

QUÍMICA

ISSN 0870-1180

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



A Utilização de Processos Oxidativos
Avançados na Descontaminação
do Meio Ambiente

A Química Supramolecular

Um livro teórico para as aulas práticas

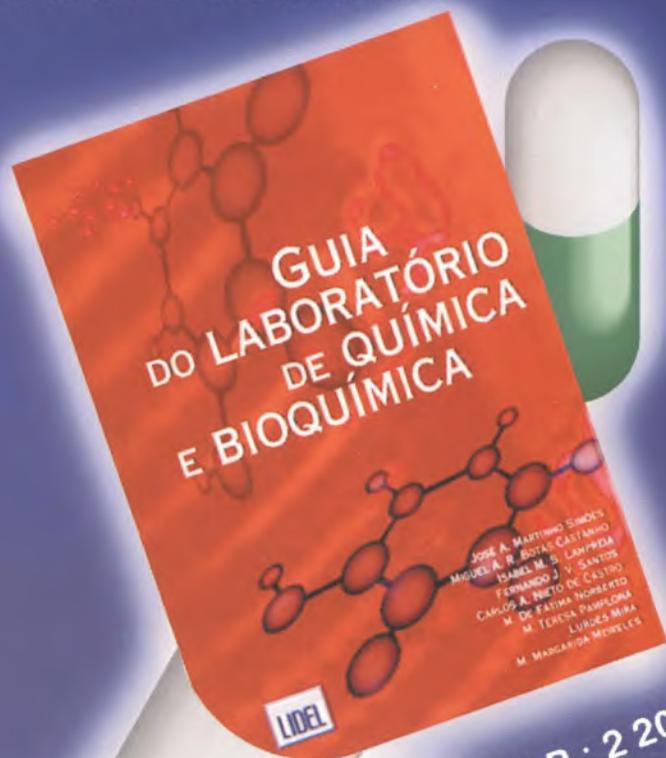
Porque é que este livro é único?

PORQUE NÃO EXISTE, EM PORTUGUÊS, MAIS NENHUMA OBRA QUE TRATE DAS REGRAS GERAIS DE "COMPORTAMENTO" NUM LABORATÓRIO!

PORQUE CHAMA A ATENÇÃO PARA A QUESTÃO DA SEGURANÇA NOS LABORATÓRIOS

PORQUE ABORDA UM CONJUNTO DE TÓPICOS ESSENCIAIS QUE, POR FALTA DE TEMPO, RARAMENTE SÃO TRATADOS NAS AULAS COM UM NÍVEL ADEQUADO:

- ELABORAÇÃO DE RELATÓRIOS
- PESQUISA BIBLIOGRÁFICA
- AQUISIÇÃO AUTOMÁTICA DE DADOS
- ANÁLISE E TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS
- APRESENTAÇÃO DE DADOS EM GRÁFICOS E MEDIDA DE ALGUMAS PROPRIEDADES



P.V.P.: 2 200\$

Os Direitos de Autor desta obra reverterem a favor da Sociedade Portuguesa de Química

Autores

- José A. Martinho Simões
- Miguel A. R. Botas Castanho
- Isabel M. S. Lampreia
- Fernando J. V. Santos
- Carlos A. Nieto de Castro
- M. de Fátima Norberto
- M. Teresa Pamplona
- Lurdes Mira
- M. Margarida Meireles



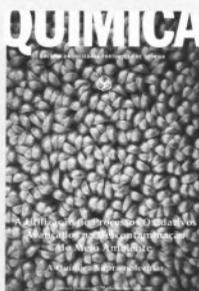
LIDEL - Edições Técnicas, Lda.

www.lidel.pt

e-mail: promocao@lidel.pt

Lisboa: 21 3541418 * Porto: 22 5097993/5 * Coimbra: 239 822486

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Capa: Peixes mortos na lagoa Rodrigues de Freitas, no Rio de Janeiro (Março 2000). Fotografia gentilmente cedida pela Dra. Anabela Oliveira.

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 79 - Outubro-Dezembro - 2000

Redacção e Administração

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

Directora

Ana Maria Botelho do Rego

Directores-Adjuntos

Ana Margarida Martins, Ana Maria Freire,
Adelino Galvão, Nuno Simões

Direcção Gráfica e Paginação

Ana Cristina Pereira Coutinho

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

DIRECÇÃO:
Nuno Simões

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

Assinatura anual-quatro números:
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 assinadas.

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 notícias fecs

5 notícias spq

5 congressos

artigo

8 Química / Ciência Supramolecular
Algumas Conjecturas e Perspectivas

J.M. LEHN

16 A Utilização de Processos Oxidativos
Avançados na Descontaminação
do Meio AmbienteMARTHA M. HIGARASHIA, JOSINO C. MOREIRA,
ANABELA S. OLIVEIRA, LUIS FILIPE VIEIRA FERREIRA22 Questões de Interdisciplinaridade:
As Funções em Química

MANUEL A. P SEGURADO

30 Os Compostos N-Nitroso e o Cancro

MARIA EDUARDA ARAUJO, LUISA CYRNE, H. SUSANA MARINHO
E FÁTIMA NORBERTO

antologia

36 Analyse Qualitativa

APRIGIO DANTAS

milénio

38 A Hipótese dos Quanta de Energia,
um "Acto de Desespero"

A. M. AMORIM DA COSTA

42 olimpíadas

44 opinião

Editorial

Aproxima-se o fim da tarefa que aceitámos cumprir há cerca de três anos. No entanto cada número continua a ser editado com o mesmo entusiasmo, a mesma dedicação e – porque não confessá-lo? – com a mesma insegurança.

Para este número escolhemos para capa uma fotografia de choque – pelo menos à segunda vista. Com efeito, caro leitor, aquilo que acabou de ver na capa é uma vista parcial de um “concentrado” de peixes mortos a lembrar-nos que a poluição é um problema angustiante dos nossos dias que urge resolver. E os químicos estão hoje, felizmente alertados para ele e particularmente bem colocados para a sua resolução. Um artigo sobre descontaminação do meio ambiente é precisamente uma das contribuições deste “Química”.

O artigo de abertura é um notável artigo do Prof. Jean-Marie Lehn sobre o estádio actual e sobretudo sobre as perspectivas futuras da Química Supramolecular. Os dois restantes artigos são-nos particularmente gratos por tratarem de questões de interdisciplinaridade – a Química e a Matemática e a Química e a Medicina.

Na área das rubricas especiais apraz-nos registar mais uma preciosa contribuição de um colaborador fiel e sempre inspirado – o Prof. Amorim da Costa a quem a direcção envia um agradecimento especial – sobre a hipótese dos quanta de Planck.

Na rubrica da Antologia, na sequência da Marcha Geral de Análise, temos mais um delicioso poema sobre o mesmo tema. E a provar, mais uma vez, que não existe divórcio entre as ciências exactas e a literatura, um engraçado poema que relata a participação de um grupo de alunos nas Olimpíadas da Química 2000.

Finalmente, é com grande júbilo que publicamos duas contribuições de um colega da América Latina que constituem importantes reflexões sobre o ensino e sobre a possível contribuição da Ciência e da Tecnologia para o futuro da humanidade.

Esperamos que este número vos chegue às mãos ainda no ano 2000 e que vá a tempo de vos desejar uma excelente “entrada” em 2001.

A Direcção

n o t i c í a s f e c s

Assembleia Geral da FECS

Rimini, 6 de Outubro de 2000

A Assembleia Geral da FECS teve lugar a seguir ao encontro dos Presidentes das sociedades químicas, tendo sido analisados os assuntos de expediente (boas vindas, justificações de ausência, finalização da ordem de trabalhos), passando-se em seguida à discussão da ordem de trabalhos. Os aspectos mais relevantes foram os relatórios apresenta-

dos pelos coordenadores das Divisões e Grupos de Trabalho, através dos quais tem lugar a actividade essencial da FECS.

O endereço internet da FECS é <http://www.chemsoc.org/> e existem links para as várias sociedades, permitindo a partilha de informação entre sócios da várias sociedades. Foi muito discutido,

na sequência da reunião dos presidentes, o papel da FECS na Química Europeia. Estão a ser pensados os meios de arranjar uma lista de membros de todas as sociedades que integram a FECS (financeiros, legais, etc). Além das conferências científicas no âmbito das Divisões e Grupos de Trabalho, vai ser organizada uma conferência mais

geral, englobando todos os químicos, num local da Europa acessível e que permita a participação de um número elevado de membros das sociedades.

Vão-se realizar em Lisboa, a 11 e 12 de Outubro de 2001, reuniões da Comissão Executiva e da Assembleia Geral da FECS de 2001.

Relatórios das Divisões e Grupos de Trabalho

• Analytical Chemistry (D)

Entre várias conferências, realizou-se em Lisboa a Euroanalysis XI (Setembro 2000), organizada por M. F. Camões. A Euroanalysis XII terá lugar em Dortmund, 8-13 Setembro de 2001, organizada por E.-H. Korte. Tem publicado vários trabalhos.

• Food Chemistry (D)

Têm organizado e vão continuar a organizar conferências. Entre várias, realizar-se-á em Lisboa, de 11 a 14 Julho de 2001, Pigments in Foods, organizada por J. Empis. Têm editado várias publicações.

• Chemical Education (D)

Tem tido actividade editorial e de organização de conferências.

Vai-se realizar em Aveiro em 2001, a EC(RI)CE, organizada por E. Maia e A. F. Cachapuz.

• Chemistry and Environment (D)

Realizou-se no Porto, a 7th Conference on Chemistry & the Environment 'Trace Metal speciation in the Aquatic Environment', em Agosto de 2000. A 8^a conferência da série terá lugar em Atenas em 2002.

• Química Organometálica (D)

A XIVth FEChem Conference on Organometallic Chemistry realizar-se-á em Gdansk, Polónia, em Setembro de 2001.

A base de dados dos Químicos Organometálicos na Europa está, em princípio, em permanente actualização. Os interessa-

dos poderão contactar M. H. Garcia (FCUL).

• Computational Chemistry (WP)

Realizou-se a EUCO-CC3 em Budapeste, 4-8 Setembro de 2000.

• History of Chemistry (WP)

Este grupo trabalhou no Millennium Project (100 Químicos Europeus). A lista dos 100 Químicos Europeus seleccionados foi publicada nas revistas das sociedades, acompanhada dum artigo de Colin Russell (Química, 76, 48, 2000).

• Chemistry and Conservation of Cultural Heritage (WP)

Este grupo deixou de existir por não ter sido assegurada a presença dum número suficien-

te de participantes e em particular de alguém que substituísse F. Piacenti.

• Radiochemistry (WP)

Este novo grupo reuniu-se pela primeira vez em 2000. I. Santos (ITN) é a representante da SPQ.

• ECCC

Discutiu-se de novo o interesse do título European Chemist. Deve ser aconselhado a químicos jovens e facilitar a mobilidade na Europa.

D Division WP Working Party

Lisboa, 20 Outubro de 2000
Maria José Calhorda

Aos 30 anos de idade, a FECS repensa o seu futuro

O volume de negócios da indústria química tem, no mercado global, um peso de 34% (dos quais 29% dentro da UE, União Europeia) contra 26% dos Estados Unidos da América e 13% do Japão. Estes números (de 1997) chocam pelo desequilíbrio em relação à viabilidade da Química como profissão. Nesta área a supremacia dos Estados Unidos é avassaladora! Esta palavra vale aqui tanto no sentido comum actual como no sentido original. Quantos químicos portugueses não se honram de serem membros da ACS (American Chemical Society)? Fazem-no pelos benefícios que advêm dessa pertença, quer pela qualidade das suas revistas científicas e de outros meios de difusão da informação, quer pelo nível dos seus congressos.

Na Europa, o respeito pelas fronteiras políticas leva a que a comunidade química esteja dividida em algumas dezenas de sociedades nacionais cujo número de sócios vai desde algumas centenas até algumas dezenas de milhares. O resultado disto é uma baixa visibilidade social da profissão e um baixo nível de prestação de serviços aos seus membros. Nesta área, as sociedades químicas britânica (RCS, Royal Society of Chemistry) e alemã (GDCh, Gesellschaft Deutscher Chemiker) destacam-se pela sua forte organização e capacidade económica. Esta capacidade advém largamente da sua intervenção editorial e ambas se sentem ameaçadas nesta área pela marcha da globalização e pelo receio das transformações que as (novas) tecnologias da informa-

ção vão induzir. No entanto, a queda das fronteiras dentro da UE e a intervenção regulamentar crescente da Comissão que tem também efeitos indirectos nos países vizinhos veio alterar drasticamente as razões que anteriormente justificavam o isolamento das sociedades nacionais.

A Federação Europeia das Sociedades de Química, FECS, foi criada há 30 anos com o objectivo de articular ao nível europeu a intervenção das sociedades federadas e parece ter desempenhado bem essa função mantendo sempre um perfil modesto. Com o aprofundamento da integração europeia foi reconhecido que aquela primeira fase se esgotava e que novas formas de intervenção são necessárias. Enquanto esta discussão que se vem desenvolvendo ao longo dos últimos anos,

a sociedade alemã, GDCh, liderou a constituição de consórcios entre várias sociedades nacionais para a criação de revistas científicas europeias que conseguiram já um grande sucesso, mesmo quando comparadas com as bem estabelecidas revistas da ACS. Como é sabido, a Sociedade Portuguesa de Química participa nestes consórcios para o que teve de extinguir (tal como as outras sociedades nacionais) a Revista Portuguesa de Química. A SPQ participa actualmente nas seguintes três revistas:

Chemistry – A European Journal
European Journal of Inorganic Chemistry
European Journal of Organic Chemistry

E prepara a participação em duas novas.

Preços das Revistas Europeias

As assinaturas das Revistas Europeias têm os preços seguintes:

Assinaturas Institucionais:

Chemistry-A European Journal
European Journal of Organic Chemistry
European Journal of Inorganic Chemistry

Assinatura individual (membros):

Chemistry-A European Journal
European Journal of Organic Chemistry
European Journal of Inorganic Chemistry

Assinatura individual (estudantes):

Chemistry-A European Journal

Oferta colectiva para estudantes membros

European Journal of Organic Chemistry
European Journal of Inorganic Chemistry
Chemistry-A European Journal

na Europa

Euro 1698
Euro 2248
Euro 1698

na Europa

Euro 148
Euro 268
Euro 208

na Europa

Euro 58

fora da Europa

US\$ 2098
US\$ 2848
US\$ 2098

fora da Europa

US\$ 228
US\$ 288
US\$ 238

No primeiro ano de Assinatura haverá uma oferta especial: a **Angewandte Chemie International Edition** poderá ser adquirida por 17 EURO ou seja, com um desconto de 20%.

CERC3 - Uma das Pontas da Estrela AllChemE

Nos tempos que vão correndo, é cada vez mais importante estarmos informados sobre as organizações europeias na área da Química. Os sócios da SPQ já terão conhecimento do consórcio das revistas europeias e do seu sucesso científico e comercial (vd., por exemplo, os links em www.spq.pt e o texto incluído neste boletim). No entanto, pouco foi referido no *Química* sobre outro tipo de organizações, algumas delas saindo do âmbito da nossa Sociedade, mas que têm um impacto crescente na actividade de todos nós. É de algumas destas que agora falaremos brevemente.

Existem basicamente cinco organizações de âmbito europeu que se preocupam com a promoção da Química pura e aplicada:

- CERC3 (*Chairmen of the European Research Councils' Chemistry Committees*);
- CEFIC (*European Chemical Industry Council*);
- COST (*European Co-operation in Scientific and Technical Research: Technical Committee for Chemistry*);
- FECS (*Federation of European Chemical Societies*);
- EFCE (*European Federation of Chemical Engineering*).

Estas cinco organizações independentes aliaram-se numa estrutura conhecida como AllChemE (lê-se "álquemi"), acrónimo que significa *Alliance for Chemical Sciences and Technologies in Europe*. O objectivo desta aliança, criada em 1995, foi o de unificar a voz dos químicos europeus na promoção das ciências e tecnologias químicas. O AllChemE fomenta *workshops*, por exemplo sobre financiamento de investigação científica e formação de estudantes de doutoramento, e actua como um fórum para discussão de políticas nacionais e europeias de apoio à investigação em Química. Em 1997, publicou um relatório intitulado *Chemistry, Europe and the Future*, que nos oferece exemplos de muitos temas importantes para a melhoria da nossa qualidade de vida, em que a Química desempenha um papel central. Esses temas vem agrupados em várias grandes áreas: *Life Processes, Mastering Molecular Matter, Energy and Processing, Caring for our Planet*, e *Chemistry and Soci-*

ety. Uma outra publicação (folheto) do AllChemE, que também vale a pena ler, intitula-se *Chemistry Working for Europe*.

As sociedades científicas de Química dos vários países europeus apenas participam na FECS, uma das pontas da estrela que simboliza o AllChemE. Esta federação de sociedades, cuja actividade tem sido regularmente descrita neste Boletim, poderá ser o embrião de uma Sociedade Europeia de Química. Refira-se, no entanto, que a implementação de tal estrutura ficou dificultada pela criação de dois "blocos" editoriais na Europa: um liderado pela Alemanha, ao qual a SPQ pertence, e outro, por enquanto mais incipiente, liderado pelo Reino Unido. Mas não é da FECS, do EFCE ou do COST que desejamos dar conta nesta nota. A nossa atenção centrar-se-á no CERC3, que reúne os 15 representantes das agências financiadoras de investigação científica dos países da União Europeia para a área da Química. No caso de Portugal, é a Fundação para a Ciência e a Tecnologia que designa quem a representa no CERC3.

O CERC3 procura apoiar a investigação em Química nos países membros através de várias iniciativas: organização e apoio financeiro de *workshops* de jovens químicos doutorados; permuta de informação entre as agências financiadoras dos estados da União sobre a definição de prioridades nacionais em Química e métodos de avaliação da investigação; criação de um quadro de colaboração entre as agências financiadoras para apoiar projectos de colaboração trans-europeus; promoção e estímulo do uso e desenvolvimento de esquemas pan-europeus tais como as acções COST, instrumentos da *European Science Foundation* e programas-quadro da Comissão Europeia.

Os *Young Chemists' Workshops* têm por objectivo reunir jovens químicos (em geral na faixa dos 28-35 anos), no início das suas carreiras académicas ou industriais, à volta de um determinado tema, promovendo troca de experiências e de resultados, e encorajando a colaboração científica internacional. Com um máximo de 50 jovens químicos, se-

leccionados nos 15 países da União Europeia, cada reunião permite uma interacção muito forte entre os participantes. A selecção é feita com base no curriculum de cada candidato, que deve possuir o doutoramento e ter iniciado uma actividade de investigação independente. O número de candidatos designados por cada país é aproximadamente proporcional à respectiva população. Portugal pode enviar dois químicos a cada *workshop* (as despesas de deslocação são financiadas pela FCT).

Os temas dos *18 Young Chemists' Workshops* realizados desde 1992 (dois por ano) têm sido muito variados. Em 2000 as reuniões foram sobre *Magneto Chemistry/Molecular Magnets* (Florença, Itália) e *Chemical Reactions under Extreme Conditions: High Pressure Chemistry, Supercritical Chemistry and Microwave Chemistry* (Bordéus, França).

A segunda iniciativa do CERC3 que vale a pena destacar são os projectos de investigação trans-nacionais entre grupos universitários. Estes projectos, que visam fomentar a colaboração entre químicos dos vários países da União Europeia, funcionam de forma muito simples. Imaginemos que dois grupos, um em Portugal e outro em França, têm interesses científicos comuns e que a sua associação num projecto poderá trazer vantagens para ambos. Se estes dois grupos decidirem submeter um projecto trans-nacional no âmbito do CERC3, apenas terão que escrever uma única versão do "anexo técnico" (em inglês) e submetê-la ao CNRS (no caso do grupo francês) e à FCT (no caso do grupo português). As restantes regras (prazos e formulários) de submissão do projecto serão as do CNRS (para o grupo francês) ou as da FCT (para o grupo português). Imaginemos ainda que o coordenador do projecto é o líder do grupo francês. Neste caso, será o CNRS a entidade responsável pela avaliação (internacional) do projecto. Se o financiamento for aprovado, o resultado, bem como os pareceres dos avaliadores, serão comunicados à FCT, que pode ou não aceitar o resultado da avaliação realizada (ou simplesmente decidir que não tem meios para apoi-

ar o projecto). Se tudo correr bem, o grupo português será financiado pela FCT e o grupo francês pelo CNRS.

Existem pelo menos duas razões para valorizar a importância dos projectos trans-nacionais do CERC3. Primeiro, uma vez que não impõe qualquer burocracia adicional (em relação à que existe em cada país), a iniciativa estimula *de facto* a colaboração entre os químicos de diferentes países (no exemplo anterior, a colaboração luso-francesa não envolve mais "papelada" que uma colaboração entre dois grupos portugueses). Segundo, o financiamento de projectos trans-nacionais é assegurado conjuntamente pelas agências financiadoras nacionais. Esta metodologia muito simples pode ser encarada como uma experiência-piloto para fomentar a cooperação trans-europeia: a iniciativa do CERC3 poderá ser reforçada e aplicada em outras áreas de ciência e tecnologia (e não só). Para já, à primeira "chamada" de projectos trans-nacionais (em 1999), restrita a duas áreas específicas (*Topological Stereochemistry, Topological Chirality and Molecules at Complex Surfaces: Bond Breaking, Bond Forming and Dynamics*), concorreram 13 projectos. Um dos aprovados envolveu precisamente um grupo português e um francês. Prevê-se que os temas sejam progressivamente diversificados ou mesmo, eventualmente, que o concurso se torne aberto a projectos em qualquer área da Química. Convém estarmos atentos.

JAMS

Endereços da Internet:

AllChemE
<http://www.chemsoc.org/networks/enc/AllChemE.htm>
 CERC3
<http://www.chemsoc.org/networks/enc/cerc3.htm>
 COST Chemistry
<http://www.unil.ch/cost/chem/>
 CEFIC
<http://www.cefic.be/>
 EFCE
<http://www.dechema.de/efce.htm>
 FECS
<http://www.chemsoc.org/networks/enc/lecs.htm> (este endereço é o mais recente e é diferente do publicado no "Química" nº 76).

Errata

No artigo "O silêncio dos cristais" publicado no *Química* 78 (2000) 40, na referência 16 onde está *Science* 12, 160, 1985, deve estar *Science* 228, 160, 1985.

Adenda ao
PROTOCOLO DE COLABORAÇÃO ENTRE A SOCIEDADE
PORTUGUESA DE QUÍMICA E A SOCIEDADE BRASILEIRA DE
QUÍMICA

Dentro do espírito que levou à celebração do protocolo acima referido, e tendo em conta o sucesso do Simpósio *A Ligação Química Brasil-Portugal*, realizado durante a 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (Poços de Caldas, Minas Gerais, 23-26 de Maio de 2000), a SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA (SPQ) e a SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (SBQ) acordam o seguinte:

1. O Simpósio *A Ligação Química Brasil-Portugal* passará a ter uma periodicidade anual, sendo organizado, alternadamente, em Portugal (pela SPQ) e no Brasil (pela SBQ).
2. O 2º Simpósio será organizado pela SPQ, no ano de 2002.
3. Em cada edição do simpósio participarão dois químicos brasileiros, designados pela SBQ, e dois químicos portugueses, designados pela SPQ. As sociedades comprometem-se a trocar informação sobre os nomes dos químicos seleccionados, pelo menos 12 meses antes de cada Simpósio.
4. O custo das deslocações a Portugal dos químicos brasileiros serão suportadas pela SBQ e a sua estada pela SPQ. O custo das deslocações ao Brasil dos químicos portugueses serão suportadas pela SPQ e a sua estada pela SBQ.

A presente Adenda poderá ser revista sempre que qualquer uma das duas Sociedades o deseje.

Lisboa e Rio de Janeiro, 10 de novembro de 2000.

José Artur Martinho Simões
Presidente
SOC. PORTUGUESA DE QUÍMICA

Eliezer J. Barreiro
Presidente
SOC. BRASILEIRA DE QUÍMICA

c o n g r e s s o s

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

FECS

History of Chemistry
Maio, 19-24, 2001
Thessaloniki, Grécia
Prof. Dr. Evangelia Varela
E-mail: varella@chem.auth.gr

EurofoodchemXI: Biologically-active Phytochemicals in Food
(FECS event nº 250)
Setembro, 26-28, 2001
Norwich, Reino Unido
Nicola Durkan
Royal Society of Chemistry
Burlington House

Piccadilly, London
W1J 0BA UK
Tel.: +44 (0) 2074378656
Fax: +44 (0) 20 7734 1227
E-mail: conferences@rsc.org

SPQ

5º Encontro de Química de Alimentos
Maio, 8-11, 2001
Porto, Portugal
Prof. Alcina M. M. B. Morais
Secretariado do 5º Encontro de Química de Alimentos
Escola Superior de

Biotecnologia
Universidade Católica
Portuguesa
Rua Dr. António Bernardino de Almeida
4200-072 PORTO
Tel: +351-22-5580011/01
Fax: +351-22-5090351
E-mail: 5EQA@esb.ucp.pt

VI ECRICE :6th European Conference on Research in Chemical Education
2nd European Conference on Chemical Education
Setembro, 4-8, 2001

Aveiro, Portugal
Dr. A. Cachapuz
Universidade de Aveiro

Functionalities of Pigments in Food
Junho, 11-14, 2002
Lisboa, Portugal
Comissão Organizadora do PFII
Departamento de Engenharia Química
Instituto Superior Técnico
1049-001 LISBOA
Portugal
Tel./Fax: +351-21-8417889
E-mail:
pcjempis@popsrv.ist.utl.pt

Técnicas Laboratoriais de Química

Video Cassette



Com 7 blocos curtos e independentes, este trabalho foi concebido para **apoiar** as aulas de **Técnicas Laboratoriais de Química** destinadas a alunos do **Ensino Secundário** e das cadeiras introdutórias de Química do **Ensino Superior**. Os procedimentos apresentados são clássicos, simples e adequados para estes níveis de ensino, onde a transparência dos princípios químicos a ilustrar e a necessidade de adopção de **boas práticas laboratoriais** são da maior importância formativa.

Índice

- Pesagem e Preparação de Soluções (11 minutos)***
 - Operação de balanças técnicas e de precisão
 - Preparação de soluções rigorosas e não rigorosas
- Análise Volumétrica Quantitativa (11 minutos)***
 - Operação com pipetas e buretas
 - Titulações manuais
- Recristalização e Filtração (24 minutos)***
 - Recristalização por dissolução e arrefecimento
 - Filtração em papel e à trompa
 - Filtração a quente
- Extracção Líquido-Líquido (7 minutos)***
 - Operação com ampolas de decantação
- Destilação (23 minutos)***
 - Destilações simples, fraccionada, a pressão reduzida e por arrastamento de vapor
- TLC e Pontos de Fusão (9 minutos)***
 - Cromatografia de Camada Fina
 - Enchimento de capilares para p.f.
- Sopragem de Vidro (11 minutos)***
 - Estirar tubos capilares
 - Cortar e dobrar tubos de vidro
 - Demonstração do fabrico e reparação de material de vidro executada por sopradores de vidro profissionais do IST.

Ficha Técnica

- Coordenação***
 - Carlos Romão
 - Hermínio Diogo
- Texto e Locução***
 - Carlos Romão
- Execução Laboratorial***
 - Hermínio Diogo
 - João Paulo Telo
 - Conceição Mesquita
 - João Ferreira
 - Carlos Nuno
 - José Luis Rodrigues
- Filmagem e Montagem Vídeo***
 - Luís Raposo
 - Anabela Martins
 - Hermínio Costa
 - Joaquim Pinto
- Produção***
 - Núcleo de Audio Visuais do IST
- Apresentação e Duração***
 - 1h 36min; Cassette VHS
- Distribuição Exclusiva***
 - Sociedade Portuguesa de Química

Encomendas à SPQ, Av. da República 37, 4º, 1050 Lisboa
Tel: 217934637 / Fax: 217952349

Preço: Instituições e não sócios 7500\$00 + IVA + portes
Sócios 6000\$00 + IVA + portes

Alegrías Y Tristezas del Futuro

Prof. Ramón Pomés Hernández Dr.Sc.¹

Ya estamos en el año 2000 y a aquellos que nos ha tocado vivir una parte de este siglo y nos tocará otra parte del próximo vemos con mucha alegría muchas cosas y otras con enorme tristeza. Quisiera iniciar esta reflexión con algunos datos de cuantos somos y que esto conlleva, según el Fondo de Población de las Naciones Unidas el 12 de Octubre de 1999 nació el terrícola número seis mil millones, en estos momentos la población mundial se duplica cada 40 años, por lo que en el año 2040 seremos doce mil millones de habitantes en nuestro planeta, cabe aquí señalar que en 1800, la población mundial llegó a mil millones, en 1930, a dos mil millones, en 1960 a tres mil millones, en 1975 a cuatro mil millones y en 1988 a cinco mil millones, ya hoy somos un poco más de seis mil millones de seres humanos. El organismo especializado de población de las Naciones Unidas calcula que cada día se agregan cuatrocientos mil nuevos habitantes a nuestro planeta y sobre todo este número crece en los países más superpoblados, que son los más pobres. Por ende tenemos la alegría enorme de que somos más para trabajar, para desarrollar la actividad científica y técnica, para aportar bienes y servicios, etc. y la tristeza de que los recursos no alcanzan, que aumentan la pobreza y las necesidades.

Hemos asistido a enormes avances en los últimos tiempos en todas las esferas de la vida y asistiremos a otros en un futuro cercano. Nunca antes la ciencia y la tecnología avanzaron tanto, resulta difícil imaginarse que nuevos aparatos, artefactos, etc estaremos inventando y como viviremos de aquí a 20, 30 ó 40 años, resulta sumamente apasionante tratar de pensar en ello.

Me encanta haber elegido mi profesión de científico, creo que es una de las profesiones que con mayor incidencia va a decidir nuestro futuro, por ejemplo me he puesto a pensar como serán las computadoras dentro de 30 años, a cuántos Mhz (ó Ghz) correrán los microprocesadores, qué serán capaces de hacer las tarjetas gráficas, (si es que siguen siendo como las concebimos en el momento actual), cómo serán los sistemas de sonido y la realidad virtual, seguro que los juegos electrónicos serán

verdaderas experiencias cuasi-reales.

Cómo será INTERNET dentro de 30 años?, seguro que podremos realizar videoconferencias con la misma calidad que vemos hoy una película de video y capturar softwares de manera instantánea y si realmente se logra hacer chips cuyos transistores sean moléculas, en ese caso podremos llevar nuestros ordenadores minúsculos integrados al teléfono celular o quizás incluso en el lugar que hoy ocupa la cajetilla de cigarrillos.

Las aplicaciones de la informática serán cada día mas amplias, casi el 100% de las compras por ejemplo, así como de los pagos y cobros se ejecutarán por vía electrónica. Tendremos robots en nuestras casas que nos podrán hacer el jugo de frutas, fregar los platos, hacer cualquier otra tarea doméstica, etc. Los automoviles serán como kits, quizás tendremos un motor cerámico en vez de metálico, y el consumo de combustible podrá ser en un auto muy confortable de 3 litros para recorrer 100 kilómetros, la contaminación de los mismos al medio ambiente será mínima. Los trenes y aviones circularán prácticamente solos y los accidentes por fallas o errores humanos desaparecerán, además se alcanzarán velocidades enormes que harán que "las distancias se acorten" enormemente. Debemos tener resueltas variantes para sustituir

los portadores energéticos clásicos (combustibles fósiles), quizás ya logremos tener la reacción termonuclear controlada y por esa vía obtener energía con un 100% de confiabilidad y sin riesgos de accidentes.

Lograremos alimentos cada día más nutritivos, con menos elementos nocivos para el organismo, lo que unido a la calidad de la medicina y los medicamentos alargará la esperanza de vida unos 30 ó 40 años más a los promedios actuales.

Los rendimientos agrícolas y pecuarios aumentarán sensiblemente, quizás hasta un 50% con respecto a los actuales y se desarrollarán variedades tanto de animales y plantas que sean altamente resistente a plagas y enfermedades.

Las operaciones médicas las podrán hacer robots-cirujanos y quizás lleguemos hasta que los árbitros de algunos deportes

sean también robots. La química por computadoras avanzará enormemente y podremos predecir con enorme certeza la posible actividad o uso de algún nuevo producto químico que seamos capaces de sintetizar, todo esto sin tocar aún un tubo de ensayo.

De aquí a muy pocos años el sector industrial vinculado a la recuperación y al reciclaje de materias primas será de los promisorios y económicamente atractivo, no está lejano el día en que los porcentajes de recuperación sean en todas las esferas muy alto, por ejemplo en unos 5-10 años el 95-98% de los materiales que se utilizan para hacer un automóvil podrán ser reutilizados y poco a poco la responsabilidad de este reuso y reciclaje se trasladará paulatinamente a los productores de los diferentes medios y equipos.

Los satisfactores culturales de la vida podrán ser enormes, tendremos acceso desde nuestras casas a cualquier museo del mundo o a cualquier espectáculo cultural, a cualquier libro o revista, nos comunicaremos con nuestros amigos y familiares con voz e imagen como hoy hacemos para enviar o recibir un correo electrónico.

La genética avanzará notablemente, a dónde podrá llegar el proyecto del genoma humano? qué se podrá hacer con la clonación? o hasta dónde ya sabremos con exactitud lo que pasa en el cerebro humano?. Los medicamentos serán en extremo específicos y selectivos, casi no tendrán contraindicaciones.

Ya debemos haber podido hacer viajes tripulados al planeta Marte, descubriremos vida en otros planetas?, quizás podamos llevar algunos desechos no deseables aquí en la tierra a otros planetas no habitados.

El desarrollo de los nuevos materiales será enorme, entre ellos los materiales inteligentes. Además se podrán modificar las propiedades de estos materiales para poder cumplir nuestras necesidades específicas.

Los análisis clínicos serán totalmente automatizados, las teleconsultas médicas serán algo cotidiano, existirán vacunas contra la mayor parte de las enfermedades, etc.

Todo esto y mucho más se pudiese señalar en el aspecto

positivo, pero también existen aspectos negativos que me preocupan en grado superlativo, por ejemplo el de los desastres ecológicos, algunos de los cuales ya suceden en estos momentos (destrucción parcial de la capa de ozono, disminución acelerada del área boscosa del planeta, elevada contaminación en muchos lugares, etc). También parece evidente que aumentará la diferencia entre países ricos y países pobres y dentro de cada país aumentará la diferencia entre los pobres y los ricos, en esta situación la peor parte la llevarán las generaciones jóvenes.

La peor enfermedad no serán ni el cáncer, ni el SIDA, ni alguna extraña fiebre tropical que aparezca, sino será el hambre que ya actualmente afecta - con distintos grados de gravedad- al 75% de la población mundial, cosa que no parece que va a cambiar si no luchamos decididamente para evitar esta situación.

El problema del paro o los denominados "sin trabajo" podrá duplicarse o quizás aumentar aún más, ya este problema afecta a 1600 millones de terrícolas, tampoco parece existir una solución a corto plazo. También, si no se toman medidas aumentará la "esclavitud", ya hoy se considera que en el mundo hay 400 millones de niños que trabajan como esclavos sobre todo en Asia y América Latina pues trabajan hasta 16 horas diarias y reciben solo la suficiente cantidad de comida (como única recompensa) para poder levantarse al otro día. Estos últimos, los "sin trabajo", los hambrientos etc, son los máximos exponentes de la otra cara del progreso humano.

Por ende creo que en un futuro debemos ser capaces de acabar con estos problemas, al igual que hemos resuelto otros muchos a lo largo de la historia, pero de lo que si estoy seguro es que la solución de estos problemas no vendrá sólo del lado de la ciencia y la tecnología, sino de un cambio radical en las formas de pensar y actuar por parte de los privilegiados y también de los no que lo son.

¹ Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apartado Postal 6880, Ciudad de la Habana, Cuba

Química / Ciência Supramolecular

Algumas Conjecturas e Perspectivas*

J. M. LEHN**

1. INTRODUÇÃO

A *Química Supramolecular* tornou-se, durante o último quarto de século, num importante campo da Química e alimentou numerosos desenvolvimentos em áreas relacionadas como a Física e a Biologia, dando origem ao aparecimento e ao estabelecimento da *ciência (e tecnologia) supramolecular* como um largo domínio multi- e inter-disciplinar que é um campo fértil para a criatividade dos cientistas de todas as origens.

O seu impacto foi recentemente analisado num documento subordinado ao tema deste Encontro [1] e ilustrado por alguns dos cientistas mais activos no campo, através da apresentação de 5 tópicos seleccionados da Química Supramolecular [2-6]. Mais do que acrescentar facetas novas a este panorama é importante saber "where it is going".

Este texto não será extensivamente documentado mas, antes, apresentará algumas conjecturas para o futuro, baseadas principalmente no, e ilustradas pelo trabalho levado a cabo nos laboratórios do autor. Um panorama das perspectivas da química supramolecular, e mais geralmente da ciência supramolecular, foi apresentado há alguns anos [7]. Estas perspectivas mantêm-se e serão reproduzidas desse texto anterior. Considerações sobre algumas áreas seleccionadas serão feitas ao longo de três temas principais:

- informação e programabilidade;
- dinâmica e reversibilidade;
- aspectos combinatoriais e adaptabilidade.

2. DA MATÉRIA CONDENSADA À MATÉRIA ORGANIZADA. O PARADIGMA DA INFORMAÇÃO

Uma das principais linhas de desenvolvimento da ciência química no próximo século reside na percepção mais clara, na análise mais profunda e na aplicação mais deliberada dos aspectos da informação na elaboração e transformação da matéria, traçando assim o caminho da matéria

meramente condensada para um matéria cada vez mais fortemente organizada em direcção a sistemas de complexidade crescente.

A contribuição mais básica e de maior alcance da química supramolecular é a introdução e a implementação na ciência química do conceito de informação molecular e dos seus corolários, instruções e sistemas químicos programados, com o fim de ganhar controlo progressivo sobre a organização da matéria.

Em Química, como em outras áreas, a linguagem da informação está a acrescentar-se à da constituição e da estrutura à medida que o campo se desenvolve em direcção a arquiteturas e a comportamentos cada vez mais complexos. A química supramolecular preparou o caminho no sentido de olhar a química como uma *ciência da informação*. Esta mudança de paradigma irá influenciar profundamente a nossa percepção da química, a maneira como pensamos nela, a maneira como a praticamos. A *Química Instruída* estende-se desde a síntese selectiva e a reactividade de estruturas moleculares, à organização e função de entidades supramoleculares complexas. Ela tem em conta conjuntos de constituintes "instruídos" em vez de substâncias puras, levando a cabo reacções em ambientes complexos que conduzirão às substâncias e às propriedades desejadas por acção de processos de auto-construção.

A Química supramolecular começou e desenvolveu-se de acordo com o seu objectivo básico: a química de entidades geradas via interacções intermoleculares não-covalentes [7]. Através da manipulação apropriada destas interacções, tornou-se progressivamente a química da informação molecular, envolvendo o seu armazenamento ao nível molecular, nas características estruturais e também a procura, transferência e processamento da informação ao nível supramolecular, através de processos moleculares de reconhecimento que operam via algoritmos de interacção específicos.

Os anos recentes testemunha-

ram um grande aumento de actividade no que respeita à aplicação explícita do reconhecimento molecular como um meio de controlar a evolução de espécies supramoleculares e de dispositivos que se constroem a partir dos seus componentes e operam através de *auto-processamento* (auto-montagem, auto-organização, auto-reconhecimento...). Os sistemas com estas características foram chamados *sistemas supramoleculares programados* (ver [7] e suas referências).

A programação molecular envolve a incorporação nos componentes moleculares de instruções adequadas à formação, por auto-montagem, de uma entidade supramolecular bem definida. Dependendo da escolha dos padrões de interacção entre os componentes, consegue-se uma programação mais ou menos estrita das espécies finais. O programa é molecular e a informação está contida na estrutura covalente; a sua acção, através de algoritmos de reconhecimento não-covalente é supramolecular. O processamento da informação molecular através de acontecimentos de reconhecimento molecular implica a passagem do nível molecular para o supramolecular.

Podem distinguir-se três estádios de entrada de informação na auto-montagem: 1) *reconhecimento molecular*, para a *ligação selectiva* dos componentes básicos 2) *crescimento*, através da ligação dos componentes na posição relativa correcta; 3) *terminação* do processo, que requer um aspecto interno, um *signal de paragem*, que especifique o ponto final e signifique que o processo está completo.

Para além disso, está envolvida uma *informação temporal* visto que a auto-montagem é um processo dependente do tempo e pode exibir controlo cinético, gerando produtos cinéticos antes de atingir os termodinâmicos. Este é o caso na montagem inicial de um complexo helicoidal triplo (ligando linear/ ião metálico) num sistema que progressivamente evolui para uma hélice circular [8]. Um tal processo tanto pode ser sequencial, se a hélice tripla for um intermediário cinético localizado

na sequência reaccional que dá o produto final, como pode ser bifurcado, não-sequencial, se isso não acontecer (Figura 1). No caso sequencial, a construção progressiva da superestrutura final ocorre através de uma *sequência definida* de instruções moleculares e algoritmos, de tal forma que um dado componente ou acção de reconhecimento entra em jogo num estágio bem definido do processo global. Então, a produção de uma dada estrutura intermediária dependerá da anterior e prepara o caminho para a seguinte resultando numa *auto-montagem hierárquica*.

Isto é observado na formação de cristais líquidos em forma de disco pela montagem de derivados da ftalidrazida (em forma de "sector") em discos, que em seguida se organizam em colunas, como representado esquematicamente na Figura 2 [9]. Uma tal auto-montagem sequencial representa mais um passo no projecto de sistemas artificiais com níveis de complexidade mais elevados.

Um aspecto importante dos sistemas programados é a sua *robustez*. Num *sistema robusto* as instruções são suficientemente fortes para assegurar a estabilidade do processo, i. e. a auto-montagem é resistente, estável relativamente às modificações de parâmetros como concentrações e estequiometrias dos componentes, presença de espécies estranhas, etc. Inversamente, quando a montagem ocorre somente numa gama estreita de parâmetros, o sistema é instável e apresenta uma singularidade; também pode exibir uma bifurcação ou um ponto de alternância entre diferentes montagens.

O *auto-reconhecimento* observado na auto-montagem de hélices de diferentes comprimentos indica que as instruções estruturais são suficientemente fortes [10]; este não é o caso quando há somente pequenas diferenças na estrutura do ligando em que se formam hélices de ligandos mistos [11]. Deve notar-se que a robustez é o aspecto chave no comportamento de edifícios bioquímicos [12]. Um factor básico no auto-reconhecimento é a *comensurabilidade* dos componentes.

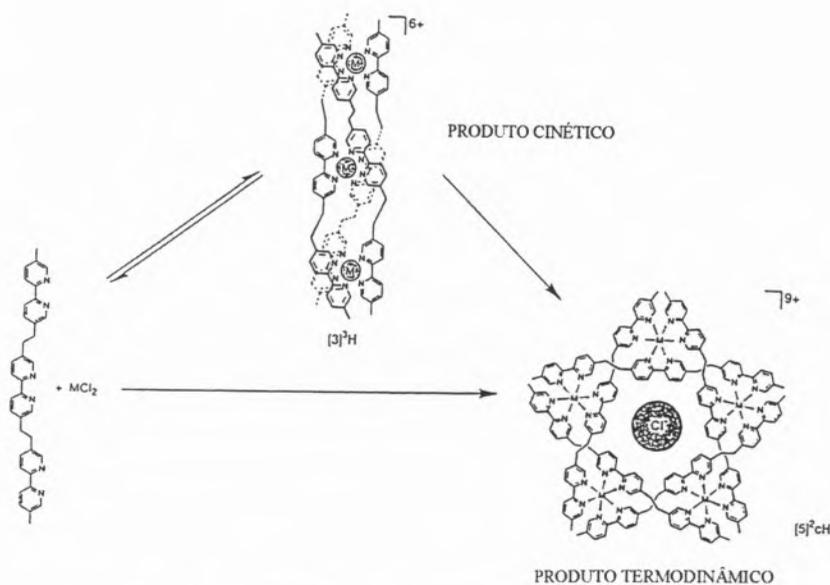


Fig. 1 - Controlo cinético e termodinâmico numa auto-montagem ilustrados através da formação de uma hélice tripla (produto cinético) e um círculo helicoidal (produto termodinâmico) a partir de um ligando linear e de íons metálicos com geometria de coordenação octaédrica (e. g. Fe(II), Ni(II)) [8].

Numa perspectiva abrangente, pode apontar-se [7, 10] a emergência de um novo panorama envolvendo uma mudança de paradigma, dos "compostos puros" para "misturas instruídas", da "unicidade" (substância pura) para "multiplicidade + informação" (mistura de componentes inteligentes + programa). Em vez de perseguir um mera pureza química de um composto ou de um material, almejamos projectar componentes inteligentes que, misturados, conduzam através de auto-processos à formação espontânea e selectiva das superestruturas funcionais desejadas. Isto pode lembrar o processo de

construção de espécies complexas (exibindo funções altamente integradas) que tomam lugar lado a lado na auto-montagem e na operação de maquinaria da célula viva.

Podemos aventurar-nos a prever que este *paradigma da mistura inteligente* ganhará cada vez mais peso nos anos vindouros: a construção espontânea mas controlada de sistemas supramoleculares estruturalmente organizados e funcionalmente integrados a partir de uma "sopa" pré-existente de componentes inteligentes de acordo com programas bem definidos e de algoritmos de interação. Ele está também implícito

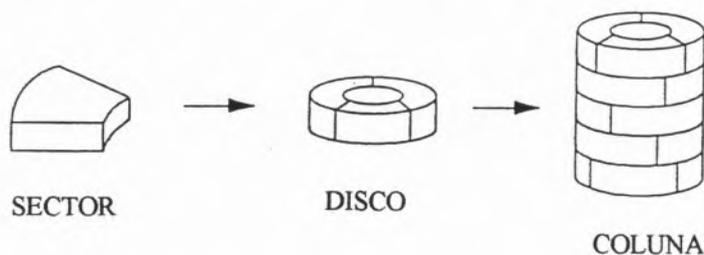


Fig. 2 - Auto-montagem hierárquica. A auto-montagem de componentes sectoriais num disco é um pré-requisito para a subsequente auto-montagem dos discos numa coluna [9].

na implementação da química combinatória, uma área importante da presente actividade de investigação (ver mais abaixo também).

Enquanto a montagem de arquitecturas complexas usualmente envolve vários componentes de um só tipo, um extensão para *componentes múltiplos* de diferentes estruturas e formas representa um importante passo em frente. Tal é o caso na formação de superestruturas inorgânicas simples e multicompartimentais a partir de um conjunto de ligandos de dois tipos [13]. Deveria ser possível ter acesso a entidades ainda mais complexas usando vários ligandos adequadamente inteligentes e funcionais.

Aspectos estruturais que codificam a auto-montagem de uma dada superestrutura criam um programa específico de montagem. Um outro passo lógico é explorar como é que vários programas de código simples, que governam independentemente a formação de diferentes estruturas, podem ser combinados como subrotinas de um programa global. Especificamente, o sistema pode comportar-se quer como uma combinação linear das subrotinas, com cada uma delas a produzir a sua subestrutura pré-determinada, ou como uma combinação mais complexa com interferências e cruzamentos entre os subprogramas. Isto foi conseguido com o recurso a duas sub-unidades diferentes contendo ligandos que codificam respectivamente a montagem da hélice e de um complexo tipo "grelha" [2x2]. Forma-se assim uma arquitectura que resulta de um processo de cruzamento (Figura 3) [14a]; o processo não era, contudo, completamente controlado visto que se podiam formar dois tipos de estruturas (com ou sem cruzamento). Um controlo completo sobre o processo foi conseguido através de um ligando que gera uma única arquitectura pré-determinada dependendo do tipo de iões metálicos usados [14b]. Este caso também ilustra como é que a escolha de diferentes algoritmos de leitura/coordenação do mesmo programa/ligando pode conduzir a um resultado/superestrutura

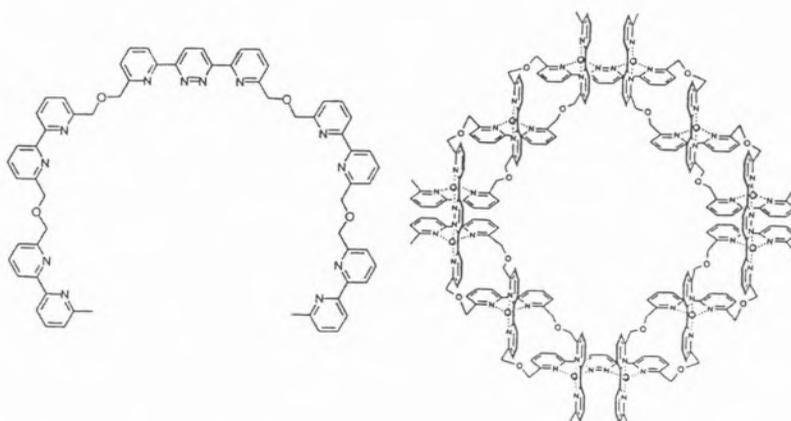


Fig. 3 - Ligando de subrotina dupla contendo duas subunidades diferentes codificando respectivamente a auto-montagem de uma hélice dupla e de uma grelha [2x2]. Formação de uma arquitectura de coordenação cruzada de iões Cu(I) [13].

diferente (ver também a Figura 4 abaixo).

Podemos esperar que seja possível projectar programas moleculares de arquitecturas cada vez mais complexas, capazes de produzir diferentes resultados sob o controlo estrito dos algoritmos de reconhecimento de interacção. Tal como está já implícito nos casos do auto-reconhecimento e da dupla-subrotina acima

mencionados, tais desenvolvimentos levam à introdução do *processamento paralelo* em sistemas químicos programados, estendendo-se eventualmente a sistemas paralelos onde numerosos processos de auto-montagem poderão operar em paralelo gerando uma dada entidade complexa.

A combinação de diferentes características de reconhecimento/instalação num programa molecular

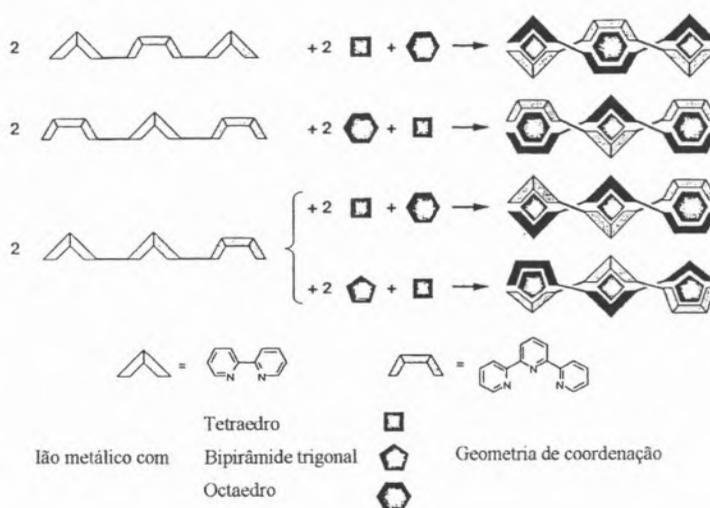


Fig. 4 - Auto-montagem de ligandos lineares que contêm diferentes seqüências de sub-unidades que coordenam a diferentes iões metálicos e conduzem à formação de hélices duplas predeterminadas. O terceiro exemplo (a partir do topo) representa um caso em que a leitura das mesmas instruções (mesmo ligando) por diferentes algoritmos de interacção (diferentes geometrias de coordenação de iões metálicos) conduz a resultados diferentes (ambos hélices duplas).

também abre as portas para o projecto de sistemas de auto-montagem capazes de efectuar *cálculo molecular*. Estudos recentes descrevem o uso de protocolos baseados no DNA para resolver problemas de análise combinatoria [15, 16]. Não há razão nenhuma para que uma abordagem que faça uso de componentes não naturais, especificamente projectados para um dado fim, não funcione, com diversidade possivelmente maior, melhor resistência à fadiga e tamanho mais compacto/mais pequeno. A formação destas entidades é controlada pelas diferentes geometrias de coordenação e montagens combinatoriais das hélices duplas, como representado esquematicamente na Figura 4 [17]. A formação destas entidades é controlada pelas diferentes geometrias de coordenação e montagens combinatoriais das hélices duplas. E o que não falta são tipos de unidades de reconhecimento e de interacções, sejam eles de natureza inorgânica ou orgânica!

2. QUÍMICA DINÂMICA. MATERIAIS SUPRAMOLECULARES: MATERIAIS PROGRAMÁVEIS, DINÂMICOS, COMBINATORIAIS

Química dinâmica

A Química supramolecular é, por natureza, uma *química dinâmica* do ponto de vista da labilidade das interacções que ligam os componentes moleculares de uma entidade supramolecular. De particular relevo é o facto de a reversibilidade das associações permitir uma reorganização contínua quer por modificação das ligações entre os constituintes, quer por incorporação ou extrusão de constituintes por troca com o exterior, conferindo, deste modo, capacidades *combinatoriais* ao sistema.

A *reversibilidade* é uma característica básica e crucial dos sistemas supramoleculares. Ela é responsável pela possibilidade de *adaptação* através de sequências de associação/crescimento/dissociação.

A geração dinâmica de diversidade molecular e supramolecular a partir da combinação reversível de blocos de construção ligados covalentemente ou não, define uma *química combinatorial dinâmica* (dynamic combinatorial chemistry, DCC) que dá acesso a bibliotecas combinatoriais dinâmicas, quer de natureza virtual (VCL) quer real dependendo do sistema e das condições [18-20].

Fomos conduzidos ao conceito de DCC/VCL pelos nossos estudos de auto-reconhecimento na formação de hélices correctamente emparelhadas a partir de misturas de diferentes ligandos e iões metálicos [10] e de hélices circulares [21]. Neste último caso verificou-se que um determinado conjunto de ligandos dava origem a diferentes montagens de multicomponentes dependendo das suas interacções com um espécie alvo. Esta situação constitui um exemplo de uma biblioteca combinatorial dinâmica de natureza virtual (VCL) que inclui todas as combinações possíveis. A abordagem foi aplicada à amplificação selectiva de uma enzima inibidora a partir de um conjunto de constituintes interconvertíveis [18].

Materiais Supramoleculares.
Materiais Dinâmicos

As propriedades de um material dependem quer da natureza dos constituintes quer das interacções

entre eles. Espera-se por isso que a química Supramolecular tenha um forte impacto na ciência de materiais através da manipulação explícita das forças não-covalentes que mantêm os constituintes juntos. Estas interacções e os processos de reconhecimento que lhes estão subjacentes, permitem o projecto de materiais e o controle da sua construção a partir unidades adequadas por auto-montagem.

Os *materiais Supramoleculares* são por natureza *materiais dinâmicos*, que definimos como materiais cujos constituintes estão ligados através de ligações *reversíveis* e sofrem processos espontâneos e contínuos de montagem/desmontagem num dado conjunto de condições. Eles são de facto de natureza molecular ou supramolecular dependendo de as ligações entre os componentes serem ligações reversíveis covalentes ou não-covalentes.

Devido à sua capacidade intrínseca para trocar os seus constituintes, os materiais dinâmicos têm também características combinatoriais pelo que devem ser considerados como *Materiais Combinatoriais Dinâmicos* (DCMs). Os materiais Supramoleculares são então *instruídos, combinatoriais e dinâmicos*: podem, em princípio, seleccionar os seus constituintes em resposta a estímulos externos ou factores ambientais e assim comportarem-se como *materiais adaptáveis* (Figura 5).

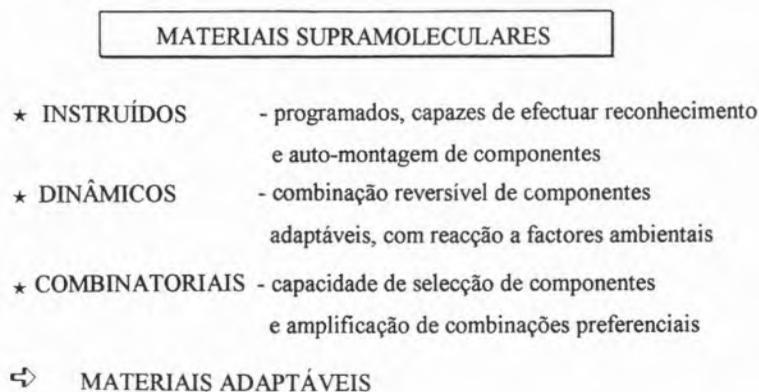


Fig. 5 - Características básicas dos materiais supramoleculares

Os materiais combinatoriais têm sido considerados como hipótese para a exploração das propriedades eléctricas ou ópticas de sólidos, por exemplo [22]. A introdução da reversibilidade constitui mais um passo significativo que confere a dimensão da diversidade dinâmica à geração de novos materiais.

A Química supramolecular abre novas perspectivas à química dos materiais na direcção de uma área de *engenharia supramolecular* que dá acesso à geração, controlada por informação molecular, de arquitecturas polimoleculares bem definidas e de padrões em conjuntos moleculares, camadas, filmes, membranas, micelas, geles, mesofases e sólidos, bem como em grandes entidades inorgânicas, em arquitecturas de coordenação polimetálicas e em polímeros de coordenação.

Química supramolecular de polímeros

Um domínio rico emerge da combinação da química dos polímeros com a química supramolecular, conduzindo a uma química de polímeros supramoleculares [23, 24]. Envolve a manipulação de interacções moleculares (ligações de hidrogénio, efeitos dador-aceitador, etc.) e processos de reconhecimento para gerar polímeros supramoleculares na cadeia principal (ou na cadeia lateral) através da auto-montagem de componentes monoméricos complementares (ou por ligação a grupos laterais). Dada a labilidade destas associações, tais entidades apresentam características de polímeros "vivos" capazes de crescerem ou de encurtarem, de rearranjarem os seus padrões de interacção, de trocar componentes, de sofrerem processos de recozimento, de regeneração e de adaptação. Versões supramoleculares das várias espécies e procedimentos da química de polímeros moleculares podem ser imaginadas e implementadas [7, 23] originando um campo de futura investigação que pode oferecer um mundo de novas entidades e funcionalidades. O *controle de crescimento*

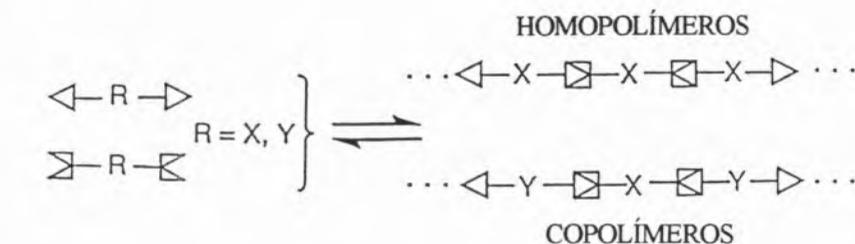


Fig. 6 - Formação de polímeros supramoleculares da cadeia principal por poli-associação de componentes complementares.

pode ser conseguido com a introdução de unidades de reconhecimento de grupos terminais.

A química de polímeros supramoleculares é assim dinâmica e combinatorial e os polímeros supramoleculares são portanto DCMs. A associação dirigida de reconhecimento de monómeros heterocomplementares pode produzir homopolímeros ou copolímeros supramoleculares. Este último caso torna-se combinatorial se for usada uma mistura de monómeros contendo diferentes grupos R=X, Y, Z etc. (Figura 6). Os componentes efectivamente incorporados na poli-associação podem depender da natureza dos grupos R e das interacções com o meio circundante.

O mesmo tipo de considerações pode ser tecido a propósito dos *cris-tais líquidos supramoleculares* [23, 24].

Nanoquímica - Nanomateriais

A *Nanociência* e a *nanotecnologia* tornaram-se e continuarão a ser áreas muito activas de investigação, dado o seu interesse básico e as suas potenciais aplicações. Também aqui a química supramolecular pode ter um impacto profundo. Com efeito, a geração espontânea mas controlada de arquitecturas supramoleculares funcionais bem definidas, de tamanho nanométrico, através de auto-organização, oferece uma alternativa muito poderosa para a nanofabricação e para a nanomanipulação, fornecendo uma abordagem química à nanociência e à tecnologia [7]. Podemos especular que mais do que

construir passo por passo ou prefabricar nanoestruturas de cima a baixo, serão desenvolvidas metodologias recorrendo à auto-organização de componentes instruídos. A reversibilidade e as características dinâmicas de tais arquitecturas supramoleculares conferem-lhes o potencial de sofrerem regeneração e adaptação, processos de grande valor para o desenvolvimento de *nanomateriais "inteligentes"*.

Dispositivos Dinâmicos

A área de dispositivos moleculares e supramoleculares mereceria um tratamento desenvolvido (ver [25]) dados os importantes desenvolvimentos que se podem prever neste campo no futuro. Contudo limitar-nos-emos aqui a algumas considerações no que diz respeito às alterações dinâmicas em dispositivos mecânicos que são sede de processos que envolvem movimento.

A geração e o controle de movimentos moleculares em rotaxanos e catenanos, tem merecido uma atenção crescente em anos recentes [3, 26]. A este respeito, é de notar que os precursores destes sistemas são os processos fluxionais encontrados em complexos metálicos e organometálicos, que correspondem a deslocamentos dos centros metálicos em relação a um ligando, que foram extensivamente estudados [27]. Eles apresentam alguns aspectos interessantes e oferecem uma grande variedade de sistemas; podem ser imaginados numerosos desenvolvimentos envolvendo mo-

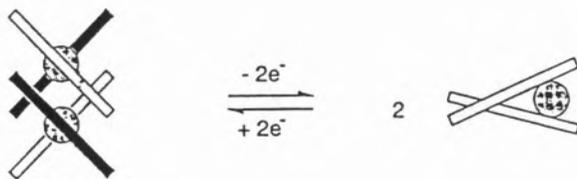


Fig. 7 - "Interruptor electroquímico" de interconversão entre uma hélice dupla dinuclear de Cu(I) e dois complexos de Cu(II) com ligandos de cadeias simples.

vimentos dirigidos, de longa distância e despoletados por um estímulo [28]. Exemplos de processos relacionados são o deslocamento de iões metálicos no interior de criptatos ditópicos [29] e a interconversão reversível entre um complexo dinuclear de Cu(I) com estrutura de hélice dupla e dois complexos de Cu(II) coordenado a ligandos de cadeias simples, produzida electroquimicamente (Figura 7) [30]. Alguns sistemas fotocromáticos sofrem interconversões, iniciadas pela luz, que envolvem movimentos moleculares e mudanças de forma. Os dispositivos dinâmicos podem formalmente representar protótipos de máquinas ou motores se os movimentos induzidos por fontes externas forem orientados, por exemplo, através da ligação a uma superfície.

Outros desenvolvimentos envolvem, em particular, a indução de movimento direccionado, gerando trabalho, o que requer o *input* de energia de modo a não violar a segunda lei da termodinâmica (para relatórios recentes, ver [31-33]). Por outro lado, dispositivos baseados em estímulos e mudanças ópticas, eléctricas ou químicas parecem preferíveis aos mecânicos, tal como acontece com o cálculo electrónico ou fotónico relativamente ao mecânico. Muita actividade futura é esperada nestas áreas.

4. EM DIRECÇÃO À QUÍMICA ADAPTÁVEL

A combinação das características dos sistemas supramoleculares:

- informação e programabilidade,

- dinâmica e reversibilidade,
- diversidade combinatoria e estrutural,

leva à emergência do conceito global de QUÍMICA ADAPTÁVEL, que se situa numa posição elevada no eixo da complexidade. Ela implica montagem combinatorial, selecção e crescimento em condições de reversibilidade temporal.

Para além dos sistemas programados o passo seguinte na complexidade consiste no projecto de *sistemas*

químicos "que aprendam", sistemas que não são instruídos mas podem ser treinados, que possuem capacidade de *auto-modificação* e de *adaptabilidade* em resposta a estímulos externos (Figura 8). A adaptação pode ser *passiva* ou *activa*. A primeira é ilustrada pela interconversão reversível de hélices circulares pentaméricas e hexaméricas em função dos aniões presentes no meio [21]. A segunda implica um processo de aprendizagem.

Quando a *irreversibilidade* temporal é incorporada, são gerados *sistemas químicos evolutivos*, representando a indução da *evolução química*. Esta abre perspectivas para sistemas que poderão ser sede de mudanças progressivas de estrutura interna sob a pressão de factores ambientais. Isto implica também a passagem de sistemas fechados para *sistemas abertos* que estão ligados espacialmente e temporalmente ao seu meio circundante.

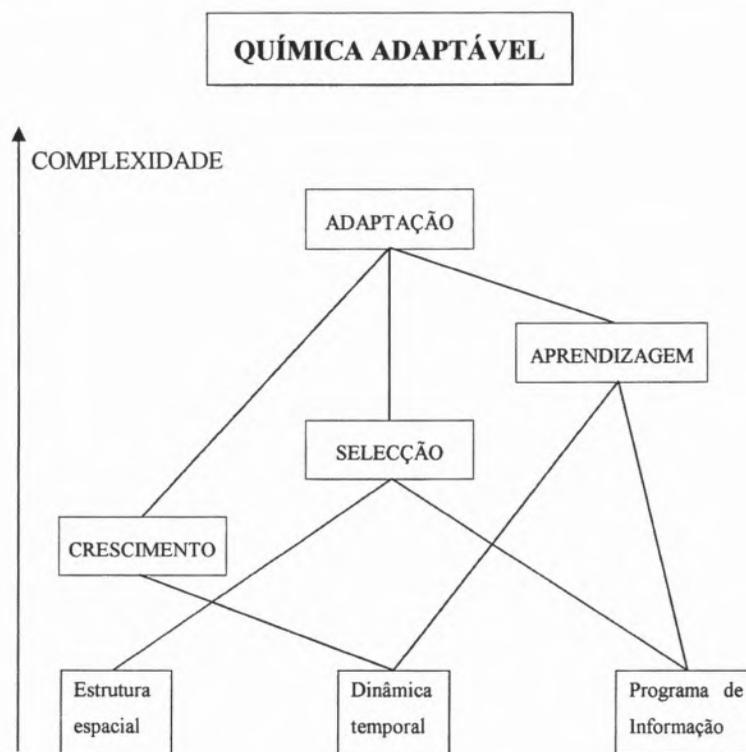


Fig. 8 - Em direcção à química adaptável, a via supramolecular.

5. CONCLUSÃO. UMA CIÊNCIA DE MATÉRIA INFORMADA

Uma linha importante de desenvolvimento da ciência química é a dos sistemas complexos, alargando a visão da matéria dividida para a condensada depois para a matéria organizada e adaptável, para a matéria viva e para a matéria pensante, subindo sempre na escada da complexidade.

A complexidade implica e resulta de múltiplos componentes e de interacções entre eles com integração *i.e.* com correlação a longa distância, acoplamento e *feedback*. As espécies e as propriedades que definem um dado nível de complexidade resultam de e podem ser explicadas com base em interacções entre espécies que pertencem a um nível inferior, e.g. entidades supramoleculares a partir de moléculas, células a partir de entidades supramoleculares, tecidos a partir de células, organismos a partir de tecidos, etc., até ao comportamento de sociedades e ecossistemas numa hierarquia de níveis que definem a arquitectura da complexidade.

A cada nível de complexidade crescente *novos aspectos emergem* que não existem a níveis mais baixos,

que são *dedutíveis* deles mas *não redutíveis* a esses níveis mais baixos [7].

A química supramolecular, em conjunto com os correspondentes campos na física e na biologia, constitui uma ciência supramolecular cujos feitos, já notáveis, apontam para desafios ainda mais altos. Conduzem a uma ciência de *matéria informada*, de *matéria organizada*, *complexa*, *adaptável*, da matéria inanimada à animada e daí para a frente (Figura 9). As perspectivas que se abrem e se tornam cada vez mais largas à medida que se fazem progressos, constituirão os horizontes do futuro por bastante tempo!

* Traduzido de: R. Ungaro, E. Dalcanele (eds.), *Supramolecular Science: Where It is and Where It is Going*, 287-304 Kluwer Academic Publishers (1999). Este artigo é aqui publicado a propósito da Conferência dada pelo Prof. Jean-Marie Lehn no Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química.

** Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, ISIS. Université Louis Pasteur, CNRS ESA 7006. 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France.

PERSPECTIVAS ⇒ em direcção a uma CIÊNCIA DE MATÉRIA INFORMADA

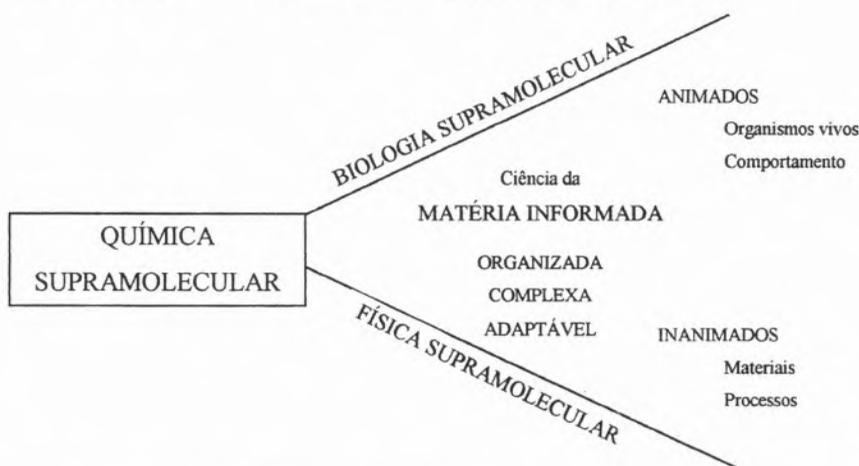


Fig. 9 - Ciência supramolecular como a ciência de matéria informada.

REFERÊNCIAS

1. Reinhoudt, D. N., Stoddart, J. F., Ungaro, R. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1349.
2. Smith, D. K., Diederich, F. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1353.
3. Chabron, J.-C., Sauvage, J.-P. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1362.
4. Hartgerink, J., Clark, T. D., Ghadiri, M. R. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1367.
5. de Mendonza, J. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1373.
6. Seers, J. K. M. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1378.
7. Lehn, J.-M. (1995) *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, ver em especial os capítulos 9, 10.
8. Hasenknopf, B., Lehn, J.-M., Boumediene, N., Leize, E., Van Dorselaer, A. (1998) *Angew. Chem.*, no prelo.
9. Suárez, M., Lehn, J.-M., Zimmerman, S. C., Skoulios, A., Heinrich, B. (1998) *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9526; ver também as referências aí contidas.
10. Krämer, R., Lehn, J.-M., Marquis, A. (1993) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90**, 5394.
11. Funeriu, D.-P., He, Y.-B., Bister, H.-J., Lehn, J.-M. (1996) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **133**, 673.
12. Barkai, N., Leibler, S. (1997) *Nature* **387**, 913.
13. Baxter, P. N. W., Lehn, J.-M., DeCian, A., Fischer, J. (1993) *Angew. Chem. int. Ed. Engl.* **32**, 69. Baxter, P. N. W., Lehn, J.-M., Kneisel, B., Baum, G., Fenske, D. *Chem. Eur. J.*, no prelo.
14. a) Funeriu, D. P., Lehn, J.-M., Baum, G., Fenske, D. (1997) *Chem. Eur. J.* **3**, 99;
b) Funeriu, D. P., Lehn, J.-M., a ser publicado.

15. Adleman, L. M. (1994) *Ciência* **266**, 1021; Lipton, R. J. (1995) *Science* **268**, 542.
16. Guarnieri, F., Fliss, M., Bancroft, B. (1966) *Science* **273**, 220.
17. Smith, V., Lehn, J.-M. (1996) *Chem. Commun.* 2733.
18. Huc, I., Lehn, J.-M. (1997) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 2106; *ibid.* **94**, 8272.
19. Eliseev, A. V., Lehn, J.-M., *Current Top. Microbiol. Immuno.*, no prelo; Ganesan, A. (1998) *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2828.
20. Brady, P. A., Seers, J. K. M. (1997) *Chem. Soc. Rev.* **26**, 327, e referências aí contidas.
21. Hasenknopf, B. Lehn, J.-M., Baum, G., Kneisel, B. O., Fenske, D. (1996) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1838; Hasenknopf, B., Lehn, J.-M., Boumedienne, N., Dupont-Gervais, A., Van Dorsselaer, A., Kneisel, B. O., Fenske, D. (1997) *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10956.
22. Gabriel, B., Chang, H., Sun, X., Schultz, P. G. (1995) *Ciência* **270**, 273; Sun, X.-D., Wang, K.-A., Yoo, Y., Wallace-Freedman, W. G. Gao, C., Xiang, X.-D., Schultz, P. G. (1997) *Adv. Mater.* **9**, 1046.
23. Lehn, J.-M. (1993) *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **69**, 1.
24. Antonietti, M., Heinz, S. (1992) *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **40**, 308; Paleos, C. M., Tsiourvas, D. (1995) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1696.
25. Ver capítulo 8 na ref. [7] para uma apresentação geral da área; ver também o capítulo por Balzani, Credi, Venturi in Ungaro, R., Dalcanale, E. (eds.) *Supramolecular Science: Where it is and where it is going*, Kluwer Academic Publishers, Holanda.
26. Balzani, V., Gómez-López, M., Stoddart, J. F. (1998) *Acc. Chem. Res.* **31**, 405; Sauvage, J.-P. (1998) *ibid.* **31**, 611.
27. Cotton, F. A. (1968) *Acc. Chem. Res.* **1**, 257. See also in (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, King, R. B., Ed. in chief, vol. 5, pp. 2581.
28. Ferneez, D., Pfammater, M., Khoury, R., Lehn, J.-M., trabalho em curso.
29. Lehn, J.-M., Stubbs, M. E. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4011; ver, por exemplo, também: Zelikovich, L., Libman, J., Shanzer, A. (1995) *Natureza* **374**, 790.
30. Gisselbrecht, J.-P., Gross, M., Lehn, J.-M., Sauvage, J.-P., Ziessel, R., Piccinni-Leopardi, C., Arrieta, J. M., Gerprincipal, G., Van Meerssche, M. (1984) *Nouv. J. Chim.* **8**, 661.
31. Faucheux, L. P., Bourdieu, L. S., Kaplan, P. D., Libchaber, A. J. (1995) *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1504.
32. Kelly, T. R., Tellitu, I., Sostelo, J.P. (1997) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1866; Davis, A. P. (1998) *ibid.* **37**, 909. Gimzewski, J. K., Schlitter, R. R., Langlais, V., Joachim, C., Tang, H., Johanssen, I.

KONIK - TECH[®]

Kromatografia + Espectroscopia

**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**

A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente

MARTHA M. HIGARASHI^a, JOSINO C. MOREIRA^a, ANABELA S. OLIVEIRA^b, LUIS FILIPE VIEIRA FERREIRA^b

INTRODUÇÃO:

Desde o início da Revolução Industrial, a humanidade tem testemunhado o aumento da contaminação generalizada do meio ambiente e a crescente degradação de grande parte dos seus recursos naturais. De entre os poluentes, tem sido dada especial atenção àqueles de origem antrópica, uma vez que a natureza não é dotada de mecanismos próprios para a destruição dos mesmos. Por esta razão, compostos desta natureza podem persistir no meio, partilhando-se nos compartimentos ambientais de acordo com suas características físico-químicas (solubilidade, volatilidade, entre outros). Foi estimado, no final da década de 80, que a indústria química produzia anualmente cerca de 1000 novos compostos [1], sendo que estes acabam de alguma forma aportando no meio ambiente.

Os organoclorados, em especial os pesticidas, são compostos extremamente tóxicos e de longa persistência, e por estas razões o controle de emissão de tais espécies está entre as prioridades nas legislações ambientais em todo o mundo, sendo que as concentrações dos mesmos em água, solo e ar são factores importantes na utilização de áreas para uso residencial, recreativo ou industrial.

Os pesticidas têm sido utilizados há séculos pela humanidade. Entretanto, na década de 40 (II Grande Guerra), teve início o que passou a ser chamado "Era dos Inseticidas Sintéticos". Este período caracterizou-se por apresentar uma grande deficiência de produção agrícola frente às necessidades mundiais, gerando o racionamento generalizado de alimentos em todo o mundo. Como consequência, as indústrias químicas foram grandemente incentivadas e passaram a produzir, em grande escala, compostos cada vez mais efectivos e tóxicos para combater as pragas das lavouras, responsáveis por grande diminuição na produção mundial de alimentos [2].

O impacto de tais substâncias no ambiente foi de tal ordem que em al-

guns países da Europa, nos Estados Unidos e no Canadá deu origem a legislações ambientais cada vez mais restritivas [3, 4], visando minimizar a entrada de compostos tóxicos no meio ambiente e diminuir os riscos de futuros incidentes. Muitos organoclorados já tiveram a sua produção e comercialização restringida e/ou banida na maioria dos países, fruto de seus efeitos nocivos sobre a saúde humana e/ou ambiental.

Em recente reunião organizada pela Comissão Económica das Nações Unidas para a Europa (UN/ECE) em Abril de 1998 [5], foi discutido e aprovado o protocolo que tem por objectivo controlar e/ou eliminar a emissão de certos poluentes orgânicos persistentes (POPs) prioritários. A finalização deste protocolo, bem como a sua aprovação legal em Sessão Especial do Poder Executivo ocorrido em Junho de 1998 na Dinamarca, é fruto de um processo que se iniciou em 1989, quando comissões científicas foram incumbidas de realizar estudos minuciosos para identificar os POPs prioritários, bem como proceder a levantamentos sobre emissão, transporte, distribuição ambiental e técnicas de eliminação. Estes dados foram utilizados como base para a elaboração do protocolo.

Os poluentes prioritários foram determinados levando-se em consideração a sua persistência, a sua capacidade de entrar e sair no ciclo atmosférico, o seu potencial de toxicidade e biomagnificação. Dentro destes critérios, foram seleccionados inicialmente 12 POPs, sendo que novos compostos podem ser adicionados à mesma se novos estudos comprovarem a sua ameaça ambiental. Os 12 POPs inicialmente seleccionados são: aldrin, clordano, DDT (+DDD+DDE), dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), mirex, bifenilos policlorados (PCBs), PCDDs (dioxinas), PCDFs (furanos), toxafeno. A estes juntaram-se posteriormente mais 4 substâncias: PAHs, hexabromobifenilo, HCH (lindano e os demais isómeros) e clorodecona. É importante salientar que muitos destes compostos têm sido detectados em

áreas remotas, muito distantes de qualquer possível fonte, como por exemplo em tecidos de peixes e pinguins na Antártida, o que demonstra que a eliminação destes compostos deve ser uma acção a nível global.

O maior impedimento para a erradicação total das substâncias seleccionadas, além de sua persistência, é o facto de que muitas delas não serem directamente produzidas, mas sim, serem subprodutos de diversos processos industriais, como por exemplo, os PCDDs e PCDFs que são gerados através de diversas fontes como na combustão de lixo hospitalar e/ou domiciliário, produção de pesticidas organoclorados, aterros sanitários, entre outros. Portanto, para se eliminar ou pelo menos minimizar a produção e o impacto destes compostos no ambiente é necessária a adopção de novas medidas que podem ser implementadas individual ou em conjunto, de entre as quais: controle e selecção dos materiais, controle do processo, monitorização e controle dos gases emitidos, técnicas de purificação dos gases emitidos e procedimentos de tratamento de resíduos [6].

Embora todas estas acções, acima citadas, visem reduzir drasticamente a contaminação ambiental, é de conhecimento geral a existência de milhares de locais já contaminados em todo o mundo. Estas áreas, eventualmente, terão de ser objecto de tratamento a fim de se cumprirem as exigências especificadas pelas legislações de cada país. Em 1993, foi estimado que os custos necessários para o tratamento das áreas contaminadas somente na Inglaterra, Alemanha e Holanda girava em torno de 48 a 170 biliões de US\$, dependendo do tipo específico a ser empregado [7].

Os métodos mais frequentemente utilizados nestes trabalhos, consistem, primeiramente na escavação e remoção do solo, para se evitar a migração do contaminante, e, a seguir, assegurar a colocação do mesmo em aterros sanitários apropriados ou contentores. O solo armazenado deve, então, ser submetido

ao tratamento adequado. De entre os tratamentos mais usuais destacam-se a lavagem, a extracção com vapor, a biorremediação*1 e os tratamentos térmicos (dessorção ou incineração).

Recentemente, têm sido incentivados métodos de tratamento "in situ" devido à possibilidade de reduzir custos com transportes e armazenamento do material contaminado. Em países como a Holanda e Estados Unidos existem empresas especializadas capazes de realizar diversos tipos de tratamentos como lavagem de solo, biorremediação, "pump and treat"*2, dessorção térmica, entre outros, no próprio local contaminado. Apesar do grande desenvolvimento tecnológico observado nas últimas décadas, os custos destes processos de tratamento ainda são altos e a eficiência insatisfatória (por exemplo, 50% dos solos tratados na Holanda não atingem os níveis estabelecidos pela legislação deste país) [8]. Estes dados demonstram a necessidade premente do desenvolvimento de novas tecnologias que aliem uma maior eficiência com uma significativa redução nos custos de tratamento.

Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm surgido como opção bastante promissora na descontaminação de matrizes ambientais.

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no facto deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação com carvão activo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reacções químicas.

Os POAs são tratamentos que se baseiam na formação de radicais hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes

($E^0=2,3\text{V}$) e capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Estes processos vêm-se destacando no tratamento de matrizes contaminadas com substâncias altamente tóxicas e persistentes, tais como os organoclorados e derivados de petróleo, levando-os à formação de intermediários mais biodegradáveis [9] e muitas vezes à total mineralização, ou seja, tendo como produtos finais do tratamento o CO_2 , H_2O e iões inorgânicos [10].

Entretanto, a eficiência desses processos é reduzida na presença de altas concentrações de compostos sequestradores de radicais $\bullet\text{OH}$, como o carbonato e o bicarbonato.

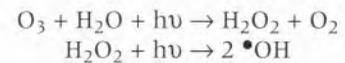
Os POAs dividem-se em sistemas homogéneos e sistemas heterogéneos com geração de radicais hidroxilo com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela 1 [11].

PROCESSOS HOMOGÉNEOS

Os processos homogéneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por ocorrerem numa fase única. Dentro destes processos, tem-se a utilização de ozono, peróxido de hidrogénio e do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) como geradores de radicais, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

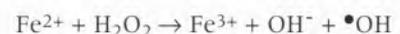
Os processos que utilizam o ozono têm sido muito estudados para o tratamento de efluentes industriais e águas potáveis, uma vez que este tratamento, além de destruir as moléculas de contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, sendo também capazes de eliminar os microorganismos presentes patogénicos ou não. Nestes processos os

radicais hidroxilo são gerados pela decomposição do H_2O_2 através da fotólise do ozono segundo as reacções:



A adição de peróxido pode melhorar o desempenho do método, actuando como fonte adicional de radicais. A principal desvantagem apontada para estes processos é a dificuldade de transferência de uma massa significativa de ozono gasoso para a fase líquida, facto este que faz com que haja grande probabilidade do processo ser ineficiente no tratamento de matrizes sólidas. Além disso, a geração de ozono deve ser muito bem controlada para que o mesmo seja totalmente consumido no processo ou realizado em sistema fechado, uma vez que o ozono pode causar danos ao meio ambiente e/ou a saúde humana devido ao seu alto poder oxidante.

O poder oxidante do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) é atribuído aos radicais hidroxilo provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em meio ácido, cuja reacção geral é representada abaixo:



Este reagente tem sido estudado no tratamento de efluentes contendo pesticidas não voláteis na presença e na ausência de iluminação, sendo que tem sido observado um forte aumento no poder oxidante quando combinado à radiação UV ou UV-visível, chamado de Foto-Fenton [12]. A desvantagem do processo reside no facto de ele não possuir uma acção prolongada, cessando tão logo quando todo o peróxido se

Tabela 1: Sistemas de tratamentos por POAs.

Homogéneos		Heterogéneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/UV	Electro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
VUV			

tenha decomposto. Isto pode levar à formação de muitos intermediários que podem persistir no meio. Além disso, o processo requer um pH específico (ácido $\text{pH} < 3,0$) para que ele ocorra com eficiência, o que muitas vezes, é difícil de ser obtido em matrizes ambientais ou pode causar perturbações ainda mais graves que a própria contaminação em si.

PROCESSOS HETEROGÊNEOS

Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos POAs heterogêneos, dentre os quais o *dióxido de titânio* tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água [13].

A fotocatalise heterogênea utilizando o semiconductor TiO_2 tem sido amplamente estudada para a descontaminação ambiental e o tratamento de efluentes industriais líquidos [14] e ou gasosos [15]. O mecanismo de acção baseia-se na absorção pelo TiO_2 de fótons de energia suficiente para que um electrão seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semiconductor ($E_{\text{abs.}} \geq E^{\text{band-gap}}$), gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semiconductor produzindo radicais hidroxilo, que por sua vez desencadeiam as reacções de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os electrões promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigénio a radicais superóxidos.

O esquema que descreve o processo fotocatalítico que desencadeia as degradações pode ser visto na Figura 1.

As limitações no uso do TiO_2 advêm da dificuldade da sua remoção após o tratamento, da sua eficiência exigir contacto com a substância a ser degradada (o que pode ser difícil e caro em várias situações)

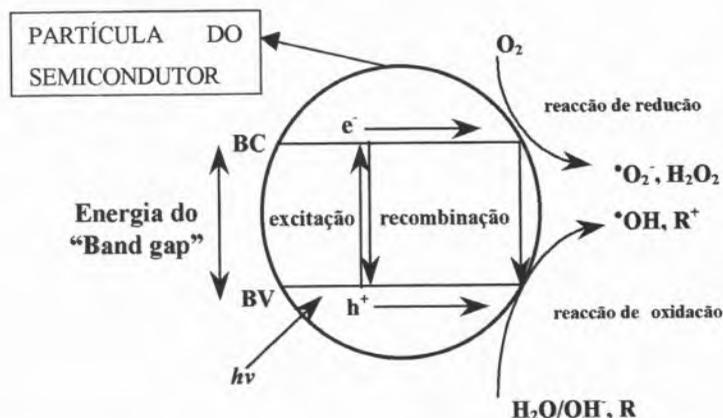


Fig. 1 - Esquema do processo de foto-excitação da partícula de Dióxido de Titânio que desencadeia as reacções catalíticas de oxiredução.

e do facto da oxidação do material orgânico ser inespecífica. Devido ao seu elevado potencial redox, o radical $\bullet\text{OH}$ é capaz de oxidar (mineralizar) virtualmente qualquer matéria orgânica com o qual entre em contacto, e isto pode, eventualmente, alterar algumas características do meio tratado. Por exemplo, no caso de tratamento de solos contaminados, pode ocorrer a modificação de algumas propriedades físico-químicas dependentes do teor de matéria orgânica e produzir problemas para o normal desenvolvimento da biota³.

A utilização do *óxido de zinco* tem fundamentação semelhante ao do dióxido de titânio. Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos de descontaminação ambiental fotocatalítica tem se concentrado na utilização de TiO_2 , entretanto existem alguns trabalhos que estudam o ZnO como uma outra alternativa nos POAs heterogêneos, para destruição de compostos orgânicos clorados voláteis (do inglês VOCs) como o tricloroetileno [16] ou corantes como o Laranja G [17].

UTILIZAÇÃO DOS POAs NO TRATAMENTO DE MATRIZES AMBIENTAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

A grande maioria dos estudos experimentais utilizando os POAs,

ainda são realizados em escala laboratorial, com alguns poucos trabalhos em escala piloto. A utilização de ozono na desinfecção de águas de abastecimento nos Estados Unidos é uma das raras excepções de utilização de POAs em escala de campo. Os relatos disponíveis na literatura dessa área, descrevem experiências realizadas, predominantemente em meio aquoso, nos quais se obtém uma eficiência próxima de 100% na destruição de compostos altamente tóxicos e persistentes como organoclorados e fenóis em poucos minutos (Fenton) ou poucas horas (fotocatalise).

Por outro lado, comparativamente, poucos trabalhos relatam a utilização destes processos na descontaminação de matrizes sólidas, nomeadamente, o solo. Este facto deve-se à dificuldade de transferência de massa no meio sólido e, no caso dos processos que envolvem a presença de luz, à baixa permeabilidade da luz nestas matrizes.

O foto-Fenton tem tido bastante sucesso na destruição e mineralização de pesticidas em meio aquoso [12, 18] e em solos [9, 19, 20], pois embora a luz não penetre além de alguns milímetros no solo, o Reagente de Fenton gera radicais hidroxilo mesmo em sua ausência.

Apesar da já citada dificuldade de transferência de massa do ozono da fase gasosa para a sólida, estudos recentes relatam o uso do ozono nos

tratamentos de solos contaminados com PAHs [21].

A fotocatalise heterogénea tem sido bastante estudada para eliminar compostos tóxicos em matrizes ambientais líquidas como águas contaminadas e efluentes industriais nos quais se obtém a total mineralização dos compostos alvos, com o catalisador utilizado tanto em suspensão [10] como suportado em reactores [22]. Da mesma forma, têm-se obtido resultados bastante promissores na destruição de VOCs em fase gasosa utilizando reactores tubulares de vidro com o TiO_2 suportado na sua parede e lâmpada adequada (que emite comprimentos de onda com energia \geq energia do "band-gap") instalada no seu interior [15]. Existem poucos estudos da aplicação de fotocatalise em meio sólido, em geral, os trabalhos existentes nesta área relatam experiências realizadas com suspensões aquosas de solo e TiO_2 , iluminadas em reactores e constantemente homogeneizadas por agitação [23, 24]. O processo sugere, portanto, um tratamento que envolveria a remoção e a transferência do solo para um reactor aberto ou com iluminação artificial (tratamento *ex-situ*).

Recentemente, foram realizados estudos nos quais foram avaliadas as possibilidades de utilização do semiconductor incorporado directamente ao solo contaminado com aproveitamento de luz solar como fonte de energia para a promoção da fotocatalise de pesticidas organoclorados [25]. Estas experiências demonstraram que o semiconductor aumenta grandemente a velocidade de degradação, mesmo para compostos persistentes como o pentaclorofenol e o 2,4-diclorofenol, apresentando tempo de meia-vida de 20 a 30 horas de irradiação. Na ausência do catalisador, após 120 horas de irradiação apenas cerca de 20% dos clorofenóis haviam desaparecido do solo.

Este tipo de tratamento só tem validade para contaminações de superfície, uma vez que ele é efectivo somente nos primeiros centímetros do solo, entretanto a sua importância é relevante, visto que muitos pes-

tidas possuem baixa mobilidade no meio, podendo permanecer na superfície do solo pelo tempo suficiente para que o mesmo possa ser totalmente degradado.

Os estudos em que se utiliza o Reagente de Fenton no tratamento de solos são mais abundantes do que a fotocatalise heterogénea pois, comparativamente, este processo tem-se mostrado mais rápido na avaliação feita em meio aquoso [26]. Além disso, neste processo, a geração dos radicais $\bullet\text{OH}$ ocorrem mesmo na ausência de luz, facto que não é observado na fotocatalise. Por outro lado, no solo a degradação ocorre mais lentamente e além disso, existe uma grande quantidade de matéria orgânica no meio que pode consumir todo o peróxido, deixando o contaminante intocado. Isto faz com que seja interessante avaliar o procedimento utilizando semicondutores, pois a acção destes é mais prolongada que a do Fenton que cessa assim que todo o peróxido é consumido. O semiconductor, por sua vez, pode permanecer gerando radicais indefinidamente, tendo assim maior probabilidade de mineralizar os contaminantes. O manejo utilizando o semiconductor é bem mais simples, uma vez que o mesmo é atóxico, não corrosivo e pode ser facilmente incorporado no solo utilizando os equipamentos frequentemente existentes nas propriedades rurais, num procedimento semelhante à incorporação de calcário ou adubo no solo.

Estudos recentes vêm apontando para a utilização de tratamentos associados, ou seja a utilização de processos aliados que reúnem as vantagens de dois ou mais tipos de tratamentos, como por exemplo, utilizar o reagente de Fenton para degradar moléculas persistentes e gerar intermediários menos tóxicos que podem ser, posteriormente, destruídos por tratamentos biológicos. Outra alternativa que poderia ser avaliada é a utilização de dois tipos de POAs, como a utilização de Fenton que degradaria rapidamente os compostos alvos e a seguir utilizar a fotocatalise como um "polimento"

do tratamento, ou seja, degradar qualquer intermediário que porventura possa ter restado no meio.

CONCLUSÕES

Actualmente, tem sido dado grande destaque aos problemas de contaminação ambiental tanto a nível local quanto regional e mundial. Diversos Estados, Países e Comunidades Económicas têm implantado legislações cada vez mais rigorosas nessa área e tem forçado a internacionalização de medidas restritivas ao uso de várias substâncias químicas.

Embora tenha se observado, nas últimas décadas, uma redução significativa no número de novos casos de contaminações ambientais, é de salientar o conhecimento da existência de milhares de locais altamente contaminados em todo o mundo. Muitas destas áreas, são resultantes de aterros e sítios industriais desactivados há dezenas de anos; entretanto os contaminantes são, muitas vezes, uma mistura altamente complexa de compostos persistentes e tóxicos. A descontaminação e a posterior possibilidade de utilização destas áreas para quaisquer usos constitui um grande desafio para a ciência actual.

Países ricos como os Estados Unidos, Holanda e Alemanha já possuem programas de descontaminação implantados, no entanto, o tratamento destas áreas envolvem custos, ainda, bastante altos.

Na última década tem-se observado uma pressão internacional bastante intensa não apenas na redução e no controle das fontes de contaminação mas também nos levantamentos para identificação dos locais contaminados e no grau de contaminação destes, com o intuito de se promover o tratamento daqueles que representem maiores riscos.

Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento que aliem a eficiência com a redução dos custos é de fundamental importância. Dentro deste contexto, os POAs surgem como uma alternativa bas-

tante promissora, uma vez que existe a possibilidade de realizar o tratamento "in situ" utilizando luz solar, fonte de energia abundante em países em desenvolvimento como os do Caribe e da América Latina e até ao momento pouco utilizada. Esta possibilidade reduziria grandemente os custos com transportes e armazenamento além de não exigir o desenvolvimento de equipamentos sofisticados e mão de obra especializada.

Os resultados disponíveis mostram que o tratamento utilizando o reagente de Fenton é mais rápido, mas uma melhor "performance" na mineralização dos contaminantes é obtida pela fotocatalise, ou seja, este é um processo mais efectivo. Em meio líquido, onde a degradação ocorre com maior rapidez, a utilização de Fenton surge como a alternativa mais atraente; já em meio sólido, devido à possibilidade de geração de intermediários persistentes, é mais recomendável a utilização da metodologia de Fenton associada a alguma outra. Aliás, esta já vem sendo uma tendência observada nos últimos anos; a utilização de diversas técnicas associadas parece ser a alternativa mais eficiente no tratamento de matrizes tão complexas como as ambientais.

Por outro lado, a compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos oxidativos heterogêneos pode, em muito, contribuir para um aumento da eficiência e rapidez destas tecnologias. Neste aspecto, a utilização de técnicas instrumentais de análise de superfícies em modo de reflectância difusa, como a absorção no estado fundamental, a fluorescência induzida por laser e ainda a fotólise por impulso de laser, entre outras, certamente poderá conduzir ao desenvolvimento de novos processos de baixo custo, rápidos e altamente eficientes tanto na prevenção quanto no tratamento de ambientes contaminados.

^a Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, ENSP, Fundação Oswaldo Cruz, Rua Leopoldo Bulhões 1480, Rio de Janeiro, RJ, 21041-210, Brazil.

^b Centro de Química - Física Molecular, Complexo I, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex, Portugal.

Corresponding authors:

LuisFilipeVF@ist.utl.pt;

Fax: 00351-21-846 44 55 / 57.

JosinoCM@ensp.fiocruz.br; Fax: 0055-270 32 19

NOTAS:

*1 *biorremediação* - é o termo utilizado para identificar a descontaminação de áreas contaminadas realizada através de processos biológicos (microorganismos, etc).

*2 *"pump and treat"* - é o procedimento onde se faz a remoção do contaminante e o respectivo tratamento. A remoção ou colecta pode ser realizada com injeção de ar ou de água no solo; assim, os poluentes são retirados do mesmo e transferidos para uma matriz mais fácil de ser tratada.

*3 *biota* - todas as espécies de plantas e animais existentes dentro de uma determinada área.

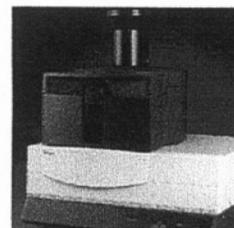
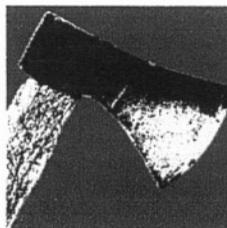
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. F. Ollis, E. Pelizzetti e N. Serpone, "Heterogeneous photocatalysis in the environment: Application to water purification", in: "Photocatalysis: Fundamentals and Applications", N. Serpone e E. Pelizzetti, Eds.: John Wiley & Sons, inc.: New York, (1989), p.603.
2. D. M. Foulkes, "Agrochemicals in the environment", in: "Chemistry Agriculture and the Environment", inc. The Royal Society of Chemistry, Great Britain, (1991), p.3.
3. C. Grundi - Chem. Brit., February 1997, p. 33.
4. D. C. P. Casarini, "Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas", in: "Workshop sobre biodegradação", Eds.: Embrapa, Jaguariúna (1996), p. 33.
5. L. Nordberg, "Outline of a final report of IFCS and HOC working group on persistent organic pollutants meeting", in: "Intergovernmental forum on chemical safety", Manilla, Philipines (1996), p.1.
6. H. Björndal, "PCDD/Fs sources, emissions and measures", in: "Alternatives to persistent organic pollutants", Swedish national chemicals inspectorate report, Manilla, Philipines (1996), p. 181.
7. M. Overcash - *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **26** (1996) 337.
8. I. Martin, W. Vesser e P. Bardos - *Land Contam. Recl.* **1** (1997) Vol. 5.
9. C. M. Miller, R. L. Valentine, M. E. Roehl e P. J. J. Alvarez - *Water Res.* **30** (1996) 2579.
10. L. Muszkat, L. Bir e L. Feigelson - *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **87** (1995) 85.
11. C. P. Huang, C. Dong e Z. Tang - *Waste Manag.* **13** (1993) 361.
12. Y. Sun e J. J. Pignatello - *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 304.
13. J. P. Percherancier, R. Chapelon e B. Pouyet - *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **87** (1995) 261.
14. R. F. P. Nogueira e W. F. Jardim - *Solar En.* **56** (1996) 471.
15. R. M. Alberici e W. F. Jardim - *Appl. Catal. B: Environ.* **14** (1997) 55.
16. M. D. Driessen, T. M. Miller e V. H. Grassian - *J. Molec. Catal. A:Chem.* **131** (1998) 149.
17. Database, *Chem. Eng. Biol. Abs.* (Jan. 1995).
18. P. Mazzelier, J. Jirkovsky e M. Bolte - *Pest. Sci.* **49** (1997) 259.
19. J. J. Pignatello e K. Baehr - *J. Environ. Qual.* **23** (1994) 365.
20. J. X. Ravilkumar e M. D. Gurol - *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 394.
21. S. J. Masten e S. H. R. Davies - *J. Contam. Hydrol.* **28** (1997) 327.
22. K. Tennakone e I. R. M. Kottegoda - *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **93** (1996) 78.
23. R. J. Watts, M. D. Udell, P. A. Rauch e S. W. Leung - *Haz. Waste & Haz. Mat.* **7** (1990) 335.
24. E. Pelizzetti, C. Minero, V. Carlin e E. Borgarello - *Chem.* **25** (1992) 343.
25. M. M. Higarashi e W. F. Jardim - *Amer. Environ. Lab. May* (2000).
26. W. Spacek, R. Bauer e G. Heisler - *Chem.* **30** (1995) 477.

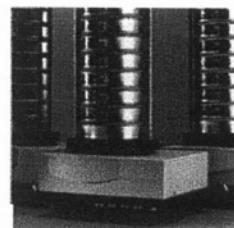
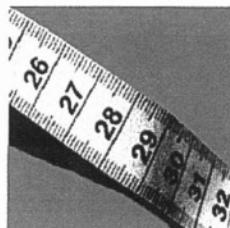
Retsch



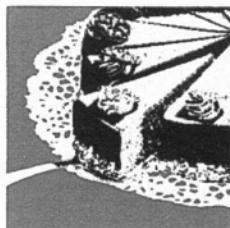
Moinhos



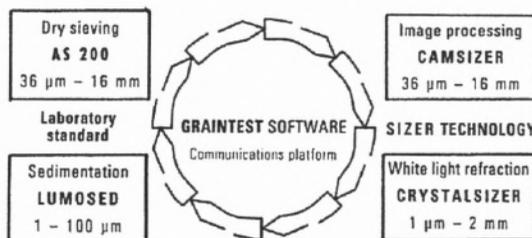
Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



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

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>

Questões de Interdisciplinaridade: As Funções em Química

MANUEL A. P. SEGURADO*

Começando pela caracterização dos fenómenos químicos e das leis quantitativas que lhes estão associadas, realça-se o importante papel da modelação matemática e reconhece-se a falta de interdisciplinaridade no que concerne à interface Matemática - Química. Salienta-se, por outro lado, a importância das funções e a necessidade de conhecer com perfeito rigor as propriedades analíticas peculiares de cada classe de função antes de as utilizar na modelação em Química ou em qualquer outro campo. Para concretizar este aspecto recorre-se ao caso das funções homogêneas, recordando a sua aplicação em diversos domínios.

INTRODUÇÃO

É bem sabido que a interdisciplinaridade (e também a intradisciplinaridade) são conceitos muito apregoados mas raramente praticados. Com efeito, são sobejamente conhecidas as situações aberrantes encontradas a par e passo na ligação das Ciências Naturais ou da Biologia à Química, bastando folhear os manuais ao dispor dos estudantes do Básico e do Secundário para perceber que os conceitos mais avançados e estritamente químicos são realmente dados em primeira mão no seio daquelas duas primeiras disciplinas para só mais tarde serem então "revisitados" em moldes mais sustentados, se bem que em geral a nível mais elementar, agora sim no âmbito da Química.

Esta situação de todos conhecida e aliás já abordada nas páginas deste *Boletim* [1] é manifestamente perniciosa à correcta aprendizagem das matérias, levando obrigatoriamente à memorização dos conceitos introduzidos antes do tempo e, o que ainda é mais grave, retirando todo o carácter de novidade, sempre tão salutar pela dinâmica que gera, aos assuntos quando estes voltarem a ser tratados de novo no local e tempo próprios.

O objectivo deste artigo, todavia, é o de chamar a atenção para um outro aspecto algo semelhante mas mais subtil, e que é o da relação da Matemática com as Físico-Químicas e em particular com a Química. Com efeito, a Matemática é em geral leccionada de forma abstracta sem qualquer ligação às demais ciências, em especial à Física e à Química, situação algo paradoxal quando é sabido que os grandes ramos da Matemática (o Cálculo Infinitesimal e o Cálculo Vectorial, por exemplo) nasceram precisamente no seio destas ciências! A situação de completo divórcio entre a Matemática e as demais disciplinas que era suposto servir é de tal maneira gritante que até está patente na própria simbologia utilizada: assim, por exemplo, os nossos colegas de matemática estão tão fechados sobre si próprios que nunca se deram conta de que o seu logaritmo natural (que eles notam como \log) colide com a notação que tradicionalmente era reservada ao logaritmo decimal e que os seus próprios alunos, ao saírem da aula de Matemática e entrarem na de Química utilizarão, por exemplo, quando forem confrontados com o cálculo do pH de uma solução. Por seu turno, os nossos colegas de Química, nomeadamente os mais novos, que já tiraram os seus cursos na era das calculadoras e jamais manusearam uma tábua de logaritmos, provavelmente nunca se lembrarão de esclarecer os seus alunos da verdadeira razão pela qual grandezas tão profusamente utilizadas como o pH ou a absorvância (definidas há muitas décadas atrás!) recorrem tendencialmente ao logaritmo decimal no lugar do neperiano (em boa verdade o logaritmo mais simples e o logaritmo dos matemáticos por excelência!).

A excessiva teorização e o afastamento da realidade do discente não é apenas oriunda da Matemática como também surge de dentro dos próprios programas de Química (ou da interpretação que deles fazem os manuais escolares!). Repare-se com efeito, quão absurda é a pretensão de falar da equação de Schrödinger a

alunos que não só não dispõem de qualquer aparelhagem matemática indispensável à compreensão dos conceitos subjacentes (funções definidas em \mathbb{R}^n , funções de variável complexa, equações diferenciais com derivadas parciais, álgebra matricial, etc., etc.) e que porventura nem sequer conhecem as leis do movimento harmónico simples. É minha convicção que, no âmbito da Física e da Química, seria bem mais proveitoso em muitas situações evitar um excessivo formalismo, recorrendo à via heurística e fazendo uso da intuição, reservando para o Ensino Superior, na altura própria e na posse das bases indispensáveis, a construção de modelos teóricos rigorosamente sustentados e o refinamento dos conceitos anteriormente introduzidos. Mas a recíproca também é verdadeira: há efectivamente muitos assuntos cujo tratamento quantitativo mais aprofundado poderia ser iniciado já a partir do 12.º ano com os conhecimentos de Análise Matemática de que os alunos estão munidos desde o ano anterior ou que estão a adquirir na altura (conceito de derivada, noção de declive, extremos relativos, estudo de funções, por exemplo) e que poderiam proveitosamente ser utilizados com a introdução de noções como a de capacidade tampão de uma solução reguladora de pH ou o estudo das curvas de titulação, ademais com o aliciente de mostrar a aplicabilidade de conceitos matemáticos ainda frescos e motivando assim o estudante no seu interesse pela disciplina de Matemática. Por outro lado, a própria forma como se processa a aprendizagem das matemáticas, isolando-a das outras disciplinas, faz com que a generalidade dos nossos estudantes tenham sérias dificuldades em aplicar conceitos matemáticos fora do contexto onde os estudaram. É bem conhecida a tradicional inépcia para calcular uma simples derivada quando as variáveis não são representadas pelas tradicionais letras x e y , as únicas que eles desde sempre utilizaram. De igual modo, conceitos tão simples como o de função (aplicação definida em A e

com valores em B), que se habituaram a manusear com facilidade no seio das matemáticas, e definiram como uma correspondência unívoca de A para B, geram também e com frequência algumas dificuldades aos estudantes na correcta interpretação do seu significado físico. Para motivar os alunos sobre este tema e lhes mostrar o papel das funções como instrumento de leitura dos fenómenos naturais, sugiro aqui um caminho idêntico ao preconizado pelo saudoso Professor Sebastião e Silva [2], o grande introdutor entre nós das chamadas “Matemáticas Modernas”, e que tanto se preocupou em tornar atraente esta disciplina, mostrando de forma simples a sua utilidade nos mais diversos domínios.

FUNÇÕES E LEIS QUANTITATIVAS

Se olharmos o mundo que nos rodeia, imediatamente nos daremos conta de que as propriedades dos seres materiais se encontram em perpétua mutação, variando no espaço e no tempo. E não será preciso procurar muito para encontrarmos exemplos dessa extraordinária mutabilidade que caracteriza o nosso próprio Universo. Assim, são variáveis o volume e a temperatura de um corpo, a forma de uma nuvem, a cor do céu, a altura do Sol acima do horizonte, o nível das águas no fluxo e refluxo das marés, a pressão atmosférica num dado lugar, a declinação magnética terrestre, a intensidade de uma fonte luminosa, o peso e a altura de uma pessoa ou a sua tensão arterial, o número de germes de uma colónia bacteriana, a população de uma cidade, a inflação, o desemprego ou a cotação da moeda de um determinado país, etc., etc.

Também as variações observadas podem ser mais ou menos rápidas, mais ou menos profundas. Assim, enquanto o movimento de precessão dos equinócios (um dos catorze principais movimentos do nosso planeta) tem um período longo de 260 séculos (originando o

deslocamento dos pólos celestes e arrastando consigo uma mudança nas estrelas circumpolares), uma estalactite poderá formar-se ao longo de anos por depósito lento de carbonato de cálcio proveniente das águas circulantes, uma bactéria pode dividir-se em menos de vinte minutos sintetizando nesse curto período de tempo o seu próprio peso de material celular, e, no extremo oposto, um mesão π^0 possui uma vida efémera de $8,3 \times 10^{-16}$ segundos [3]. É precisamente a estas transformações ténues ou profundas, lentas ou rápidas, que se reduzem afinal todos os fenómenos naturais (e não só os fenómenos físicos, químicos, biológicos, etc., como também os económicos, sociais e políticos).

Ora sendo o objectivo final da Ciência o estabelecimento de um quadro ordenado e explicativo dos fenómenos naturais, ocorre-nos perguntar como dissecar a Natureza para o conseguirmos.

Não pareceria tarefa fácil e não o tem sido efectivamente ao longo dos vários milénios em que o Homem se tem interrogado a seu respeito. Já os antigos filósofos gregos haviam reconhecido a dificuldade de descrever a Natureza em toda a sua profunda instabilidade. Assim, para a chamada Escola Jónica, a realidade, como a vida, seria na sua essência variação, movimento, que nenhuma regra poderia jamais traduzir. Eles viam a realidade tal como as águas de um rio, as quais não são, em cada ponto do seu curso, o que eram ou julgávamos ser momentos antes, imagem esta de um Universo ininteligível bem patente na célebre frase de Heráclito, o confuso (540-480 a.C.): “*Tu nunca te poderás banhar duas vezes no mesmo rio, porque sempre novas águas correm para ti*”.

Afortunadamente, no mundo dos fenómenos naturais muitos de entre eles estão sujeitos a leis, o que quer dizer que as propriedades intervinientes em tais fenómenos, ao variarem, fazem-no mantendo entre si uma relação sensivelmente constante; em muitos casos tal relação pode mesmo ser traduzida analiticamente

mediante uma fórmula matemática, definindo-se desse modo aquilo a que se chama uma *lei quantitativa*. Ora numa lei quantitativa as propriedades relacionadas são grandezas e é então possível calcular a medida de uma delas, sempre que nos seja dado conhecer a medida da outra ou outras das quais ela depende. A primeira daquelas grandezas diz-se então função das segundas e a relação que liga as variáveis em presença é denominada uma *relação funcional*. Deste modo, para analisarmos os fenómenos em geral e os químicos em particular, teremos pois que procurar na amálgama de variações que eles comportam, precisamente o que não muda ao longo de todas essas variações e que é, ao fim e ao cabo, a relação funcional que liga entre si as variáveis em jogo. Assim, no decurso de uma titulação ácido-base a concentração (actividade) de ião hidrónio pode aumentar (ou diminuir) enormemente (alguns milhares de milhões de vezes!), enquanto a concentração (actividade) de ião hidróxido varia em sentido contrário. Contudo, há algo que permanece, que não muda, e que é precisamente a relação expressa pela conhecida fórmula

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w \quad (1)$$

onde as duas variáveis em jogo são inversamente proporcionais e K_w é constante a cada temperatura.

IDENTIFICAÇÃO DAS FUNÇÕES

A matematização ou modelação matemática dos problemas em química requer cada vez mais, e em especial nos campos da Química-Física e da Química Analítica, uma boa preparação dos nossos estudantes numa gama cada vez mais vasta de técnicas matemáticas e computacionais associadas à moderna Quimio-metria. Diversos autores [4,8], desde há muito que se têm preocupado com as bases matemáticas indispensáveis para a Química e das dificul-

dades encontradas, quer a nível elementar, quer a nível avançado, evidenciando o facto de que o problema não é só nosso. Em artigo recente [9], é reconhecida a ausência de interdisciplinaridade no que concerne à interface Matemática - Química, propondo-se os autores fomentar essa integração de conhecimentos relacionando explicitamente o modelo químico utilizado com a correspondente função tal como ela é apresentada nos livros de Matemática. Com efeito, da mesma forma que para representarmos as grandezas recorremos aos números (que exprimem as suas medidas) igualmente utilizamos as funções na tradução das leis quantitativas que regem os fenómenos naturais, e as quais relacionam por seu turno as medidas das grandezas envolvidas e portanto os números, mediante fórmulas bem definidas. Assim, é tão absurdo querer construir um dado modelo químico sem conhecer perfeitamente as funções matemáticas que lhe servem de suporte, como seria caricato pretender medir uma grandeza que não fosse múltipla da unidade sem conhecer os números fraccionários e as suas propriedades.

O papel desempenhado pelas hipérbolas em Química [9] e o saber identifica-las em diversas áreas, como é o caso da cinética enzimática referido pelos autores, é de facto extremamente importante; mas mais do que saber de que curva se trata, é preciso efectivamente conhecer com perfeito rigor as propriedades analíticas peculiares desta classe de funções antes de as querer utilizar em química ou em qualquer outro campo. Aliás, a situação aqui referida não será porventura única, ocorrendo com mais frequência do que se possa pensar. Exemplificando, e só para não sairmos deste tema, provavelmente muitos estudantes, no âmbito dos seus estudos em cromatografia, nunca se aperceberam que a célebre equação de Van Deemter [10] que traduz a dependência entre $h = \text{HETP}$ (altura equivalente a um prato teórico) e a velocidade linear de fluxo, u , a qual assume a forma

$$h = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (2)$$

é, ela própria, uma hipérbole.

Em minha opinião um estudo completo das funções pela via habitual da Análise (domínio, contradomínio, pontos de intersecção com os eixos coordenados, extremos, assíntotas, periodicidade, simetrias, etc.) deve sempre preceder o estudo de qualquer modelo químico que as vá utilizar. Assim, ou os conceitos matemáticos envolvidos já foram dados a montante do curso e devem ser minuciosamente recordados, ou ainda não foram introduzidos e deverão então sê-lo, caso isso seja possível, na altura em que os estudos em química ou em qualquer outra área o requeiram; caso tal não seja viável por se revelarem muito extensos e complexos os conceitos matemáticos subjacentes, é preferível então guardar para uma melhor oportunidade a abordagem do tema em questão.

AS FUNÇÕES HOMOGRAFICAS

A propósito da cinética de Michaelis-Menten no contexto das hipérbolas em Química [9], as funções envolvidas na conhecida relação

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{[S] + K_M} \quad (3)$$

pertencem à classe das *funções homográficas*. Com efeito, uma *função homográfica* (ou *bilinear*) f , é toda a função fraccionária da forma

$$X f(x) = \frac{ax+b}{cx+d} \quad (4)$$

sendo a, b, c, d números reais, tais que $ad \neq bc$ e cujo domínio é, como facilmente se reconhece, $D_f =]-\infty, -d/c[\cup]-d/c, +\infty[$. A função f anula-se para $x = -b/a$ e toma o valor $y = b/d$ para $x = 0$, e sendo pois $A(-b/a, 0)$ e $B(0, b/d)$ os pontos de intersecção da curva com o eixo das abcissas e das ordenadas, respectivamente.

A designação de funções hipérbolas por vezes atribuída a estas funções com base na natureza das curvas que elas representam deve ser evitada, já que pode originar confusão com as verdadeiras *funções hipérbolas*, tais como

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad \text{e} \quad \cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad (5)$$

estabelecidas por analogia com as *funções circulares* e também elas presentes em diversas áreas da Química. Com efeito, da mesma forma que identificamos as *linhas trigonométricas* das funções *co-seno* e *seno* com a abcissa e ordenada da circunferência de raio unitário $x^2 + y^2 = 1$, também de igual modo é possível interpretar ($\cosh u, \sinh u$) como um ponto genérico do ramo direito da hipérbole de equação $x^2 - y^2 = 1$, sendo pois esta a razão do seu nome [11].

Regressando à função homográfica e calculando a sua derivada encontramos

$$f'(x) = \frac{ad-bc}{(cx+d)^2} \quad (6)$$

Atendendo a que por hipótese $ad - bc \neq 0$, uma *função homográfica* deverá ser *estritamente crescente* ou *decrecente* nos intervalos $]-\infty, -d/c[$ e $] -d/c, +\infty[$ em que é definida, consoante o numerador $ad - bc$ for positivo ou negativo e não pode evidentemente apresentar máximos ou mínimos relativos. Calculando os limites nos extremos do domínio e à esquerda e à direita do ponto $x = -d/c$ (que anula o denominador), facilmente o aluno concluirá pela existência de uma assíntota horizontal de equação $y = a/c$ e outra vertical de equação $x = -d/c$. Nesta altura é também já fácil reconhecer que o contradomínio da função (o domínio da função inversa) é o conjunto $D_f^{-1} =]-\infty, a/c[\cup]a/c, +\infty[$.

Reescrevendo a nossa equação na forma $cx^2 - ax + dy - b = 0$ e comparando-a com a forma geral das cónicas $Ax^2 + Bxy + Cy^2 + Dx + Ey + F = 0$ facilmente se comprova que o *discriminante* $B^2 - 4AC$ é igual a $c^2 > 0$,

justificando o facto conhecido de a imagem geométrica da função homográfica ser uma hipérbole; em particular, por possuir duas assíntotas perpendiculares entre si, pertence à categoria das hipérbolas rectangulares (ou equiláteras) e o ponto $C(-d/c, a/c)$ onde as assíntotas se intersectam é o centro de simetria da hipérbole. Por último, o sentido da concavidade dos dois ramos de hipérbole definidos nos intervalos $]-\infty, -d/c[$ e $]-d/c, +\infty[$ pode ser facilmente retirado em cada caso concreto do sinal da segunda derivada, a qual vem dada pela expressão:

$$f''(x) = \frac{2c(bc - ad)}{(cx + d)^3} \quad (7)$$

Antes ainda de abordar a cinética enzimática é útil dar aos alunos um exemplo concreto e simples de função homográfica do tipo da que vem expressa na equação

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{[S] + K_M} \quad (8)$$

que, como se observa, se reduz neste caso a uma função homográfica "incompleta", com $y = v$, $x = [S]$, $a = v_{\max} > 0$, $b = 0$, $c = 1$ e $d = K_M > 0$.

Tomando como exemplo a função

$$y = \frac{4x}{x+2} \quad (9)$$

que é precisamente desta forma, facilmente os alunos procederão ao seu estudo de acordo com a metodologia atrás indicada e esboçarão o gráfico respectivo (Fig. 1).

O domínio será agora $Df =]-\infty, -2[\cup]-2, +\infty[$, o contradomínio $]-\infty, 4[\cup]4, +\infty[$, enquanto as assíntotas horizontal e vertical são as rectas de equações $y = 4$ e $x = -2$.

Pelo facto de se ter aqui $b = 0$, virá neste caso

$$A \equiv (-b/a, 0) \equiv B \equiv (0, b/d) \equiv O(0,0) \quad (10)$$

e o ramo inferior da hipérbole passa obrigatoriamente pela origem, da mesma forma que o centro de simetria

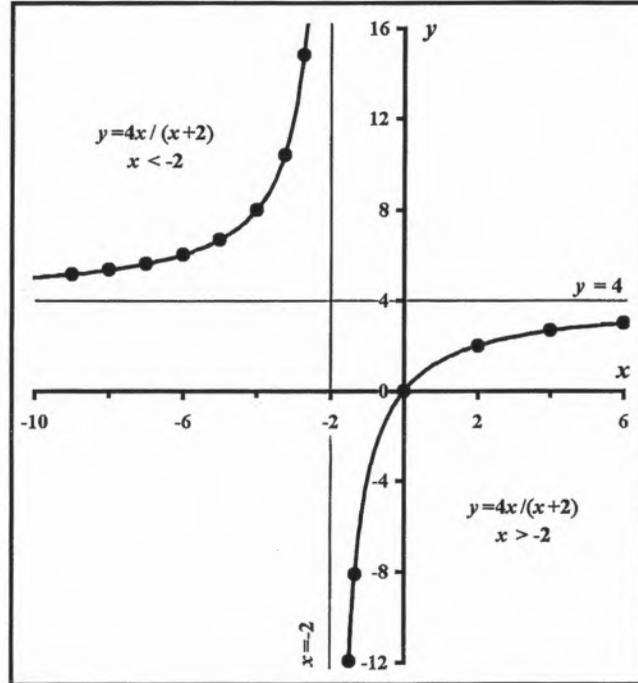


Fig. 1 - Gráfico da função homográfica $x \rightarrow f(x) = \frac{4x}{x+2}$ com a sua assíntota horizontal ($y = 4$) e vertical ($x = -2$).

da curva é aqui $C(-d/c, a/c) \equiv (-2,4)$.

Finalmente, verifica-se por observação do gráfico ser ele côncavo para cima no intervalo $]-\infty, -2[$ e côncavo para baixo no intervalo $]-2, +\infty[$, em perfeita concordância com o sinal da segunda derivada, que neste caso vem dada pela expressão

$$y'' = -\frac{16}{(x+2)^3} \quad (11)$$

e a qual é positiva para $x < -2$ e negativa para $x > -2$.

Uma interessante propriedade apresentada pelas funções homográficas deste tipo consiste na sua "anamorfose linear" mediante a simples substituição das variáveis actuais pelos seus inversos. Com efeito, se substituirmos a correspondência entre a variável x e a variável y (que aqui desempenham o mesmo papel que as variáveis $[S]$ e v na equação de Michaelis-Menten) pela correspondência entre os recíprocos dessas mesmas variáveis, obteremos uma função linear mais fácil de manusear

graficamente.

Posto isto, consideremos então a função (8) dada e façamos nela aquela substituição, permutando y com $1/y$ e x com $1/x$. Virá assim:

$$\frac{1}{y} = \frac{x+2}{4x} \Leftrightarrow \frac{1}{y} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{x} + \frac{1}{4} \quad (12)$$

ou
$$y^{-1} = \frac{1}{2} \cdot x^{-1} + \frac{1}{4} \quad (13)$$

que é a equação de uma recta não vertical da forma $y = mx + b$ cujo declive é $m = 1/2$ [quociente do termo independente do denominador ($d = 2$) pelo coeficiente de x no numerador da função original ($a = 4$)] e a ordenada na origem é igual a $1/4$ (inverso do coeficiente de x no numerador da função dada).

Da minha experiência de mais de vinte anos como professor em cursos introdutórios de química e de matemática aplicada na minha Faculdade, tenho constatado que desa-

fiando os alunos a manusearem este exemplo simples de função homográfica através de transformações de equivalência sugeridas por si mesmos, eles têm conseguido com uma enorme facilidade descobrir esta e diversas outras transformações similares, tendo tido o prazer de observar que em muitos casos acabaram por redescobrir formas de linearização clássicas bem conhecidas [12,13], como as que a seguir se transcrevem:

a) Representação de Lineweaver e Burk:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (14)$$

b) Representação de Hanes e Woolf:

$$\frac{[S]}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max}} \quad (15)$$

c) Representação de Eadie e Hofstee:

$$v = v_{\max} - K_M \cdot \frac{v}{[S]} \quad (16)$$

d) Representação de Scatchard:

$$\frac{v}{[S]} = \frac{v_{\max}}{K_M} - \frac{1}{K_M} \cdot v \quad (17)$$

Esta é também uma boa oportunidade para alertar desde logo os estudantes para alguns dos inconvenientes destas transformações que, apesar de perfeitamente legítimas do ponto de vista puramente algébrico, o não são em perfeito rigor em termos estatísticos no que concerne aos ajustamentos efectuados, por conferirem pesos diferentes às variáveis intervenientes. Assim, a primeira das representações indicadas (Lineweaver-Burk), uma das mais populares, apresenta o inconveniente de que pequenos erros na velocidade inicial v conduzem a grandes erros em $1/v$ e

daí a grandes erros em K_M e v_{\max} ; as outras representações têm como ponto fraco a presença de uma mesma variável em ambos os membros ou a coexistência das duas no mesmo membro. Apesar de tudo, revelam-se muito úteis para uma primeira visualização dos resultados cinéticos e para diagnóstico de diversas situações como as relativas, p. ex., a enzimas que requerem mais do que um substrato. Por seu turno, elas representam uma via simples para a determinação de estimativas provisórias dos parâmetros K_M e v_{\max} a utilizar nos modernos métodos de ajuste não linear.

A INTEGRAÇÃO DOS CONHECIMENTOS

Sem ser adivinho, atrevo-me a pensar que muitos colegas estarão a dizer nesta altura que para alunos de química isto é já matemática em demasia!

Mas a questão é precisamente essa! Há de facto o preconceito de que a Química (com as honrosas excepções da Mecânica Estatística, da Mecânica Quântica e de alguns outros ramos da Química-Física!) é uma parente pobre que se limita a utilizar, do vasto arsenal matemático de que dispõe, algumas proporções, equações do 1.º e do 2.º grau, logaritmos e pouco mais. Ao propor que se faça uma revisão das funções homográficas e das suas propriedades antes do estudo da cinética enzimática (enquadrada numa cadeira de Bioquímica), reservando-lhe uma parte de uma aula prática, por exemplo, mais não faço do que sugerir algo que por certo se reflectirá positivamente na correcta aprendizagem do tema em questão. Por outro lado, uma tal atitude por parte do docente assume o papel pedagógico de que no futuro, qualquer outro tema deverá ser precedido de uma revisão semelhante feita desta vez pelo aluno, que deverá colocar contudo as dúvidas que lhe foram suscitadas nessa preparação. Tal ponto de vista poderá mais facilmente ser ponderado com a ajuda de

um exemplo hipotético mas não inverosímil nas suas conclusões. Imaginemos que o manual de Bioquímica utilizado pelos estudantes se apresentava gralhado e afirmava que a curva de Michaelis-Menten era uma parábola ao invés de uma hipérbole. Quantos alunos se aperceberiam do erro? Da minha experiência de ensino estou em crer que muito poucos! Mas curiosamente, grande número deles terão sido ou ainda são bons alunos de Matemática e aprenderam das noções de Geometria Analítica que trouxeram do Secundário (ou até já ampliadas na Faculdade) que o sinal do discriminante $B^2 - 4AC$ pode ser comodamente utilizado para identificar a natureza da cónica [elipse (<0); parábola ($=0$); hipérbole (>0)], ou na pior das hipóteses recordariam, pelo menos, que uma parábola jamais pode ter assíntotas. De igual modo, o facto da velocidade inicial v se aproximar assintoticamente de v_{\max} quando aumenta a concentração de substrato $[S]$ (basta calcular a razão entre os coeficientes dos termos do 1.º grau do numerador e do denominador) ou a constatação de que a assíntota vertical da hipérbole é a recta de equação $[S] = -K_M$ (basta mentalmente anular o denominador), são noções que na generalidade dos casos são simplesmente memorizadas sem que o aluno esboce sequer uma tentativa de justificar esses factos analiticamente. Entretanto, podemos-nos interrogar das razões que levam a que isto aconteça. A explicação é simples. Como a Matemática sempre foi estudada isoladamente, tanto os conhecimentos aí adquiridos como os oriundos de outras áreas, sempre se acumularam em conjuntos disjuntos, verdadeiros compartimentos estanques de difícil interligação de forma expedita pelo aluno. Aliás, o próprio sistema de avaliação (pontos modelo, perguntas normalizadas, problemas tipo, etc.) favorece este estado de coisas, pois é mais fácil debitar quase instantaneamente algo que se memorizou (ainda que a curto prazo) do que procurar a justificação numa sequência de raciocínios.

É claro que se o modo como os nossos colegas das Matemáticas (e não só no Básico ou no Secundário, mas também na Universidade) veiculam as matérias não é o mais propício a estabelecer a ponte com as demais disciplinas (este aspecto já foi aliás aflorado neste Boletim [14]), nós, docentes de Química, não estamos também isentos de culpas em relação a este estado de coisas. Afinal, porque é que não somos nós a servir de elo de ligação e a fazer mais uso dos conhecimentos matemáticos dos nossos alunos? Porque é que nós, por exemplo, sabendo que os nossos estudantes do 12.º ano acabaram de fazer o estudo das funções, não aplicamos esses mesmos conhecimentos ao estudo das curvas de titulação em alternativa à simples memorização daquelas que encontram nas páginas do livro e que nem sequer foram sugeridas pela experiência já que muito provavelmente tais ensaios nunca foram realizados no laboratório? Por último, por que razão os nossos programas de Matemática e de Química não aproveitam essas sinergias e articulam melhor as matérias das áreas intimamente ligadas?

DOMÍNIO DAS FUNÇÕES E LEIS QUANTITATIVAS

No artigo acima referido [9], os autores procuraram visualizar o carácter hiperbólico dos gráficos encontrados nas cinéticas de Michaelis-Menten incluindo valores negativos das concentrações de substrato (apesar de desprovidas de significado físico!) a fim de mostrar aos estudantes o outro ramo da hipérbole, localizada no 2.º quadrante.

Ainda que sugestivo, penso não ser este, do ponto de vista didáctico, o melhor caminho para abordar este aspecto. De facto, o aluno de Química que estuda cinética enzimática não é propriamente um principiante em Álgebra e Cálculo e deverá estar munido do poder de abstracção que lhe permita ligar o seu modelo à função matemática que lhe está associa-

da e saber distinguir entre o domínio natural dessa função (real de variável real) e o domínio próprio da relação que traduz a *lei quantitativa* em estudo, em geral mais restrito do que o primeiro.

Assim, por exemplo, reportando-nos à conhecida *lei de Beer-Lambert*, cuja expressão é, recordemo-lo,

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc} \quad (18)$$

onde I_0 e I representam as intensidades dos feixes incidente e emergente, respectivamente, l a espessura atravessada, ϵ a *absortividade* da espécie absorvente e c a sua concentração na solução, e atendendo a que a *transmitância* vem definida por $T = I/I_0$, podemos reescrever a equação (17) pondo

$$T = 10^{-\epsilon lc} \quad (19)$$

ou ainda

$$A = \epsilon lc \quad (20)$$

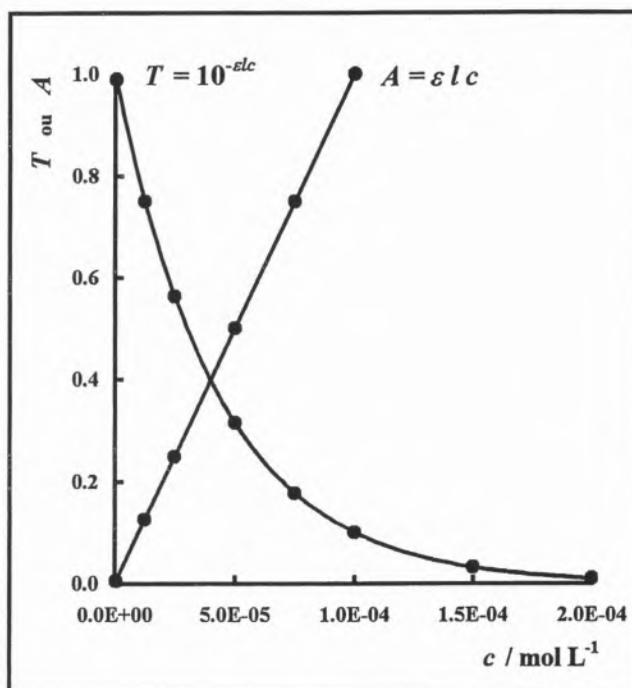


Fig. 2 - Representação gráfica da lei de Beer-Lambert (com $\epsilon = 1.00 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e $l = 1$ cm) em termos da transmitância (exponencial decrescente $T = 10^{-\epsilon lc}$) e da absorvância (recta $A = \epsilon lc$).

sendo $A = -\log T$, a *absorvância* da solução.

Ora neste caso a função

$$c \text{ T} = 10^{\epsilon lc} \quad (21)$$

cujos gráficos vai representado na Fig. 2 para $l = 1$ cm é do tipo $y = a^{-kx}$ (com $a, k \in \mathbb{R}^+$), exponencial decrescente que, entendida como função real de variável real em toda a sua generalidade, terá como imagem geométrica a curva teórica definida de $-\infty$ a $+\infty$ que intersecta o eixo das ordenadas no ponto (0,1) e tem como assíntota horizontal o eixo das abscissas. Mas é evidente que são desprovidos de sentido físico os pontos da curva situados no 2.º quadrante, possuidores de ordenadas superiores a 1. Com efeito, não só não se deverão considerar por razões óbvias concentrações negativas, como também não se tem em geral $T = I/I_0 > 1$, já que nas situações ordinárias I não assume valores superiores a I_0 .

Surge pois também aqui a necessidade de considerar apenas uma

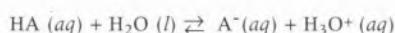
restrição da função considerada a um intervalo de concentrações para o qual as grandezas tenham significado físico e a lei seja aplicável. Na realidade, o domínio da nossa restrição não é o intervalo $[0, +\infty[$ como se poderia admitir com base na simples rejeição dos valores negativos da variável c . Com efeito, uma observação um pouco mais atenta da situação facilmente nos permite concluir que na realidade as concentrações não podem ultrapassar um determinado valor; basta pensar que a concentração do soluto (à parte os limites de solubilidade) não pode ir além da que corresponde à substância pura, para já não falar do facto conhecido de que a lei de Beer-Lambert só é rigorosamente válida para soluções diluídas.

De forma idêntica, a linearização daquela mesma curva através da relação $A = \epsilon l c$, que equivale à construção de um gráfico semi-logarítmico, conduz a uma função linear da forma $y = m x + b$, com $b = 0$ (Fig. 2), e que é pois, do ponto de vista matemático, a equação de uma recta não vertical que passa pela origem comum dos eixos coordenados e está definida para todo o $x \in \mathbb{R}$. Mas relativamente à lei quantitativa a que ela serve de suporte, está contudo definida apenas num intervalo $I \subset \mathbb{R}_0^+$, cujo limite superior é o das concentrações para as quais é válida a lei de Beer-Lambert aplicada à espécie absorvente considerada. Em suma, o que se deverá fazer em todos os casos e em primeiro lugar é o estudo teórico completo da função matemática que é utilizada e só depois, com base na própria natureza da variável independente, considerar uma apropriada restrição daquela função ao nosso modelo.

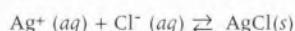
APLICAÇÕES DAS FUNÇÕES HOMOGRAFICAS

Ainda a respeito das funções homográficas é importante que se diga que o seu estudo completo, como o que foi acima efectuado é extremamente importante e o seu

conhecimento tão útil em química como o do trinómio do 2.º grau, o das funções trigonométricas, exponenciais ou logarítmicas. Com efeito, para além dos exemplos da cinética enzimática, adsorção (isotérmicas de Langmuir), extracção por solventes e associação de ligandos a macromoléculas) referidos por Underwood [15], a função homográfica está tão amplamente difundida em tantas áreas da Química que é extremamente difícil fazer uma enumeração exaustiva de todas as situações conhecidas. Apenas no campo da Química Analítica já os exemplos disponíveis são incontáveis. Assim, quando a propósito das reacções ácido-base como as que envolvem o ácido monoprótico HA



ou as de precipitação argentimétrica como



escrevemos as relações bem conhecidas

$$[\text{HA}] = \frac{ch}{h + K_a}, \quad [\text{A}^-] = \frac{K_a c}{h + K_a}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h}$$

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{h}{h + K_a}, \quad \alpha_{\text{A}^-} = \frac{K_a}{h + K_a}$$

ou

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}} / [\text{Cl}^-]$$

onde pusemos, por questão de simplicidade, $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$ e os demais símbolos têm o significado habitual, todas as funções envolvidas.

$$f_1: h \mapsto [\text{HA}], \quad f_2: h \mapsto [\text{A}^-], \quad f_3: h \mapsto [\text{OH}^-], \quad f_4: h \mapsto \alpha_{\text{HA}} \\ f_5: h \mapsto \alpha_{\text{A}^-}, \quad f_6: [\text{Cl}^-] \mapsto [\text{Ag}^+]$$

são, como é fácil reconhecer, casos particulares da função homográfica estudada acima.

O próprio uso de um gráfico de Gran [16] para a determinação do ponto de equivalência em titulações potenciométricas, cujas reais vantagens têm sido postas em evidência

por diversos autores [17-19], assentam numa função homográfica.

Com efeito, reportando-nos por questão de simplicidade ao caso da titulação de um ácido forte com uma base forte, ter-se-á, até às imediações do ponto de equivalência,

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \quad (22)$$

onde C_a e V_a representam a concentração e o volume do ácido e C_b e V_b a concentração e o volume da solução da base usada como titulante.

Designando por V_e o volume de equivalência e substituindo $C_a V_a$ por $C_b V_e$, a equação (22) pode ser reescrita na forma

$$[\text{H}^+] = \frac{C_b V_e - C_b V_b}{V_a + V_b} \quad (23)$$

ou ainda, pelo facto de ser $a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$ e os eléctrodos de pH responderem à actividade e não à concentração hidroniónica, assumir o novo aspecto

$$10^{-\text{pH}} = \frac{C_b \gamma_{\text{H}^+} V_e - C_b \gamma_{\text{H}^+} V_b}{V_a + V_b} \quad \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 10^{-\text{pH}} = \frac{C_b \gamma_{\text{H}^+} (V_e - V_b)}{V_a + V_b}$$

que é mais uma vez uma função homográfica da forma

$$y = \frac{ax + b}{cx + d} \quad (24)$$

com $y = 10^{-\text{pH}}$, $x = V_b$, $a = -C_b \gamma_{\text{H}^+}$, $b = C_b \gamma_{\text{H}^+} V_e$, $c = 1$ e $d = V_a$, a qual pode ser facilmente linearizada, pondo

$$(V_a + V_b) 10^{-\text{pH}} = C_b \gamma_{\text{H}^+} (V_e - V_b) \quad (25)$$

e construindo um gráfico de $Y = (V_a + V_b) 10^{-\text{pH}}$ versus $X = V_b$, que conduz a uma recta que intersecta o eixo das abcissas para $X = V_e$ (abscissa na origem).

Como se constata, os exemplos das aplicações desta classe de funções em Química são numerosíssimos e até leis físicas simples bem conhecidas dos estudantes, tais como a lei de Boyle-Mariotte, definida por

$$pV = \text{const.} \Leftrightarrow p = \text{const.}/V \Leftrightarrow V = \text{const.}/p$$

ou a lei de Jurin da ascensão capilar h (directamente proporcional à tensão superficial γ do líquido e inversamente proporcional ao raio r da secção recta do tubo e à massa volúmica do líquido), expressa pela relação

$$h = 2\gamma/g\rho r \quad (26)$$

estão associadas às funções $p(V)$, $V(p)$ ou $h(r)$, que outra coisa não são do que casos particulares da função homográfica a que correspondem hipérbolas equiláteras cujas assíntotas coincidem com os eixos coordenados.

Note-se contudo que, para lá das leis clássicas descritas e das relações frequentemente encontradas na rotina do cálculo em Química, as funções homográficas continuam a ser largamente utilizadas na investigação e na descoberta. Assim, ainda muito recentemente e no campo da Química Orgânica Física foi proposto [20-22] um novo modelo hiperbólico para as inter-relações *meta-para* em derivados do benzeno, associado a um aperfeiçoamento plurilinear da clássica equação de Hammett.

CONCLUSÃO

Do exposto se conclui, dada a ubiquidade das funções homográficas em Química, ser no mínimo estranho o desconhecimento por parte dos estudantes, tal como é salientado no artigo supracitado [9], das suas características analíticas, das curvas que representam e até do seu nome. Em boa verdade, quer na aprendizagem da Química, quer na investigação e na descoberta, a modelação dos problemas e a pesquisa de novas leis quantitativas não poderão ser cabalmente conseguidas sem um conhecimento profundo das propriedades das

funções utilizadas, aplicando-se aqui com perfeita acuidade a célebre frase de Louis Pasteur (1822-1895): "*Dans les champs de l'observation le hasard ne favorise que les esprits préparés.*"

* Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa
Faculdade de Farmácia, Av. das Forças Armadas,
1649-019 Lisboa, Portugal

BIBLIOGRAFIA

1. A. C. Cardoso, *Bol. Soc. Port. Quím.*, **53** (1994) 6.
2. J. Sebastião e Silva, J. D. da Silva Paulo, *Compendio de Álgebra*, Tomo I, 6.^o Ano, Livraria Popular de Francisco Franco, Lisboa, 1963.
3. W.E. Burcham, M. Jobs, *Nuclear and Particle Physics*, Longman, 1997.
4. E. S. Swinbourne, P. D. Lark, *J. Chem. Educ.*, **30** (1953) 570.
5. R. J. Tycodi, *J. Chem. Educ.*, **59** (1982) 557.
6. T. Wang, *J. Chem. Educ.*, **59** (1982) 592.
7. C. W. David, *J. Chem. Educ.*, **72** (1995) 995.
8. R. W. Maatman, *J. Chem. Educ.*, **72** (1995) 1089.
9. R. A. Day, A. L. Underwood, *J. Chem. Educ.*, **72** (1995) 597.
10. J. J. van Deemter, F. F. Zuiderweg, A. Klinderberg, *Chem. Eng. Sci.*, **5** (1956) 271.
11. M. A. P. Segurado, *Biomatemática*, Vol. II, Plátano Editora, Lisboa, 1980.
12. J. B. S. Haldane, K. G. Stern, *Allgemeine Chemie der Enzyme*, Steinkopff, Dresden & Leipzig, 1932, p 119.
13. G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51** (1949) 660.
14. J. A. M. Simões, *Bol. Soc. Port. Quím.*, **56** (1995) 11.
15. A. L. Underwood, *J. Chem. Educ.*, **61** (1984) 143.
16. G. Gran, *Anal. Chim. Acta*, **206** (1988) 111.
17. F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, *J. Chem. Educ.*, **42** (1965) 375.
18. L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, **64** (1987) 947.
19. L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, **69** (1992) 879.
20. J. C. R. Reis, M. A. P. Segurado, J. D. G. de Oliveira, *J. Phys.Org.Chem.*, **8** (1995) 5.
21. J. C. R. Reis, M. A. P. Segurado, J. D. G. de Oliveira, *J. Phys.Org.Chem.*, **8** (1995) 671.
22. J. C. R. Reis, M. A. P. Segurado, J. D. G. de Oliveira, *J. Phys.Org.Chem.*, **11** (1998) 495.



Equipamento de Laboratório

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

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

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

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

Os Compostos N-Nitroso e o Cancro

MARIA EDUARDA ARAUJO, LUISA CYRNE, H. SUSANA MARINHO e FÁTIMA NORBERTO*

Neste artigo faz-se uma breve revisão do envolvimento dos compostos N-nitroso na carcinogénese. É feita igualmente uma breve abordagem dos testes que permitem detectar se um dado composto químico é cancerígeno ou mutagénico.

INTRODUÇÃO

Como é do conhecimento comum, muitos compostos químicos podem ser a causa primária de desenvolvimento do cancro, denominando-se cancerígenos químicos. De acordo com a International Agency for Research on Cancer (IARC), "Carcinogénese química é a indução por compostos químicos de neoplasmas que não são normalmente observados, a indução de neoplasmas, que são normalmente observados, num período de tempo mais curto, e a indução de mais neoplasmas do que aqueles que são normalmente observados" [1].

As primeiras observações que um aumento na incidência de cancro estava relacionada com a exposição de seres humanos a certas substâncias químicas foram feitas independentemente por dois médicos ingleses, John Hill (1761) e Sir Percival Pott (1775). Hill observou um aumento do cancro do nariz nos utilizadores de rapé e Pott observou que homens que tinham sido limpa-chaminés quando crianças/adolescentes tinham uma maior incidência de cancro da pele do escroto [2]. Mais tarde foram feitas outras associações entre a exposição a compostos químicos e a carcinogénese. Assim, por exemplo, o cancro de pele, que é corrente nos trabalhadores da indústria do carvão e do creosoto, está claramente associado à exposição aos compostos polinucleares e o cancro de bexiga, frequente nos trabalhadores da indústria de tintas e borrachas, está associado à exposição à 2-naftilamina, benidina e outras aminas aromáticas [3].

A carcinogénese química tornou-se uma ciência experimental em

1918, quando foi publicado o primeiro estudo que referia que se podia induzir tumores na pele de coelhos e murganhos através da aplicação repetitiva de alcatrão de carvão [4].

FASES DA CARCINOGENESE QUÍMICA

O processo de carcinogénese é um processo multifásico podendo-se considerar pelo menos três fases discerníveis, a **iniciação**, a **promoção** e a **progressão**. A primeira indicação de que este processo se poderia dividir em fases surgiu dos estudos pioneiros de Berenblum e Shubik (1947) [5], que demonstraram que a indução de carcinomas na pele do murganho podia ser separada em duas fases distintas. Alguns aspectos da experiência básica de Berenblum e Shubik estão apresentados em diagrama (Figura 1). Estes investigadores demonstraram que a fase da carcinogénese a que deram o nome de **iniciação** podia ser induzida por uma única aplicação de uma dose relativamente pequena de um cancerígeno (benz[a]pireno). Após esta fase, se os animais não fos-

sem sujeitos a qualquer outro tratamento, não se formavam tumores (Figura 1, linha 1). Se, subsequentemente, fosse aplicado repetidamente um outro composto, (óleo de cróton) resultavam tumores (Figura 1, linha 2). A este segundo composto foi dado o nome de **promotor** e ao processo em si promoção. O processo de iniciação parece ser irreversível, contrariamente à promoção, uma vez que se formam tumores mesmo quando o tempo entre a aplicação do iniciador e a aplicação do promotor é muito grande (Figura 1, linha 3). Por outro lado, a iniciação deve preceder a fase de promoção (Figura 1, linha 4). Existem alguns compostos cuja aplicação repetida resulta em carcinomas da pele. Estes compostos são conhecidos por cancerígenos completos, pois são capazes tanto de iniciação como de promoção. Os estudos de Miller e Miller [6] demonstraram que os cancerígenos iniciadores são compostos electrófilos, ou então compostos, que ao serem desintoxicados pelo sistema do citocromo P450, formam compostos electrófilos, capazes de reagir com o DNA, sendo pois frequentemente mutagénicos.

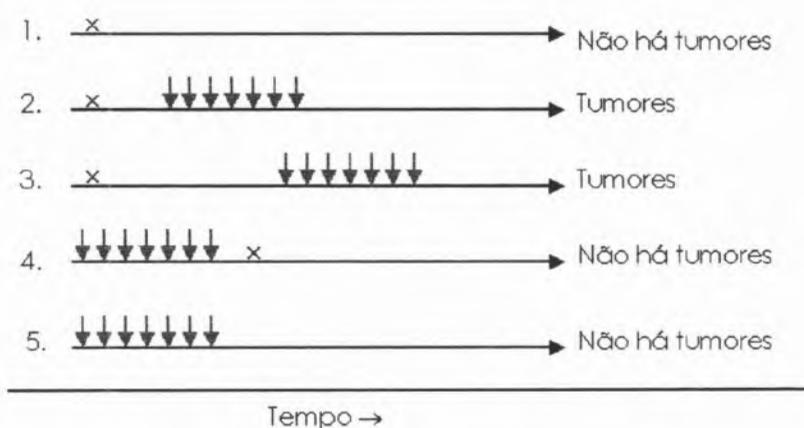


Fig. 1 - Diagrama representativo das experiências feitas por Berenblum e Shubik na pele do murganho (adaptado de [7]). X = iniciador; ↓ = promotor. Os compostos usados foram o benz[a]pireno (iniciador) e o óleo de croton (promotor). 1. Aplicação única do iniciador; 2. Aplicação única do iniciador seguida de repetidas aplicações do promotor com intervalos de duas semanas durante diversos meses; 3. Aplicação única do iniciador seguida de aplicação do promotor duas vezes por semana após um intervalo de diversos meses; 4. Aplicação do promotor repetidamente com intervalos de duas semanas durante diversos meses, seguida de uma aplicação única do iniciador; 5. Aplicação do promotor repetidamente com intervalos de duas semanas durante diversos meses.

Desde as experiências iniciais de Berenblum e Shubik foram definidas outras fases do processo de cancerígenes. Em 1954, Foulds formulou uma extensão do conceito de duas fases e propôs o nome de progressão para a fase da carcinogénese em que os neoplasmas são transformados de uma forma benigna numa forma maligna [8].

COMPOSTOS ORGÂNICOS N-NITROSADOS COMO CAUSADORES DO CANCRO

Em 1956, Magee e Barnes publicaram o primeiro estudo em que se relacionava e se comprovava inequivocamente que a administração a ratos no laboratório de N-nitrosodimetilamina (DMN) em pequenas doses diárias (50 ppm misturados com a alimentação) provocava o aparecimento de tumores no fígado no período máximo de 1 ano [9]. Este facto vinha de encontro a relatos de envenenamento de trabalhadores expostos à DMN em laboratórios industriais. Em ratos de laboratório uma dose única de 25 mg/kg de DMN tomada oralmente ou por via intravenosa era responsável pela necrose do fígado e rins e levava à morte em 2 a 4 dias. Preocupante foi a observação de que uma única dose de DMN inferior à dose letal, embora não provocasse inicialmente quaisquer danos visíveis nos rins, levava ao aparecimento, a médio prazo, de tumores nestes órgãos [9]. No entanto, nem todas as N-nitroso-aminas são cancerígenas, verificando-se que a N-nitrosometil-terc-butilamina, a N-nitroso-etil-terc-butilamina e a N-nitrosodibenzilamina, entre outras, não têm a capacidade de induzir tumores. A falta de capacidade de induzir tumores por parte destes compostos foi explicada através de um mecanismo que postula a hidroxilação no carbono α seguida de decomposição originando um diazoalcano. Este diazoalcano seria o responsável pela indução do tumor, não tendo

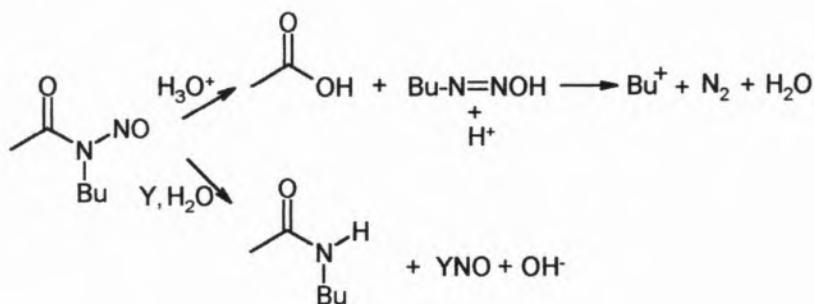
as N-nitroso-aminas atrás referidas essa possibilidade [10].

Outros compostos N-nitroso, como por exemplo, as N-nitroso-amidas também estão associados ao aparecimento de carcinomas. Por exemplo, após a administração de N-nitroso-N-metilureia foram observadas lesões inflamatórias hemorrágicas no estômago, intestino e pâncreas, antecedendo o aparecimento de carcinomas [9].

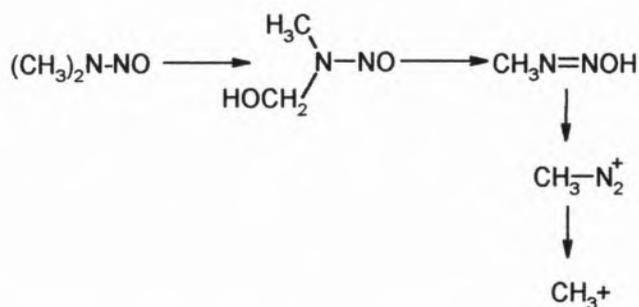
As N-nitroso-aminas e N-nitroso-amidas são responsáveis pelo aparecimento de carcinomas em diversos órgãos, variando o órgão afectado com o composto administrado [10]. Comparando as estruturas e actividades cancerígenas conhecidas de vários compostos N-nitrosados, algumas conclusões emergiram: as N-nitrosodialquilaminas não produzem tumores na zona de aplicação, mas sim em órgãos distantes, órgãos esses onde possivel-

mente existe capacidade de promover a hidroxilação no carbono do composto nitrosado; as N-nitroso-amidas produzem apenas tumores no local de aplicação [10].

Este último facto será provavelmente devido à menor solubilidade das N-nitroso-amidas em meio aquoso, o que faz com que estes compostos não sejam transportados para longe do local de aplicação e, portanto, os diazoalcanos responsáveis pela carcinogénese sejam produzidos nesse mesmo local. Sabe-se que, enquanto as N-nitroso-amidas se hidrolisam dando origem a diazoalcanos (Esquema 1), as N-nitroso-aminas requerem activação metabólica promovida pelo sistema enzimático dependente do citocromo P450 situado no retículo endoplasmico (fracção microssomal) para formar N-nitroso-hidroxiaminas (Esquema 2). Estas decompõem-se espontaneamente formando alquildiazo-hidró-



Esquema 1 - Hidrólise de N-nitroso-amidas. Y=Cl⁻, SCN⁻, H₂O



Esquema 2 - Metabolização de N-nitroso-aminas.

xidos. Por sua vez estes derivados ou alquilam directamente nucleófilos do DNA ou formam diazoalcanos, que são por si igualmente alquilantes. Estas espécies catalisam alterações de um local específico da hélice dupla do DNA, nas posições N⁷ da guanina, N¹ da adenina e O⁶ da guanina, podendo provocar assim importantes mutações responsáveis pela iniciação da carcinogénese.

A UBIQUIDADE DOS COMPOSTOS N-NITROSO

Os compostos N-nitroso são sem dúvida uma das classes mais comuns de agentes cancerígenos, podendo o homem contactar com eles por exposição quer exógena quer endógena. A exposição exógena pode surgir do contacto com o fumo do tabaco, que contém N-nitrosaminas voláteis, ou da ingestão de diversos produtos alimentares que contêm N-nitrosaminas não voláteis [11]. Por exemplo, as concentrações destes compostos são da ordem dos 100 µg/kg no *bacon* frito e variam entre 5 e 70 µg/l na cerveja [11]. Entre os compostos identificados contam-se a N-nitrosoprolina e a N-nitrososarcosina [12].

A exposição exógena a certos compostos N-nitroso tem vindo a decrescer mas o mesmo não se poderá dizer da exposição endógena a estes compostos. Com efeito, estes podem ser formados endogenamente através de reacção catalisada pelo ácido nítrico, por transnitrosação [13,14] ou por reacção com diversos gases contendo azoto.

A reacção via ácido nítrico (HNO₂) é a mais conhecida, sabendo-se que este agente é formado *in situ* no meio ácido do estômago a partir de nitrito de sódio. O nitrito pode estar presente no estômago não só porque é usado como aditivo alimentar, mas também porque pode ser formado a partir do nitrato pela acção redutora de microorganismos desnitrificantes presentes na saliva [12]. Um outro agente nitrosante bastante importante é o óxido

nítrico¹ (•NO), que se forma *in vivo* pela acção dos sintases do óxido nítrico, enzimas essas que podem ser induzidos em situações de inflamação como as provocadas por alguns microorganismos (por exemplo, *Shistosoma hematobium* e *Helicobacter pylori*) [15,16]. Em condições aeróbias, o óxido nítrico oxida-se a NO₂ (dióxido de azoto), que por sua vez pode dimerizar a N₂O₄ (tetróxido de azoto) ou combinar-se com outra mole de •NO e formar N₂O₃ (trióxido de azoto) [17].

A possibilidade de ocorrência de reacções de nitrosação depende não só dos agentes nitrosantes, como também e acima de tudo da estrutura dos substratos. Sabe-se que as amins só são nitrosadas por meio do trióxido de azoto, que está em equilíbrio com o ácido nítrico (Equação 1). Esta reacção pode ser acelerada pela presença de catalisadores como o ião iodeto ou o ião tiocianato, tendo este processo particular relevância devido à presença de iodeto no suco gástrico, e de tiocianato na saliva de fumadores (Equação 2). Quando temos substratos mais fracamente básicos, como as amidas, estas só reagem

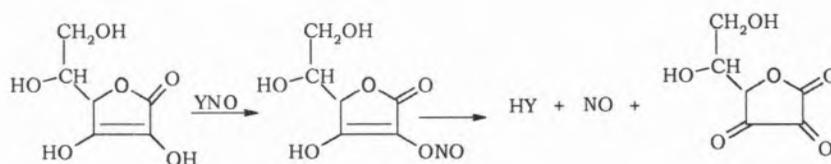
com ácido nítrico protonado, numa reacção para a qual não se conhece qualquer catalisador (Equação 3) [17, 18].

A ocorrência das reacções de nitrosação, pode ser evitada tornando as amins inertes à nitrosação, por exemplo, protonando-as, ou, dado o limitado sucesso deste método, recorrendo ao uso de antioxidantes como o ácido ascórbico (vitamina C) ou o α-tocoferol (vitamina E), os quais são inibidores da nitrosação. Estes agentes reagem com o nitrito transformando-o em •NO, não reactivo nas condições em causa (Esquema 3) [19].

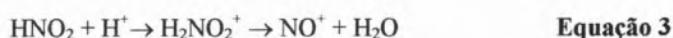
AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS N-NITROSO COMO AGENTES MUTAGÉNICOS E CANCERIGENOS

Para a avaliação do risco do contacto do homem com os compostos N-nitroso do ponto de vista da mutagénese/carcinogénese é fundamental ter em atenção os seguintes aspectos:

1. A formação de derivados



Esquema 3. Reacção do ácido ascórbico com agentes nitrosantes. Y=Cl⁻, SCN⁻, H₂O



N-nitroso e mecanismos da sua formação.

2. As reacções sofridas pelos derivados N-nitroso e possível formação de agentes electrófilos/alquilantes.

3. A capacidade dos derivados N-nitroso de serem genotóxicos.

A determinação da capacidade dos derivados N-nitroso de serem genotóxicos é importante, pois dá-nos a possibilidade de prever se o agente pode, ou não, ser um potencial cancerígeno. Com o objectivo de se avaliar o potencial genotóxico de certos compostos químicos, foram desenvolvidos diversos tipos de testes que se subdividem em duas grandes classes [20]:

1. testes de longo termo, ou testes de carcinogénese, que envolvem a administração do composto químico a testar a um elevado número de animais de laboratório. Estes animais são observados durante um grande período de tempo, para a detecção de eventuais lesões fisiológicas, como, por exemplo, a formação de tumores. Estes ensaios apesar de uma elevada sensibilidade têm como inconvenientes a baixa especificidade e o serem muito morosos.

2. testes de curto termo, ou testes de genotoxicidade, que utilizam como modelos biológicos uma variedade de organismos tais como bactérias, fungos e linhas celulares de mamíferos, e permitem prever os possíveis efeitos mutagénicos dos compostos químicos em estudo. Estes testes são mais simples, menos dispendiosos e mais rápidos que os anteriores, e possibilitam a determinação dos mecanismos de lesão no genoma. Apresentam como desvantagem o facto de não detectarem cancerígenos não genotóxicos.

Os testes de curto termo, baseiam-se no facto de num organismo poderem ocorrer mutações genéticas espontaneamente ou por indução. As mutações induzidas podem surgir quando o organismo é exposto a um agente mutagénico, ocorrendo estas com maior frequên-

cia do que as mutações espontâneas. Utilizando diversos sistemas celulares, tais como leveduras e bactérias, é possível detectar/identificar os mutantes induzidos através de alterações fenotípicas. O teste de curto termo mais usado foi desenvolvido por Bruce Ames, designando-se por isso como **teste de Ames** [21]. O teste de Ames utiliza várias estirpes mutantes de *Salmonella typhimurium*, estirpes essas que não possuem a capacidade de biossintetizar histidina (ou seja, são auxotróficas para a histidina), não tendo portanto a capacidade de crescer em meio sem histidina. O tratamento das células com um agente mutagénico poderá induzir mutações que reverterem as mutações anteriores (mutantes revertentes), de modo a que a célula passa a ter capacidade de sintetizar histidina. Os mutantes induzidos que reverterem as mutações iniciais são quantificáveis, pois passam a poder crescer num meio deficiente em histidina. Como foi referido anteriormente, nem todos os compostos são por si só mutagénicos, mas alguns deles ao serem metabolizados podem originar compostos reactivos que vão danificar o DNA. Por essa razão, uma vez que neste tipo de testes se utilizam microorganismos, que não têm capacidade de metabolizar compostos pré-genotóxicos, é frequente adicionar-se à suspensão de células em estudo a fracção microsomal de fígado de murganho (fracção S9), que contém o sistema enzimático dependente do citocromo P450. Com o teste de Ames, ou com outro tipo de teste análogo, um composto é considerado mutagénico caso induza um aumento no número de mutantes revertentes de pelo menos 1,5 a 2 vezes o número de espontâneos, observando-se simultaneamente um efeito dose-resposta.

Ainda na categoria de testes a curto termo, têm sido desenvolvidos ensaios que utilizam linhas celulares de mamíferos, às quais se adiciona o composto químico em estudo, observando-se qual o efeito que eles produzem nas funções celulares. Nestes

testes o que se vai detectar/medir é o aparecimento de células morfológicamente alteradas. Neste tipo de ensaios a utilização de linhas celulares humanas minimiza as variações de espécie; no entanto, uma vez que não há activação metabólica dos compostos nas células em cultura, (pois as células em cultura perdem o sistema enzimático dependente do citocromo P450) alguns dos resultados podem aparecer como falsos negativos.

Tal como já foi referido atrás, o estabelecimento da correlação entre dados de mutagenicidade e cancerogenicidade apresenta algumas limitações. Os cancerígenos epigenéticos não actuam directamente sobre o DNA, actuando através de mecanismos diferentes, que incluem a promoção de processos neoplásicos, e portanto apresentam um resultado negativo em testes que determinam a reactividade face ao DNA. As limitações de cada um destes testes, nomeadamente quanto à interpretação final dos resultados, levam a que seja conveniente a utilização de vários deles para uma melhor avaliação das qualidades do composto.

* Departamento de Química e Bioquímica,
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,
Rua Ernesto de Vasconcelos, C1, Piso 5,
1749-016 Lisboa

¹ A nomenclatura IUPAC para o NO é monóxido de azoto, mas na literatura científica em bioquímica é usado, quase exclusivamente, o termo óxido nítrico.

BIBLIOGRAFIA

1. International Agency for Research on Cancer (IARC) *IARC Monograph on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans*, Vol.29, p.16, IARC, Lyon, 1982.
2. R.C. Smart, (P.E. Levi, E. Hodgson, editores) *Introduction to Biochemical Toxicology*, pp.381-414, Norwalk, Appleton & Lange, 1994.

3. W. Lijinsky, S. S., Epstein, *Nature* **225** (1990) 21.
4. K. Yamagiwa, K. Ichikawa, *J. Cancer Res.* **3** (1918) 1.
5. I. Berenblum, P.A. Shubik, *Br. J. Cancer* **1** (1947) 383.
6. J.A. Miller, E. Miller, *Prostaglandins Relat. Lipids* **1** (1982) 81.
7. H.C. Pitot, *Annu. Rev. Med.* **30** (1979) 25.
8. L. Foulds, *Cancer Res.* **14** (1954) 327.
9. P. N. Magee, J. M. Barnes, *Adv. Cancer Res.* **10** (1967) 163.
10. H. Low, *Arch. Env. Health* **29** (1974) 257.
11. W. Lijinsky, *Mutat. Res.* **443** (1999) 129.
12. S. Mirvish, *Toxicol. Applied Pharmacol.* **31** (1975) 325.
13. G. Scorza, D. Pietraforte, M. Minetti *Free Radic. Biol. Chem.* **22** (1997) 633.
14. D. Tsikas, J. Sandman, S. Rossa, F.M. Gutzki, J.C. Frolich *Anal. Biochem.* **270** (1999) 231.
15. C. Nathan, C.-W. Xie, *Pharmaceutical Res.* **6** (1989) 651.
16. S. James, *Microbiological Rev.* **59** (1995) 533.
17. L. H. Williams, *Nitrosation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
18. B.C. Challis, *Acta Cientifica Compositellana* **19** (1980) 55.
19. S.R. Tannenbaum, J. Wishnok, C. Leaf, *Am. J. Chem. Nutrition* **53** (1991) 247S.
20. R.J.B. King, *Cancer Biology* Singapore: Longman 1996.
21. B. N. Ames (A. Hollaender, Editor), *Chemical mutants, principles and methods for their detection*, vol. 1, pp. 267-282, Plenum: New York, 1971.

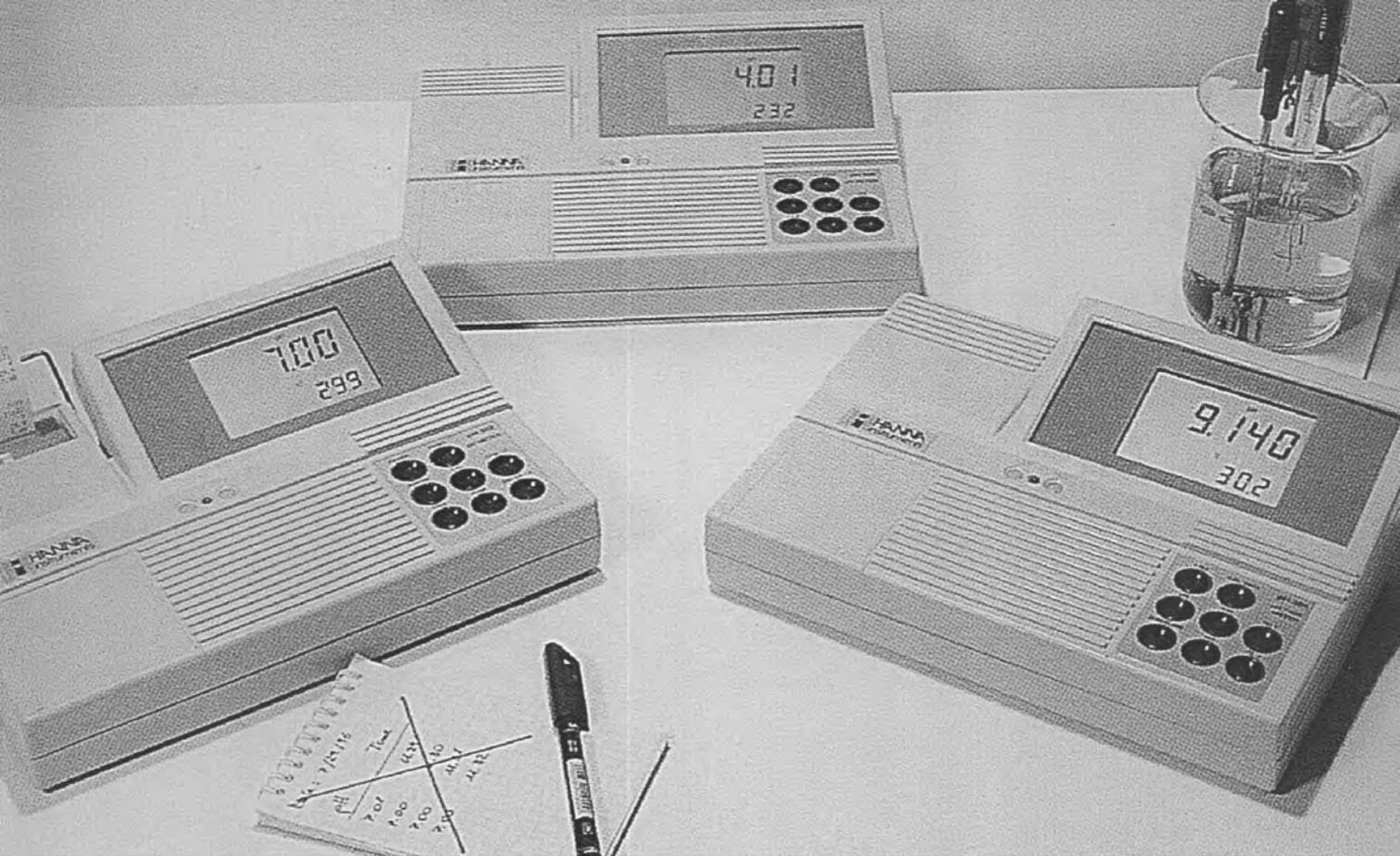
Instituto Português da Qualidade <small>Ministério de Indústria e Energia</small>	<small>PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY Rua C.ª Avenida dos Três Vales 2820 SICHTE DA CAPARICA Portugal Tel. (01) 294 81 00 Fax (01) 294 81 01</small>
CERTIFICADO DE CONFORMIDADE	<small>NÚMERO</small>
<small>96/CEP.410</small>	
O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da	
SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, 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	
	
Cândido dos Santos Presidente	



SOQUÍMICA

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, 220-2º • 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



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

From

HANNA
instruments
ISO 9000 CERTIFIED

... 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**

Analyse Qualitativa

A quem lê*

Tendo-me por casualidade chegado ás mãos um impresso, algo incompleto, sobre o assumpto aqui exposto, e julgando-o interessante, resolvi modifica-lo juntando-lhe algumas reacções que lhe faltavam, bem como o reconhecimento dos acidos, a que o aludido impresso se não referia.

Não tem valor proprio estas linhas pois que o auctor não tem preparação cultural que lhe faculte fazer melhor obra.

25-V-917.

Aprigio Dantas**.

INVESTIGAÇÃO DOS SAES

Se um sal vos fôr dado para examinar
Deveis primeiro indagar
Se o sal em questão
É soluvel ou não.

Se soluvel fôr
Lança sobre elle
Algumas gotas
De-HCl.

Se branco se formar logo um precipitado
O chumbo, prata e mercurio está desmascarado.-

O precipitado de chumbo não se move
O da prata na amónia se dissolve

E o do mercurôso em a percebendo
Vae immediatamente enegrecendo.

Se depois do tratamento precedente
Nenhum precipitado ali se dêse,
Faz-se no liquido passar uma corrente
De gaz sulfidrico, cuja formula é H²S.

Logo então o antimonio precipita em alaranjado,
O estanho n'uma côr pardo-acastanhado,
O arsenio em amarelo mui garrida,
Assim como é do cadmio e do estanico conhecida.

O bismuto, ouro, platina e ainda o cobre
Pelo seu precipitado negro se descobre
O chumbo com HCl antes de negro é avermelhado
Assim como o mercurio antes de negro é branco e amarelado.

De CAZENEUVE reagente especial
O cobre é sensivel 1/100.000
Assim como dá ao mercurio
Uma linda cor azul d'anil.

O estanho, platina e ouro
Antimonio e arseniato
Dão precipitado soluvel
Da amonia no sulfhydrato.
Tambem á FERREIRA DA SILVA

A reacção do cobre é cor azul
E com o arsenio pardo fica
Adicionando-lhe o reagente de BOUGAOULT,

Mas se HCl ou H²S
Vos não der precipitado
Sulfureto de amonia adicionae
Ao liquido que tereis neutralisado.

Logo o chromo, aluminio, ferro e zinco
O nikel, o cobalto e o manganez
Assim tratados com certeza
Serão precipitados d'esta vez.

Do ferroso, nikel e cobalto
O precipitado é negro franco
Mas o aluminio e o zinco
Dão um precipitado branco.

É da côr do verde pômo
O precipitado do chromo
E côr de salmão ou roza tez
É a que dá o manganez.

TSCHUGAEFF o sal ferroso avermelha
E ao nikel a côr em escarlata forma
O CRUM faz o manganez violáceo
E o KNORRE ao cobalto vermelho purpurino
o torna.

E os phosphatos alcalino-terrosos
Em soluto acético quente com FeCl³
Tendo-lhes juntado NaA concentrado
Tambem precipitam d'esta vez.

Stroncio, bario, calcio e magnesio
Ficam mudos e quedos
Mas com os carbonatos alcalinos
Os saes soluveis d'estas bases
Não querem ter brinquedos
Nem admitem pazes.

Só o magnesio por anomalia
Com os sulfatos fica em harmonia.
Na chama a côr do bario é esverdeada
A do estroncio muito encarnada
Diferencia

O calcio tem a chama alaranjada
E o sulfato é solúvel na água fria.

Por nenhum dos reagentes

Precedentes

Amonia, potássio ou sódio

Precipita

E nem mesmo dos seus sais o lítio

Que a chama dá aspecto tão bonito.

Porém com o cloreto de platina

O potássio precipita e a amônia elimina

A chama o potássio dá

Côr lilaz

A amônia chegando lá

Nada faz

E com o piro-antimoniato, o sódio

Cae na esparrela

Pois que a chama dá intensa

Côr amarela.

INVESTIGAÇÃO DOS ÁCIDOS

Ao tratar um soluto por HCl, já
Os ácidos voláteis se reconhecerá.

O carbônico logo dá efervescência
O sulfuroso (1) pelo cheiro farta
E na reação de Hepar enegrece
Qualquer moeda de prata.

Também os hipocloritos

Dão uns cheiros clorosos

Assim como os azotitos

Dão fumos rutilantes vaporosos.

E então o ácido silícico

Neste caso se reconhecerá

Por que depois de assim tratado

Vê-se que não se dissolverá.

Se tratado um soluto fôr

Por Cl^2Ba e dêr precipitado

pulverulento

E signal indicativo e preciso

De que com certeza um sulfato

está lá dentro.

No caso de nada se ter encontrado

E para continuar a investigação

Junta-se AzO^3Ag e vê-se, se o precipitado

No ácido azótico é solúvel ou não.

No caso de solúvel ser

é ver

Se branco é, e foge com a amônia

é de crêr

CO_2 , H_2SiO_3 , HNO_2 e H_3BO_3

Que assim se podem reconhecer.

Se amarelo fôr, quer dizer

Que H^3PO^4 ou H^3AsO^3 deve ser.

Se é vermelho-pardo côr de tijolo

É um arseniato logo desmascarado

Mas se fôr vermelho carmezim

Então é um chromato que se descobre assim.

E se insolúvel fôr o tal precipitado

Então outro ácido deverá ser procurado.

Por exemplo

Se é branco caseoso solúvel na amônia

Chloreto

Se é branco amarelado solúvel em muita amônia

Brometo

Se é amarelado insolúvel na amônia

Iodeto

Se é negro igualmente insolúvel na amônia

Sulfureto

Mas se fôr branco, passando a amarelo

Pardo, escuro e negro finalmente

É um sulfito que então se encontra

No líquido que o alumno tem presente.

Os azotatos reconhecidos são

Se ácido sulfúrico se juntar

E depois muito lentamente

O sulfato ferroso se lhe adicionar.

E os chloratos logo se conhecem

pois

Fazem enorme zaragata

com SO^4H^2

e confirma-se

Pelo ácido sulfúrico

o Fluoreto

Pelo nitro-molybdato d'amônia

o Phosphato

O silicato, de sílica dá

o Esqueleto

E pelo papel de curcuma

o Borato.

E para finalizar com consciência

E o alumno não ser enganado

Deve fazer as reações especiaes

Do ácido que julge ter encontrado.

25-V-917.

A. DANTAS.

* Este folheto foi-nos enviado pelo Prof. João Luís Leão Cabreira de Oliveira Cabral da FC/UP. Respeitou-se a grafia original

** Guarda-Conservador do laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, à época em que escreveu este folheto, 1917.

¹ Sulfitos e hipossulfitos.

A Hipótese dos Quanta de Energia, um "Acto de Desespero"

A. M. AMORIM DA COSTA*

1. O NASCIMENTO E CIRCUNSTÂNCIA DA HIPÓTESE DOS QUANTA

Cumpram-se este ano um século sobre a formulação da hipótese dos quanta de energia da autoria de Max Planck (1858-1947), marco de importância incalculável no desenvolvimento de toda a ciência moderna, com especial relevância no domínio da Física e da Química. O que levou Planck a essa formulação foi a necessidade de contornar várias dificuldades com que deparava, e como ele os demais físicos do seu tempo, na interpretação satisfatória das leis da radiação do corpo-negro [1]. De facto, a teoria clássica não conseguia explicar cabalmente muitas das observações experimentais relativas à distribuição da energia da radiação emitida por um corpo-negro [2,3].

De acordo com os princípios gerais da Física Clássica e da Termodinâmica, o modo como a energia radiante confinada numa cavidade totalmente formada de paredes pretas, no equilíbrio, está distribuída pelas várias frequências que a compõem, o seu espectro, e depende apenas da temperatura, sendo totalmente independente do modo de construção da cavidade.

Lord Rayleigh (1842-1919) e James Jeans (1877-1946) tentaram calcular o espectro dessa radiação com base nesses princípios. O resultado a que chegaram foi desastroso.

Em vez do esperado equilíbrio de frequências, as vibrações de mais alta frequência apareciam desmesuradamente favorecidas, correspondendo-lhe a quase totalidade da energia presente. O espectro obtido não só estava em total desacordo com os resultados experimentais, como não fazia qualquer sentido. Sublinhando o seu carácter catastrófico, os físicos de então passaram a designá-lo por *a catástrofe do ultravioleta: catástrofe* por se tratar de um resultado que não fazia qualquer sentido; do *ultravioleta*, por saírem privilegiadas as frequências de maior comprimento de onda, isto é, por o esperado equilíbrio aparecer totalmente

deslocado na direcção do ultravioleta.

Os físicos que assim rotularam o resultado desastroso em que se traduzia o cálculo do espectro radiante de um corpo-negro estritamente fiel aos princípios gerais da Física Clássica e da Termodinâmica sabiam que se não podiam conformar com ele, tanto mais quanto era vasto o domínio abrangido pelas implicações da caracterização satisfatória do fenómeno - toda a distribuição espectral da energia da radiação electromagnética.

Max Planck era um desses físicos. Grande estudioso e investigador, desde 1878, dos processos irreversíveis, seduzido e estimulado pela teoria de Maxwell e, em particular, pelo desenvolvimento que Hertz dela fizera, passou a interessar-se, a partir de 1891, muito especialmente, pela aplicação da Termodinâmica aos processos electromagnéticos.

Nos seus estudos da distribuição da energia radiante de um corpo-negro, Planck seguiu de perto as teorias propostas por Wilhelm Wien (1864-1928), e aceitou como base de trabalho a função de distribuição que este apresentara em 1896, a saber:

$$\phi_{\lambda} = C\lambda^{-5} \exp(-c/\lambda\vartheta) \quad (1)$$

onde ϕ_{λ} = distribuição da energia radiante em termos de comprimentos de onda; ϑ = Temperatura; λ , comprimento de onda e C, uma constante.

Em 1900, resultados obtidos por Ferdinand Kurlbaum e Heinrich Rubens no estudo do espectro da energia radiante de um corpo negro por decomposição espectral de radiações residuais de fluorite, de cloreto de sódio e de quartzo, claramente mostraram que a validade da equação proposta por Wien não era tão geral quanto se supunha. De imediato, outras funções foram propostas, nomeadamente por Max Thiesen [4], Lummer-Jahnke [5] e Lummer-Pringsheim [6]. Conhecedor dos resultados obtidos por Kurlbaum e Rubens (que os próprios lhe haviam comunicado pessoalmente), Planck propôs, em Outubro desse ano, uma

função de sua autoria para o fenómeno:

$$E_{\lambda} d\lambda = (C \lambda^{-5}) / (e^{c/\lambda\vartheta} - 1) d\lambda \quad (2)$$

Em sua opinião, tratava-se de uma equação que não só explicava satisfatoriamente os dados experimentais então conhecidos, como decorria dum tratamento estatístico aplicado ao cálculo do aumento da entropia num sistema formado por n osciladores num campo estacionário de radiação, e tinha ainda a seu favor o facto de ser "a equação mais simples possível" [7].

De facto, foi no âmbito do tratamento estatístico do cálculo do aumento da entropia num sistema formado por esses n osciladores num campo estacionário de radiação que Max Planck avançou com a sua "hipótese dos quanta", em comunicação apresentada em Dezembro do mesmo ano [8].

Quer Rayleigh, quer Jeans nos seus cálculos da distribuição energética da radiação emitida por um corpo negro, usando embora métodos diferentes, conformando-se com os conceitos básicos da Física Clássica, supunham que a energia emitida ou absorvida por átomos e moléculas podia ocorrer em valores cuja variação entre si fosse perfeitamente contínua. Com a sua "hipótese dos quanta", Planck sugeria que a variação da energia emitida ou absorvida por átomos e moléculas não podia ser contínua; átomos e moléculas só podem absorver e emitir energia em quantidades discretas, ou seja, em pequenas parcelas bem definidas. A mais pequena quantidade de energia que pode ser emitida ou absorvida na forma de radiação electromagnética por um átomo ou molécula era o que designou por um **quantum de energia**.

Ao tempo em que tornou pública esta sua hipótese, Planck, em conversa com seu filho, ter-se-á referido ao carácter de novidade científica que à mesma atribuía dizendo-lhe que estava convencido que havia feito uma descoberta que se viria a revelar ser tão importante para a Física

sica quanto o haviam sido as formulações de Newton. O futuro demonstraria que não se enganava.

Num olhar retrospectivo sobre como fora levado à formulação dessa sua hipótese, confessaria Planck, mais de trinta anos depois, em carta dirigida a seu amigo R. W. Wood que ela fora “um acto de desespero” levado a efeito contra a sua disposição de homem pacífico e não-aventureiro [9]. E pormenoriza: “há mais de seis anos (desde 1894) que vinha lutando com o problema do equilíbrio da matéria e da radiação sem sucesso. Sabia que se tratava de um problema de significado fundamental para a Física; conhecia a fórmula que reproduz a distribuição de energia no espectro normal; impunha-se encontrar, custasse o que custasse, e não importa a que preço, uma interpretação teórica para a mesma. Para tanto estava disposto a sacrificar qualquer das minhas convicções científicas, excepto os dois Princípios Fundamentais da Termodinâmica. Ao ver que a hipótese dos quanta de energia satisfazia a interpretação que buscava dei-lhe o tratamento que precisava, considerando-a, todavia, como uma hipótese puramente formal, sem lhe dar outra importância que não fosse a de ser a chave dessa interpretação”.

Estas declarações do próprio Planck põem em realce, por um lado, o carácter do tratamento termodinâmico que presidiu à formulação da sua hipótese dos quanta e, por outro, a grande consideração que o autor tinha pela ciência termodinâmica, uma ciência que à data se encontrava ainda em eferescente desenvolvimento e à procura de esclarecimento consensual de alguns dos seus conceitos. Não se pode esquecer que sendo ele Professor de Física Teórica na Universidade de Berlim, devotou o mais esforçado do seu interesse ao estudo e desenvolvimento deste ramo das ciências físicas e suas aplicações nos domínios da electroquímica, da termo-electricidade, da radiação calorífica e da cinética molecular, como o atestam as suas *Lições de Termodinâmica* e as

muitas Memórias que sobre o mesmo assunto escreveu e publicou a partir de 1879 [10].

2. A QUINTA-ESSÊNCIA DA HIPÓTESE DOS QUANTA DE ENERGIA

Como referimos acima, a equação proposta por Planck, em Outubro de 1900, como substituta possível da equação de Wien para interpretar o espectro da energia irradiada por um sistema de n osciladores num campo estacionário de radiação decorria dum tratamento estatístico aplicado ao cálculo do aumento infinitesimal da entropia no sistema.

Dois meses depois, ao justificar esse tratamento, Planck deixava bem claro o ponto de partida do seu trabalho: posto que “entropia significa desordem; pensei que se deve procurar a desordem que ela traduz na irregularidade com que, mesmo num campo de radiação totalmente estacionário, as vibrações de um oscilador variam a sua amplitude e fase, quando se consideram intervalos de tempo muito longos relativamente ao período de cada vibração, embora pequenos quando comparados com o tempo em que são medidos. A energia constante do oscilador estacionário deve pois, ser considerada como um valor médio, ou, posto de outro modo, como o valor médio, em cada instante, das energias de um grande número de osciladores idênticos que se encontram no mesmo campo estacionário de radiação, mas suficientemente afastados uns dos outros de tal maneira que seja desprezável a influência directa que possam exercer uns sobre os outros. Dado que a entropia de um oscilador nestas condições é determinada pelo modo como a energia se distribui simultaneamente por um grande número deles, suspeitei que a devia calcular introduzindo considerações probabilísticas na teoria da radiação electromagnética, cuja importância na aplicação do Segundo Princípio da Termodinâmica fora já realçada por L. Boltzmann” [11].

Levado por esta sua suspeição, Planck considerou uma onda electromagnética de frequência ν irradiada da superfície de um sólido por um grupo de átomos oscilando com a mesma frequência, supondo que cada um deles, na sua oscilação, não poderia ter uma qualquer energia arbitrária, mas somente uma energia $\epsilon = n h \nu$, onde n fosse um número inteiro positivo, ν a frequência do oscilador e h uma constante a ser determinada. Esta é a hipótese dos quanta de Planck. Utilizando valores experimentais de estudos do espectro energético de alguns sistemas radiativos da autoria de Kurlbaum [12] e da autoria de Lummer e Pringsheim [13], o próprio Planck calculou o valor da constante h que ficaria na história com o seu nome, a constante de Planck ($h=6,6 \times 10^{-34}$ J.s).

Considerando que os diferentes osciladores num campo estacionário radiativo estão em equilíbrio entre si, as suas energias distribuir-se-ão de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, ou seja, a probabilidade relativa de se ter um oscilador com uma energia $\epsilon = n h \nu$ é dada por $e^{-nh\nu/kT}$. A consideração desta restrição energética na equação que Planck propusera em Outubro de 1900 para interpretação teórica da distribuição espectral da energia radiante, a equação (2) que acima referimos, traduz-se na seguinte reformulação da mesma:

$$U_\nu d\nu = (8\pi h \nu^3 / c^3) (d\nu / e^{h\nu/kT} - 1) \quad (3)$$

Porque a probabilidade de achar um oscilador de alta frequência que tenha energia suficiente para irradiar ($n > 0$) é muito pequena, pois a um aumento de ν corresponde uma diminuição de $e^{-nh\nu/kT}$, no espectro de frequências da radiação emitida por um corpo, existirá muito pouca radiação com altas frequências. Mais: em estado de equilíbrio, raramente os osciladores de alta frequência possuem energia mínima $h\nu$, necessária para irradiar.

A intensidade relativa da radiação de um sólido aquecido em função da frequência é reproduzida de

um modo totalmente satisfatório usando a equação (3), sem lugar para as falhas da previsão da teoria clássica da matéria, verdadeiramente “catastróficas” na região das altas frequências.

Reformulada a equação de cálculo da distribuição energética da radiação emitida por um corpo radiante de modo a contemplar a sua hipótese dos quanta de energia, Planck fez questão de sublinhar novamente que na base do seu procedimento estava a termodinâmica: “toda a minha dedução - diz ele - baseia-se no teorema de que a entropia de um sistema de osciladores com uma dada energia é proporcional ao logaritmo do número total de possíveis complexões para essa energia. Este teorema pode ser separado em dois outros teoremas: (1) - a entropia do sistema num dado estado é proporcional ao logaritmo da probabilidade desse estado; e (2) - a probabilidade de qualquer estado é proporcional ao número dos correspondentes complexões, ou, por outras palavras, qualquer complexão é tão provável quanto o é qualquer outro complexão considerado. No que respeita aos fenómenos radiativos, o primeiro destes dois teoremas mais não é que a definição da probabilidade do estado, visto não termos, *à priori*, no caso da radiação de energia, outro modo de definir a sua probabilidade que não seja a determinação da sua entropia (...). O segundo teorema, é o coração de toda a teoria que suporta a minha dedução: em última análise, a sua prova só pode ser dada experimentalmente. Pode, todavia, ser entendido como uma definição mais pormenorizada da hipótese que introduzi relativa à radiação natural, a saber, que a energia se distribui de um modo totalmente aleatório por todas as vibrações presentes na radiação” [14].

Em Outubro de 1911, numa Conferência que proferiu, em Berlim, na Sociedade Química Alemã, sob o título “O Teorema de Nernst e a hipótese dos quanta”, Planck discorreria mais longamente sobre esta mesma ideia. Referindo-se às explicações avançadas por Einstein,

por uma lado, e por Nernst e Lindeman, por outro, na explicação da variação da capacidade calorífica de um sólido com a temperatura, Planck fazia notar que se todos os corpos possuírem certas “oscilações moleculares próprias” serão dotados de um “quantum universal de acção” para concluir de imediato: “em todas as leis elementares que regem as forças atômicas existem implicitamente certas descontinuidades que implicam regiões descontínuas de probabilidade. E só se pode falar de quanta de energia em fenómenos periódicos. Neles a descontinuidade é uma característica intrínseca. A entropia é a medida da probabilidade nessas regiões de descontinuidade” [15].

Dois anos mais tarde, na introdução que escreveu para a 2ª edição do seu livro sobre a radiação do calor, Planck dava ainda mais ênfase à sua posição: “quer a hipótese dos quanta, quer o teorema de Nernst sobre o calor podem ambos ser reduzidos à afirmação de que a probabilidade termodinâmica de um estado físico, ou, por outras palavras, a entropia de um estado tem um valor definido, positivo, com um valor mínimo possível igual a zero, em contraste com o previsto pela termodinâmica clássica segundo a qual a entropia pode decrescer indefinidamente até menos infinito. Considero actualmente que esta afirmação é em si mesma a verdadeira quinta-essência da hipótese dos quanta” [16].

Relacionando os dois conceitos que lhe eram mais caros, a entropia e o quantum de acção, esta consideração era, de facto, para Planck particularmente gratificante e tanto que, por mais de vinte anos, numa investigação muito activa, o verdadeiro cerne do seu interesse científico foi tentar estabelecer os critérios necessários para determinar o tamanho e configuração das células elementares necessários para calcular a probabilidade termodinâmica, o mesmo é dizer, a entropia de qualquer conjunto de osciladores com uma qualquer frequência.

3. OS CEM ANOS DA TEORIA DOS QUANTA DE ENERGIA

Elaborada para explicar o espectro da distribuição energética de corpos radiantes, a hipótese dos quanta não poderia ser aceite como princípio geral sem que primeiro fosse testada a sua aplicabilidade no domínio de outros fenómenos. Os testes necessários não tardaram.

Quase de imediato, Albert Einstein (1879-1955) utilizou-a para explicar a variação da capacidade calorífica dos sólidos com a temperatura. No zero absoluto, o calor específico de todas as substâncias é nulo. À medida que aumenta a temperatura, o calor específico aumenta também. Embora este aumento seja diferente de substância para substância, no limite, a temperaturas muito altas, o calor específico para todos os sólidos é o mesmo, a saber, 6.3 calorias por grau, por mole de átomos. Para explicar esta variação, Einstein calculou a variação com a temperatura da energia interna de um sólido constituído por N massas pontuais a oscilar com uma frequência de vibração ν e considerando que cada um desses osciladores só poderia ter uma energia dada por

$$\varepsilon_n = nh\nu \quad \text{com } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

No equilíbrio térmico, esses N osciladores distribuem-se segundo as várias energias permitidas satisfazendo a uma distribuição de Boltzmann, isto é, uma distribuição em que o número N_n de átomos com energia ε_n está relacionado com o número de átomos N_0 com energia ε_0 pela expressão:

$$N_n = N_0 e^{-nh\nu/kT} \quad (4)$$

A energia total devida à oscilação dos N osciladores seria então, em cada uma das três direcções espaciais dada por $E = N_0 \sum nh\nu e^{-nh\nu/kT}$ em que o somatório se estende de $n=1$ a $n=\infty$. Com este tratamento, obtém-se para energia média do cristal um valor dado por

$$(3 h\nu) / (e^{-h\nu/kT} - 1) \quad (5)$$

Para grandes valores de T , esta equação dá-nos uma energia total de uma mole de osciladores igual a $3RT$, ou seja, uma capacidade calorífica a volume constante igual a 6 calorias por mole de osciladores, por grau, resultado que compara satisfatoriamente com o valor experimental a pressão constante de 6,3 calorias por mole e por grau. Por sua vez, a extrapolação dos valores teóricos obtidos utilizando a mesma equação para diversos valores de T reproduzem o valor nulo da capacidade calorífica de qualquer sólido no zero absoluto.

Depois, foi a reformulação das teorias sobre a natureza da radiação electromagnética e, em particular, da própria luz, em que foi importante ponto de partida e de chegada a explicação do efeito fotoeléctrico proposta por Einstein, em 1905, e, uns anos depois, a sua aplicação na explicação da estrutura atómica, primeiro pela mão de Niels Bohr (1885-1962), depois, por Louis Broglie (1892-1987), Erwin Schrödinger (1887-1961), Dirac (1902-1984) e muitos outros a quem se deve a elaboração duma nova Mecânica, a Mecânica Quântica, toda ela alicerçada na substituição do contínuo pelo discreto. No dizer de Kronecker, Deus fez os "inteiros"; o resto é obra do homem.

Em 1905, Einstein assinalava que o efeito fotoeléctrico poderia ser explicado satisfatoriamente se a luz fosse constituída de diminutas partículas, os fotões, de energia $h\nu$. Esse tipo de partículas ao incidirem numa superfície metálica cederiam a sua energia aos electrões com que chocassem, sendo parte dela utilizada para superar as forças de atracção a que os electrões estão sujeitos na rede cristalina, ficando a restante disponível na forma de energia cinética, para a sua ejeção. Assim sendo, a energia cinética com que os electrões seriam ejectados variaria linearmente com a frequência dos fotões incidentes sobre o metal, correspondendo o coeficiente angular dessa variação linear ao valor da constante de Planck. Os resultados experimentais confirmavam-no por completo.

Na sua aplicação da hipótese quântica à explicação da estrutura ató-

mica, Bohr admitia que dentro de um átomo os electrões encontrar-se-iam em estágios estacionários de movimento, cada um deles com energia bem determinada e fixa. A variação da sua energia só poderia ocorrer em quantidades discretas de valor $h\nu$, em que ν seria a frequência da radiação emitida ou absorvida na transição do electrão de um estágio estacionário de movimento para outro de energia diferente.

Não obstante o carácter gratuito de algumas das premissas do modelo atómico de Bohr, ele permitia explicar muito bem os espectros de emissão de átomos excitados, nomeadamente o espectro de emissão do átomo de hidrogénio, à época, objecto de intenso estudo.

Aceite a dualidade da natureza dos movimentos dos electrões como partículas-onda, defendida por de Broglie, em 1924, estava encontrada uma justificação para a quantificação da energia e para o carácter estacionário dos estágios do electrão dentro do átomo.

O estudo deste movimento na base duma função de onda, levado a efeito por Schrödinger, em 1926, usando uma equação que inclui simultaneamente o comportamento corpuscular, em termos da massa m , e o comportamento ondulatório em termos de uma função de onda, uma função cujo quadrado da amplitude, $|\Psi|^2$, mede a probabilidade de encontrar o electrão numa certa região espacial, seria a consolidação dos Princípios fundamentais da nova Mecânica. Aplicando consistentemente estes Princípios à teoria de Maxwell sobre o campo electromagnético, Dirac, em 1928, construiu a primeira teoria quântica do campo que funcionaria como que uma contra-prova da validade geral da teoria quântica e libertou a ciência contemporânea do pesadelo do aparente paradoxo que a natureza da luz simultaneamente onda e partícula consigo carregava.

Quem com mais pormenor queira percorrer o caminho marcado pelo pleno desenvolvimento da nova Mecânica, encontrará um grande número de outros cientistas que a História da Ciência contemporânea dignamente regista. Os que aqui re-

gistamos são apenas "os grandes marcos", que mais não comporta a extensão da presente nota.

* Departamento de Química, Universidade
3000 Coimbra

REFERÊNCIAS

1. S. Dushman, *J. Chem. Educ.* **8** (1931), 1074-1113.
2. S. Dushman, *J. Chem. Educ.* **12** (1935), 217-224.
3. J. C. Polkinghorne, *The Quantum World*, Longman, Londres, 1984, p.5.
4. M. Thiesen, *Verh. Deutsch Phys.Ges.* **2**, (1900), 67.
5. O. Lummer e E. Jahnke, *Ann.Phys.* **3**, (1900), 288.
6. O. Lummer e E. Pringstein, *Verh. Deutsch Phys.Ges.* **2**, (1900), 174.
7. Max Planck, *Planck's Original Papers in Quantum Physics*, Classic Papers in Physics, Hans Kangro Ed., Taylor & Francis, Londres, 1972, pp. 35-37.
8. *Idem*, pp. 38-45.
9. Carta de Max Planck a R.W.Wood, datada de 7 de outubro de 1931, citada in M.J.Klein, *Phys.Today*, **19**, nº11, (1966), 23-32. **Nota:** esta carta encontra-se, actualmente, nos Arquivos do Centro de História e Filosofia da Física do Instituto Americano de Física, em Nova Iorque.
10. Max Planck, *Leçons de Thermodynamique*, Lib. Sci. A. Hermann &Fils, Paris, 1913, traduzida da 3ª Edição alemã por R. Chevassus. **Nota:** nas páginas 309-310 desta edição encontramos uma lista de 27 "Memórias" sobre assuntos de termodinâmica, publicadas pelo autor entre 1879 e 1910.
11. Max Planck, *Panck's Original Papers in Quantum Physics*, loc. cit. pp.38-39.
12. F. Kurlbaum, *Ann. Phys.* **65** (1898), 759.
13. O. Lummer e E. Pringsheim, loc. cit., p.176.
14. Max Planck, *Panck's Original Papers in Quantum Physics*, loc. cit. p.43.
15. Max Planck, *Le Théorème de Nernst et l'hypothèse des quanta* in *Leçons de Thermodynamique*, loc. cit., p.307.
16. M. Planck, *The Theory of Heat Radiation*, 2nd ed., 1913, p.vii.

Olimpíadas da Química 2000

Depois de muito tempo,
(12 anos já lá vão),
as Olimpíadas da Química voltaram
com mais problemas e diversão.

Decidimos participar
na prova a nível local.
Na escola de Rio de Mouro,
Fomos apurados para a semi-final.

A primeira prova então passada,
partimos à capital,
o que nunca pensamos
foi ganhar na semi-final.

Na semi-final
a prova deu-nos que pensar:
quem se lembraria de juntar ácido com base
para um diamante libertar.

A prova correu bem,
ansiosos pelos resultados,
não queríamos ficar em último
mas não esperávamos ser premiados.

Ficámos em terceiro lugar
foi um grande desafio
entre vinte e duas escolas,
Ganhámos por um fio.

Recebemos livros e medalhas
foi uma sensação bestial,
mas o melhor prémio
foi poder participar na final.

Com malas e bagagens
para Aveiro partimos.
E foi nesta viagem
que mais nos divertimos.

Chegámos às dezoito horas
carregados de livros para estudar,
mas decidimos sem demoras
a cidade visitar.

Espaços verdes, o Fórum e a Ria
foi o que mais nos fascinou.
Lojas abertas não havia,
devido ao feriado, o comércio fechou.

Já tarde, chegámos à residencial
(nem nos livros pegámos.)
Fizemos um barulho infernal,
e nem das horas nos lembrámos.

O dia seguinte chegou
atravessámos de carro a cidade.
E ainda demos algumas voltas
para chegar à Universidade.

A prova teórica iniciámos
nervosos e pouco convictos,
logo na primeira questão
ficámos um pouco aflitos.

Equações, cálculos e problemas
foi o que nos esperou.
As moléculas e as ligações
o que mais nos atrapalhou.

Concluiríamos depois,
- sobre esta antiga ciência-
que não é o CO₂ gasoso mas,
os neurónios que fazem efervescência.

Oxidação-redução
saiu na prova laboratorial:
formação de iões complexos
por adição de um sal.

Depois das provas realizadas
convivemos com outros participantes,
conhecemos os de Peniche
eram bem interessantes.

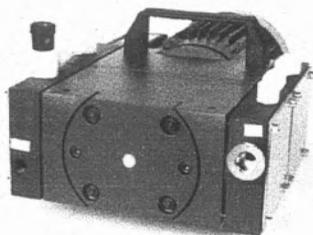
Por fim, fomos chamados
(todos olhavam para o chão)
Uns foram premiados
Outros, como nós, não!

Ganhámos a viagem a Aveiro,
Mas não a final nacional.
Não vamos ao estrangeiro
Mas foi uma aventura sem igual.

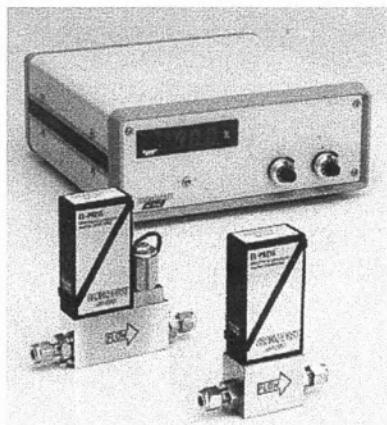
Enfim, a primeira etapa passada,
a segunda foi vencida,
estamos de regresso da terceira
...perdida?!

Ana Rita Rocha – 12.º 1E
Liliana Barbosa 12.º 1A
Rui Filipe Carvalho – 12.º 1E
Escola Secundária Leal da Câmara, Rio de Mouro

EQUIPAMENTO DE VÁCUO

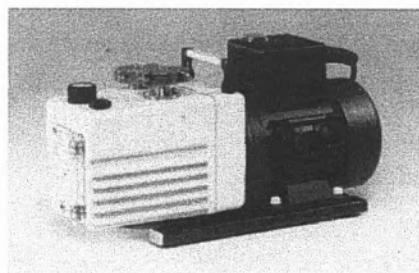


Sistemas de deposição térmica e de Sputtering
Detectores de fugas
Manipuladores de amostras



Bombas de membrana
Bombas rotativas a óleo
Bombas difusoras
Bombas Turbomoleculares
Bombas Roots
Bombas químicas secas
Bombas iónicas

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



Medidores/controladores de vácuo:
- Piezoeléctricos, Piranis, Pennings,
Capacitivos (Baratron) e Ion 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 Conexões para Fluidos.

Formación vs. Información

PROF. RAMON POMÉS HERNANDEZ DR. SC.*

Hace más de 20 años como resultado de una estancia que realizaba como asesor de la educación superior en la República de Angola y debido a que uno de los temas que más se debatía en el seno de esa joven Universidad era el balance entre formación general, formación específica y nivel de información que debían tener los estudiantes de ese centro de estudios publiqué un trabajo titulado "Sobre la formación en física de los licenciados e ingenieros en la Universidad de Angola", (R. Pomés y C. G. Tesche, Revista Pedagógica, 1977, 2, 65-68), hoy en en los albores de un nuevo milenio, correctamente denominado – "milenio de las telecomunicaciones", aunque yo le añadiría "y de la informática" he considerado conveniente volver a retomar el tema y presentar algunas reflexiones en este sentido.

El caudal de conocimientos ha continuado creciendo en forma vertiginosa, existen disciplinas donde el volumen de información científico-técnica se duplica cada tres años, aparecen nuevas disciplinas, las ciencias interdisciplinarias han adquirido una connotación extraordinariamente notable y una acelerada presencia no solo en la actividad investigativa sino también en la esfera productiva (quizás la biotecnología, sea uno de los ejemplos más elocuentes), todo este conjunto de factores obliga a reanalizar el necesario balance que debe existir en los procesos de preparación de los profesionales y especialistas en los diferentes niveles, desde quizás la enseñanza media superior, hasta la formación postgraduada, donde en mi opinión el período de formación en la etapa universitaria constituye uno de los eslabones decisivos.

Teniendo en cuenta además que el acceso a la información a través de las "superautopistas de la información" es hoy una realidad aunque nos encontremos en lugares relativamente distantes de los principales centros de desarrollo, etc. y que además a este acceso se adhieren cada día más personas, llegando incluso a que en países de muy alto

nivel de desarrollo se conviertan en la herramienta fundamental de acceso a la información y que en los países con menor nivel de desarrollo se hacen ingentes esfuerzos por que esta posibilidad se incremente cada día destinando cuantiosos recursos a esta actividad. Además de que ya es difícil por no señalar como casi imposible encontrar una esfera de actividad que no posea una representación suficientemente abundante en los servicios informáticos contemporáneos, vale la pena retomar el tema del balance formación vs. información.

En mi opinión el rediseño de los programas curriculares y la actualización de los programas de las distintas disciplinas es una necesidad imperiosa y además de que debe ser una actividad total y completamente permanente.

La etapa universitaria, para poner uno de los ejemplos posibles, debe preparar a los estudiantes para asimilar este incesante incremento de los conocimientos, la actividad formativa debe por ende adecuarse a que contenga los elementos básicos que posibiliten la asimilación de nuevos y nuevos conocimientos, la formación debe pasar a ser cada día más activa donde precisamente el estudiante es cada vez más "actor" y menos "espectador" y el claustro profesoral es cada día más orientador y "director" de la "obra".

Además se pueden ir pasando responsabilidades a estos "actores" que se asuman de forma individual y que solo los profesores se ocupen de controlar el cumplimiento de estas responsabilidades, incluso con tareas de índole práctica que desarrollen habilidades experimentales.

Ya hoy, por poner un ejemplo, la existencia de laboratorios virtuales en múltiples disciplinas, posibilita a los estudiantes llegar a la realización de determinadas tareas verdaderamente experimentales después de haber simulado la adquisición de determinados datos reales o de conocer las vías y métodos para su procesamiento e interpretación. El aumento de las publicaciones y la existencia

de "traductores automáticos" con relativa eficacia posibilitan además que se pueda tener acceso a los "últimos" avances en determinada actividad científica o técnica en un plazo de tiempo muy breve.

Teniendo además en consideración los períodos de tiempo que se pueden dedicar a estas actividades formativas sigue y debe seguir en los mismos niveles actuales (quizás incluso reducirse en los casos en que sea posible) nos obliga a rediseñar no solo los contenidos de las diferentes disciplinas sino también los métodos de transmisión de conocimientos y del control de su asimilación.

Por ende es mi opinión que en el proceso de preparación de los nuevos especialistas debe priorizarse la capacidad para la asimilación de los cambios tecnológicos o de otro tipo que constatemente se producen, lo que obliga a que su formación básica sea cada vez más general y su capacidad de abstracción y sus posibilidades de asimilación de nuevos procedimientos, tecnologías, lenguajes de computo, métodos e instrumentos de medición y diagnóstico, etc. sean más amplios y que esta capacidad de asimilación "de lo nuevo" se incremente paulatinamente.

Estas ideas son hoy uno de los temas más polémicos y actuales en múltiples ámbitos, espero por ende que estas ideas que aquí he presentado motiven a la reflexión sobre las mismas y además a la toma no solo de conciencia sino también de medidas tendientes a que el proceso de formación de los nuevos especialistas se perfeccione constantemente y además que el proceso de balance formación versus información se mantenga en constante perfeccionamiento y adecuación.

* Centro Nacional de Investigaciones Científicas
Apartado Postal 6880
Ciudad de la Habana
Cuba
Telef. 53-7-218066 y 211235
Fax 53-7-280497
E mail :
pomes@quimica.cneuro.edu.cu

Sodium and Potassium Hydroxide High Purity Pellets

EKA PELLETS

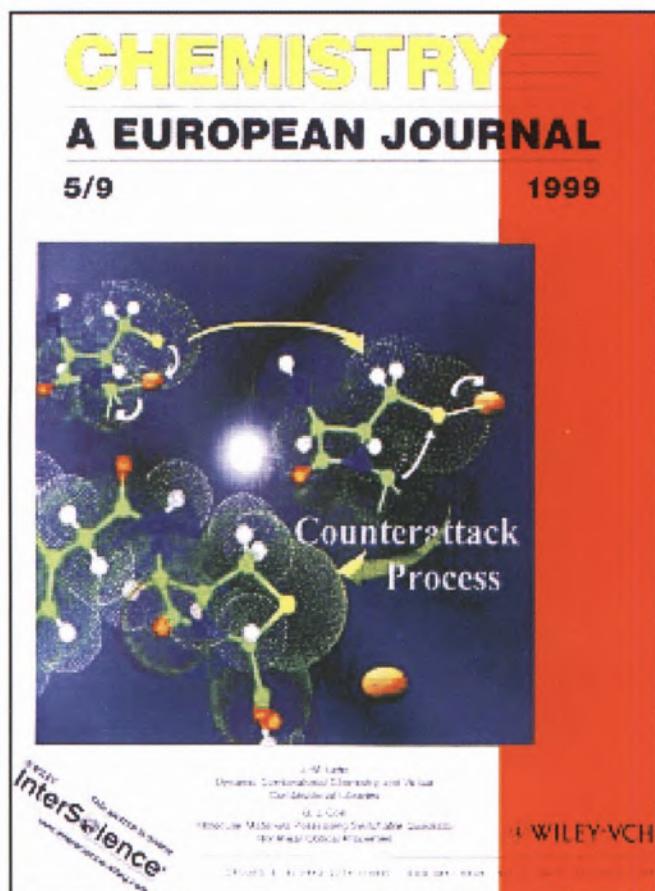
EKA CHEMICALS


AKZO NOBEL

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

Chemistry – A European Journal



Benefit from:

- Full-text available online for subscribers (www.interscience.wiley.com)
- international authors
- faster publication times: articles available online weeks before print edition
- high-quality full papers
- low personal subscription rate for members of supporting societies

**doubled publication frequency:
24 issues from 2000**

latest
Impact Factor: 5.153

supported and owned by Chemical Societies from

AU • B • CZ • D • E • F • GR • H • I • NL • P • PL • S

To order please contact your society
or CHEMISTRY@wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**