A implantação do tumor (células de fibrossarcoma MS-2) foi realizada por via intramuscular na parte superior da perna direita do rato. Após 7 ou 8 dias, altura em que o tumor atingiu o diâmetro aproximado de 0,7 cm, procedeu-se à injecção do fotossensibilizador incorporado no veiculante DPPC (DL-αdipalmitoil-fosfatidilcolina) por via intravenosa. Em intervalos de tempo pré-determinados, os animais foram sacrificados e procedeu-se à determinação da concentração do fotossensibilizador, no plasma sanguíneo (soro), no tumor e em alguns tecidos seleccionados (baço, cérebro, fígado, pele, pulmões, rins e músculo), por fluorescência.

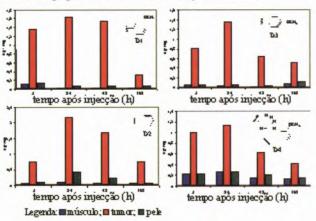


Os animais foram sacrificados, quantificando-se o fotossensibilizador existente em determinados tecidos.

#### Esquema 3

Na Tabela 1 são apresentados, a título de exemplo, os resultados obtidos para o dímero D1. Pode-se observar que a eliminação do fotossensibilizador do plasma sanguíneo é relativamente rápida e a baixa concentração detectada no tecido cerebral dá indicação para a inexistência de toxidade ao nível do sistema nervoso central. As doses elevadas de porfirina recuperadas no baço e fígado, é uma situação característica dos fotossensibilizadores hidrófobos uma vez que estes são eliminados por via hepática. Merece uma atenção especial a análise dos resultados obtidos para o músculo (no caso estudado é o tecido peritumoral), e para a pele (dá informação sobre o efeito indesejado da fotossensibilidade cutânea). O Gráfico 1 permite comparar a quantidade dos vários fotossensibilizadores presente no músculo, tumor e na pele, a diferentes tempos após a injecção. Todos os dímeros apresentam a razão concentração tumor/músculo máxima ao fim de 24 h após injecção. Os valores encontrados para a razão entre a concentração dos vários fotossensibilizadores no tumor e no músculo e também no tumor e na pele estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que o dímero D1 é o que apresenta maior afinidade para o tecido tumoral.

Gráfico 1 – Quantidade de porfirina recuperada quando injectada numa dose de 1 mg/kg de fotossensibilizador incorporado em DPPC



**Tabela 2 -** Selectividade (tumor/músculo e tumor/pele) dos diferentes derivados porfirínicos 24 h após administração de 1,0 mg/kg por via intravenosa de fotossensibilizador em DPPC e atraso no crescimento do tumor de ratos Balb/c submetidos a uma irradiação de 400 J/cm² com luz vermelha de potência de 230 mW/cm²

Fármaco	Tumor/ Músculo	Tumor/ Pele	Atraso no crescimento (dias
D1	140	24	2-3
D2	20	5	1,3
D3	62	24	2,4
D4	4	4	1,2

#### Estudos de PDT

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o melhor período para realizar a irradiação da área tumoral são as 24 h após a injecção do fotossensibilizador. Os estudos de PDT foram realizados no mesmo modelo animal sujeito ao mesmo tipo de implante de células de fibrossarcoma descrito para os estudos farmacocinéticos (ver Esquema 4). Após a administração do fotossensibili-zador aguardou-se 24 h e a área tumoral foi exposta a luz vermelha (λ 600-700 nm) com uma potência de 230 mWcm<sup>-2</sup> tendo sido fornecida uma dose total de luz de 400 Jcm<sup>-2</sup>. A resposta do fibrossarcoma foi determinada por

Tabela 1 – Quantidade de porfirina recuperada do soro sanguíneo e de certos tecidos de ratos fêmea Balb/c quando injectados por via intravenosa com uma dose de 1mg/kg do dímero D1 incorporado em DPPC

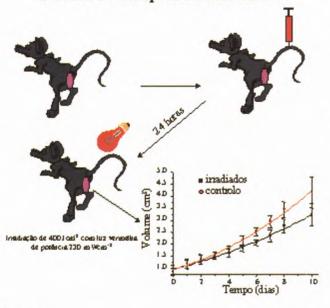
Tempo (h)	PULMÕES	FIGADO	BAÇO	RINS	MÚSCULO	PELE	TUMOR	CÉREBRO	SORO
1	$1.0 \pm 0.3$	$3.3 \pm 0.3$	$1.8 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.1$	$0.1 \pm 0.0$	$0.3 \pm 0.0$	$1.1 \pm 0.1$	$0.1 \pm 0.0$	6685.6 ± 357.7
3	$0.7 \pm 0.1$	$3.4 \pm 0.3$	$2.9 \pm 0.4$	$0.6 \pm 0.2$	$0.1 \pm 0.0$	$0.1 \pm 0.0$	$1.4\pm0.1$	$0.1 \pm 0.0$	$5539.1 \pm 667.8$
6	$0.4 \pm 0.1$	$6.8 \pm 0.8$	$3.7 \pm 0.8$	$0.4 \pm 0.1$	$0.1 \pm 0.0$	$0.3 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.2$	nd	$2550.4 \pm 392.0$
15	$0.2 \pm 0.0$	$8.1 \pm 0.5$	$5.2 \pm 0.8$	$0.2 \pm 0.1$	nd	$0.1 \pm 0.0$	$1.9 \pm 0.4$	nd	$115.3 \pm 13.4$
24	0.1 ±0.0	$9.5 \pm 0.5$	$5.1 \pm 0.7$	$0.1 \pm 0.1$	nd	$0.1 \pm 0.0$	$1.6 \pm 0.2$	nd	$41.4 \pm 6.7$
48	$0.1 \pm 0.0$	$9.0 \pm 0.4$	$4.3 \pm 0.4$	$0.1 \pm 0.0$	nd	$0.1 \pm 0.0$	$1.6 \pm 0.2$	nd	$4.7 \pm 1.8$
168	nd	$6.1 \pm 0.9$	$1.7 \pm 0.5$	$0.1 \pm 0.0$	nd	$0.1 \pm 0.0$	$0.3 \pm 0.1$	nd	nd

A quantidade de porfirina recuperada vem expressa em ng de droga por mg de tecido ou ml de soro. As valores apresentados referem-se a análises independentes realizadas a grupos de três animais (valor médio ± desvio padrão), nd: não detectável.

. . . a Cor

medição diária do volume dos tumores irradiados. No Esquema 4 é apresentado um gráfico onde se compara o crescimento do fibrossarcoma MS-2 dum grupo de ratos sujeito a tratamento de PDT com o dímero D1(droga+luz) *versus* um grupo de ratos não tratados de controlo. O atraso observado no crescimento do tumor para os vários dímeros estudados encontra-se apresentado na Tabela 2.

Estudos de Terapia Fotodinâmica



# Esquema 4

Merece referência o facto de os nossos resultados serem idênticos aos obtidos com a Photofrin no mesmo modelo animal mas, no nosso caso, utilizou-se uma dose 10 vezes inferior.

Os nossos estudos, embora preliminares, mostram que os fotossensiblizadores, especialmente o dímero D1 e D3, apresentam características bastante encorajadoras no sentido de poderem ser utilizados em estudos de PDT. São compostos puros e de síntese relativamente fácil e reprodutível. Absorvem na região do vermelho, considerada ideal para estudos de PDT, apresentam boa selectividade para o tecido tumoral, a sua eliminação da corrente sanguínea é rápida e a acumulação na pele é baixa, o que minimiza o efeito indesejável da fotossensibilidade cutânea. No entanto, outros estudos a nível de PDT terão de ser realizados, nomeadamente a altura em que deve ser realizada a irradiação (a distribuição celular às 24 h após injecção poderá não ser a melhor para se observar uma maior eficiência em PDT), o tipo e a potência de irradiação poderão não ter sido os ideais. Sabe-se, por exemplo, que a irradiação com uma luz contínua ou pulsada poderá ter respostas diferentes em termos de PDT.

#### Agradecimentos:

Aos meus colegas, Profs. Doutores J. A. S. Cavaleiro, Artur M. S. Silva e Augusto C. Tomé por toda a colaboração prestada. Ao Prof. Giulio Jori (Universidade de Pádua, Itália) pela oportunidade que nos deu para a realização dos estudos biológicos e ao Prof. Hans-D. Brauer (Universidade de Frank-

furt, Alemanha) pelos estudos fotofísicos que realizou. À aluna de doutoramento Maria do Amparo F. Faustino, responsável pela síntese dos compostos e pelos estudos biológicos apresentados, o meu reconhecimento muito especial do seu trabalho. À Universidade de Aveiro, ao Human Capital and Mobility Programme e à JNICT/ "Fundação para a Ciência Tecnologia" pelos financiamentos concedidos à Unidade de Investigação nº62/94 e ao projecto ERBCHRXCT930178.

#### REFERÊNCIAS

- Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations, ed. Roger A. Sheldon, Marcel Dekker Inc., New York, (1994).
- 2. J. Dobson, S. Saini, Anal. Chem. 69 (1997) 3532.
- 3. Light-Activated Pest Control, ed. J. R. Heitz e Kelsey R. Dwnum, ACS Symposium Series 616, Washington, DC (1995) 4.
- 4. R. Wasielewski, Chem Rev., 92 (1992) 435.
- 5. Organic Superconductivity, ed. V. Z. Kresnin e W. A. Little, Plenum Press, New York, (1990); R. W. Wagner; J. S. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 9759.
- 6. R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.*, **24** (1995) 19; B. W. Henderson e T. J. Dougherty, *Phodynamic Therapy: Basic Principles and Clinical Applications*, ed. Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
- M. A. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, M. G. H. Vicente, J. A. S. Cavaleiro, M. Neumann, H-D. Brauer e G. Jori, *Photochem. and Photobiol.*, 66 (1997) 405.
- 8. M. A. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, M. G. H. Vicente, A. M. S. Silva e J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1996) 3569.
- 9. M. A. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, M. G. H. Vicente, A. M. S. Silva e J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1995) 5977.
- M. A. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva and J. A. S. Cavaleiro, *Chimia*, 7 (1997) 472.
- M. A. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva e J. A. S. Cavaleiro, ICOS-12, (1998), PD54, Veneza.

...a Cor

# Sessões Experimentais

# Cor, pigmentos e plantas

LÍGIA M. RODRIGUES

Departamento de Química, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-320 Braga, Portugal Ligiar@ci.uminho.pt

In the class of people who are interested in facts and ideas, we have, of course, most scientists, and also a good number of nonscientists who think along the some lines even though they don't have scientific training. In the other class- those interested in words- we have some scientists and some philosophers, and many nonscientists. I remember reading a book on philosophy in which the author went on, page after page, on the question: If there is a leaf on a tree and you see that it is green in the springtime and red in fall, is that the same leaf or is it a different leaf? Is the essence of leafness still in it? Words, words, words, but "chlorophyll" and "xantophyll"-which are sensible in this connection of what has happened to that leaf- just don't appear at all.

Linus Pauling [1]

# 1. INTRODUÇÃO

As plantas verdes têm uma função vital importante na conversão da energia solar em matéria orgânica. Há vários pigmentos nas plantas que absorvem luz visível no passo inicial da fotossíntese. As suas estruturas moleculares são conhecidas, e o seu isolamento relativamente fácil.

As células das zonas verdes das plantas contêm pigmentos denominados clorofilas que lhe conferem a cor verde. Nas plantas superiores existem em duas formas ligeiramente diferentes clorofila-a e clorofila-b.

Clorofila-a (X=CH<sub>3</sub>); clorofila-b (X=CHO)

A clorofila-a, verde azulada, e a clorofila-b, verde amarelada, contêm um sistema de porfirina complexado com magnésio (II) e com várias cadeias laterais; a clorofila-b tem um



Lígia M. Rodrigues é licenciada em Engenharia Química pela Universidade de Lourenço Marques e doutorada em Química (Química Orgânica) pela Universidade do Minho. É Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade do Minho.

É membro do IBQF-UM e

os seus interesses científicos estão centrados na Química dos Péptidos

grupo -CHO no anel II, a clorofila-a um grupo metilo. A separação destes dois componentes foi feita pela primeira vez em 1913 por R. Wiistatter (1872-1942), e em 1960 R. B. Woodward (1917-1979) e seus colaboradores que conseguiram a síntese total de clorofila.[1]

Há vários outros pigmentos nas plantas que absorvem luz visível. São compostos simétricos com sistemas de ligações duplas conjugadas. Neste tipo de compostos incluem-se os carotenóides: β-caroteno, licopeno, crocina (conferem a cor à cenoura, ao tomate e ao açafrão), as xantofilas (luteína, violaxantina), dentro dos mais comuns.

As estruturas moleculares de alguns pigmentos fotossintéticos são apresentados a seguir:

violaxantina

. . a C o i

neoxantina

Nesta experiência serão isolados alguns pigmentos fotossintéticos de plantas verdes, nomeadamente as clorofilas e o βcaroteno, e identificados por comparação com dados espectrais de absorção no visível. A separação destes pigmentos será feita por cromatografia em coluna, usando para controle da separação a cromatografia em camada fina.

Na tabela 1 apresentam-se os dados espectrais de absorção no visível, que serão usados na identificação dos pigmentos isolados. A tabela 2 relaciona a cor da radiação absorvida e da radiação transmitida (cor observada).

Tabela 1- Absorção máxima e coeficientes de extinção de alguns pigmentos

Pigmento	$\lambda_{\text{máx}}/_{\text{nm}}$ (máx x 10 <sup>3</sup> )
clorofila-a	408 (68), 428 (111), 577 (7,4), 613 (13), 660 (85)
clorofila-b	430 (70), 445 (170), 600 (13), 644 (62)
β-caroteno	427 (127), 449 (190), 475 (120)
luteína	422 (-), 445 (140), 474 (-)
violaxantina	417 (115), 440 (150), 469 (125)
neoxantina	415 (130), 438 (130), 467 (100)

Tabela 2- Absorção e cor

Luz absorvida	Luz transmitida	1
$\lambda (nm)$	Cor	Cor que se vê
400-435	violeta	verde-amarelo
435-485	azul	amarelo
480-490	verde-azul	laranja
490-500	azul-verde	vermelho
500-560	verde	púrpura
560-580	amarelo-verde	violeta
595-605	laranja	verde-azul
605-750	vermelho	azul-verde

# 2. CROMATOGRAFIA

A cromatografia de adsorção foi utilizada, pela primeira vez, em 1900 por D.T. Day, um químico norte americano da indústria do petróleo. Em 1903, um botânico russo, M.S. Tswett, empregou esta técnica na sua investigação sobre os pigmentos em plantas verdes. As aplicações desta técnica só foram vulgarizadas a partir de 1930. Os resultados mais espetaculares foram obtidos nas separações dos pigmentos de vegetais e de produtos naturais, porém hoje em dia a cromatografia aplica-se no quotodiano de todos os laboratórios e indústrias para a separação das mais diversas misturas.

Todos os métodos cromatográficos envolvem a interacção entre uma fase móvel, que pode ser um gás ou um líquido, e uma fase estacionária, que pode ser um líquido ou um sólido.

# 2.1 Cromatografia em coluna [2]

Nesta forma de cromatografia a mistura a separar é dissolvida numa pequena quantidade de solvente apropriado e aplicada no topo de uma coluna contendo um adsorvente sólido finamente dividido, que serve como fase estacionária. A seguir passa-se através da coluna um solvente de eluição, a fase móvel. Os componentes individuais da mistura, inicialmente adsorvidos na fase estacionária, no topo da coluna, movem-se com o solvente de eluição a diferentes velocidades que dependem da sua afinidade para a fase estacionária; um componente fracamente adsorvido move-se mais rapidamente que um muito adsorvido. À medida que os componentes individuais saem da coluna são recolhidos em contentores separados

A quantidade de adsorvente usada para preparar colunas varia de acordo com as diferenças nos coeficientes de distribuição e polaridades dos componentes individuais do sistema cromatográfico. Para separações simples pode usar-se 10g de adsorvente para 1 g de mistura, mas para componentes com polaridades semelhantes esta razão deve ser aumentada para 100-200:1; um bom ponto de partida é 25:1. Outra regra útil refere-se à razão altura: diâmetro da coluna que deverá ser cerca de 8:1.

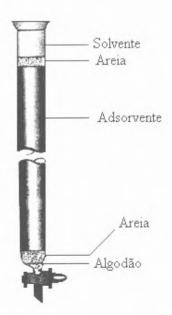
Os adsorventes sólidos polares vulgarmente usados na separação de compostos orgânicos incluem, por ordem crescente de polaridade, alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gel de sílica (SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O) e Florisil (silicato de magnésio activado).

A escolha do solvente de eluição para uma dada separação é uma decisão importante ao planear uma separação por cromatografia. O melhor solvente ou combinação de solventes é determinado por tentativa e erro. Na maior parte dos casos o método mais eficiente para a escolha do solvente é efectuar uma série de tentativas por TLC.

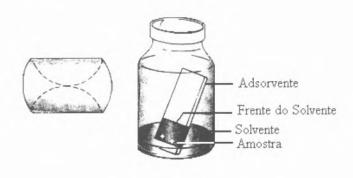
A coluna é feita de vidro com uma torneira Teflon ou um pedaço de tubo com uma mola para controlar o fluxo de solvente. Usando uma vareta insere-se um pedaço de algodão no fundo da coluna para impedir que o material de empacotamento saia da coluna. Uma camada de areia é colocada por cima do algodão para criar um leito homogéneo para o adsorvente.

Há duas formas de fazer o enchimento das colunas: o enchimento seco, em que se verte, lentamente, o adsorvente sólido e seco para a coluna que está semi-cheia com o solvente que foi seleccionado como eluente. Na outra técnica, enchimento molhado, usa-se uma suspensão do adsorvente no solvente; este método é mais adequado quando se usa gel de sílica. Em qualquer dos métodos, à medida que o sólido se deposita, deverão dar-se pequenas pancadas na coluna para obter um enchimento uniforme, sem bolhas de ar. Nesta operação deve escoar-se algum solvvente sem, contudo, deixar secar o topo da coluna.

Após terminado o enchimento coloca-se outra camada de areia que (1) permite um fluxo contínuo de solvente, na



dobrada dentro da câmara e adiciona-se solvente suficiente para atingir um nível de cerca de 1 cm. Agita-se para saturar a atmosfera da câmara com vapores de solvente. A saturação impede a evaporação do solvente da placa durante o desenvolvimento do cromatograma.



superfície do adsorvente, e (2) impede a perturbação do enchimento, quando se adiciona o eluente.

A mistura a separar aplica-se no topo da coluna dissolvida no volume mínimo de solvente. É importante distribuir a amostra uniformemente na superfície do adsorvente. Se se usar demasiado solvente obtêm-se bandas largas e uma má separação da mistura.

# 2.2 Cromatografia em camada fina (TLC)

A cromatografia em camada fina envolve os mesmos princípios da cromatografia em coluna. Ao contrário da cromatografia em coluna em que a fase móvel se desloca no sentido descendente ao longo da coluna, em TLC a fase móvel deslocase no sentido ascendente da camada fina de adsorvente. A TLC é mais rápida e necessita de muito menor quantidade de amostra,  $10^{-9}$ g.

Na cromatografia em camada fina o adsorvente (alumina ou gel de sílica) de espessura uniforme é colocado numa placa de material rígido (vidro, plástico). Estas placas estão disponíveis no mercado no tamanho de 20x20 cm, que depois são cortadas em tamanhos adequados.

A mistura a separar é usada em solução, colocando uma pequena gota na parte inferior da placa, e a eluição é feita numa câmara fechada contendo o solvente apropriado; o nível de solvente dentro da câmara deverá estar abaixo do ponto de aplicação. O solvente sobe por capilaridade ao longo da placa e arrasta consigo, a diferentes velocidades, os componentes da mistura. Quando a frente do solvente se aproxima do topo da placa esta é retirada da câmara.

A detecção dos componentes da mistura pode ser feita de várias formas: detecção visual, para compostos corados, por reacção com reagentes específicos (pulverização das placas com ninidrina, ácido sulfúrico entre outros), e por exposição a vapores de iodo.

Como câmara cromatográfica pode usar-se um frasco com rolha ou um "globé" tapado com um vidro de relógio. Como se mostra na figura abaixo coloca-se uma folha de papel de filtro

# 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Materiais necessários

Folhas de plantas verdes

Areia lavada; Sulfato de sódio anidro

Acetona; Éter de petróleo 40-60

Misturas de acetona:éter de petróleo nas proporções 10:90 e

25:75.

Gel de sílica para cromatografia em coluna

Placas de gel de sílica para TLC

Almofariz; Vareta de vidro; Erlenmeyers de 100 ml

Copos de 100, 200 e 400 ml; Proveta de 50 ml

Funil e papel de filtro; Funil de decantação

Coluna de vidro; Mola de Mohr; 10 cm de tubo de borracha;

Capilares; Caixa de Petri; Suporte universal

# 3.2 Extracção dos pigmentos

Corte cerca de 10 g de folhas de plantas (ervas, espinafres, agriões, etc.), em bocados pequenos e macere-as num almofariz com uma pequena quantidade de areia. Transfira o material para um copo de 200 ml, adicione 30 ml de acetona e agite. Deixe repousar 10 minutos, junte 20 ml de água e agite de novo. Filtre a solução para um funil de separação. Adicione 30 ml de éter de petróleo 40-60, deixe repousar e recolha a fase orgânica para um Erlenmeyer. Seque a solução com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durante cerca de 10 minutos e filtre. Evapore o solvente até ficar com 2-3 ml de solução.

# 3.3 Cromatografia em camada fina

Numa placa de sílica aplique, na linha de partida, uma ou mais gotas do extracto, até obter uma mancha intensamente corada. Faça a eluição utilizando como solvente uma mistura de acetona/ éter de petróleo 40-60 (25:75).

. . a C o

### 3.4 Separação dos pigmentos (Cromatografia em coluna)

Prepare a coluna do seguinte modo: Coloque um pouco de algodão na base da coluna. Sobre este coloque aproximadamente 0,5 cm de areia. Encha a coluna até um terço com éter de petróleo e junte uma suspensão de sílica (5 g) em éter de petróleo. Deixe assentar e adicione uma nova camada (fina) de areia. Deixe escoar o solvente até que o nível atinja quase a camada superior da areia e aplique a solução concentrada do extracto de pigmentos. Deixe que a solução penetre na coluna e lave a parte superior com 2-3 ml de éter de petróleo (não deixe secar a coluna no topo). Inicie a eluição da coluna utilizando como eluente acetona/éter de petróleo 40-60 (10:90) e continue até recolher a fracção amarela (carotenóides).

Mude o eluente para acetona/éter de petróleo 40-60 (25:75) que vai separar uma das clorofilas (clorofila-a, verde). Remova a zona verde restante (clorofila-b, amarelo esverdeado) utilizando clorofórmio como eluente.

# 3.5 Espectrofotometria de absorção

Prepare duas células de quartzo ( para UV) uma com o pigmento cujo espectro pretende registar e outra com o solvente em que o pigmento se encontra dissolvido. Trace o espectro de absorção dos pigmentos isolados na região 350-700 nm, compare os  $\lambda$  com os valores tabelados.

#### 4. RISCOS E SEGURANÇA

Não respire as poeiras de gel de sílica.

Os solventes orgânicos são combustíveis. Não aproxime chamas.

Solventes usados neste trabalho:

Éter de petróleo 40-60: R11; S9-16-29-33

Acetona: R11; S9-16-23c-33 Clorofórmio: R22-38-40-48/20/22; S36/37

### Tabela de riscos e segurança [3,4]

R	Riscos específicos			
R11	Facilmente inflamável			
R22	Nocivo por ingestão			
R38	Irrita a pele			
R40	Possibilidade de efeitos irreversíveis			
R48/20/22	Nocivo: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolonga-da por inalação ou ingestão			
S	Conselhos de segurança em relação a substâncias perigosas			
S9	Conservar o recipiente em local bem arejado			
S16	Proteger de fontes de ignição. Não fumar			
S23c	Não respirar os vapores			
S29	Não lançar os resíduos no esgoto			
S33				
S36/37	Evitar a acumulação de cargas electrostáticas			
	Usar vestuário de protecção e luvas			

#### 5. OUTRAS SUGESTÕES:

- Extracção e isolamento do licopeno da pasta de tomate-Proceda de forma análoga à descrita (cerca de 2 cm de pasta de tomate, 5 ml de acetona, 5 ml de água e 5 ml de éter de petróleo. Separe e cromatografe o extracto de éter de petróleo.)
- Extracção e isolamento dos pigmentos da paprika- Os principais pigmentos da paprika responsáveis pela intensa coloração vermelha, são ésteres de ácidos gordos da capsantina e capsorbina. Para além destes a paprika contem também o  $\beta$ -caroteno, amarelo. A extracção destes pigmentos consegue-se refluxando (~ 1,5 g ) em diclorometano (15 ml) durante 25 minutos. Cromatografe o extracto colorido de forma análoga à descrita para as plantas verdes mas use diclorometano em vez de éter de petróleo.

#### BIBLIOGRAFIA:

- 1. Roesky, H.W. e Mckel K., "Chemical Curiosities", VCH, 1996, 183-185.
- 2. Roberts, R.M., Gilbert J.C., Martin, S.F., "Experimental Organic Chemistry", Saunders College Publishing, 1994.
- 3. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, nº 69, 1998.
- 4. "Seguridad en Laboratorios de Quimica", Panreac Quimica SA.

# Cor e Equilíbrio

ANA P. ESTEVES e ANA M. FREITAS

Departamento de Química, Universidade do Minho, Largo do Paço, 4700-320 Braga, Portugal aesteves@ci.uminho.pt; amfreitas@ci.uminho.pt

O equilíbrio químico constitui um dos temas leccionados no Ensino Secundário. Dado que às autoras parece ser mais aliciante o ensino da Química aliado a demonstrações elucidativas da matéria em estudo, especialmente se forem coloridas, pretende-se com estas experiências facultar aos professores do Ensino Secundário alguns procedimentos experimentais de fácil execução, envolvendo produtos químicos acessíveis e não muito dispendiosos. Não houve pretensão de originalidade, pelo que se apresentam demonstrações da literatura, com algumas adaptações.

# 1. COR, SOLUBILIDADE E EQUILÍBRIO DE IÕES COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA [1]

# 1.1. INTRODUÇÃO

Os reagentes são adicionados numa ordem específica a um copo grande contendo uma solução aquosa de sulfato de níquel. Os iões complexos de níquel (II) são preparados usando soluções aquosas de amónia, etilenodiamina e dimetilglioxima. À medida que cada ião complexo é formado pode observar-se a sua cor e a sua solubilidade. Esta demonstração permite evidenciar as diferentes cores de complexos de níquel (II) e as suas estabilidades relativas e discutir as diferentes geometrias. Etilenodiamina e dimetilglioxima são ligandos bidentados que formam complexos com Ni(II)<sup>2+</sup> os quais são diferentes em termos de cor, geometria e estabilidade.

# 1.2. GEOMETRIA E COR DE ALGUNS COMPLEXOS

• ião hexa-aquoníquel (II):  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  cor: verde; estrutura: octaédrica

 $\begin{array}{c|c} H_2 \\ O \\ O \\ O \\ O \\ H_2 O \\ O \\ H_2 \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ O \\ H_2 \end{array}$ 



Ana P. Esteves licenciou-se em Química (Ramo Científico), pela Univ. de Lisboa, em 1987 e doutorou-se em Ciências, pela Univ. do Minho, em 1995, sendo actualmente Professora Auxiliar no Departamento de Química da Univ. do Minho. Desenvolve investigação no Centro de Química da Univ. do

Minho nas áreas de síntese assimétrica, de hidratos de carbono e de electrossíntese orgânica.

Ana M. Freitas licenciou-se em Química, pela Universidade de Lourenço Marques, em 1974 e doutorou-se em Química Orgânica, pelo UMIST (Inglaterra) em 1980, sendo actualmente Professora Associada do Departamento de Química da Univ. do Minho. Desenvolve investigação no Centro de Química da Univ. do Minho nas áreas de síntese assimétrica, de hidratos de carbono e de electrossíntese orgânica.

• ião hexa-aminoníquel (II): Ni(NH<sub>3</sub>) $_6$ <sup>2+</sup> cor: azul escuro; estrutura: octaédrica; K (30°C) = 6,46 x 10<sup>6</sup>



- ião diaquobis(etilenodiamino) níquel (II):  $[Ni(H_2O)_2en)_2]^{2+}$ ; cor: azul; estrutura: octaédrica;  $K(25^{\circ}C) = 5,62 \times 10^{13}$
- ião tris(etilenodiamino)níquel (II): Ni(en)<sub>3</sub><sup>2+</sup> cor: púrpura; estrutura: octaédrica; K (25°C) = 3,31 x 10<sup>16</sup>
- ião bis(dimetilglioximato)níquel (II): Ni(dmg)<sub>2</sub> cor: vermelho; estrutura: planar quadrada; K (25°C) = 4,17 x 10<sup>17</sup>

### 1.3. PARTE EXPERIMENTAL

# 1.3.1. Material e equipamento

1 copo de 500 mL

1 proveta de 100 mL

2 provetas de 10 mL

1 proveta de 25 mL

1 barra magnética

1 placa de agitação

#### 1.3.2. Reagentes

10 mL de NiSO<sub>4</sub> 1M

+ 20 mL de NH<sub>3</sub> 5M

+ 10 mL de etilenodiamina 25%

+ 12,5 mL de dimetilglioxima 1%

100 mL de água destilada

. . a C o i

# Para preparar 1L de NiSO<sub>4</sub> 1M:

Dissolver 263 g de sulfato de níquel hexa-hidratado (NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) em água destilada e diluir para 1 L.

# Para preparar 1L de NH<sub>3</sub> 5M:

Diluir 333 mL de hidróxido de amónio concentrado (15 M) para 1 L com água destilada.

# Para preparar 1L de etilenodiamina 25%:

Diluir 250 mL de etilenodiamina para 1 L com água destilada.

# Para preparar 1L de dimetilglioxima 1%:

Dissolver 10 g de dimetilglioxima em 1 L de etanol.

#### 1.3.3. Procedimento

Deitar 100 mL de água destilada num copo grande e introduzir uma barra magnética. Colocar o copo sobre uma placa de agitação e ligá-la.

Adicionar 10 mL de NiSO<sub>4</sub> 1M e observar a cor da solução e a sua intensidade.

Adicionar, pela ordem indicada, 20 mL de NH<sub>3</sub> 5M, 10 mL de etilenodiamina 25% e 12,5 mL de dimetilglioxima 1%. Após cada adição observar a cor e o aspecto da solução.

# 1.4. RISCOS E SEGURANÇA

Os sais de níquel e as soluções são irritantes para os olhos por contacto e venenosos por ingestão. A etilenodiamina é cáustica e os seus vapores são irritantes para a pele, olhos e sistema respiratório, devendo ser manuseada numa "hotte". A amónia concentrada é muito irritante para a pele, olhos e sistema respiratório devendo também ser manuseada numa "hotte".

# 2. AS CORES DO ARCO-ÍRIS

# 2.1. INTRODUÇÃO

Os indicadores ácido-base são ácidos orgânicos fracos (designados por IH) cuja desprotonação é acompanhada por uma variação de cor.

IH 
$$\Gamma + H^{\dagger}$$
(cor 1) (cor 2)
$$K_{\text{IH}} = \frac{\Pi^{\dagger}\Pi}{\Pi}$$

No esquema seguinte apresenta-se o efeito de base no indicador fenolftaleína:

Na prática, muitas vezes são usadas misturas de indicadores, por exemplo, o indicador universal que fornece informação preliminar sobre o carácter ácido (vermelho), neutro (amarelo a amarelo esverdeado) ou básico (verde e azul) de uma solução.

Nesta experiência, a adição de hidróxido de sódio, cuja

concentração é cinco vezes superior à do HCl, provoca uma mudança do carácter da solução de ácido para básico; as misturas indicadoras são escolhidas de tal modo que se formam as cores do arco-íris [2,3].

#### 2.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.2.1. Material e equipamento

6 tubos de ensaio + suporte

2 balões volumétricos de 100 mL

6 espátulas

6 vidros de relógio

6 funis de vidro de haste comprida

1 folha branca

# 2.2.2. Reagentes

50 mg de vermelho de fenol 132 mg de vermelho de metilo 8 mg de fenolftaleína 10 mg de azul de metileno 42 mg de verde brilhante 8 mg de púrpura de *m*-cresol 25 mg de azul de bromofenol 25 mg de vermelho de alizarina 40 mL de HCl 0,002 M 18 mL de NaOH 0,01 M

10 mL de etanol

# 2.2.3. Procedimento

Introduzir 50 mg de cada um dos indicadores abaixo referidos em 6 tubos de ensaio, com o auxílio de um funil de vidro de haste comprida:

- tubo 1 vermelho de fenol;
- tubo 2 vermelho de metilo-HCl (42 mg) + fenolftaleína (8 mg) (razão 5:1; cor 1 rosa; cor 2 laranja);
- tubo 3 vermelho de metilo-HCl;
- tubo 4 vermelho de metilo-HCl (40 mg) + azul de metileno (10 mg) (razão 4:1; cor 1: azul; cor 2 verde)
- tubo 5 verde brilhante (42 mg) + púrpura de *m*-cresol (8 mg) (razão 5:1; cor 1: azul/verde; cor 2 azul);
- tubo 6 azul de bromofenol (25 mg) + vermelho de alizarina (25 mg) (razão 1:1; cor 1: amarelo; cor 2 violeta).

Adicionar, a cada tubo, 7 mL de uma solução preparada por diluição de 40 mL de HCl 0,002 M com 10 mL de etanol. Obtêm-se as cores seguintes:

• tubo 1 - laranja; tubo 2 - rosa; tubo 3 - vermelho; tubo 4 - azul; tubo 5 - azul-esverdeado; tubo 6 - amarelo.

Se se tratar cada uma destas soluções com uma quantidade igual de NaOH 0,01 M (3 mL) e agitar, aparecem as cores do arco-íris (vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, violeta). Se se colocar uma folha branca atrás dos tubos, esta torna as cores mais "brilhantes".

# BIBLIOGRAFIA

- 1. B.Z. Shakhashiri, G.E. Dirreen, J. Chem. Ed., 57, 1980, 900.
- 2. R.E. Loffredo, D. Crookston, J. Chem. Ed., 70, 1993, 774.
- 3. H.W. Roesky, K. Möckel, "Chemical Curiosities", VCH, Weinheim, 1996, págs 123-125.

# Cor e Oxidação-Redução

ANTÓNIO M. FONSECAª e EDUARDO M. FALCÃOb

a Departamento de Química, Escola de Ciências, Universidade do Minho, Largo do Paço, P-4700-320 Braga, Portugal

b Escola B.2,3 de Real, Av. S. Frutuoso, Braga.

As actividades experimentais são um recurso que nenhum professor de Química deve dispensar. Por um lado, mesmo actividades experimentais simples encerram em si um potencial apreciável como motivadores de discussão e fontes de perguntas; por outro lado, há competências e aptidões que só se podem desenvolver à custa de actividades experimentais.

Na selecção das actividades que se seguem obedecemos a vários critérios que nos pareceram relevantes e de entre os quais destacamos: serem coloridas e agradáveis de seguir, serem fáceis de realizar e de baixo custo económico; constituírem um conjunto razoavelmente coeso e ordenado passível de vir a ser utilizado no ensino Básico e/ou Secundário como apoio a uma introdução às reacções de oxidação-redução.

Dada a quantidade de referências disponível, não houve qualquer preocupação em ser original mas, apenas, compilar algumas das muitas actividades experimentais já descritas e introduzir pequenas adaptações de

pormenor que julgamos melhorar a actividade.

#### 1. PILHA DE VOLTA

Esta poderá ter sido uma das primeiras aplicações das reacções de oxidação-redução: a produção de corrente eléctrica. Galvani observou que as coxas da rã que estudava suspensas em fios de cobre se contraíam quando tocavam em objectos de ferro Volta interpretou este facto não com base num qualquer conceito de "electricidade animal" mas com base numa ideia nova ainda que não totalmente correcta - metais diferentes originam um fenómeno eléctrico quando são postos em contacto. Vamos recriar o protótipo de Volta. Nesta pilha o eléctrodo positivo é o cobre e o negativo é o zinco.

#### Parte experimental

Material	Reagentes
Papel mata-borrão	Sumo de limão
2 troços com cerca de 15 cm de fio de cobre	10 moedas de 5\$00
	e folha de alumínio
Fita-cola	1 LED vermelho



António M. Fonseca. licenciou-se em Ensino de Física e Química e doutorou-se em Ciências pela Universidade do Minho, sendo actualmente Prof. Auxiliar no De-

partamento de Ouímica da Universidade do Minho. Faz investigação na área da química de coordenação e electroquímica.

Eduardo M. Falcão, licenciou-se em Ensino de Física e Química pela Universidade do Minho e é mestre em química (especialidade em ensino) pela Universidade do Minho, sendo actualmente Professor do Quadro de nomeação definitiva a exercer funções na Escola Básica 2,3 de Real, Braga. Interessa-se por áreas relacionadas com a didáctica da química e, em particular, pela vertente experimental.

#### Procedimento

Empilhe os discos separando-os por um disco de mataborrão embebido em solução diluída de ácido sulfúrico (use a sequência moeda-papel-alumínio). Ligue os fios de cobre no primeiro e no último disco da pilha com fita-cola e encoste as suas extremidades à língua. Se quiser usar o LED como detector de corrente não se esqueça que a perna mais comprida deve ser ligada ao terminal positivo!

Segurança: Ácido sulfúrico: R: 35; S: 2-11-23-24-26-30.

# 2. VULCÃO

Esta reacção é de bom efeito junto dos alunos mais novos e serve para ilustrar uma reacção com o oxigénio - a redução do dicromato a Cr3+.

#### Parte experimental

Material	Reagentes
cápsula de porcelana fósforos	dicromato de amónio
torcida de papel	

#### Procedimento

Na cápsula de porcelana faça um pequeno montículo de dicromato de amónio e no seu vértice insira uma torcida de papel (de preferência embebida em álcool etílico). Ateie a torcida e afaste-se. Verá a conversão do ião dicromato a Cr3+ (verde) acompanhado de um grande aumento de volume e uma certa ejecção de material tal e qual como um vulcão a libertar cinzas para o espaço.

Segurança: Use óculos de segurança. Acautelar das projecções de material que irão ocorrer durante a experiência. O recipiente onde decorre a reacção vai aquecer bastante e, por isso, deverá ser resistente ao calor e estar assente numa base isolante para não provocar danos na mesa. Dicromato de amónio: R:1-8-36/37/38-43; S:28-35.

# 3. PREGOS GALVANIZADOS, TINTURA DE IODO E LIXÍVIA1

Nesta actividade usam-se produtos comuns para fazer uma

...a Cor

reacção de oxidação-redução usada nas iodometrias: a redução do iodo I<sub>2</sub> a I-. A reacção é um pouco lenta mas o efeito é perceptível no espaço de uma hora; entretanto, pode aproveitar-se o tempo disponível para fazer uma discussão com os alunos sobre o que estará a acontecer. A este passo inicial, segue-se a adição de ião hipoclorito (ClO-) para reagir com o I- e o converter à forma original I<sub>2</sub>; a adição posterior de vinagre fará desaparecer o hidróxido de zinco insolúvel que entretanto se formou devido à elevação de pH.

$$I_2 + 2 e^- \rightarrow 2I^-$$
 (redução)  
 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$  (oxidação)  
Total:  $Zn^0 + I_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2I^-$ 

Desaparecimento do precipitado de hidróxido de zinco:

$$Zn(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O +$$
  
+  $2CH_3COO^-$ 

A redução do iodo é espontânea em presença do zinco (presente nos pregos galvanizados, por exemplo): a oxidação do zinco tem um potencial de +0,76 V; a redução do iodo tem um potencial de +0,54 V; a reacção total tem um potencial de +1,30 V por isso é espontânea.

Por seu lado, a reacção de oxidação do iodo tem um potencial de -0,54 V; a reacção de redução do ião hipoclorito (ClO $^{-}$  +  $^{+}$  +  $^{-}$  Cl $^{-}$  + 2 OH $^{-}$ ) tem um potencial de +0,84 V; a reacção de oxidação-redução total tem um potencial de +0,30 V e, é também espontânea.

# Parte experimental

Material	Reagentes
pregos galvanizados	tintura de iodo
copo de vidro transparente	lixívia comercial
	vinagre

# Procedimento

Cubra o fundo do recipiente com uma quantidade razoável de pregos. Adicione tintura de iodo de forma a NÃO cobrir todos os pregos (mais vale tintura a menos do que a mais). Espere cerca de uma hora. Ao fim desse tempo deve ver uma já nítida descoloração do líquido, sinal evidente da passagem do  $I_2$  a  $\Gamma$  (incolor). Adicione algumas gotas de lixívia e observe o reaparecimento da cor típica do  $I_2$ . Se adicionar uma pequena porção de vinagre verá a cor intensificar-se devido à solubilização do hidróxido de zinco entretanto formado.

Segurança: Não há indicações específicas.

# 4. ANALISADOR DE ALCOOLÉMIA<sup>2</sup>

Alguns dos analisadores de alcoolémia comercialmente disponíveis usam o princípio que está na base desta actividade: os álcoois primários e secundários são oxidados em meio ácido por agentes oxidantes fortes como o dicromato de potássio; nesta reacção o ião dicromato (laranja) é reduzido a ião crómio (verde).

$$3 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{ Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 11 \text{ H}_2\text{O}$$

Na realidade o processo não é tão directo já que o etanol é convertido a etanaldeído, e este em presença de água é que é convertido a ácido acético. O teor em álcool pode ser estimado fotometricamente pela intensidade da coloração verde associada à presença do ião Cr³+.

### Parte experimental

Material	Reagentes
Tubos de ensaio de 16 mm	Solução de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> acidificada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Rolhas (com dupla perfuração) Tubo de plástico	Etanol

# Procedimento

Faça a montagem de acordo com o esquema seguinte.

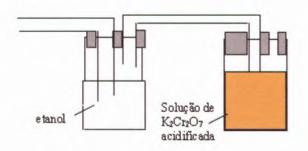


Fig. 1 - Analisador de alcoolémia

35, S: 26-30-45; Etanol: R: 11, S: 7-16

Pela extremidade do tubo ligado à entrada do recipiente que contém etanol sopre durante algum tempo para enviar para o segundo tubo o vapor suficiente para iniciar a reacção. Observe a mudança de cor na solução do segundo tubo de ensaio. **Segurança**: Tome os cuidados necessários para impedir a ingestão acidental de qualquer das substâncias utilizadas. Dicromato de potássio R: 36/37/38-43, S: 22-28; Ácido sulfúrico: R:

# 5. ELECTRÓLISES

As electrólises são processos em que através do fornecimento de energia eléctrica fazemos com que ocorram reacções não espontâneas. Numa electrólise ocorrem dois processos concertados e simultâneos: nos eléctrodos ocorrem as reacções de oxidação-redução propriamente ditas e, na solução electrolítica ocorre migração de iões afim de manter o equilíbrio de cargas no sistema.

Para fazer uma electrólise devemos dispor de uma fonte de corrente contínua com os seus terminais ligados a eléctrodos e estes devem estar mergulhados numa solução electrolítica. Um dos eléctrodos será o cátodo (aquele para onde vão migrar os catiões existentes em solução - terminal negativo) e o outro será o ânodo (para onde vão migrar os aniões em solução - terminal positivo). O fluxo de electrões no circuito externo à solução electrolítica será do ânodo (onde os iões negativos que para aí se encaminharam foram oxidados) para o cátodo (onde os catiões que para aí se dirigiram vão recebê-los para se reduzirem).

# A. UMA ELECTRÓLISE DA ÁGUA DIFERENTE [3]

Considere uma célula electroquímica composta por dois eléctrodos inertes, ligados a uma fonte de corrente e mergulhados numa solução aquosa de sulfato de sódio.

O eléctrodo ligado ao terminal negativo da fonte é o cátodo. Este é o eléctrodo através do qual os electrões provenientes da fonte, entram na solução:

Cátodo:  $4 \text{ H}_2\text{O} (1) + 4\text{e} \rightarrow 2 \text{ H}_2 (g) + 4 \text{ OH}^- (aq)$ 

Por seu lado, o eléctrodo ligado ao terminal positivo da bateria é o ânodo. É o eléctrodo através do qual os electrões deixam a solução para regressar à fonte:

Ânodo:  $2H_2O(1)$  →  $4H^+(aq) + O2(g) + 4e$ 

Quando o circuito é fechado e passa uma corrente através da solução, verifica-se que no ânodo há libertação de oxigénio e formação de H+ e no cátodo se liberta H<sub>2</sub>, juntamente com a formação de iões OH<sup>-</sup>.

A presença do indicador azul de bromotimol com zona de viragem para valores de pH entre 6,0 e 7,6 (amarelo-azul) permite observar as mudanças de cor associadas às variações de pH, junto aos eléctrodos, decorrentes da electrólise.

# Parte experimental

Material	Reagentes
1 copo de 50 cm <sup>3</sup>	0,5 g de sulfato sódio
1 tubo em U + suporte universal	30 mL de água destilada
2 eléctrodos de níquel	
2 crocodilos	0,5 cm3 de solução azul
	de bromotimol
2 pilhas de 9 V e respectivos conectores	
2 fios condutores com cerca de 30 cm	

# Procedimento

Adicionar cerca de 0,5 g de sulfato de sódio e 5 gotas de indicador azul de bromotimol ao volume de água necessário para realizar uma electrólise (ca. 30 cm<sup>3</sup>).

Transferir a solução para o tubo em U e montar o dispositivo para electrólise. Utilizar uma bateria de 12-18 V.

Durante a electrólise observar os dois eléctrodos e as mudanças de cor da solução. No ânodo, devido à formação de iões H+ o indicador apresenta uma cor amarela. No cátodo, devido à formação de iões OH- o indicador apresenta uma cor azul. Na solução, os iões H+ e OH- reagem observando-se uma cor verde.

Segurança: Sulfato de sódio: R: 36/37/38; S: 26-36

# B. ELECTRÓLISE DO IODETO DE POTÁSSIO [4]

#### Nesta electrólise as semi-reacções são:

cátodo:  $2 \text{ H}_2\text{O} (1) + 2e \rightarrow 2 \text{ OH}^- (aq) + \text{H}_2 (g)$ 

ânodo:  $2 \Gamma(aq) \rightarrow I_2(s) + 2e$ 

Quando o circuito é fechado e passa uma corrente através da solução, verifica-se que no ânodo há formação de I<sub>2</sub> sólido e no cátodo se liberta gás H<sub>2</sub>, juntamente com a formação de iões OH<sup>-</sup>. Com a presença de fenolftaleína na solução observa-se o aparecimento da cor rosa à medida que a concentração de OH<sup>-</sup> aumenta junto ao cátodo e a deposição de iodo no ânodo.

## Parte experimental

Material	Reagentes		
1 copo de 50 cm <sup>3</sup>	30 mg de KI		
1 tubo em U + suporte universal	30 mL de água destilada		
2 eléctrodos de carbono e 2 crocodilos	0,5 cm3 de solução de fenolftaleína		
2 pilhas de 9 V e conectores			
dois fios condutores			

#### Procedimento

Adicionar cerca de 30 mg de iodeto de potássio e 2 gotas de fenolftaleína 30 cm3 de água.

Transferir a solução para o tubo em U e montar o dispositivo para electrólise. Utilizar uma bateria de 12-18 V.

Durante a electrólise observar os dois eléctrodos e a mudança de cor da solução. No ânodo o iodeto é oxidado e a água é reduzida no cátodo. Devido aofacto de o iodo apresentar alguma solubilidade em água, junto do ânodo, a solução irá adquirir uma cor castanho claro. No cátodo poderão observar a formação de hidrogénio.

**Segurança**: Iodeto de potássio: R: 8-22-36/37/38, S: 17-26-36

# 6. GALVANOSTEGIA [5]

A galvanostegia é a operação pela qual se recobre por via electrolítica um objecto com uma película metálica. Em geral, utiliza-se um ânodo do metal a depor, uma solução electrolítica que contenha o ião do metal a depor e o objecto que se pretende recobrir a funcionar como cátodo, figura 2.

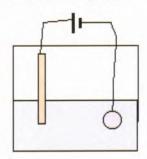


Fig. 2 - Esquema para a realização de uma galvanostegia.

À medida que o tempo passa, o ânodo vai sendo dissolvido e aparece uma fina camada de metal sobre o objecto.

#### Parte experimental

Material	Reagentes
1 copo de 50 cm <sup>3</sup>	
1 eléctrodo de cobre	Solução aquosa diluída de CuSO <sub>4</sub>
Uma moeda de 20\$00	
2 crocodilos	
1 pilha de 9 V	
2 fios condutores	

#### Procedimento

Faça uma montagem semelhante à da figura da página ante-

. . a ( o t

rior usando como cátodo a moeda. Aguarde alguns minutos. No ânodo, o cobre metálico dissolver-se-á doando iões cobre à solução. Por seu lado, no cátodo, os iões cobre recebem electrões e depositam-se sob a forma de cobre metálico sobre o objecto.

Segurança: Sulfato de cobre: R: 22-36/38, S: 22.

# 7. PROTECÇÃO SACRIFICIAL E VITAMINAS [6]

Porque é que se recobrem objectos metálicos com finas camadas de outros metais? As razões podem ser várias mas há uma que nos interessa neste momento: para proteger o objectos da acção corrosiva do oxigénio. Assim, recobrimos os pregos de ferro com zinco porque este é mais reactivo que o ferro face ao oxigénio e portanto reage com o oxigénio em vez do ferro.

No nosso organismo, as vitaminas actuam como elementos protectores exactamente porque são substâncias com bom poder redutor, e assim conseguem evitar que outras substâncias (ainda) mais importantes do que elas sejam oxidadas; podemos dizer que as vitaminas se "sacrificam" para evitar danos por oxidação no nosso organismo.

Nesta actividade, vamos usar o facto já conhecido de que o iodo I<sub>2</sub> em presença de um agente redutor forte é convertido a I<sup>-</sup> (incolor) para inferir acerca da capacidade redutora da vitamina C.

# Parte experimental

Material	Reagentes
1 copo de 50 cm <sup>3</sup>	Tintura de iodo
1 vareta de vidro	Sumo de limão ou pastilhas de vitamina C
1 conta gotas	

#### Procedimento

Cubra o fundo do copo com tintura de iodo e sobre ela deixe cair gota a gota o sumo de limão. Observe a descoloração imediata da tintura de iodo que nos leva a concluir da boa capacidade redutora da vitamina C.

Poderia continuar a actividade confirmando que com a adição de ião hipoclorito o  $I^-$  regressaria à forma  $I_2$ , observando o reaparecimento da cor arroxeada na sequência da adição de umas gotas de lixívia comercial.

Segurança: Não há riscos específicos a indicar.

# **SEGURANÇA**

A segurança é um dos factores a ter em conta antes, durante e depois da realização de uma actividade experimental. Um dos aspectos que, por vezes, é descurado é a questão da eliminação de resíduos; é verdade que as quantidades de resíduos são, habitualmente muito pequenas mas, também não deixa de ser verdade que ao longo de anos de repetição de uma actividade estas quantidades já começam a ser significativas se estiverem acumuladas sem tratamento nos esgotos. Assim, o bom senso aconselha que se considere cada pequena porção de resíduo como sendo de tratamento indispensável antes de ser eliminado.

Em linhas gerais, pensamos dever aconselhar <u>como mínimo</u>: Diluições de 1:20 ou mais para soluções neutras; não eliminar pelos esgotos soluções fortemente ácidas ou básicas sem

neutralização prévia; não eliminar pelos esgotos solventes halogenados; não eliminar pelos esgotos materiais muito voláteis (éter etílico, éter de petróleo, etc).

Os riscos associados à utilização de cada produto químico são normalmente codificados pelas indicações R encontradas nos catálogos e os procedimentos de segurança a adoptar para cada um são descritos pelas indicações S.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1. Carl H. Snyder, "The extraordinary chemistry of ordinary things", 2<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons (1992) págs. 258-259.
- 2. Graham Hill e John Holman, "Chemistry in Context", 4ª ed., Nelson (1995) págs, 526-527.
- 3. L.R. Summerlin, J.L. Ealy, "Demonstrações de Química", Vol. 2, Sociedade Portuguesa de Química, págs. 231-232.
- 4. L.R. Summerlin, J.L. Ealy, "Demonstrações de Química", Vol. 2, Sociedade Portuguesa de Química, págs. 227-228.
- R. Gallagher e P. Ingram, "Chemistry made clear", GSCE edition, 82-83, Oxford University Press (1996).
- Carl H. Snyder, "The extraordinary chemistry of ordinary things", 2<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons (1992) págs. 492-493.

# Cor e Luz

#### SUSANA COSTAª e FERNANDA PEIXOTOb

a Departamento de Química, Universidade do Minho, Campus de Gualtar 4710-320 Braga, Portugal; email: spc@ci.uminho.pt

<sup>b</sup> Escola EB <sup>2,3</sup> André Soares, 4710 Braga, Portugal

We know there is no deeper silence in a classroom than that which accompanies the first seconds of a demonstration. Theater directors and nervous concert hall managers envy us those natural seconds of rapt attention. The audience is hushed, awaiting change. The demonstrator does not fail to provide it, with color, flame, smoke and explosion. There ensues- catharsis for the lecturer, a catering to all the senses of the audience, and sometimes the only thing the students remember from a course.

Roald Hoffmann

# 1- INTRODUÇÃO

A luminescência é a emissão espontânea de radiação por uma espécie química no estado excitado, como resposta a vários factores. A emissão de luz como resultado de uma reacção química, na ausência de estímulo luminoso prévio, denomina-se quimiluminescência e é bastante vulgar na Natureza em animais e plantas, designando-se neste caso bioluminescência. Os exemplos mais conhecidos são a Aurora Boreal, a emissão de luz visível pelos pirilampos e por algumas espécies de peixes, principalmente de águas profundas. Na América do Sul existe uma espécie de escaravelho chamado "cucujo" que emite uma luz verde de tal maneira intensa, que os nativos usam estes insectos como lanternas. Nos pirilampos a espécie responsável por este fenómeno é a luciferina (Fig.1).

Fig. 1 - Luciferina

#### 2 - PARTE EXPERIMENTAL

#### A - USANDO CLORETO DE OXALILO

Na experiência que se descreve a seguir, a quimiluminescência surge da sensibilização de moléculas de corantes por um oxidante, que origina estados de maior energia que decaem com emissão de luz. O peróxido de hidrogénio reage com o cloreto



Susana Costa pertence ao grupo de Química de Péptidos do Departamento de Química da Universidade do Minho, onde se licenciou em Química- Ramo Controlo de Qualidade Têxtil (1993) e doutorou em Ciências (Química Orgânica) em 1996.

Fernanda Peixoto é licenciada em Ensino de Física e Química (1988) e Mestre em Química- Especialização em Ensino pela Universidade do Minho (1997). Actualmente lecciona na Escola EB-2,3 André Soares, em Braga

de oxalilo, forma-se um composto intermediário, com libertação de energia. Esta energia é transferida para a molécula de corante, excitando os electrões para um nível energético mais elevado. Quando os electrões regressam ao estado fundamental há emissão de luz. A cor da luz emitida depende da estrutura do corante utilizado (Fig.2).

Reagentes		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 vol.)		
diclorometano		
Cloreto de oxalilo		
Rodamina 6G		
Rubreno		
9,10-Difenilantraceno		
Tetraceno		

### Procedimento

- 1 Preparar uma solução de cada corante, colocando no Erlenmeyer 0,004g de corante, 25 ml de diclorometano e 4 ml de peróxido de hidrogénio a 10 volumes.
- 2 Preparar a solução de cloreto de oxalilo, colocando num Erlenmeyer 2 ml de cloreto de oxalilo e 50 ml de diclorometano. Esta solução é estável durante um período de tempo considerável, desde que seja mantida rolhada e no escuro.
- 3 Para melhor observar a quimiluminescência apagar as luzes. Juntar a cada solução de corante 2 ml da solução de cloreto de oxalilo e agitar. O efeito vê-se imediatamente, dependendo do corante a cor, intensidade e duração da mesma, de acordo com a seguinte tabela:

Corante	Cor da luminescência	Duração aproximada	
Rubreno	amarelo	2 min.	
Rodamina 6G	laranja	30 seg.	
Tetraceno	verde	1 min.	
9,10-Difenilantraceno	azul	3 min	
Mistura ribr./difenilant.	amarelo->azul	40 seg.	

# Riscos e segurança

O cloreto de oxalilo e o diclorometano são tóxicos.

Manusear numa hotte bem ventilada.

A toxicidade doos corantes não é exactamente conhecida, pelo que devem ser manuseados com cuidado.

# Eliminação de resíduos

As soluções devem ser despejadas no contentor dos solventes halogenados.

. . a Cor

Fig. 2 - Estrutura dos corantes utilizados

### B - USANDO LUMINOL

Na presença de um agente oxidante (neste caso a lixívia) o luminol é convertido num produto que se encontra no estado excitado. Este decai para o estado fundamental, emitindo luz (Fig.3).

Fig. 3 - Luminescência do luminol

Materiais	Reagentes
proveta de 100 ml	sol. aq. NaOH 0,1 M
frasco de 500 ml	Luminol
copo de 500 ml serpentina de vidro ou tubo	Lixívia comercial
de plástico transparente	
funil de vidro grande	
ampolas de adição de 100 ml espátula	
vidro de relógio	
óculos e luvas de protecção	

#### Procedimento

1- Preparar a solução de luminol, dissolvendo 0,12 g de luminol em 250 ml de NaOH 0,1 M. Preparar a solução de lixívia colocando 50 ml de lixívia em 200 ml de água.

2- Deitar 100 ml de cada solução na respectiva ampola de adição e juntar em simultâneo para um funil de vidro grande, ligado a uma serpentina de vidro ou tubo de plástico transparente. Não esquecer de apagar as luzes ou diminuir a sua intensidade.

Sugestão: Em vez de lixívia pode usar-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 10 volumes, não se fazendo neste caso a diluição com água. Para obter um efeito mais espectacular, deitar alguns cristais de ferricianeto de potássio K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] à solução que luminesce, para aumentar a intensidade do brilho (apesar de reduzir a sua duração).

#### Riscos e segurança

A toxicidade do luminol não é exactamente conhecida. Evitar respirar o pó e o contacto com a pele. O ferricianeto de potássio K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] é tóxico e deve evitar-se o contacto com a pele.

#### Eliminação de resíduos

As soluções devem ser diluídas e despejadas no esgoto.

# C - USANDO LUMINOL (MAIS ESPECTACULAR E DURADOURA)

Materiais	Reagentes
Balão volumétrico de 11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 10 volumes
copo de 100 ml	Luminol
copo de 500 ml	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
ampola de adição de 50 ml	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O
espátulas	CuSO <sub>4</sub>
vidros de relógio	NaHCO <sub>3</sub>
óculos e luvas de protecção	água destilada

# Procedimento

1- Preparar a solução de luminol, dissolvendo 2 g de carbonato de sódio em cerca de 50 ml de água. Juntar 0,1 g de luminol e misturar até dissolver. Adicionar 0,25 g de bicarbonato de amónio e 0,25 g de sulfato de cobre. Agitar até dissolver. Juntar então 12 g de bicarbonato de sódio. Depois de todo dissolvido diluir a solução para 500 ml com água.

2- Deitar cerca de 200 ml da solução de luminol num copo e com a ajuda de uma ampola de adição, juntar gota a gota H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 10 volumes.

#### Riscos e segurança

A toxicidade do luminol não é exactamente conhecida. Evitar respirar o pó e o contacto com a pele

### Eliminação de resíduos

As soluções devem ser diluídas e despejadas no esgoto.

#### BIBLIOGRAFIA

H.W. Roesky, K. Mockel, "Chemical Curiosities", VCH, Weinheim, 1996.

L.R. Summerlin, J.L. Ealy, "Demonstrações de Química-Volume 1", 2ª Ed., SPQ, Lisboa, 1993.

L.R. Summerlin, C.L. Borgford, J.B. Ealy, "Demonstrações de Química-Volume 2", SPQ, Lisboa, 1988.

F. McCapra, Z. Razavi, J. Chem. Soc., Chem. Com., 5, 1976, p.153.

# ÍNDICES

ndice de Autores

# INDICE DE AUTORES

Almeida, P.	9
Burrows, Hugh D.	17
Carvalho, Luís H. Melo de	13
Costa, Susana	89
Dias, A. Romão	59
Esteves, Ana P.	83
Falcão, E. M.	83
Fonseca, A.M.	85
Freitas, Ana M.	83
Laszlo, Pierre	67
Martinho, J.M.G.	31
Melo, Eurico	1
Melo, Maria João	41
Moura, João C.V.P.	51
Nascimento, Sérgio M.V.	27
Neves, Maria da Graça P.M.	73
Peixoto, Fernanda	89
Pina, Fernando	41
Pinto, Madalena M.M.	35
Rodrigues, Lígia M.	79
Roque, Ana	41
Teiveira Clementina	55

# INDICE GERAL

Prefácio	V
O Chapéu da Carmen Miranda, Eurico Melo	1
Cianinas: a cor não visível da fotografia, P. Almeida	9
Sistemas que mudam de cor, Luís H. Melo de Carvalho	13
Fotónica Molecular: interacções entre luz e sistemas moleculares, Hugh D. Burrows	17
A Cor: dos Fotões aos Neurónios, Sérgio M.V. Nascimento	27
Um Olhar Químico sobre a Visão, J.M.G. Martinho	31
As Cores da Saúde, Madalena M.M. Pinto	35
Systems Fotocrómicos para Escrever-Ler-Apagar: Um futuro colorido para a Memória,	
Maria João Melo, Ana Roque, Fernando Pina	41
Novas Perspectivas de Tratamento do Cancro: Terapia Fotodinâmica, João C.V.P. Moura	51
Rochas Ornamentais e "Minerais Sintéticos": Brincando com a Cor, Clementina Teixeira	55
Química (e Cor) de Metalocenos, versão adaptada da Lição Ferreira da Silva, A. Romão Dias	59
Corantes, Pigmentos e Tintas, Pierre Laszlo	67
Porfirinas: da Natureza à Síntese e à Medicina, Maria da Graça P.M. Neves	73
Sessões Experimentais	77
Cor, pigmentos e plantas, Lígia M. Rodrigues	79
Cor e equilíbrio, Ana P. Esteves e Ana M. Freitas	83
Cor e Oxidação-Redução, A.M. Fonseca e E.M. Falcão	85
Cor e luz, Susana Costa e Fernanda Peixoto	89
Índice de Autores	92
Índice Geral	93

Sodium and Potassium Hydroxide High Purity Pellets



**EKA CHEMICALS** 



Agentes exclusivos: SOCIEDADE IMBRASEX LDA, Calçada do Carmo, N° 6 – 4° Dto., 1200 LISBOA Telefone: 342.06.58/342.48.61 • Telefax: 346.48.50



# MEDIDORES DE pH DE ALTA TECNOLOGIA FÁCEIS DE USAR E ECONÓMICOS

pH 300

Medidor de pH/mV/°C de bancada

pH 301

Medidor de pH/mV/iões/°C de bancada

pH 302

Medidor de pH/mV/°C de bancada

com impressora

De acordo com as GLP





... of course

Dos 700 funcionários do grupo Hanna, 130 estão ao seu serviço em Portugal.

PARA MAIS INFORMAÇÕES CONTACTE O NOSSO REVENDEDOR HANNA OU HANNAPRO EM VILA DO CONDE ATRAVÉS DO TEL. 052 637 184 / FAX 052 637 185