

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA 92
Publicação trimestral Janeiro - Março 2004



**ENTREVISTA:
DOUTOR THOMAS SCHÄFER**

**PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA:
CANALIS MEMBRANARES**

**ADIVINHAS:
QUEM É QUEM NA TABELA PERIÓDICA**

Boletim da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Capa: a partir de um desenho de π 23.

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 92, Janeiro – Março 2004

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 – 4.º
1050-187 LISBOA
Tel.: 217 934 637
Fax: 217 952 349
E-mail: boletim@dq.fct.unl.pt
www.spq.pt

Editor

Fernando Pina

Editores-Adjuntos

Jorge Gonçalves
Maria João Melo
A. Jorge Parola

Comissão Editorial

Hugh Burrows (FCT-UC)
Maria José Calhorda (FC-UL)
J. Ferreira Gomes (FC-UP)
Ana Lobo (FCT-UNL)
Irene Montenegro (UM)
João Rocha (UA)
M. N. Berberan e Santos (IST-UTL)
A. Nunes dos Santos (FCT-UNL)

Colaboradores

João Paulo Leal
João Carlos Lima
Olivier Pellegrino

Publicidade

António Lopes
Marco Richter

Grafismo

sentido: designers / Nuno Gonçalves

Execução Gráfica

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

Tiragem

2750 exemplares

Preço avulso

€ 12,50 – 2.506\$00
Assinatura anual – quatro números
€ 45 – 9.022\$00

(Continente, Açores e Madeira)

Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

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

São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.

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

Publicação subsidiada pela

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

Apoio do Programa Operacional Ciência, Tecnologia, Inovação do Quadro Comunitário de Apoio III

Editorial 2

Noticiário SPQ 2

Noticiário Geral

Actualidades Científicas 3

Sydney assume a Presidência da IUPAC 4

Analchemvoc 5

Links Recomendados 7

Ex-Libris

Quais os livros de Química que foram,
ou são, mais importantes para mim? 9

Pedro Tavares

Olhares Quirais

Encontros e desencontros nos primeiros
cinquenta anos da química quântica 11

Ana Simões

Entrevista

Doutor Thomas Schäfer 21

Artigos

Cristalografia e Função de Canais Membranares 27
Teresa F. Moura

Máquina com água como combustível:
alerta para erros de informação. 39
Victor M. M. Lobo

Kuhn e o conceito de anomalia.
Aplicação ao estudo da oxidação de lipoproteínas 42
Elisa Maria Campos

Características e Reactividade dos Compostos Orgânicos 47
Ana Paula Paiva

Actividades na sala de aula 48a

Química e Ensino

A fusão feliz 57
João Paiva

Eurocurrículo II de Química Analítica 59
Maria Filomena G. F. C. Camões

Adivinhas: Quem é Quem na Tabela Periódica 61
João Paiva e Isabel Ramos

A equipa que nestes últimos três anos editou o boletim despede-se dos leitores. Foi uma tarefa colectiva que nos deu a todos algum trabalho, mas essencialmente muito prazer. O boletim da SPQ vai entrar noutra ciclo, com nova gente, cheia de entusiasmo e disposta a servir a divulgação da Química em Por-

tugal. Resta-nos desejar ao novo corpo editorial os maiores sucessos. E desde já agradecer-lhes por se prestarem a dar um pouco do seu tempo a esta boa causa.

Neste número poderá ler uma entrevista a um jovem químico alemão, que se doutorou em Portugal em Engenharia

Química. Alguém que acredita na Universidade e que está a arriscar o futuro para concretizar o seu sonho. Além das secções habituais, chamamos a atenção para mais um artigo sobre o recente prémio Nobel da Química, referente à descoberta de canais existentes nas membranas celulares.

NOTICIÁRIO SPQ

Análítica'03 – 3.º Encontro Nacional de Química Analítica da SPQ

Nas instalações da Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa, no Porto, decorreu nos dias 18 e 19 de Novembro, o 3.º Encontro Nacional de Química Analítica, sob a égide da Divisão de Química Analítica da Sociedade Portuguesa de Química. Este fórum científico, de periodicidade bienal, reuniu 185 participantes que debateram o desenvolvimento de novos métodos analíticos, bem como aplicações na área ambiental, alimentar, far-

macêutica, química clínica e toxicológica, controlo industrial, automação, química forense, sistemas organizados e bioprocessos. O encontro abriu com uma lição plenária apresentada pelo Prof. Mauro Korn (Universidade do Estado da Bahia, Brasil) sob o tema "A Química dos Ensaio Analíticos Assistidos no Ritmo dos Ultra-Sons". A participação do Prof. Mauro Korn, Director da Divisão de Química Analítica da Sociedade Brasileira de Química, insere-se num acordo entre as respectivas Sociedades. Após a lição plenária, seguiu-se então um total de 115 comunicações

científicas, distribuídas entre 19 apresentações orais e 96 painéis.

No decorrer do encontro foi ainda realizada a Assembleia Geral da Divisão de Química Analítica da SPQ, tendo-se discutido as diversas actividades em curso, bem como iniciativas futuras. Sucederam ao Prof. José Luís Costa Lima (Univ. do Porto), o Prof. Christopher Brett (Univ. de Coimbra) tomou posse como Presidente da Divisão, tendo ainda sido indigitada a Prof. Maria Margarida Correia dos Santos (Universidade de Lisboa) como Presidente da Divisão para o biênio 2006/2007.

6.º Encontro de Química de Alimentos

De 22 a 25 de Junho de 2003 realizou-se o 6.º Encontro de Química de Alimentos, nas instalações do INIAP/IPI-MAR, Av. Brasília em Lisboa, numa organização conjunta com a Sociedade Portuguesa de Química. Este Encontro intitulado "Novas Perspectivas sobre Conservação, Processamento e Qualidade de Alimentos", proporcionou um fórum de apresentação dos mais recentes avanços tecnológicos na área da Química de Alimentos e uma discussão para a definição de estratégias inovadoras com particular ênfase nos aspectos

da conservação, processamento e qualidade de alimentos.

Este evento contou com um total de 285 participantes muitos dos quais Estudantes de Mestrado ou Doutoramento e ainda 5 conferencistas internacionais.

O programa deste Encontro incluiu cinco áreas temáticas: (i) Autenticidade dos Produtos Alimentares; (ii) Novas Tecnologias de Conservação e Processamento de Alimentos; (iii) Qualidade e Segurança Alimentar; (iv) Nutrição e Toxicologia de Alimentos; (v) Distribuição de Alimentos e Análise de Riscos. Cada uma das áreas temáticas foi encabeçada por uma conferência plenária proferida por um especialista internacional convidado: (i) "Protecting the consumer

from food fraud – current problems, future challenges" foi apresentado por Paul Brereton do Central Science Laboratory do Reino Unido; (ii) "Novel processing technologies to process safe food" por Gustavo Barbosa-Cánovas da Universidade de Washington State, Estados Unidos; (iii) "Plant food allergens – their structural and biological relationships" apresentado por John Jenkins – Institute of Food Research, Reino Unido; (iv) "Bioactive components from safe plant food and their influence on health" proferida por Wenche Frolich da Universidade de Stavanger, Noruega (v) "Linking risk assessment and HACCP" apresentado por Roy Kirby da UNILEVER, Reino Unido.

No total foram apresentadas 30 comunicações e expostos 200 painéis e a área temática Qualidade e Segurança Alimentar foi a que incluiu um maior número de contribuições. No início do Encontro foram distribuídos os dois volumes do Livro de Actas do 6.º Encontro (1102 páginas), publicação que reuniu

não só as conferências e comunicações, mas também os painéis.

O 7.º Encontro de Química de Alimentos terá lugar em Viseu em Maio de 2005.

NOTICIÁRIO GERAL

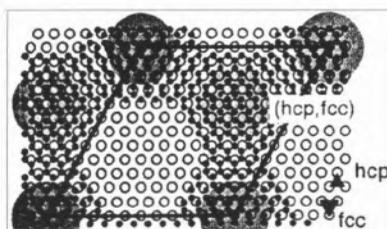
Actualidades Científicas

1.

As **enzimas de Ferro** – quer a heme quer a não-heme – **podem oxidar as ligações C-H**. Para a oxidação de tais ligações no ciclohexano, acredita-se que uma espécie Fe(IV)=O afecta esta transformação. Não tem sido muito claro se uma espécie reduzida mono-electrónica semelhante num ambiente de ligando não-heme seria capaz de oxidar ligações C-H mais fortes. Estudos anteriores mostraram que complexos do Fe(IV) estabilizados com ligandos N4 tetradentados podiam efectuar reacções de transferência de átomo; por exemplo, o ligando tripodal tris(2-piridilmetil)amina pode epoxidar a dupla ligação do cicloocteno. Kaizer *et al.* [1] mostram que dois ligandos diferentes pentadentados N5 formam complexos com o Fe(IV)=O capazes de hidroxilar as ligações C-H no ciclohexano e são suficientemente estáveis para efectuarem a reacção à temperatura ambiente. Estas descobertas suportam o mecanismo que invoca os intermediários Fe(IV)=O nas enzimas de ferro não-heme mononucleares.

2.

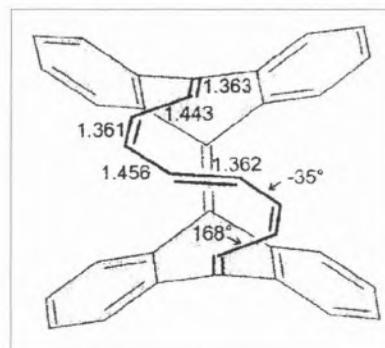
A **utilidade das nanoestruturas** é muitas vezes **limitada** pela qualidade da organização que conseguem atingir. Mao *et al.* [2] usaram vírus para criar nanofios uniformes a partir de nano-partículas, para uma larga gama de materiais magnéticos e semicondutores. Os autores usaram uma abordagem onde as sequências peptídicas na proteína de revestimento no "bacteriófago" M13 são



seleccionadas de modo a permitir o crescimento de um tipo específico de nano-partícula. A proteína comprida de revestimento do vírus permitiu que as nano-partículas crescessem na sua proximidade, e uma etapa subsequente de recozimento criou os cristallitos finais com forma de nano-fios. Corso *et al.* [3] descrevem um filme superficial de BN depositado sobre uma superfície compacta (111) de ródio cuja nanoestrutura parece ser ditada pelo desajustamento das redes. Sobre a maioria dos cristais, forma-se apenas uma monocamada de BN por decomposição térmica da borazina, $(\text{HBNH}_3)_3$. No entanto, sobre Rh(111) , forma-se uma bicamada como uma malha de buracos de 2 nm separados de 3 nm numa rede hexagonal. Os buracos parecem aliviar o grande desajustamento entre a rede do substrato e a do filme e podem servir como molde robusto para confinar moléculas, como o mostram os autores para o C_{60} .

3.

A maioria dos objectos, como as esferas, os cubos ou os planos, tem dois lados: o de dentro e o de fora, o da frente e o de trás. As fitas de Möbius são uma excepção. Essas formas foram modelos para o símbolo infinito (∞). [...] Em 1964, Heilbronner previu que deveria



ser possível sintetizar moléculas de anuleno torcidas como as fitas de Möbius e que deveriam ser aromáticas. A síntese foi tentada várias vezes e muitos trabalhos foram publicados prevendo as propriedades desses compostos. Agora [4], finalmente, foram **produzidos anulenos (4n) de Möbius estáveis** e as previsões de Heilbronner foram confirmadas.

4.

Pequenas moléculas auto-organizadas podem criar objectos com uma **grande variedade de morfologias à escala do nanómetro-micrómetro**. Yan *et al.* [5] utilizaram polímeros extremamente ramificados que têm domínios hidrófilos e hidrófobos para criarem tubos ocos com larguras da ordem dos milímetros e comprimentos da ordem dos centímetros. Os tubos formam-se quando o polímero é agitado em acetona. A análise por microscópio electrónico das paredes dos tubos indica que se formam lamelas alternadas onde os domínios hidrófobos são amorfos e os hidrófilos são ordenados. Esses tubos são robustos e podem provavelmente ser modificados para diversas utilizações por funcionalização das paredes laterais.

Referências

- [1] J. Kaizer, E.J. Klinker, N.Y. Oh, J.-U. Rohde, W.J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Munck, W. Nam, L.Jr. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 472.
- [2] C. Mao, D.J. Solis, B.D. Reiss, S.T. Kottmann, R.Y. Sweeney, A. Hayhurst, G. Geor-

giou, B. Iverson, A. M. Belcher *Science* **303** (2004) 213.

[3] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder *Science* **303** (2004) 217.

[4] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges *Nature* **426** (2004) 776; D.M. Lemal

Nature **426** (2004) 819.

[5] D. Yan, Y. Zhou, J. Hou, *Science* **303** (2004) 65.

Olivier Pellegrino

Revisão de A. M. Botelho do Rego

Second International Postgraduate Course in Photodynamic Therapy

Universidade do Minho, Braga, Portugal, 28 – 29 May 2004

Aim:

To provide basic principles of photodynamic therapy and its applications in clinical medicine and research.

Topics:

- The development of phototherapy
- Light sources for PDT
- Photosensitisers in or approaching clinical application
- Clinical Applications of PDT (oncological and non-oncological):

- PDT in dermatology
- PDT in prostate and pancreas cancers
- PDT in oesophageal cancer and dysplasia
- PDT in oftalmology
- PDT in arterial disease

Invited Lecturers:

- Professor Stephen Bown, Director of the National Medical Laser Centre, University College London, England
- Professor Lasse Braathen, President of the European Society of Photodynamic Therapy, Hospital of Berna, Switzerland

– Professor John Griffiths, Centre of Photobiology and Photodynamic Therapy, University of Leeds, England

There will be oral presentations and the language of the meeting will be English.

For further details, please contact:

João Pais de Moura
Departamento de Química
Universidade do Minho
Largo do Paço
4700–320 Braga
Portugal

tel.: +351 253 604370

fax: +351 253 678983

e-mail: jmoura@quimica.uminho.pt

Sydney assume a Presidência da IUPAC

No dia 1 de Janeiro de 2004, Leiv K. Sydney, Professor de Química da Universidade de Bergen, na Noruega, assumiu a presidência da IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada. O Prof. Sydney, que foi Vice Presidente e Presidente eleito da IUPAC no período de 2002–2003, realiza investigação na área de síntese orgânica, com ênfase particular na química do ciclopropano e em fotoquímica.

É um membro activo de diversas organizações científicas europeias e é bem conhecido pelo seu trabalho em educação em ciências e na promoção da apreciação pública da química.

Também no dia 1 de Janeiro, Bryan Henry, Professor de Química da Univer-

sidade de Guelph no Canadá, tornou-se Vice Presidente e Presidente eleito, enquanto que David StClair Black, Professor de Química da Universidade de New South Wales, na Austrália, assumiu o lugar de Secretário Geral. Os Profs. Henry e Black foram eleitos na Assembleia Geral da IUPAC em Ottawa, Canadá, em Agosto de 2003 e o Dr. Christoph F. Buxtorf (Suíça) foi reeleito para um segundo mandato de quatro anos como Tesoureiro. O Prof. Pieter S. Steyn (África do Sul) é agora o Presidente Anterior para 2004–2005.

Dirigentes da IUPAC para 2004–5

Presidente – Leiv K. Sydney (Noruega)

Vice Presidente – Bryan Henry (Canadá)

Secretário Geral – David StClair Black (Austrália)

Tesoureiro – Christoph F. Buxtorf (Suíça)
Presidente Anterior – Pieter S. Steyn (África do Sul)

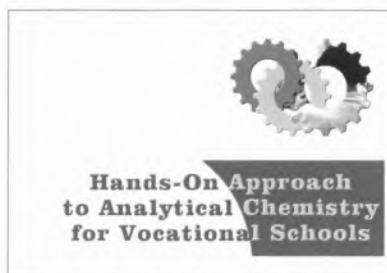
A IUPAC foi formada em 1919 por químicos académicos e da indústria. Durante mais de oito décadas a União tem conseguido promover a comunicação a nível mundial nas ciências químicas e unir e a química industrial, a académica e a do sector público na utilização de uma linguagem comum. A IUPAC é reconhecida como a autoridade mundial em nomenclatura química, terminologia, métodos standardizados de medida, massas atómicas e muitos outros dados avaliados criticamente.

Mais recentemente, a IUPAC tem sido proactiva no estabelecimento de um vasto leque conferências e projectos desenhados com o objectivo de promover

e estimular novos desenvolvimentos da química e também de apoiar aspectos de educação em química e de compreensão pública da química.

O próximo Congresso e a Assembleia Geral da IUPAC terão lugar em Beijing, China, de 14 a 19 de Agosto de 2005.

Há mais informação disponível sobre a IUPAC e as suas actividades em www.iupac.org. **Contacto:** Laura Abernathy, laura@iupac.org



ANALCHEMVOC é o acrónimo do Projecto Europeu "Hands-on Analytical Chemistry for Vocational Schools" em curso no âmbito do Programa Leonardo da Vinci, SI/03/B/F/PP-176012, com a participação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, a Universidade de Hull-UK, a Faculdade de Química e o Departamento de Educação em Química da Universidade de Ljubljana-Si com coordenação deste último. É objectivo deste projecto, ensinar Química e Química Analítica numa abordagem CTSA (Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente). A aprendizagem científica de Química Analítica associará a aquisição de bases científicas à observação crítica dos sistemas materiais, ao desenvolvimento de competências técnicas de execução laboratorial e de implementação de estratégias analíticas. Pretende-se contribuir para a formação de jovens cientistas e técnicos motivados e competentes para integrarem uma carreira profissional e progredirem de forma eficaz para uma aprendizagem avançada. Potencialidades e limitações das metodologias, qualidade dos resultados e procedimentos recomendados, serão explorados através de estudos de casos convenientemente seleccionados de modo a confrontar os alunos com di-

versidade de sistemas e problemas analíticos, o que constituirá oportunidade para alargamento de conhecimentos a áreas complementares do conhecimento. A génese da participação portuguesa situa-se num plano de trabalho iniciado há anos (1986-1987) com um grupo de estagiárias (Edite Fiúza e Manuela Silva) da Licenciatura do Ensino da Química do então Departamento de Química da FCUL, no Núcleo de Estágio de Quimico-tecnia da Escola Secundária de Odivelas, em que foi desenvolvido e posto em prática um "Laboratório Ambulante" acompanhado de um Guião para a execução de alguns testes químicos de identificação de espécies iónicas em águas. Este laboratório, carinhosamente referido ao longo dos anos, por "Kit", visitou posteriormente algumas escolas, até que, sem ter quem o mantivesse funcional, foi ficando esquecido de todos, menos dos seus criadores. Foi assim que as agora Mestres Edite Fiúza e Manuela Silva, tendo, por acaso do destino, cruzado de novo os seus percursos na mesma escola, a Escola Fonseca Benevides, em Lisboa, de rico historial no ensino de técnicos de laboratórios químicos, ressuscitaram o "Kit". Um projecto no Programa Ciência Viva (P-IV-1058 "**DESENVOLVIMENTO DE UM KIT DE ANÁLISE DE ÁGUA: UMA APLICAÇÃO AO ENSINO DA QUÍMICA**"), permitiu dar-lhe uma nova vida, uma nova cara e uma nova alma. O Guião, que tinha a abrir o célebre poema da "Lágrima de Preta" do Poeta António Gedeão/ Professor de Ciências Físico-Químicas Rómulo de Carvalho (cujo dia do 90.º aniversário - 24 de Novembro de 1996, foi assinalado com a criação do Dia Nacional da Cultura Científica) foi revisto e alargado, o laboratório melhorado e reforçado com alguns equipamentos que permitiram que nalguns caso se passasse da observação qualita-

tiva à avaliação quantitativa química e físico-química; foram incluídas medidas de condutividade e de pH. Este novo *Kit* tem sido companheiro de visitas de estudo com alunos que se têm envolvido em programas de análise de águas e na determinação de parâmetros de qualidade ambiental e tem sido mote de algumas oficinas de trabalho com professores dos ensinos básico e secundário, em Encontros Nacionais no Continente e nos Açores. Todas estas ricas experiências passam agora fronteiras e estão sendo alvo de publicações trilingues. A parceria Eslovena, numa abordagem afirm e complementar, desenvolveu um espectrofotómetro que permite fazer algumas medições de interesse prático e se destina a introduzir os princípios da cor e dos métodos ópticos e espectroscópios, desmistificando a perigosa abordagem tipo caixa negra. São já várias as propostas de experiências bem sucedidas com este equipamento que vai ser incorporado no *Kit*, na perspectiva de desenvolvimento que nos tem movido. Vertentes de desenvolvimentos planeados para o futuro, prevêem a incorporação de tecnologias de automatização e informação, com uma participação que se pretende alargada a outros profissionais do ensino da Química Analítica. Contamos já com a disponibilidade e interesse de alguns colegas, mas todos não seremos demais para usufruir e transmitir este prazer de saber e fazer Química Analítica.

Para mais informações sobre objectivos, actividade realizadas, em curso e planeadas, consultar a página do projecto <http://www.ntfkii.uni-lj.si/analchemvoc/index.htm>, em permanente actualização .

Maria Filomena Camões
Prof. Assoc. Agreg. Quím./ FCUL
(Coordenadora da participação Portuguesa)

EurJIC

European Journal of
Inorganic Chemistry

Your Journal

- First Impact Factor: 2.222
- Rapid publication times especially for short communications
- Now supported by ten national chemical societies (Belgium, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences, Italy, The Netherlands, Portugal, Spain)
- Authors' work exhibited on the cover
- Attractive personal member subscription rates available; see: www.EurJIC.com
- More color

European Journal of Inorganic Chemistry



Wiley-VCH
2002 12 issues
ISSN Print 1434-1948
ISSN Electronic 1099-0682

The *European Journal of Inorganic Chemistry* publishes full papers and short communications on the entire spectrum of inorganic and organometallic chemistry. These contributions are supplemented by microreviews – introducing readers to one specific area of an author's research by means of a detailed overview of one selected topic.

Senior Editor: Ivano Bertini (Italy)

FREE SAMPLE COPY

The *European Journal of Inorganic Chemistry* is available online through Wiley InterScience. Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details and see the FREE full text virtual sample copy.

Order Your Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49(0)6201/606-172

- Please send me a free sample print copy
- Please enter our/my 2002 subscription to:
European Journal of Inorganic Chemistry
2002, ISSN Print 1434-1948
2002, ISSN Electronic 1099-0682

at the institutional rate*:

- | | | |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| | print | electronic |
| <input type="checkbox"/> Europe | <input type="checkbox"/> € 1868 | <input type="checkbox"/> € 1868 |
| <input type="checkbox"/> Switzerland | <input type="checkbox"/> sFr 3258 | <input type="checkbox"/> sFr 3258 |
| <input type="checkbox"/> All other countries | <input type="checkbox"/> US\$ 2308 | <input type="checkbox"/> US\$ 2308 |

* For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

For members of the owner societies from Belgium, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain, at the personal rate:

- | | | |
|--|-----------------------------------|--|
| | print | |
| <input type="checkbox"/> Europe | <input type="checkbox"/> € 218 | |
| <input type="checkbox"/> Switzerland | <input type="checkbox"/> sFr 458 | |
| <input type="checkbox"/> All other countries | <input type="checkbox"/> US\$ 248 | |

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order to your local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria and Switzerland:

Wiley-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 **WILEY-VCH**

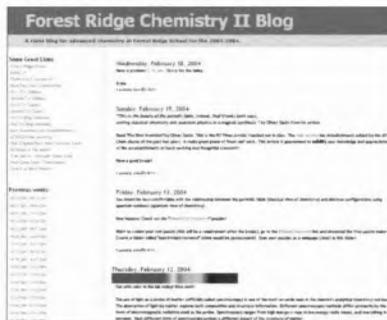
Os blogs (ou weblogs) começaram por ser páginas, frequentemente actualizadas, contendo links, quase sempre comentados, que apontavam para outros sítios. Graças à sua facilidade de construção, e baixo custo de manutenção, atingiram uma popularidade tal que hoje é possível encontrar blogs sobre praticamente todos os temas. Graças à sua simplicidade de utilização podem constituir um instrumento efectivo no ensino e divulgação da Ciência. Deste modo, decidimos apresentar neste número uma selecção de blogs especialmente dedicados à Química.



Chemistry: Blog

chemistry.about.com/b

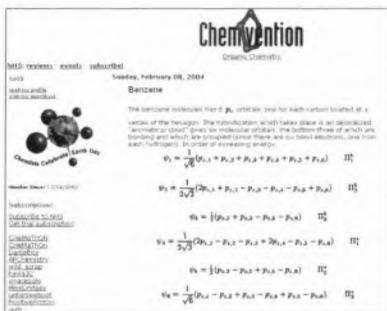
Chemistry: Blog insere-se num portal global designado about.com. Este blog é apenas uma pequena parte de um sítio onde é possível encontrar uma quantidade considerável de informação sobre Química. No blog são referidas pequenas notícias que remetem, muitas vezes, para outras secções do sítio e mais raramente para outros locais fora do portal. Em todo o caso os visitantes têm muito por onde escolher, estando a informação muito bem sistematizada. Praticamente todas as áreas da Química são abordadas, embora muitas vezes de um modo superficial. Apresenta ainda secções especialmente dirigidas a professores e a estudantes. Os únicos factores negativos são a impossibilidade de os leitores comentarem as notícias e a quantidade enorme de publicidade, que muitas vezes perturba a leitura.



Forest Ridge Chemistry II Blog

www.forestridge.org/Faculty/Phillips/blog/Chem2/chem_0304.html

Eis uma utilização interessante para um blog. Dedicado a uma disciplina avançada de Química, foi construído para permitir que professor e alunos possam interagir. O professor tanto pode marcar trabalhos para os alunos como sugerir links para consulta, os alunos colocam as respostas aos problemas ou discutem as suas dúvidas, colocando outras questões. Tudo isto de um modo muito simples e directo. A estrutura usada é típica de um blog, com as páginas de arquivo e links para outras páginas. Sugere-se ainda a visita a um outro blog do mesmo professor (www.forestridge.org/faculty/phillips/blog/apchemfr.html) e ainda à sua página pessoal (www.forestridge.org/Faculty/Phillips) onde discute a utilização de blogs na sala de aula.

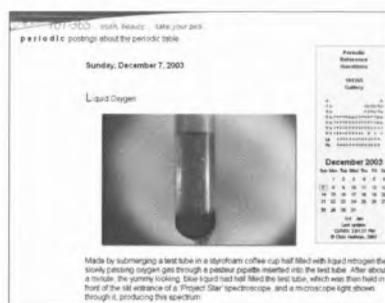


Chemvention

www.xanga.com/home.aspx?user=NH3

Um blog relativamente recente e, aparentemente, sem se dedicar a um tema específico, embora pareça predominar a Química Orgânica. Nele o autor vai anotando uma série de notícias e eventos relacionados com a Química. Actua-

lizado com alguma regularidade, utiliza um modelo muito simples mas que resulta muito bem. Permite comentários e um inédito sistema de classificação em que os leitores podem dar pontos, designados eProps, de acordo com o grau de satisfação com o que leram. Uma ideia interessante que ajuda a caracterizar o que a audiência procura e permite aos autores irem adequando os conteúdos aos visitantes que usam o blog.



Periodic

radio.weblogs.com/0101365/categories/periodic

Um blog sobre a tabela periódica parece ser uma boa ideia dada a quantidade de tabelas periódicas online que existem. Neste blog o autor não se preocupa apenas em ir listando endereços sobre tabelas periódicas mas vai também anotando informações relevantes sobre diversos elementos, a par de notícias sobre eventos relacionados com Química. Um outro blog sobre este assunto pode ser encontrado em www.webelements.com/news. *Webelements* é, seguramente, umas das melhores tabelas periódicas online, tendo sido aqui referenciada anteriormente (cf. Boletim n.º 88). Neste blog o autor apresenta algumas novidades sobre os elementos ou sobre assuntos com eles relacionados. Em qualquer dos blogs é possível comentar as notícias que vão sendo editadas, aproveitando uma das características mais importantes dos blogs: a interactividade.

React

www.chemistry-react.org/go/Default

Não sendo actualmente um blog, este sítio tem uma história interessante. No



sentido de apoiar os estudantes de Química, a *Nuffield Foundation* decidiu experimentar a utilização de um blog apostando sobretudo em comentários dos estudantes aos temas propostos e na construção de uma lista de perguntas frequentes (FAQ). Os comentários não tiveram grande sucesso ao contrário da FAQ que dada a qualidade das ques-

tões levantadas levou a que mais estudantes visitassem esta secção abandonando praticamente os comentários. A utilização destes conteúdos levou a que todo o sítio fosse reformulado, apostando em oferecer uma disciplina avançada de Química, apresentando-se muito bem estruturado e de fácil navegação onde os estudantes podem encontrar tutoriais, guias e testes sobre os mais variados assuntos. Mais importante, o conteúdo vai sendo reformulado para dar resposta às questões que vão sendo colocadas. Uma bela ideia, sem dúvida, que nasceu da utilização de um blog.

Quem pretender complementar a informação aqui deixada, pode fazer uma pesquisa por palavra-chave ou tema em directórios como Blogarama (www.blogarama.com), Blogwise ([\[se.com\]\(http://se.com\)\), Technorati \(\[www.technorati.com\]\(http://www.technorati.com\)\), ou, especificamente, para blogs em Portugal, Blogto \(\[blogto.no.sapo.pt\]\(http://blogto.no.sapo.pt\)\). Para os interessados em conhecer ferramentas para a produção de blogs, recomenda-se a consulta da Educational Blogger's Network \(\[www.ebn.weblogger.com\]\(http://www.ebn.weblogger.com\)\) ou do Weblogs Compendium \(\[www.lights.com/weblogs\]\(http://www.lights.com/weblogs\)\). Por fim, esta secção passará a contar também com o seu próprio blog. Podem visitar-nos, enviar comentários e sugestões, em \[linksrecomendados.blogspot.com\]\(http://linksrecomendados.blogspot.com\).](http://www.blogwi-</p>
</div>
<div data-bbox=)

Jorge Marques Gonçalves

FCUP

jgoncalv@fc.up.pt



Equipamento de Laboratório
Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Condutímetros - Agitadores - Espectrofotómetros
Microscópios - etc.

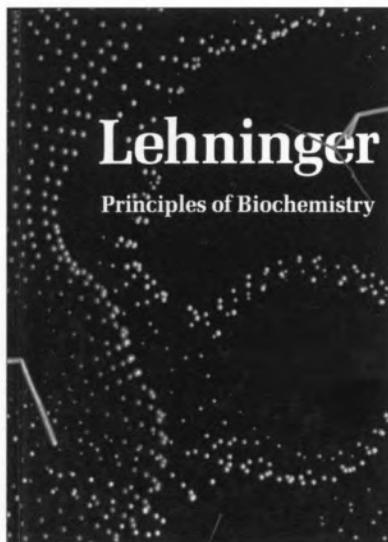
Vidros e Plásticos de Laboratório
Distribuidores NORMAX

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

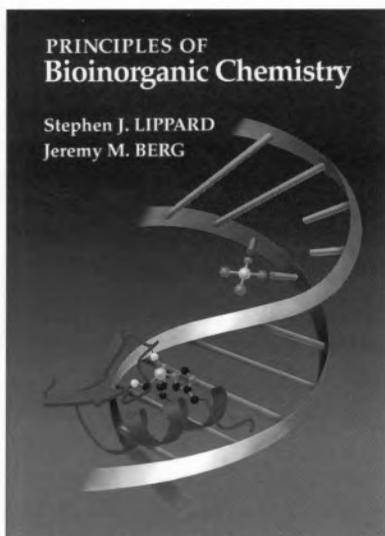
Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente
Bom Sucesso - 2615 Alverca
Telefs. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal

Quais os livros de Química que foram, ou são, mais importantes para mim?

PEDRO TAVARES*



"Lehninger – Principles of Biochemistry" de Albert L. Lehninger, 1982, Worth Publishers, Inc.



"Principles of Bioinorganic Chemistry" de Stephen J. Lippard e Jeremy M. Berg, 1994, University Science Books.

"Quais os livros de Química que foram, ou são, mais importantes para mim? Tarefa ingrata, pois muitos foram os livros utilizados ao longo dos últimos anos e dos quais guardo boas recordações. Logo, a resposta (necessariamente sintética) será dada em termos dos que me ajudaram a tomar uma decisão no meu percurso como químico.

Livro primeiro:

"Química" de Victor M.S. Gil e A. Correia Cardoso, 3.ª edição, 1982, Livraria Almedina Editora, Coimbra.

Aquilo que considero como os meus primeiros livros de Química (obrigatórios para a frequência do meu 12.º ano) e que me fascinaram pela facilidade de leitura. Levaram-me a procurar avidamente mais leitura de Química na biblioteca da minha escola secundária (E. S. Rainha Dona Leonor) na qual, confesso, nunca tinha entrado antes. Em parte fizeram-me escolher a licenciatura que frequentaria nos seguintes 5 anos.

Livro segundo:

"Lehninger – Principles of Biochemistry" de Albert L. Lehninger, 1982, Worth Publishers, Inc.

Já na faculdade, esta foi provavelmente a melhor referência de estudo que me foi aconselhada. Sim, fala de bioquímica como o título indica. Mas não nos enganemos pois bioquímica é química. Na verdade são várias químicas – orgânica, inorgânica, química-física – conjugadas

num único vaso reaccional. Apesar de neste momento desatualizado (hoje, obviamente, não o aconselho a qualquer aluno de bioquímica), ao tempo da sua edição era uma obra fundamental para quem quisesse dar os primeiros passos na química da vida. Um milhar de página concisas que falavam de biologia molecular e celular e química biológica. Um livro que serviria a várias cadeiras.

Livro terceiro:

"Principles of Bioinorganic Chemistry" de Stephen J. Lippard e Jeremy M. Berg, 1994, University Science Books.

Possivelmente já desatualizado, mas ainda um dos melhores livros de publicidade à área de investigação onde realizei doutoramento. Publicado no meu último ano de estudante de doutoramento este livro deu-me a certeza de ter escolhido o caminho correcto. Ainda hoje investigo sobre temas lá contidos. Ainda hoje o aconselho a alunos que se iniciam no campo da bioinorgânica e bioquímica-física de proteínas.

Outros livros poderiam constar desta lista, mas o risco de a tornar muito extensa seria demasiado. Que livros estaria eu a descrever neste ex-libris daqui a seis meses? Na verdade não sei. Só sei que marcarão a evolução da investigação que faço e o meu percurso académico. Mas isso apenas advém da verdadeira essência da ciência.

*Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, e-mail: pedro.tavares@dq.fct.unl.pt

Um livro teórico para as aulas práticas

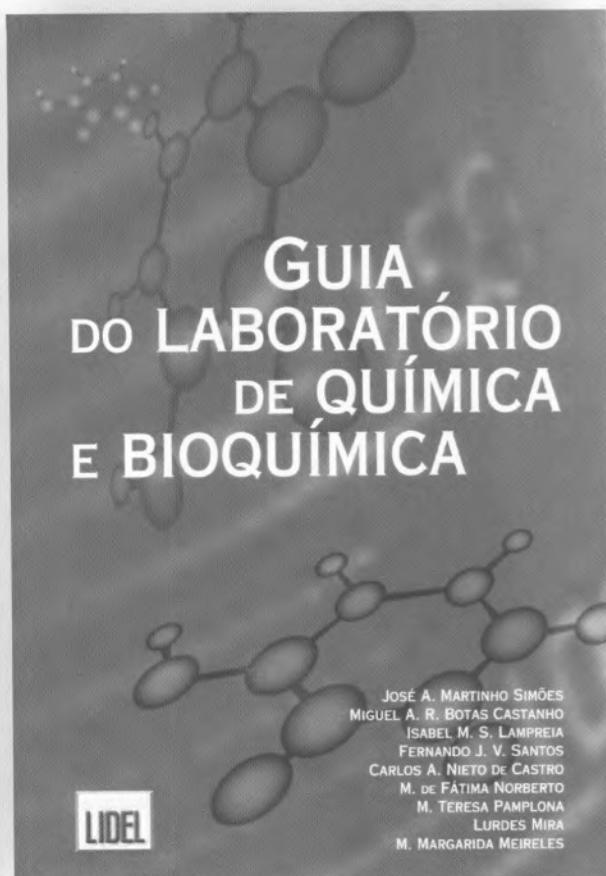
Porque é que este livro é único?

Porque não existe, em português, mais nenhuma obra que trate das regras gerais de "comportamento" num laboratório

Porque chama a atenção para o problema 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 revertem 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

Encontros e desencontros nos primeiros cinquenta anos da química quântica

ANA SIMÕES*

Introdução

Durante quatro dias consecutivos, Salviati, Sagredo e Simplício isolaram-se do mundo exterior, no palácio de Sagredo em Veneza, com o propósito de "discutir tão clara e detalhadamente quanto possível" os dois principais sistemas do mundo. Debates e discussões foram, desde muito cedo, ingredientes fundamentais na produção e disseminação do conhecimento científico. Se, antes da Revolução Científica, os contactos entre filósofos da natureza eram necessariamente lentos, mediados por trocas de correspondência, viagens morosas e difíceis e pela escrita e publicação de livros, as sociedades científicas seiscentistas, concebidas como locais privilegiados para a apresentação e discussão informal de resultados, segundo regras pré-estabelecidas (antes da sua publicação sob a forma de artigos científicos), aceleraram definitivamente a comunicação entre filósofos da natureza.

Desde então, os encontros científicos têm pautado a evolução de disciplinas e sub-disciplinas, em conjunto com artigos, lições e palestras, manuais e livros. Correspondendo a momentos de balanço e reflexão da comunidade de estudiosos, neles se atingem consensos ou, pelo contrário, se acentuam clivagens entre os membros da comunidade científica; por vezes, marcam pontos de viragem na evolução de uma determinada área, avaliam continuidades e descontinuidades ou abordam a questão do progresso.

Neste artigo analisam-se os objectivos e o impacto dos encontros científicos mais representativos dos primeiros cinquenta anos da química quântica, com base nos discursos de abertura e encerramento, assim como no conteúdo de artigos apresentados e discussões que se lhes seguiram, quando delas temos fontes documentais.

As implicações da física quântica para a química

Ainda antes da emergência da química quântica, o impacto da física quântica na química foi discutido em alguns encontros internacionais, organizados no Reino Unido, pela Faraday Society,¹ ou na Bélgica no contexto das primeiras conferências Solvay, assim como em encontros de carácter nacional organizados pela American Chemical Society nos Estados Unidos da América. Tanto neste país como no Reino Unido, e ao contrário do que aconteceu em França e na Alemanha, os químicos estiveram desde o início atentos às consequências que as primeiras teorias quânticas e, depois, a mecânica quântica, poderiam acarretar para as relações entre química e física e, nomeadamente, para a questão da autonomia daquela relativamente a esta.

No Reino Unido, no congresso da Faraday Society de 1923, dedicado à "Teoria electrónica da valência," a recepção às propostas de Gilbert Newton Lewis para a teoria da valência, com o seu átomo cúbico e a sua explicação da ligação cova-



figura 1 Gilbert Newton Lewis

lente em termos de um par de electrões partilhados por átomos contíguos, foi entusiástica. Logo a seguir, os químicos-físicos e químicos orgânicos britânicos fizeram dela a base da área emergente da química-física orgânica que, durante toda a década seguinte, se concentrou no estudo de mecanismos de reacção. Durante o congresso, várias vezes se fizeram ainda ouvir no sentido da articulação dos pontos de vista do químico e do físico, do modelo atómico de Lewis e do modelo de Niels Bohr, por forma a que deixasse de se falar de um átomo do químico e de um outro do físico.²

Dos congressos Solvay que se organizaram em 1922, 1925 e 1928, só o segundo foi dedicado ao tópico específico

*Departamento de Física, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, C8, Piso 6, 1749-016 Lisboa, e-mail: asimoes@fc.ul.pt



figura 2 John Hasbrouck Van Vleck

da "Estrutura e Afinidade.",³ Se em todos eles se avaliaram as relações entre química e física, no segundo, particularmente atento a questões de dinâmica de reacções químicas, ficou patente a clivagem entre o ponto de vista inglês e o francês.⁴ O primeiro grupo, liderado pelo químico T. Lowry, primeiro detentor da cátedra de química-física na Universidade de Cambridge desde 1920, insistia na ocorrência de polarização e ionização moleculares devidas à migração electrónica e apoiava-se firmemente em representações visuais. O segundo, liderado por J. Perrin, o primeiro detentor da cátedra de química-física da Sorbonne e figura principal da química-física francesa no período entre as duas guerras mundiais, usava a teoria da radiação para explicar a ocorrência de reacções químicas e apoiava-se numa abordagem matemática que não recorria a modelos pictóricos.

Em 1928, no "Simpósio sobre Estrutura atômica e valência," organizado em St. Louis pela American Chemical Society já se discutiram as implicações do artigo de Walter Heitler e Fritz London de 1927,⁵ em que se justificava, de um ponto de vista quântico, a formação e estabilidade da molécula de hidrogénio, e o trabalho subsequente de London que aplicava a teoria de grupos à classificação das simetrias da função de onda e à classificação de valências.⁶ O físico Van Vleck previa optimisticamente o desenvolvimento de uma nova área da química, que baptizou de "química matemática,"⁷ discutia a importância do spin

e do princípio de exclusão de Pauli para a química, enunciava o "problema matemático" de uma reacção química e chamava a atenção para o facto de que a formação de moléculas estáveis não estava apenas dependente de considerações energéticas, mas também de considerações de simetria. Assim, a não existência de um determinado composto não significava que essa molécula fosse necessariamente instável do ponto de vista energético, mas que requeria a formação de ligações correspondentes a soluções da equação de Schrödinger com um tipo de simetria incompatível com o princípio de exclusão de Pauli.

Na Alemanha a reacção da comunidade de químicos foi muito diversa.⁸ Por um lado, o clima político do pós-guerra propiciou uma reacção negativa a influências anglo-saxónicas;⁹ por outro lado, a separação entre comunidades de químicos e de físicos, característica do ambiente científico e institucional alemão, aliada ao facto de que tinham sido físicos (Heitler, London, Fritz Hund e Erich Hückel) a contribuir para a química quântica, afastaram definitivamente os químicos alemães, incapazes de acompanhar tais desenvolvimentos matemáticos. Os físicos tinham apostado, com efeito, no recurso rigoroso aos princípios da mecânica quântica e levado muito a sério as suas consequências não-clássicas em termos de ausência de visualização, tornando a "abordagem alemã" da química quântica nada atractiva para a generalidade dos químicos alemães.¹⁰

As primeiras duas décadas da química quântica

Enquanto Heitler e London prosseguiam no desenvolvimento do seu programa de investigação, os americanos iniciaram as suas incursões no domínio da química quântica. Em 1928 e 1929, Robert Sanderson Mulliken publicou um conjunto de três artigos intitulados "The assignment of quantum numbers to electrons in molecules," seguido de dois artigos na revista *Chemical Reviews*, em que procurava captivar a atenção dos químicos para os seus trabalhos anteriores. Paralelamente, entre 1931 e 1933, Linus

Pauling publicava a série famosa de sete artigos "The nature of the chemical bond," enquanto, entre 1932 e 1935, Mulliken estendia o seu tratamento anterior a moléculas poliatômicas numa série de catorze artigos de grande fôlego intitulados "The electronic structure of polyatomic molecules and valence."¹¹

Aquela que designei em trabalhos anteriores como a "abordagem americana" da química quântica, delineada nos artigos acima referidos, pautou-se pelo desenvolvimento de um conjunto de regras, vagamente dependentes da mecânica quântica, que "codificassem" a abordagem teórica das questões referentes à ligação química. Como também tenho vindo a defender, as diferenças entre Heitler, London e Hund, por um lado, e Pauling e Mulliken por outro, podem ser entendidas em termos de duas atitudes divergentes de olhar para os problemas da química quântica, reflectindo duas culturas científicas antagónicas. O pragmatismo americano desagradava ferozmente aos alemães, enquanto a obsessão alemã de tudo derivar de primeiros princípios aparecia aos olhos dos americanos como uma tortura desnecessária da mente do químico.¹²

As primeiras reacções aos artigos iniciais de Pauling e de Mulliken fizeram-se ouvir no Reino Unido num encontro da Faraday Society, em 1929, subordinado ao tema "Espectros moleculares e estrutura molecular" e num encontro da British Association for the Advancement of Science, por ocasião das comemorações do seu centésimo aniversário, em 1931. Para além da discussão das implicações metodológicas da abordagem de Pauling, estes congressos marcam o início das contribuições dos ingleses para a química quântica:¹³ de entusiasmadas passam a participantes activos. Assim, no congresso de 1929, John Lennard-Jones introduziu o método das combinações lineares de orbitais atômicas (CLOA) como representação matemática alternativa ao recurso extremo a orbitais moleculares, impossível de tratar matematicamente.¹⁴



figura 3 Charles Alfred Coulson

Com efeito, a receptividade da comunidade britânica à química quântica consolidou-se nos anos trinta, podendo até afirmar-se que houve uma consonância de objectivos, de métodos e de instrumentos de trabalho usados pelas comunidades americana e britânica. Do meu ponto de vista, a "abordagem pragmática" dos americanos, com a sua ênfase em raciocínios químicos e em aproximações semi-empíricas, foi continuada e complementada pela "abordagem matematizante" dos britânicos, centrada no desenvolvimento de métodos de cálculo que aproximassem a química quântica da matemática aplicada. Foi em Charles Alfred Coulson, o primeiro aluno a fazer uma tese de doutoramento em Inglaterra em química quântica, sob a orientação de Lennard-Jones, que convergiram as várias tendências que viriam a caracterizar a "abordagem britânica."¹⁵

Dos anos trinta aos primeiros anos do pós-guerra, os encontros científicos tiveram a participação de cientistas de um número cada vez maior de países e contribuíram para a internacionalização da química quântica e para a sua consolidação enquanto área autónoma. Uma das questões mais debatidas foi a dos méritos relativos das duas teorias disponíveis – ligação de valência (TLV) e orbitais moleculares (OM) – para atacar problemas de ligação química; outra, a discussão do papel relativo da teoria,

parâmetros empíricos ou representações visuais na construção da química quântica; outra ainda, a possibilidade de extensão dos métodos desenvolvidos no contexto da química quântica à física do estado sólido, uma extensão de particular interesse para a comunidade dos físicos.

Dos encontros então realizados destacamos dois: o primeiro ocorreu novamente sob a égide da Faraday Society, na Universidade de Cambridge, em 1933, e foi dedicado ao tema "Radicais livres;" o segundo teve lugar um ano depois, em Londres. Lennard-Jones considerou que o primeiro era, de certo modo, a continuação do encontro, já realizado pela Faraday Society, em 1929, no qual tinha inicialmente apresentado as suas ideias sobre o método CLOA. Agora, tratava-se de comparar as vantagens e desvantagens das duas teorias existentes, ligação de valência e orbitais moleculares e, seguidamente, dado que as preferências de Lennard-Jones recaíam sobre a teoria das orbitais moleculares, explorar as suas possibilidades de aplicação a moléculas poliatômicas com número crescente de átomos, assim como a estados moleculares excitados e a alguns radicais simples, exemplos de agregados moleculares instáveis.¹⁶ Erich Hückel, um outro defensor da teoria das orbitais moleculares, também discutiu as propriedades e condições de estabilidade

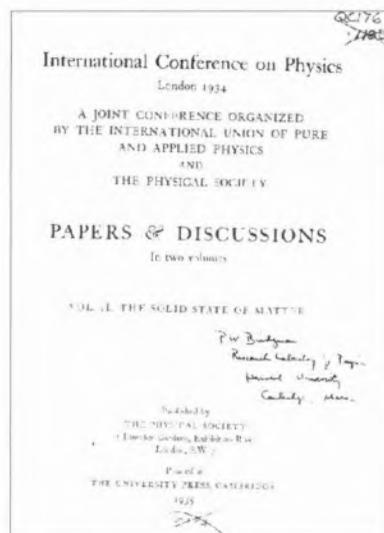


figura 4 Frontispício das actas do congresso International Conference on Physics, que teve lugar em 1934

de certos radicais, que incluíam átomos com valências pouco usuais, tais como o carbono trivalente ou o azoto divalente.¹⁷ Embora organizado pela International Union of Pure and Applied Physics e pela Physics Society, o congresso que decorreu em Londres, no outono de 1934, debruçou-se também, entre outros tópicos, sobre o problema da estrutura molecular. Estavam-se então a estabelecer paralelos entre as teorias aplicadas no contexto da química quântica e as desenvolvidas no domínio da física do estado sólido,¹⁸ percebendo-se que existiam analogias entre a abordagem de Werner Heisenberg para o tratamento do ferromagnetismo e a teoria da ligação de valência assim com entre o método desenvolvido por Félix Bloch e o de Mulliken. De certa forma, John Clarke Slater, que chegara à noção de hibridização simultaneamente com Pauling, em 1931,¹⁹ tinha sugerido há muito a existência de uma relação entre os dois domínios quando afirmara que um cristal de um metal não é mais do que uma "enorme molécula."²⁰ Erich Hückel, que também participou neste congresso, mais uma vez discutiu os méritos relativos das duas teorias e, se concedia que a ligação de valência prolongava a teoria clássica da valência, considerava que as suas vantagens não eram suficientes pois nem sempre os resultados quantitativos obtidos estavam de acordo com a

figura 5 Participantes no Colloque de la Liaison Chimique



experiência. Preferia, por isso, a teoria das orbitais moleculares.

Se preferimos o método II [orbitais moleculares] ao método I [ligação de valência], apesar das incertezas de um ponto de vista teórico sobre a extensão em que os dois métodos representam uma aproximação à verdade, a razão reside em que o método II representa grosso modo os factos da experiência, em particular nos casos em que o método I se revela inadequado. Aceitamos este estado insatisfatório de coisas de um ponto de vista puramente teórico. Considerando, contudo, as enormes dificuldades em fazer estimativas quantitativas dos limites de exactidão [dos dois métodos], não parece ser possível renunciar a um ponto de vista heurístico.²¹

O mesmo cuidado em avaliar vantagens e desvantagens de teorias e métodos disponíveis para atacar questões de ligação e valência química, esteve presente em alguns dos congressos realizados imediatamente a seguir ao fim da guerra. Como exemplo lembre-se uma das comunicações apresentada por Mulliken, num encontro realizado pela American Chemical Society, em 1947, em que se homenageava Lewis. Mulliken, que sempre se preocupava com questões metodológicas, recordou na palestra "Quantum-mechanical methods and the electronic spectra and structure of molecules" como a famosa afirmação de Dirac,²² proferida em 1929, de acordo

com a qual toda a química se encontra contida nas leis da mecânica quântica, tinha embalado muitos físicos teóricos num sonho reducionista. Mas o sonho tinha-se transformado rapidamente num pesadelo pois, excepto no caso de sistemas muito simples, os cálculos tinham-se revelado tão complicados e laboriosos que "frustrados e repelidos, muitos teóricos voltaram-se para outros problemas."²³ Uma situação semelhante ocorrera com o tratamento teórico dos espectros de moléculas poliatómicas e, claro, o vazio provocado pela guerra não tinha ajudado nada a ultrapassar esta situação. Mulliken tomava-lhe o pulso e identificava o problema como decorrendo de uma confiança excessiva nas potencialidades da "teoria pura."

Talvez, se se tivesse esperado menos, maior progresso teria sido atingido – ao procurar e ao utilizar uma combinação correcta de fórmulas teóricas e informação experimental. Mesmo naqueles tempos várias combinações semi-empíricas foram usadas com um sucesso notável, entre outros por Slater, Van Vleck, Eyring e Pauling, neste país, Hückel na Alemanha, e Lennard-Jones e Penney em Inglaterra. Essencial para o sucesso desta combinação parece ter sido a articulação de pontos de vista e de métodos do químico e do físico.²⁴

Fiel à sua abordagem de sempre, Mulliken reiterou a crença "numa nova ênfase no recurso a métodos semi-empíri-

cos," tanto no domínio da química quântica como no da espectroscopia molecular, e ofereceu uma classificação daqueles que considerava serem os quatro métodos disponíveis no futuro, diferenciando entre si "na quantificação e dependência relativa de teoria pura e dados empíricos."²⁵ O "método qualitativo" dependia de uma utilização judiciosa e sistemática de interpretações qualitativas e semi-quantitativas cobrindo os domínios dos compostos orgânicos e inorgânicos nos estados sólido, líquido e gasoso; o "método semi-empírico" baseava-se em cálculos teóricos sistemáticos relativamente simples que usavam funções de onda aproximadas (do tipo OA ou OM), mas dependiam do recurso frequente a dados empíricos, como alternativa a certos integrais; o "método teórico aproximado" recorria a cálculos teóricos puros que envolviam, contudo, funções de onda aproximadas (do tipo OA ou OM); finalmente, o "método teórico exacto" dependia exclusivamente de cálculos teóricos dependentes de funções de onda moleculares exactas.

Prosseguiu, apontando a continuidade entre a teoria da ligação de valência e "o esquema químico tradicional de estruturas de valência" e a ruptura entre tradição química e a teoria das orbitais moleculares, avaliando os sucessos e fracassos de ambas. A teoria da ligação de valência tinha permitido obter resultados simples quando aplicada aos estados fundamentais de moléculas descritas por um só conjunto de ligações



figura 6 Participantes na Shelter Island Conference, 8–10 Setembro 1951. Da esquerda para a direita, em pé: Ruedenberg, Berlin, Barnett, Crawford, MacInnes, Margenau, Pitzer, Kimball, Ufford, Mulliken, Van Vleck, Löwdin, Lennard-Jones, Eyring, Slater, Coulson, Hirschfelder, Wheland, Shull, Sutton, Parr. À frente, sentados: Mayer, Moffitt, Roothaan, Kotani.

químicas, mas tornava-se muito pesada ao lidar com moléculas em que ocorria ressonância entre diferentes estruturas de valência; por seu lado, a teoria das orbitais moleculares era "conceptualmente mais simples e transparente" na descrição dos estados fundamentais de moléculas "ressonantes," assim como na descrição de estados electrónicos excitados e ionizados. Feito o balanço, Mulliken continuava a depositar a sua confiança no "método semi-empírico" e, por isso, na substituição do valor de certos integrais por parâmetros empíricos.

Química quântica no pós-guerra

O primeiro grande encontro a seguir à Segunda Guerra Mundial ocorreu em Paris, em 1948, e marcou o início da química quântica em França. Intitulado Colloque de la Liaison Chimique foi organizado conjuntamente pelo Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) e pela Rockefeller Foundation, funcionando como ponto de encontro de praticamente todos os químicos quânticos activos no pós-guerra. Entre os participantes contavam-se Coulson, H.C. Longuet-Higgins, L.E. Sutton, Lennard-Jones, M. Polanyi, Mulliken e Pauling. Estes últimos, tratados como figuras fundadoras da disciplina, foram as estrelas do encontro.²⁶

Presidiu ao encontro o físico Edmond Bauer, um antigo estudante de Paul Langevin e sucessor de Jean Perrin na cátedra de química-física da Sorbonne.

Ao supervisor e ao aluno atribui-se o crédito de terem introduzido em França a hipótese dos quanta de Planck. Entre os químicos teóricos que participaram estavam Raymond Daudel, que tinha fundado cinco anos antes o Centre de Chimie Théorique de France, em plena ocupação nazi e Alberte e Bernard Pullman. O encontro constituiu um impulso fundamental para a comunidade nascente de químicos quânticos franceses pois, ao abrigo do apoio da comunidade internacional, permitiu-lhes criar um espaço no seio da comunidade científica local.

A estratégia deste pequeno grupo francês foi, desde o início, inteligente, e audaz: focaram a discussão em problemas complexos de bioquímica quântica e, se discutiram as capacidades explicativas das teorias TLV e TOM, defendendo a comparação de resultados obtidos pelas duas como um teste às suas capacidades relativas, optaram por trabalhar no contexto das orbitais moleculares, desenvolvendo a técnica dos "diagramas moleculares" e reforçando assim a componente visual deste último método.²⁷

O período do pós-guerra assistiu à internacionalização crescente da química quântica. Aos americanos e ingleses, juntaram-se os franceses, os suecos, pela mão de P.-O. Löwdin, e os alemães, que recomeçaram a participar progressivamente. Entre os problemas mais urgentes contavam-se cálculos de integrais moleculares contendo mais de

dois centros, resultados numéricos e construção de tabelas de integrais moleculares. Com o desenvolvimento de computadores digitais e as perspectivas de cálculos "completamente teóricos" (*ab initio*) seguiu-se-lhes a avaliação do impacto dos computadores na disciplina, começando na Shelter Island Conference, em 1951, e continuando nas Sannibel Island Conferences ou nas Gordon Research Conferences.

Com efeito, um pequeno grupo de 25 cientistas²⁸ reuniu-se em Shelter Island para fazer o balanço das acções desenvolvidas desde 1948 e delinear estratégias futuras. Dos 52 artigos apresentados, muitos debruçavam-se sobre questões matemáticas, incluindo métodos de integração numérica e cálculos de integrais.²⁹ Anteviam-se então as possibilidades contidas nos cálculos *ab-initio* de grandezas moleculares. Apesar das dificuldades computacionais envolvidas o relatório final era muito optimista: a cooperação entre grupos era aconselhada e, se as equações a resolver eram de facto difíceis, acreditava-se que um ataque frontal, optimista e não desesperado, estava ao alcance dos químicos quânticos. Os relatores do encontro recordavam, numa versão preliminar do relatório, que a reunião tinha acabado numa sala da escola local com Coulson, um homem bastante alto, entalado numa secretária de um aluno do 8.º ano, a vaticinar num tom profético que "o mundo é incuravelmente matemático."³⁰



figura 7 Frontispício da "Nota introdutória" às actas do conferência que decorreu em Boulder, Colorado, em 1959

Em 1959, um outro congresso, de muito maior dimensão, teve lugar em Boulder, Colorado, e o impacto dos computadores esteve novamente no centro das atenções de todos. Os artigos apresentados foram publicados na revista *Reviews of Modern Physics*, com o objectivo de fornecer uma panorâmica da área que designavam como "mecânica quântica molecular."³¹ Um Coulson bastante preocupado encarregou-se do discurso a seguir ao banquete final.³² Parecia-lhe que a comunidade de químicos quânticos se estava a dividir em dois grupos com posições irreconciliáveis quanto à utilização dos computadores: o primeiro, dos "ab-initioistas", possuía grandes capacidades computacionais e concentrava-se em moléculas pequenas com poucos electrões, argumentando que muitos dos problemas e disputas só se podiam resolver satisfatoriamente de forma computacional; o segundo, dos "a-posterioristas," ficava satisfeito com aproximações grosseiras em moléculas "bastante grandes," de interesse biológico, aproximações que indispunham irremediavelmente os membros do outro grupo. Coulson perguntava: "onde é que, no meio disto tudo, se encontra a "verdadeira" química quântica?". Contrariando a sua maneira habitual de ser, Coulson não pretendeu, na alocução



figura 8. Conversa entre P.O. Löwdin, F.A. Matsen, R.S. Mulliken, L. Pauling, que decorreu na Suécia, em 1959

final, conciliar as duas posições antagónicas. Apesar das suas contribuições para a matematização da química quântica, as suas preferências estavam definitivamente com o segundo grupo e com uma defesa da cultura mais tradicional da química, que reservasse à intuição e argúcia conceptual um papel de relevo na construção da nova disciplina.

O impacto dos computadores na hipotética reorientação de objectivos da química quântica foi também debatido nas Sanibel Island Conferences, organizadas a partir de 1960 por Löwdin,³³ então líder de um grupo extremamente activo em Upsala, que, a partir desse momento, passou a articular esforços com o grupo que Mulliken então chefiava em Gainesville, Flórida. Os dois grupos foram os motores de um projecto de investigação poderoso em "química quântica, teoria do estado sólido e biologia quântica." Nos anos ímpares, começando em 1963, as Sanibel Conferences homenageavam um dos pioneiros da química quântica, começando por Hylleraas e continuando com Mulliken (1965), Slater (1967), Eyring (1969), Van Vleck (1971), E.U. Condon (1973), e L. Thomas (1975), altura em que as conferências mudaram de nome. Nos anos

pares o programa era mais flexível mas igualmente intenso e frutuoso.

No ano de homenagem a Slater, os artigos apresentados foram reproduzidos no primeiro volume da nova revista *International Journal of Quantum Chemistry*, criada por Löwdin nesse mesmo ano para responder à internacionalização crescente da disciplina.

Enrico Clementi, que fora investigador no grupo de Mulliken, então a trabalhar no IBM Research Laboratory, decidiu falar sobre "Química e computadores," recordando que, desde o advento dos computadores digitais, estes tinham desempenhado essencialmente dois tipos de funções, na "automação do laboratório químico," isto é, como auxiliares do equipamento laboratorial usado pelo químico, ou como substitutos do equipamento laboratorial, situação em que "o computador constitui, ele próprio, o equipamento experimental."³⁴ A promessa oferecida por tão poderoso instrumento só daria, contudo, os frutos desejados se os químicos quânticos abandonassem a tendência da química computacional da época que apontava para "a criação de uma enorme biblioteca de funções de onda dando muito pouca atenção à química enquanto tal. Este caminho só conduzirá à química se calcularmos uma fracção muito signifi-

cativa de todas as moléculas possíveis. Mas este objectivo parece extremamente irrealista.³⁵ No fundo, classificava muitos cálculos computacionais como "fragmentários" e sem interesse químico, pois por trás deles não estava um problema químico bem definido para resolver. Os cálculos efectuados pareciam-lhe seguir um critério ontológico implícito de complexidade, começando-se pelos átomos, passando-se às moléculas diatómicas mais simples, depois às mais complexas, seguindo-se as moléculas poliatómicas lineares, depois as planares simples, as não-planares e por aí adiante. Parafraçando Gamow sugeria ironicamente que talvez se pudesse afirmar "átomos, moléculas diatómicas, moléculas muito pequenas...química,³⁶ levantando deste modo a dúvida sobre se seria este o caminho adequado para alcançar toda a química. Clementi estava firmemente convencido que os computadores só podiam ser uma ajuda inestimável se os programas computacionais fossem feitos para resolver um problema químico real.

Os cinquenta anos da química quântica

Quando a disciplina se preparou para celebrar o seu meio século, nos anos setenta, cinquenta anos após o célebre artigo de Heitler e London de 1927, vários encontros comemorativos tiveram lugar para avaliar o passado e fazer previsões para o futuro.

De entre eles, um parece-me particularmente interessante pois foi organizado com o objectivo de celebrar duas datas especiais, os cinquenta anos da química quântica e os vinte e cinco anos da disciplina em França, contados a partir da criação do Centre de Chimie Théorique de France. De pequenas dimensões quando comparado com outros encontros, o encontro "Aspects de la chimie quantique contemporaine" (1970) foi patrocinado pelo CNRS e contou com a participação de 35 cientistas, 17 dos quais trabalhando em instituições francesas.³⁷

No discurso de abertura, Alberte Pullman apresentava a sua versão da histó-

ria da disciplina, recordando o confronto entre a teoria da ligação de valência e a das orbitais moleculares, a importância crescente da segunda, conquistada pela simplicidade técnica das aproximações desenvolvidas nos últimos anos, pelas aplicações ao estudo de moléculas conjugadas usando campos autoconsistentes e interação de configuração, e, finalmente, pela sua adaptação a programas computacionais. Identificava alguns dos "pesadelos" dos últimos vinte cinco anos da disciplina, entre os quais o dos parâmetros de que dependiam os métodos semi-empíricos e os decorrentes da correlação electrónica. Chamava ainda a atenção para uma tendência particularmente desagradável na utilização dos computadores, que caracterizava como a obsessão por obter valores progressivamente melhores de parâmetros, integrais ou outras quantidades, ficando a impressão de que o objectivo da química quântica se reduzia a "reproduzir resultados conhecidos através de métodos incertos," não o que lhe parecia dever ser o objectivo de qualquer teoria científica, o de "recorrer a métodos conhecidos para prever resultados desconhecidos."³⁸

Embora subscrevesse a análise feita por Coulson no encontro em Boulder, em 1959, que dividia a comunidade entre "ab-initionistas" e "a-posterioristas" não partilhava do seu pessimismo, prevendo o advento de uma era em que a química quântica recuperaria a unidade perdida. Parecia-lhe que o único fosso que eventualmente poderia subsistir na comunidade de químicos quânticos era afinal o que dividia "ricos e pobres, aqueles com meios para fazerem cálculos sofisticados e os que não os têm."³⁹

Tendo agora ao seu dispor métodos de cálculo poderosos, os teóricos devem tomar a peito a tarefa de não permanecer na torre de marfim das abstracções e aplicações feitas sempre com os mesmos compostos, e devem aventurar-se a explorar cada vez mais problemas de química, de toda a química, desde a molécula de H_2 até às macromoléculas biológicas.

Também significativa foi a intervenção de Roald Hoffman, que identificou os limites da química quântica no campo da reactividade química de moléculas excitadas e tentou encontrar formas de os ultrapassar no contexto de um estilo de química teórica em que depositava esperanças. A "química teórica interpretativa," como era designada, consistia em desenvolver o "enquadramento teórico a utilizar para relacionar a medida experimental de uma grandeza física observável com um parâmetro molecular microscópico."⁴¹

Um ano depois, em 1971, num discurso após o banquete final no Fourth Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, Coulson oferecia, como Alberte Pullman, a sua visão da história da química quântica, acentuando a transição do período inicial, em que as explicações químicas estavam exclusivamente dependentes do enquadramento teórico fornecido pela mecânica quântica, para o período seguinte, em que "se tornou claro que aquilo que tinha começado como um pedaço extra de física se transformara numa parte central da química."⁴² Recordava ainda o debate entre a teoria da ligação de valência e a teoria das orbitais moleculares e avaliava mais uma vez o impacto dos computadores, insistindo em reiterar a sua convicção profunda de que sem ideias unificadoras novas os computadores eram basicamente inúteis de um ponto de vista conceptual.

Algumas conclusões

Os encontros científicos têm até agora desempenhado um papel secundário nos relatos dos historiadores das ciências mas, como vimos, podem fornecer informações inestimáveis num estudo de caso como o discutido neste artigo.

Ao comparar vários tipos de encontros, nacionais ou internacionais, de maiores ou menores dimensões, mais ou menos formais de um ponto de vista organizativo, podem identificar-se semelhanças e diferenças, pressuposições e preconceitos, que reflectem amiúde diferentes tradições e estilos de investigação. Podem ainda reconstruir-se muitos dos

debates, polémicas e pontos de viragem na história de uma disciplina através da análise de discursos de abertura e encerramento, palestras proferidas e/ou discussões que se lhes seguiram.

Se os artigos científicos são uma janela através da qual podemos observar a ciência feita, os encontros podem funcionar como sondas para observar uma disciplina em construção. No caso da química, ciência na qual o diálogo é visto como o caminho privilegiado para a criatividade e a descoberta,⁴³ os encontros podem ser uma fonte particularmente promissora para os historiadores da ciência pois são, frequentemente, o único testemunho de muitas conversas e discussões que, de outra forma, se teriam perdido irremediavelmente.

Notas

¹ Mansel Davies and Leslie Sutton, *A History of the Faraday Society* (Chemical Heritage Foundation, 1996).

² G.N. Lewis, "Valence and the Electron," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 452–458; R.H. Fowler, "Bohr's Atom in relation to the Problem of Covalency," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 459–468; N.V. Sidgwick, "The Nature of the Non-polar Link," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 469–475; R. Robertson, "Opening Remarks by the Chairman," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 483–484, p. 484. T.M. Lowry, "Applications in Organic Chemistry of the Electronic Theory of Valency," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 485–487.

³ Institut International de Chimie Solvay, *Rapports et Discussions sur Cinq Questions d'Actualité: Premier Conseil de Chimie, 21 au 27 Avril 1922* (Paris, 1925); Institut International de Chimie Solvay, *Structure et Activité Chimique. Rapports et Discussions: Deuxième Conseil de Chimie, 16 au 24 Avril 1925* (Paris, 1926); Institut International de Chimie Solvay, *Rapports et Discussions sur des Questions d'Actualité: Troisième Conseil de Chimie, 12 au 18 Avril 1928* (Paris, 1928).

⁴ Mary Jo Nye, "Chemical Explanation and Physical Dynamics: Two Research Schools at the First Solvay Chemistry Conferences,

1922–1928," *Annals of Science*, 46 (1989), 461–480.

⁵ W. Heitler, F. London, "Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach Quantenmechanik," *Zeitschrift für Physik*, 44 (1927), 455–472.

⁶ G.L. Clark, "Introductory remarks in the Symposium on Atomic Structure and Valence," *Chemical Reviews*, 5 (1928), 361–364; W.H. Rodebush, "The Electron Theory of Valence," *Chemical Reviews*, 5 (1928), 509–531.

⁷ Van Vleck, "The New Quantum Mechanics," *Chemical Reviews*, 5 (1928), 467–507.

⁸ As conclusões do primeiro encontro organizado pela Deutsche Bunsen-Gesellschaft, a maior organização de químicos-físicos na Alemanha, podem consultar-se *Zeitschrift für Electrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 34 (1928), 421. Hund falou sobre "Quantum Mechanics and Chemical Bonding" e Sidgwick, que também se encontrava presente, falou sobre "Coordination Binding and the Electronic Theory of Valence." As actas do segundo encontro encontram-se em *Zeitschrift für Electrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 36 (1930), 565. Hund falou sobre "Explanatory Methods and Predictions from Molecular Spectra," Mulliken sobre "Electronic States and Chemical Bonding in Diatomic Molecules," Heitler sobre "Quantum Theory and Homopolar Bonding," e Hückel sobre "Quantum Theory of the Double Bond and its Stereochemical Representation."

⁹ R.E. Kohler, "The Lewis-Langmuir Theory of Valence and the Chemical Community, 1920–1928," *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 6 (1975), 431–468.

¹⁰ Kostas Gavroglu, Ana Simões, "The Americans, the Germans and the Beginnings of Quantum Chemistry: The Confluence of Diverging Traditions," *Historical Studies in the Physical Sciences*, 25 (1994), 47–110; A. Karachalios, "On the Making of Quantum Chemistry in Germany," *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics*, 31 (2000), 493–510.

¹¹ R.S. Mulliken, "The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I," *Physical Review*, 32 (1928), 186–222; "The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. II. Correlation of Molecular and Atomic Electron States," *Physical Review*, 32 (1928), 761–772; "The Assignment

of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. III. Diatomic Hydrides," *Physical Review*, 33 (1929), 730–747; "Band Spectra and Chemistry," *Chemical Reviews*, 6 (1929), 503–543; "Bonding Power of Electrons and Theory of Valence," *Chemical Reviews*, 9 (1931), 347–388; L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules," *Journal of the American Chemical Society*, 53 (1931), 1367–1400; "The Nature of the Chemical Bond. II. The One-Electron Bond and the Three-Electron Bond," *Journal of the American Chemical Society*, 53 (1931), 3225–3237; "The Nature of the Chemical Bond. III. The Transition from one Extreme Bond Type to Another," *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932), 988–1003; "The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms," *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932), 3570–3582; L. Pauling, J. Sherman, "The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energies of Resonance of Molecules Among Several Electronic Structures," *Journal of Chemical Physics*, 1 (1933), 606–617; "The Nature of the Chemical Bond. VII. The Calculation of Resonance Energy in Conjugated Systems," *Journal of Chemical Physics*, 1 (1933), 679–686. Alguns dos artigos mais relevantes do nosso ponto de vista são: R.S. Mulliken, "Electronic Structure of Polyatomic Molecules and Valence," *Physical Review*, 40 (1932), 55–62; "Electronic Structure of Polyatomic Molecules and Valence. II. General Considerations," *Physical Review*, 41 (1932), 49–71; "Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. III. Quantum Theory of the Double Bond," *Physical Review*, 41 (1932), 751–758; "Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond," *Physical Review*, 43 (1933), 279–302; "Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. VI. On the Method of Molecular Orbitals," *Journal of Chemical Physics*, 3 (1935), 375–378.

¹² Kostas Gavroglu, Ana Simões, "The Americans, the Germans and the Beginnings of Quantum Chemistry: The Confluence of Diverging Traditions," *Historical Studies in the Physical Sciences*, 25 (1994), 47–110.

- ¹³ R.H. Fowler, "A Report on homopolar valency and its mechanical interpretation," in *Chemistry at the Centenary Meeting of the British Association for the Advancement of Science* (Cambridge: W. Heffer and Sons Ltd., 1932), 226–246.
- ¹⁴ J.E. Lennard-Jones, "The electronic structure of some diatomic molecules," *Transactions of the Faraday Society*, 25 (1929), 668–686.
- ¹⁵ Ana Simões, Kostas Gavroglu, "Quantum Chemistry qua Applied Mathematics. The contributions of Charles Alfred Coulson (1910–1974)," *Historical Studies in the Physical Sciences*, 29 (1999), 363–406; Ana Simões, Kostas Gavroglu, "Quantum Chemistry in Great Britain: Developing a Mathematical Framework for Quantum Chemistry," *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics*, 31 (2000), 511–548; Kostas Gavroglu, Ana Simões, "Preparing the ground for quantum chemistry to appear in Great Britain: the contributions of the physicist R.H. Fowler and the chemist N.V. Sidgwick," *British Journal for the History of Science*, 35 (2002), 187–212; Ana Simões, "Chemical Physics and Quantum Chemistry in the Twentieth-Century," in Mary Jo Nye, ed., *Modern Physical and Mathematical Sciences* (Cambridge: Cambridge University Press, 2003, vol.5), pp. 394–412.
- ¹⁶ J.E. Lennard-Jones, "The Electronic Structure and the Interaction of some simple Radicals," *Transactions of the Faraday Society*, 30 (1934), 70–85.
- ¹⁷ E. Hückel, "Theory of Free Radicals of Organic Chemistry," *Transactions of the Faraday Society*, 30 (1934), 40–52.
- ¹⁸ W.H. Bragg, "Opening Survey" in *International Conference on Physics. Paper and Discussions. Volume II. The Solid State of Matter* (London: Physical Society, 1935), 1–6, p. 6.
- ¹⁹ J.C. Slater, "Directed Valence in Polyatomic Molecules," *Physical Review*, 37 (1931), 481–489.
- ²⁰ J. C. Slater, "Cohesion in Monovalent Metals," *Physical Review*, 35 (1930), 509–529, p. 509.
- ²¹ E. Hückel, "Aromatic and Unsaturated Molecules: Contributions to the Problem of their Constitution and Properties" in *International Conference on Physics. Paper and Discussions. Volume II. The Solid State of Matter* (London: Physical Society, 1935), 9–35, p. 22.
- ²² P.A.M. Dirac, "Quantum Mechanics of Many Electron Systems," *Proceedings of the Royal Society*, A123 (1929), 714–733.
- ²³ R.S. Mulliken, "Quantum-Mechanical Methods and the Electronic Spectra and Structure of Molecules," *Chemical Reviews*, 41 (1947), 201–206, p. 201.
- ²⁴ *Ibid.*, p.202.
- ²⁵ *Ibid.*, p. 203.
- ²⁶ R.S. Mulliken, "Quelques aspects de la Théorie des Orbitales Moléculaires," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), parts I–IV, 497–542, part V, 675–713; Linus Pauling, "La Valence des Métaux et la Structure des Composés Intermétalliques," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 276–287.
- ²⁷ Todos os artigos apresentados no encontro foram publicados no *Journal de Chimie Physique*. Entre eles contam-se: R. Daudel, R. Jacques, M. Jean, C. Sandorfy, C. Vroelant, "Sur la Comparaison des Méthodes de Calcul des Fonctions d' Ondes Moléculaires," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 187–194; R. Daudel, R. Jacques, M. Jean, C. Sandorfy, C. Vroelant, "Sur l'Indice de Valence Libre," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 249–256. A. Pullman, B. Pullman, "Caractères Principaux de la Structure Électronique de Divers Systèmes Organiques Conjugués," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 212–231; Edmond Bauer, "Liaison Hydrogène. Introduction à la Discussion. Théorie Electrostatique de Quelques Phénomènes," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 420–424.
- ²⁸ Para além de MacInnes, o patrocinador do encontro, membro do Rockefeller Institute, e presidente do National Academy of Sciences Committee on Scientific Conferences, os restantes participantes americanos eram T.H. Berlin, B.L. Crawford, H. Eyring, J.O. Hirschfelder, G.E. Kimball, H. Margenau, J.E. Mayer, Mulliken, Parr, K.S. Pitzer, C.C. J. Roothan, K. Rüdenberg, H. Shull, Slater, C.W. Ufford, Van Vleck, and G.W. Wheland. De Inglaterra vieram M.P. Barnett, Coulson, Lennard-Jones, W. Moffitt e L.E. Sutton. Os restantes participantes eram o japonês M. Kotani e o sueco Löwdin.
- ²⁹ R. G. Parr, B.L. Crawford, "National Academy of Sciences Conference on Quantum-Mechanical Methods in Valence Theory," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 38 (1952), 547–553.
- ³⁰ *Ibid.*
- ³¹ R.G. Parr, "Introductory Note", *Reviews of Modern Physics*, 32 (1960), 169.
- ³² C.A. Coulson, "Present State of Molecular Structure Calculations," Conference on Molecular Quantum Mechanics, University of Colorado at Boulder, June 21–27, 1960, *Reviews of Modern Physics*, 32 (1960), 170–177.
- ³³ L. Jansen, "P.-O. Löwdin's Scientific and Other Activities," *International Journal of Quantum Chemistry*, 11 (1977), 897–905.
- ³⁴ Enrico Clementi, "Chemistry and Computers," *International Journal of Quantum Chemistry*, 1S (1967), 307–312, p. 308.
- ³⁵ *Ibid.*
- ³⁶ *Ibid.*
- ³⁷ Entre os participantes vindos de outros países contavam-se Mulliken, J.A. Pople, R. Parr, R. Hoffman e Löwdin.
- ³⁸ Alberte Pullman, "Propos d'Introduction. 1970: Bilan et Perspectives," *Colloque International sur les Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, 8–13 July 1970, Menton, France, organized by R. Daudel et Alberte Pullman (Paris: Éditions du Centre Nationale de la Recherche Scientifique, 1971), 9–16, p.13.
- ³⁹ *Ibid.*, p.14.
- ⁴⁰ *Ibid.*, p. 16.
- ⁴¹ Roald Hoffman, "Chemical Reactivity of Molecules in their Excited States," *Colloque International sur les Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, 8–13 July 1970, Menton, France, organized by R. Daudel et Alberte Pullman (Paris: Éditions du Centre Nationale de la Recherche Scientifique, 1971), 133–153, p. 133.
- ⁴² Coulson Papers, Ms. Coulson 40, B.20.9, Bodleian Library, Department of Western Manuscripts, Oxford, After-dinner Speech, 16 August 1971, Faculty Club of the University of British Columbia, The Fourth Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, p. 3.
- ⁴³ Ideia avançada por Roald Hoffman e Pierre Lazlo em "The say of things," *Social Research*, 65 (1998), 653–93, referida em J.H. Brooke, "Introduction. The study of chemical textbooks," in Anders Lundgren, Bernadette Bensaude-Vincent, eds., *Communicating Chemistry. Textbooks and their Audiences, 1789–1939* (USA: Science History Publications, 2000), pp. 1–18.

XIX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

15 - 17 Abril 2004 | **Coimbra**



Comissão Científica

- Björn Lindman (U. Coimbra/U. Lund)/Presidente
- João C.M. Bordado (I.S. Técnico)
- Hugh D. Burrows (U. Coimbra)
- A.M. D'A. Rocha Gonsalves (U. Coimbra)
- J.M. Gaspar Martinho (I.S. Técnico)
- João Rocha (U. Aveiro)

Comissão Organizadora

- J. Sérgio Seixas de Melo (U. Coimbra)/Presidente
- M. Ermelinda Eusébio (U. Coimbra)
- M. Helena M. Gil (U. Coimbra)
- Isabel S. Gonçalves (U. Aveiro)
- Jorge M.C. Marques (U. Coimbra)
- M. João Moreno (U. Coimbra)
- Fernando Pina (U. Nova Lisboa)
- Marta Pineiro (U. Coimbra)
- M. Elisa S. Serra (U. Coimbra)
- Artur J.M. Valente (U. Coimbra)

Colaboração

- Núcleo de Estudantes de Química – AAC

Lições Plenárias

- Jim T. Guthrie (Universidade de Leeds, Inglaterra)
- M. da Graça Miguel (Universidade de Coimbra)
- Andrew P. Monkman (Universidade de Durham, Inglaterra)
- José J. G. Moura (Universidade Nova de Lisboa)
- Bengt Norden (Chalmers Institute of Technology, Suécia)
- Carlos Pascoal Neto (Universidade de Aveiro)
- Rui L. G. Reis (Universidade do Minho)

Iniciativas previstas

- Sessão de homenagem ao Prof. Alves da Silva
- Sessão-debate "A Química tem soluções?"
- Lançamento do Livro "Química de Polímeros – Contribuições Portuguesas"

Informações:

XIX ENCONTRO SPQ
Departamento de Química, Universidade de Coimbra
Tel: 239 852080; 239854463 & Fax: 239827703
Email: XIXSPQ@qui.uc.pt • <http://www.xixspq.qui.uc.pt>

As inscrições podem ser efectuadas "on-line" em www.xixspq.qui.uc.pt



Departamento de Química
Universidade de Coimbra



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

Doutor Thomas Schäfer

CONDUZIDA POR F. PINA E MARIA JOÃO MELO



Esta será a última entrevista a ser efectuada pela actual equipa editorial do boletim. Em vez de escolhermos uma personalidade com créditos firmados em consequência de percursos científicos mais ou menos longos, decidimos entrevistar alguém que se doutorou há dois anos, e que nem sequer é Português. E que representa uma outra faceta desta complexa realidade que é a Química em Portugal.

Esta é uma entrevista que tem a cor de um idealismo que acredita na Química como Arte e criação; um enorme desafio intelectual com vontade de ser útil. Deixa alguns sinais de alerta; quando os mais generosos, aqueles que tentaram e acreditaram ser possível construir Ciência em Portugal, desanimam e pensam em partir, o que fica? o velho, triste e cinzento País de antigamente?.

Nasceu em Neustadt na Alemanha, tendo obtido o diploma em Engenharia Química pela Universidade Técnica de Hamburgo-Harburg em 1994, e em 2002 doutorou-se em Engenharia Química na Universidade Nova de Lisboa. A pergunta evidente: porque razão veio fazer o seu doutoramento em Portugal?

Porque na altura vir fazer o doutoramento em Portugal era muito diferente de o fazer na Alemanha. Eu tinha passado um bocadinho pelo estrangeiro, e quando voltei à Alemanha, percebi que se tivesse de fazer o doutoramento na Alemanha seria muito mais rápido. Alguns amigos aconselharam-me mesmo

a fazer o doutoramento na Alemanha, porque mais tarde teria mais hipóteses no emprego, e a fazer o pós-doutoramento em Portugal. Mas eu queria ligar o doutoramento a uma experiência mesmo nova de viver durante mais tempo num país muito diferente, mas dentro da Europa. Porque queria ficar mais perto dos meus pais. Portugal e a Irlanda foram dois países que eu considereei, mas Portugal tinha a vantagem de ter uma língua diferente.

Vem de um país europeu com uma das maiores escolas de química da Europa (se afirmarmos que a Indústria Química nasceu na Alemanha talvez não

seja exagero). Sentiu ou notou a falta dessa grande tradição química?

Em primeiro lugar sou engenheiro Químico, mas não estava ligado à engenharia Química mais tradicional; no curso, a minha opção era Biotecnologia, bioreactores, o que na Alemanha não tinha assim uma tão grande tradição. Além disso, penso que, quando se está na universidade e se está inserido num projecto de doutoramento, a fazer algo de muito específico, muito especializado, não se sente assim tanto falta dessa tradição. Por isso, eu não penso que tenha influência o local onde se tira o doutoramento. Agora se for um doutoramento muito ligado à indústria, o que

não foi, e não teria sido também na Alemanha, nesse caso sim. Há obviamente, em comparação com a Alemanha, uma enorme falta de conversa e comunicação com a indústria. E eu noto isso. Colegas meus na Alemanha, depois do doutoramento, de facto têm vantagem de ter a indústria muito perto, para conversar, para ver quais são os problemas actuais, quais são os desafios também; enquanto aqui, estamos longe de tudo isso.

Mas escolheu uma carreira académica?

Sim, isso queria mesmo.

E porquê?

Não sei,...gosto. Tive a sensação que é isso mesmo que quero e até agora tem-se confirmado.

Não deu para arrepender?

Não, não!

No seu diploma o Thomas não escolheu a Química. É Engenheiro Químico, mas não era a Química que queria escolher na a sua carreira académica?

Na altura nem pensei nisso. Quando escolhi o curso de engenheiro Químico, foi por seguir o conselho de alguém do centro de aconselhamento na Alemanha; na altura não sabia que curso universitário escolher, queria tirar alguma coisa de Ambiente, fazer alguma coisa útil; fui avisado de que a Tecnologia Ambiental, como se chamava na Alemanha, era um curso muito especializado, que era uma coisa quase política, que podia ser uma opção muito arriscada, porque tem muito a ver com a legislação, que muda em pouco tempo. E disseram-me que se eu quisesse ter uma base mais larga, Engenharia Química seria muito melhor. E tinham razão.

Uma ferramenta?

Exactamente.

E ficou a gostar um bocadinho mais da Química?

Pode parecer estranho, mas eu não vejo separação. Eu penso que quem faz Engenharia Química um bocadinho mais avançada, que não esteja a desenhar

colunas de destilação, está a fazer Química. A Química nasceu na Alemanha e a Engenharia Química nasceu ao mesmo tempo, não houve nem há separação.

Para obtenção do seu grau de Engenheiro Químico efectuou um primeiro ciclo de 3 anos, o "pré-exame", seguido de um ciclo de 4 anos findo o qual obteve o Diploma. Ou seja, para obtenção do grau de Engenheiro foram necessários 7 anos? É esse o tempo necessário na Alemanha?

Não, são cinco anos e meio; eu comecei em Erlangen-Nürnberg, e na altura não era muito comum mudar depois de dois anos; o primeiro ciclo, preparatório, são de facto dois anos. Quase ninguém conseguia, na altura, fazer isso. O ciclo completo, preparatório e principal, são dois anos mais dois anos e meio, ou seja 9 semestres. Quando se muda de Universidade, o que não era hábito na altura, pode perder-se algum tempo com a transferência. Tem a ver com a facto das Universidades não terem o mesmo calendário escolar. Então perdi lá um meio ano e depois também no estudo principal; muita gente aproveita um bocadinho de liberdade que tem e estuda coisas à volta do tema principal. E além disso vai ao estrangeiro. Eu fiz o curso dentro da média alemã, mas havia de facto pessoas que fizeram tudo em nove semestres.

Uma vez que está perfeitamente integrado em Portugal, decerto que comparou o ensino da Engenharia Química na FCT-UNL com o da Universidade Alemã onde obteve o seu diploma de Engenheiro. Quer comentar?

Não tirei aqui o curso, por isso comparar é difícil; não tenho a experiência do doutoramento na Alemanha, não tenho a experiência de tirar o curso aqui. Mas vejo algumas coisas. E a principal diferença que eu vejo é que no sistema alemão se criam laços entre cadeiras diferentes; o importante não é tanto transmitir um conhecimento muito muito profundo, e muito pormenorizado, mas mostrar os conceitos, que são comuns a outras cadeiras; tenta-se mais abstrair, mais entender o sistema, o que

está por trás, alargar o mais possível os horizontes do saber. Eu acho que é uma educação muito horizontal; eu tive cursos de Ambiente, de Biotecnologia, Química de Termodinâmica, de tudo!

Mostrar que o saber não é estanque?

Sim, mas sobretudo que o mais importante não é ter o conhecimento, porque para isso basta saber onde está o livro, mas saber o que é se tem que saber. O objectivo do curso era ter uma ideia do que se trata e, quando se sabe que se tem falhas, saber onde procurar. Mas não saber isso tudo. Por outro lado, no estrangeiro, por onde tenho andado, os portugueses eram conhecidos por ter um conhecimento em pormenores da Engenharia Química incrível! Era fascinante, e muitas pessoas que conheci no estrangeiro ficavam impressionadas com o conhecimento das pessoas daqui. Mas é engraçado como, ao mesmo tempo têm muitas vezes uma falta de poder abstrair e assim ver todo o nível mais por cima. Estão muito enterrados ali, naquele problema.

Eu penso que aqui o Ensino da Engenharia é mais vertical, não se estabelecem laços e, acho que isso é uma perda de energia e tempo, porque este conhecimento que se tem depois não se sabe aplicar noutras áreas. Enquanto uma vez aprendido um conceito, ele se aplica em tudo. Nisso agradei imenso ter tirado o curso na Alemanha, porque esta forma de pensar me ajudou imenso.

E em relação à vida académica? Nota aqui grande diferença?

É muito variado na Alemanha. A Universidade de onde venho, onde eu tirei o primeiro grau, era na altura uma coisa muito estéril porque era uma Universidade nova; a Associação dos estudantes ainda tentou criar alguma vida, mas mesmo assim não conseguiu muito. Aliás é uma Universidade muito semelhante a esta (FCT/UNL), pois é também na margem Sul, de Hamburgo; por isso, muitas pessoas vivem em Hamburgo e passam muito pouco tempo no *Campus*.

O Prof. Alberto Amaral afirmou numa entrevista recente que os diplomas universitários estão desvalorizados. ("Hoje o diploma universitário em si, e com exceção de 2 ou 3 áreas muito especiais, já não tem o valor que tinha antigamente; um canudo era um pasaporte para o emprego, hoje não é nada") Sucedo o mesmo na Alemanha?

Não sei, tenho que pensar.

Aqui ir à Universidade e tirar um diploma, ainda é uma coisa socialmente bem vista. Na Alemanha não. Nós temos treze anos de escola, portanto mais que o décimo segundo, e temos a possibilidade de sair da escola e tirar um bacharelato ou uma coisa semelhante. Há quem escolha, por exemplo, só estudar numa Universidade Politécnica. Ou aprendem uma profissão. Quando não se estuda na Universidade, há muito que fazer na Alemanha. Há muitas possibilidades de aprender uma profissão durante dois ou três anos. E isso pode perfeitamente levar a uma vida muito boa. Aliás, muitas vezes melhor em termos financeiros ou outros, do que seguir o caminho da Universidade. Quando acabei a escola não havia muita gente no meu curso que quisesse ir para a Universidade. Antes pelo contrário. Muita gente, de propósito, acabou mais cedo porque não queriam perder este ano mais, porque sabiam que não iam seguir a Universidade. Obviamente cursos como Medicina e Arquitectura têm um certo prestígio, mas em princípio um Engenheiro Químico que tem um diploma, não é o "Senhor Engenheiro". O que quer dizer que as pessoas escolhem ir para a Universidade muito mais porque querem mesmo e não porque depois são *alguém*. Ou porque é preciso ter um diploma para ser bem visto na sociedade. De forma nenhuma. Quem não segue a Universidade tem todas as oportunidades da vida, mas mesmo todas.

Apesar do seu excelente curriculum, ainda não possui um posição de trabalho estável. Como vive com isso?

Cada vez pior (*risos*). Há alturas nas quais se fica muito saturado da situação e se pensa que, apesar de se gostar

tanto do que se está a fazer, se calhar seria altura de ser mais realista, e procurar simplesmente seja o que for; sobretudo quando se segue uma carreira académica imaginamos que se mais tarde não se encontra alguma coisa, vai ser cada vez mais difícil inserir-se na indústria. Eu, se por exemplo, tivesse um emprego agora na indústria e se fosse despedido, o que é muito provável também, pelo menos teria a experiência da indústria e podia ir para outra indústria. Até agora, felizmente, ultrapassei essas alturas em que quase queria mudar para a indústria ou fazer outra coisa, e continuei a seguir com o que gosto, mas é difícil.

Sendo assim, o que é que acha tão estimulante no trabalho de investigação que mesmo assim o faz arriscar e manter-se numa situação assim difícil?

Muito idealismo, digamos assim. A minha ideia era, e ainda é, que a investigação é uma área em que se pode interagir com muitas pessoas de uma maneira criativa. Para mim, francamente, a investigação é um processo como para outras pessoas pode ser fazer arte. Eu acho que é uma coisa criativa. É uma coisa onde realmente se pode criar coisas novas, comunicar com pessoas, ter ideias novas, reflectir sobre isso. Tudo isso que tem a ver com o velho sentido de uma Universidade. Essa ideia de ter um sítio, onde realmente se está obrigado, mas com imenso prazer, de criar uma coisa intelectualmente. Mas isso é o ideal, e a realidade torna-se cada vez mais diferente. E uma pessoa começa a pensar outra vez se a escolha terá sido acertada.

A realidade torna-se diferente do imaginado?

A realidade é diferente, digamos assim. O ideal que eu tenho de uma Universidade, cada vez menos o encontro na Universidade, e cada vez mais o encontro, e fico muito surpreendido, por exemplo, na indústria, onde têm centros de investigação; onde obviamente o objectivo é o lucro, mas onde estão obrigados a criar, a fazer.

Antes de vir para Portugal teve um percurso variado, com passagens de vários meses na Inglaterra, na Austrália e na própria Alemanha em diversas Universidades. Em sua opinião este vai e vem foi-lhe benéfico? Não houve o perigo de se dispersar em vários temas de investigação?

Sim, sim! Eu tenho tendência a dispersar-me muito (*risos*); mas até agora houve pessoas ou situações que me obrigaram a voltar ao caminho de onde vinha. Felizmente. Os meus pais, foram sempre um grande apoio, o que nessa altura foi muito importante; tive bolsas para ir ao estrangeiro, mas mesmo assim havia apoio financeiro, mas sobretudo houve apoio moral. Os meus pais são pessoas muito "assentadas", acharam que o que estava a fazer era muito diferente da vida deles, mas mesmo assim aprovaram. E isso para mim era muito importante. Assim pude desfrutar o máximo e agora estou muito feliz que tenha feito assim; ainda que fosse cansativo, porque era cada meio ano viver noutra sítio, fazer outra coisa, começar a gostar de uma coisa e deixá-la.

Nestes últimos anos deslocou-se a Itália e na próxima semana segue para Pisa onde vai permanecer alguns meses. Como tem sido a sua experiência em Itália?

De turista... (*risos*); tem sido uma experiência engraçada. Tenho estado em Siena e Pisa, Bolonha nessa zona toda; para mim a experiência foi engraçada porque eu vi uma Itália que não imaginava; eu nunca antes tinha estado em Itália, o que é muito atípico para um Alemão. Tinha uma ideia de Itália como a dos alemães que vão a Maiorca. Por isso, para mim foi engraçado ver um País que tinha uma atitude, pelo menos nessa zona, que é uma mistura entre a Alemanha e o Sul, mesmo o Sul, tal como se imagina. Só posso dizer isso; é tudo muito mais organizado (como na Alemanha), mas ao mesmo tempo mantiveram aquela vida animada.

Eu acho que não é por ser Alemão, que muitos Portugueses sentem exactamente o mesmo, o que falta aqui é infra-es-

trutura e organização em coisas pequenas. E lá, em Itália, apesar de muitas pessoas dizerem o contrário, eu senti que funcionava um bocadinho melhor.

O seu comportamento no dia a dia é o mesmo de qualquer Português consciente dos problemas do seu País; sente-se que tem o mesmo tipo de alegrias e de sofrimento pelas coisas boas e más que se vão sucedendo neste canto da Europa. Podemos defini-lo como um cidadão europeu?

É mesmo isso! Por exemplo quando estive na Austrália, queria voltar à Europa, ainda que não quisesse voltar à Alemanha. Eu senti a falta da Europa, de ver cidades. Sinto-me em casa em qualquer país da Europa, onde até agora tenho estado. Nuns mais do que nos outros (*risos*).

De acordo com a sua experiência é muito diferente viver em Portugal ou na Alemanha?

A mesma coisa não é. Mas há muitíssimo mais semelhanças do que se imagina. Comportamentos de pessoas, que se calhar entendo até melhor do que pessoas que não são da Alemanha; certas atitudes, o peso da hierarquia, que se sabe que existe na Alemanha e, que também existe aqui.

Como por exemplo?

Eu penso que se liga bastante à hierarquia. Apesar de no dia-a-dia, no trabalho, as pessoas se tratarem mais informalmente, esse peso está na cabeça das pessoas. É uma coisa se um colega diz algo, ou se é o chefe que está a dizê-lo. E isso não acontece noutros sítios onde tenho estado, onde se leva um colega tão a sério como o chefe. É uma questão de respeito. Não é o bom senso que conta, mas mais quem está a dizê-lo; a função da pessoa dá um bocadinho de mais peso ou menos peso ao que se está a dizer. Que se nota de uma maneira diferente na Alemanha, mas também toda a gente sabe que na Alemanha a hierarquia é uma coisa importante. Agora viver o dia a dia aqui e na Alemanha é totalmente diferente. Noto, também, quando volto a casa, quando

por exemplo preciso de ir ao médico, o contraste é total.

É mais fácil na Alemanha ir ao médico?

Não só mais fácil, é mais rápido, muitíssimo menos cansativo, e é muito calmo; é uma coisa que funciona mesmo. Eu sou de uma cidade muito pequena no norte da Alemanha, e vou ao médico lá, não tenho que deslocar-me à próxima cidade maior; e estou bem servido, o que dá uma enorme calma. Quando, agora, voltei à Alemanha interroguei-me de novo sobre o significado de qualidade de vida. Porque há muitos alemães que pensam que a qualidade de vida em Portugal é maior, porque o peixe é bom, e sabe tão bem, o sol e tudo isso. E têm toda a razão. Mas também é importante não se ter de preocupar todos os dias porque alguém te quer "lixar", como quando temos de tratar de algum papel; tu vais à "burocracia" e sabes como vai ser a administração, se te esqueceste de uma coisita tens de voltar a casa, regressar, ir outra vez para a fila. São coisas que lá (quase) não existem. E penso que isso é uma coisa que não se deveria desvalorizar. Porque dá uma grande calma interior.

A organização?

Sim. Não é uma coisa necessariamente má.

Se pudesse importar alguma coisa da Alemanha para Portugal o que seria? E o que é que exportaria?

Risos; exportaria o quê? (*risos*) o vinho; o que importaria da Alemanha seria a minha cerveja preferida! que aqui não se encontra. Mas não se pode importar ou exportar, porque essa variedade faz parte da nossa Europa; percebi também que as coisas têm de acontecer no seu ritmo e não se pode impor uma nova atitude onde não existe ainda.

Mas falou na organização e às vezes até nas pequenas coisas da infra-estrutura. E isso é então uma coisa que falta construir cá?

Eu penso na Alemanha há cinquenta anos atrás, não estou a dizer que Portugal está cinquenta anos atrás, mas lem-

bro-me que onde vivia a estrada era de terra batida. E era uma "chatice" porque quando chovia, e chovia muito, havia sempre buracos na estrada. As pessoas queixaram-se; demorou algum tempo, mas depois puseram lá asfalto. Na altura, a Alemanha era sem dúvida mais avançada do que Portugal e não havia assim tantos Países na Europa, além dos Países do norte, a Escandinávia, para onde se pudesse olhar e dizer, "olha ali funciona tão bem e aqui não". E demorou tempo, tanto como penso que demorará aqui. O nosso problema se calhar está em conseguir aceitar que não está tudo perfeito; deveríamos poder olhar para o lado positivo de certas coisas, e depois fazer um balanço muito racional; e dizer gosto mais destas coisas bonitas, e gosto tanto que posso aguentar as coisas que não são tão bonitas; caso contrário vou para um sítio onde as coisas que afinal pesam estão mais desenvolvidas.

A sua tese de doutoramento tem a ver com a recuperação dos aromas existentes no mosto do vinho, que se perdem durante a maturação. No fundo trata-se de numa fase posterior reintegrar esses aromas. Isso é compatível com um vinho biológico?

Eu não sei qual é a definição do vinho biológico? não se juntar nada? qual é a definição? O que nós sabemos é que os aditivos, que se juntam na fermentação ao vinho normal, são imensos. Tenho uma brochura lá em cima, francesa, e os franceses são muito puristas nestas coisas, e junta-se muito ao vinho para simplesmente fazer com que a levedura produza aromas melhores e tenha mais nutrientes. Isso são coisas que se juntam por serem declarados produtos naturais. Diz a legislação que se pode juntar ao vinho qualquer coisa que provenha do próprio vinho. É isso que estamos a fazer. O processo é limpo, utiliza uma membrana inerte, não há solvente, é uma barreira, quase física, e não há qualquer contaminação; obtemos, isso sim, um vinho mais rico.

Espera que as duas patentes de que é co-autor venham a ter algum sucesso comercial?

De uma já desistimos, pela falta de contactos com a indústria. Vamos apenas ficar com a patente portuguesa. E há outros trabalhos que se calhar mereciam ainda mais ser patenteados, mas o problema é sempre criar contactos com a indústria. Se a indústria não está interessada a patente não tem qualquer valor.

Tem trabalhado num laboratório associado que se dedica à Química Verde? Quer explicar-nos de que se trata?

Química verde é um conjunto de palavras que se usa para "vender alguma coisa", ou para conseguir fundos, ou para publicar o trabalho numa revista que está na moda. Há muita coisa que se chama Química verde no seu uso final, mas que para lá chegar não é assim tão "verde". Entendo que tem que haver estas expressões como Química Verde, Tecnologias limpas, mas à partida dever-se-ia fazer o processo sempre da melhor maneira, para não prejudicar o ambiente, porque a longo prazo são custos que se pagam. Não é preciso ser ambientalista para chegar até aqui. Eu tive um professor que me disse, "Eu sou a pessoa mais conservadora do mundo". Eu conhecia-o, e sabia que era músico, era uma pessoa muito distraída, e não me parecia uma pessoa "conservadora" no sentido político; mas ele

disse-me isso e, depois olhou para mim, e acrescentou, "-porque eu gostaria de conservar a Natureza, e as coisas como estão." E assim eu entendo a Química Verde. Eu acho que se deveria sempre tentar pensar a longo prazo, quais são as consequências no futuro. É um dever, pois se andarmos distraídos podemos estragar muito. E iremos pagar por isso.

Isso é uma filosofia, uma forma de estar; há quem pense que vale a pena pagar esse preço pelo progresso.

O progresso não se exclui de forma nenhuma. Se eu construir uma fábrica que produz um bom polímero, um polímero excepcional, com aplicações fantásticas, mas polui muito o ambiente em volta, para mim isso não é progresso. Um bocadinho como dizem aqui, que há alguns portugueses que gostam de limpar a casa, mas despejam a sujidade na rua. A casa está limpa mas, lá fora está sujo, e isso não é bom; a longo prazo paga-se, e com a indústria é igual. Há uma zona na Alemanha perto de Frankfurt, Frankfurt-Hoechst, onde, de vez em quando, havia um acidente; lembro-me de uma vez, em que houve uma notícia no jornal, relatando que as pessoas tinham de fechar as janelas, e as plantas tinham todas ficado amarelas, durante dois dias. Mas depois não

se ouviu mais nada, porque afinal era uma grande empresa e tinha muitos empregos. A Alemanha tem a sua fama devido à Química, mas isso teve também um preço. O Reno era um dos rios mais poluídos da Europa; agora estão a investir nele para o despoluir. A longo prazo nota-se que a qualidade de vida se deteriora, inclusive em termos de saúde e, tudo isso são custos. Enquanto a vida humana valer alguma coisa, e vale ainda, há a obrigação de a proteger; então, se é verdade, devia-se viver de acordo com isso.

A Química tem futuro? Ou vai ser "engolida" pelas grandes áreas científicas do séc. XXI a Bioquímica e as Ciências dos Materiais?

Eu olho para a Química como interações entre moléculas. E nesse caso acho impossível engolir a Química, porque ela está em todo o lado!

Perfil

O jovem Doutor Thomas Schäfer nasceu em Neustadt i. H., no norte da Alemanha em 1968.

Obteve o diploma de Engenheiro na Technische Universität Hamburg-Harburg, em 1994, após ter passado pela Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, onde fez o pré-exame. Em 2002 concluiu o seu doutoramento em Engenharia Química, na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

O Doutor Thomas Schäfer tem tido um percurso científico muito curioso. Em 1991 esteve no Reino Unido na Universidade de Bradford a trabalhar

com o Doutor Nayland Stanley-Wood, em 1992 regressa à Alemanha para trabalhar no Departamento de Tecnologia de membranas do centro de investigação GKSS em, Geesthacht. Entre 1993 e 1995 trabalhou por períodos mais ou menos longos na Holanda, na Austrália e de novo na Alemanha. Em 1995 inicia o seu período de investigação em Portugal, alternado com frequentes deslocações aos mais diversos laboratórios por essa Europa fora. O Doutor Thomas Schäfer ilustra bem a imagem que muitos de nós têm de um cidadão europeu. O modo como se integrou na vida comunitária do nosso País e a vontade que sempre manifestou para procurar melhorar o estado das coisas,

com um empenho que infelizmente muitos dos próprios portugueses não manifestam, é um exemplo disso. Por outro lado o Doutor Thomas Schäfer está dentro, mas ao mesmo tempo tem um distanciamento que lhe permite ser um observador privilegiado da nossa realidade. É co-autor de duas patentes, quatro capítulos em livros, e mais de uma dezena de publicações em revistas internacionais de prestígio da área da Engenharia Bioquímica. Como reflexo da sua internacionalização foi várias vezes convidado a fazer comunicações e seminários, e já apresentou vinte e três comunicações orais em conferências internacionais.

Agora em Português!

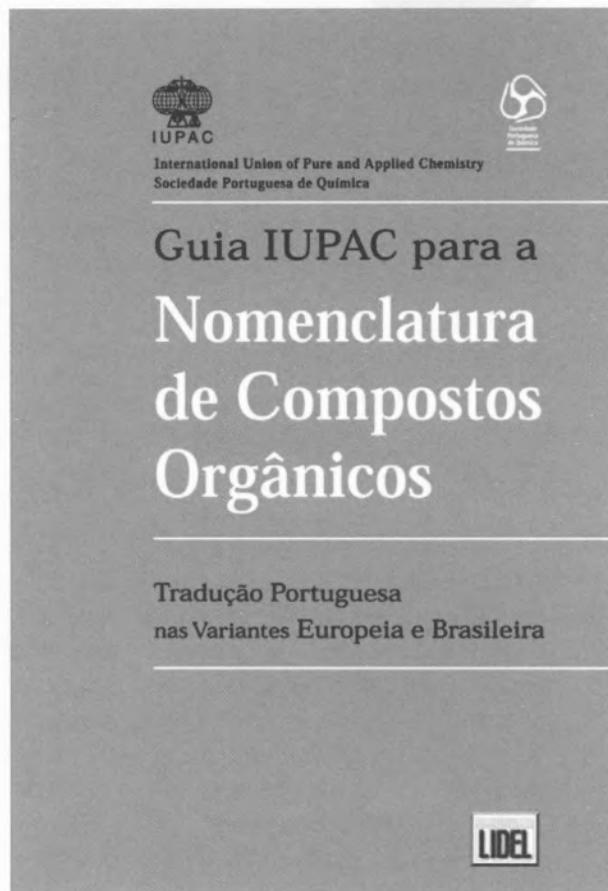
Um livro de referência para todos os Químicos!

Porque é necessário saber identificar uma espécie química por meio de uma palavra escrita ou pronunciada;

Para que o leitor, ou simplesmente o ouvinte, possa deduzir a estrutura a partir do nome, os nomes dos compostos devem ter tanta relação quanto possível com as suas estruturas;

E como tudo isto requer um sistema de princípios e de regras, cuja aplicação dá origem a uma nomenclatura sistemática,

Aparece, agora em PORTUGUÊS, o Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos que actualiza o conjunto de regras contidas na última edição de *Nomenclature of Organic Chemistry* e permite ao utilizador criar nomes correctos, na nossa língua, adaptados a cada caso particular.



RESULTADO DE UM EXAUSTIVO
TRABALHO DE CONSULTA

REVISTO POR INÚMEROS
ESPECIALISTAS NACIONAIS

Tradutores

- Ana Cristina Fernandes - Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias de Lisboa
- Bernardo Herold - Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa
- Hernâni Maia - Universidade do Minho
- Amélia Pilar Rauter - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
- José Augusto Rosário Rodrigues - Universidade Estadual de Campinas do Estado de São Paulo

ADAPTADO À LÍNGUA PORTUGUESA

Inclui referência à variante brasileira sempre que esta seja diferente da europeia

LIDEL - Edições Técnicas, Lda
Www.lidel.pt • E-mail: promocao@lidel.pt
Lisboa: 213541448 • Porto: 225097993/5 • Coimbra: 239822486



Cristalografia e Função de Canais Membranares

TERESA F. MOURA*

Cristalografia e Função de Canais Membranares

No início do mês de Outubro de 2003 foram anunciados os nomes dos dois cientistas americanos laureados com o Prémio Nobel da Química, pelas "suas descobertas relacionadas com canais existentes nas membranas celulares". Peter Agre da Universidade de Johns Hopkins em Baltimore "pela descoberta do canal de água" e Rodrick MacKinnon da Universidade de Rockefeller em Nova Iorque "por estudos estruturais e mecanísticos de canais iónicos". Ao ouvir pela rádio esta notícia fiquei particu-

larmente emocionada pois toda a minha vida científica tem andado à volta do transporte biológico. Embarquei neste campo logo no início da década de setenta, enquanto estagiária no Laboratório de Fisiologia do Instituto Gulbenkian de Ciência a trabalhar com o Prof. Hugo Gil Ferreira em transporte biológico. Terminado o meu estágio, licenciiei-me em Eng. Química no IST e fui doutorar-me em Fisiologia para a Universidade de Berkeley onde conheci o Prof. Robert Macey que trabalhava em *canais de água* e com quem desde então tenho mantido estreita colaboração.



Rodrick MacKinnon

"por estudos estruturais e mecanísticos de canais iónicos"

Canais Iónicos – Rodrick MacKinnon

Nos organismos pluricelulares os compartimentos intra e extracelulares, embora sendo geralmente isotónicos (igual

concentração de água), são electrólitos de composição distinta onde se verifica uma distribuição assimétrica de várias espécies com particular relevância para o K^+ e o Na^+ . Os gradientes de concentração destes iões são mantidos à custa da operação de um sistema de transporte activo membranar (bomba de Na^+) que, consumindo energia metabólica das células, estabelece estes gradientes de tal modo que $[K^+]_{in} \gg [K^+]_{ex}$ e que $[Na^+]_{in} \ll [Na^+]_{ex}$. Praticamente todas as membranas celulares têm canais específicos para estes iões sendo, pois, permeáveis ao K^+ e ao Na^+ . A diferença de potencial eléctrico através das membranas biológicas é largamente determinada pela soma ponderada dos potenciais de Nernst dos iões em presença, para os quais a membrana é permeável e, de entre estes, o potencial de difusão do K^+ é dominante. O potencial de membrana das células excitáveis (nervo e músculo) é de cerca de -70 mV. As permeabilidades para o sódio e para o potássio destas células alteram-se transitoriamente

na presença de estímulos químicos e físicos e, em especial, quando o potencial de membrana varia. Estas variações do potencial de membrana determinam alterações na conformação dos canais iónicos e variações dramáticas na sua permeabilidade, servindo estas alterações de sinais eléctricos. Esta capacidade é utilizada pelo sistema nervoso para iniciar, processar e transmitir mensagens.

O trabalho de Rodrick MacKinnon situa-se ao nível destes canais iónicos tendo conseguido resolver a estrutura do canal de K^+ sensível à voltagem e permitindo assim a visualização dos mecanismos moleculares subjacentes à condução, especificidade e activação destes canais.

Electrofisiologia de canais de K^+

A existência de canais iónicos específicos para o Na^+ e para o K^+ nas membranas de células excitáveis foi postula-

* Departamento de Química, Centro de Química Fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, email: tfm@dq.fct.unl.pt

da nos anos cinquenta por Hodgkin, Huxley e Katz, quando conseguiram registar o comportamento do axónio gigante da lula após inserção no seu interior de um fio de prata. Verificaram que a variação de potencial de membrana medida (potencial de acção) estava directamente relacionada com correntes iónicas (iões Na^+ a entrar na célula e iões K^+ a sair da célula), tendo concluído que, sendo a camada bilipídica muito impermeável a iões, estes teriam de passar através de poros aquosos existentes na membrana celular. Hodgkin e Huxley ganharam o Nobel da Medicina em 1963 pela caracterização rigorosa que fizeram do potencial de acção, descrevendo a cinética do transporte através de canais iónicos do nervo, que consideraram serem específicos para os respectivos iões, serem activados por voltagem, possuírem portões (ou válvulas) activáveis ou inactiváveis. Assim, a existência de canais específicos de dimensões moleculares foi postulada muitas décadas antes da possibilidade da sua visualização e originou um campo científico próprio, o da Electrofisiologia, onde a caracterização dos canais é feita a partir da medição de correntes transmembranares em condições experimentais bem determinadas, na presença e ausência de inibidores específicos (1). Este campo ganhou um enorme impulso quando Neher e Sackmann (Nobel de Medicina em 1991) desenvolveram uma técnica a nível molecular que permitiu a detecção de correntes de canais isolados e consequentemente a sua caracterização individual. A técnica de retalho controlado (*patch clamp*) baseia-se na formação de um selo na ponta de uma pipeta de vidro (1 μm de diâmetro) quando esta se encosta à superfície da membrana, ficando a ponta revestida por um retalho de membrana com um número diminuto de canais.

A identificação molecular destes canais, a proposta para a existência de filtro de selectividade e a verificação experimental da existência de portões de activação datam dos anos 60 e 70.

No final da década de oitenta conseguiu clonar-se pela primeira vez os genes responsáveis pelas várias proteínas componentes dos canais de K^+ da mosca da

fruta e nos últimos dez anos foram identificados os mesmos genes numa grande variedade de organismos, o que permitiu postular que os canais de K^+ de diferentes organismos devem ter estruturas idênticas. Por variadas experiências de mutagénese puderam ainda ser identificadas determinadas regiões do canal envolvidas em funções específicas.

MacKinnon começou em 1989 a sua carreira de electrofisiologista tendo escolhido estudar o canal de K^+ por, segundo ele, ser na altura um dos menos conhecidos. Caracterizou a inibição do canal por uma toxina extraída do veneno dos escorpiões e concluiu que esta actuava directamente na zona do poro do canal e, por indução de mutações no gene em localizações muito precisas, determinou a região da proteína com capacidade de ligação ao K^+ . Em 1996, com larga experiência em electrofisiologia e biologia molecular decidiu envolver por outras técnicas, a cristalografia de RX, que lhe permitiriam obter a estrutura tridimensional do canal.

Assim, antes de se ter acesso à estrutura do canal de K^+ da bactéria *Streptomyces lividans* obtida em 1998 por Rodrik MacKinnon e seus colaboradores, já se sabia que os canais eram específicos para K^+ (permeáveis a Rb^+ e Cs^+ e impermeáveis a iões mais pequenos como o Na^+ e Li^+), já havia sido proposta a existência de um filtro de selectividade do canal (zona mais estreita do canal), um mecanismo de transporte em fila única dos iões dentro do filtro (previsto por Keynes), a desidratação dos iões antes da sua entrada no filtro (previsto por Hille) e a existência de grupos dentro do filtro que estabelecessem interacções com o ião K^+ tornando assim energeticamente favorável a sua entrada no filtro. Sabia-se que o canal rectificava, isto é, para as mesmas condições experimentais o fluxo de saída de iões era muito mais elevado do que o de entrada e era conhecido um inibidor específico de todos os canais de K^+ , o ião de tetraetil amónio (TEA). Já tinha sido identificada por vários investigadores, incluindo Mackinnon, a sequência de aminoácidos da parede do filtro, considerada a "assinatura" característica do

canal de K^+ conservada ao longo da evolução, assim como a existência de vários resíduos carregados positivamente relacionados com o sensor de voltagem do canal. Já se sabia que o canal era uma proteína tetramérica de monómeros idênticos, e que cada monómero continha a "assinatura". Faltava a visualização da estrutura para se poder compreender os mecanismos envolvidos na selectividade, na condução rápida ($\approx 10^8$ iões s^{-1} no pico das correntes, 50 vezes superior ao valor "turn over" da anidrase carbónica, considerado o valor mais elevado de todas as enzimas) e na sensibilidade do canal à voltagem, o que só seria possível após obtenção da estrutura tridimensional do canal por cristalografia de RX. Em 1996 a perspectiva de sucesso na obtenção de estruturas cristalográficas de proteínas membranares era ainda muito longínqua, mesmo para especialistas neste campo.

Foi com esse objectivo específico que em 1996 Rodrik MacKinnon, um electrofisiologista com ampla experiência em biologia molecular, mas sem nenhuma experiência feita em cristalografia dos RX, se transferiu da Universidade de Harvard, onde era professor, para a Universidade de Rockefeller. Segundo declarou numa entrevista, a Universidade de Rockefeller aceitou o risco de o contratar, sabendo que o seu projecto de determinação da estrutura do canal de K^+ era extremamente ambicioso e de muito difícil execução e que, embora ele fosse um cientista com provas dadas, não tinha currículo feito nas técnicas essenciais à prossecução do projecto a que se propunha.

O grande desafio, que MacKinnon e sua equipa tiveram que enfrentar, foi o de conseguir estabelecer as condições experimentais para a obtenção de cristais de boa qualidade de uma proteína membranares. Escolheram trabalhar com bactérias que expressassem canais de K^+ pois estas são fáceis de produzir em grandes quantidades. Para garantir a manutenção da estrutura do canal, os passos seguintes requeriam que os canais fossem extraídos das membranas ainda ligados aos seus lípidos nativos, e que os cristais fossem obtidos antes de ter havido qualquer dissociação destes.



figura 1: Vistas do tetrâmero KcsA K⁺: Nos painéis A (vista de topo) e B (vista lateral) cada monômero está representado a uma cor. C. Vista lateral só das meias hélices e das hélices internas que se entrecruzam, S6. D. Vista lateral após remoção de duas subunidades de modo a tornar-se visível a região da "assinatura" (Retirada da referência 2)¹

Ao longo de todo o processo foi a sua grande experiência como electrofisiologista que permitiu que, em sucessivas etapas, a funcionalidade dos canais fosse sempre verificada. MacKinnon refere que a parte mais difícil de ultrapassar foi a da optimização das condições experimentais pois o número de parâmetros a ajustar era enorme. Envolveria testar uma multiplicidade de condições o que poderia levar muitos anos (cerca de 900 condições experimentais diferentes a 2 temperaturas diferentes e com 10 detergentes diferentes). Felizmente, segundo ele, a optimização foi possível após dois anos de trabalho árduo de toda a sua equipa!

Estrutura do canal de K⁺ obtida por Rodrick MacKinnon

A determinação da estrutura cristalina do canal de K⁺ da bactéria *Streptomyces lividans* apareceu na revista Science em Abril de 1998 (2), dois anos após a transferência de MacKinnon para a Universi-

dade de Rockefeller. MacKinnon relatou à revista *Nature* em Julho de 2002, que no primeiro dia do ano de 1998 acordou com a sensação estranha de que o "seu momento de eureka" tinha sido só um sonho! Durante a madrugada anterior tinha passado largas horas sozinho a processar dados da estrutura do canal. Após cada iteração, o canal aparecia-lhe cada vez mais nítido tendo a dada altura começado a emergir as imagens dos iões K⁺ alinhados dentro do filtro, tal como tinha sido previsto há 50 anos atrás por Hodgkin e Keynes! MacKinnon confidenciou ter ficado perplexo e muito entusiasmado com esta descoberta e ao mesmo tempo desanimado por não a poder partilhar com ninguém! Recordou então que muitos colegas seus, dois anos antes, lhe tinham vaticinado que seria quase impossível que ele pudesse resolver a estrutura do canal de K⁺!

A estrutura do canal de K⁺ da bactéria *Streptomyces lividans* (KcsA K⁺) permitiu a visualização dos mecanismos mo-

leculares envolvidos na selectividade dos canais e na condução rápida dos iões, resolvendo assim o aparente paradoxo da compatibilidade entre a grande afinidade observada versus as elevadíssimas taxas de permeação medidas. A resolução desta estrutura permitiu também explicar o fenómeno da rectificação do canal, isto é, a diferença entre as taxas de permeação observadas quando o movimento dos iões se processa de dentro para fora ou em sentido contrário. Só em 2003 apareceram na revista *Nature* outros artigos da equipa de MacKinnon que elucidam as bases moleculares do mecanismo de activação dos canais de K⁺ sensíveis à voltagem, os da arqueobactéria termofílica *Aeropyrum pernix* (KvAP K⁺).

Sabe-se que existem duas variedades de canais de K⁺, uma mais complexa que contém 6 segmentos transmembranares por subunidade (S1 a S6), de que é exemplo o KvAP K⁺, e outra que contém só 2 (S5 e S6), como o KcsA K⁺.

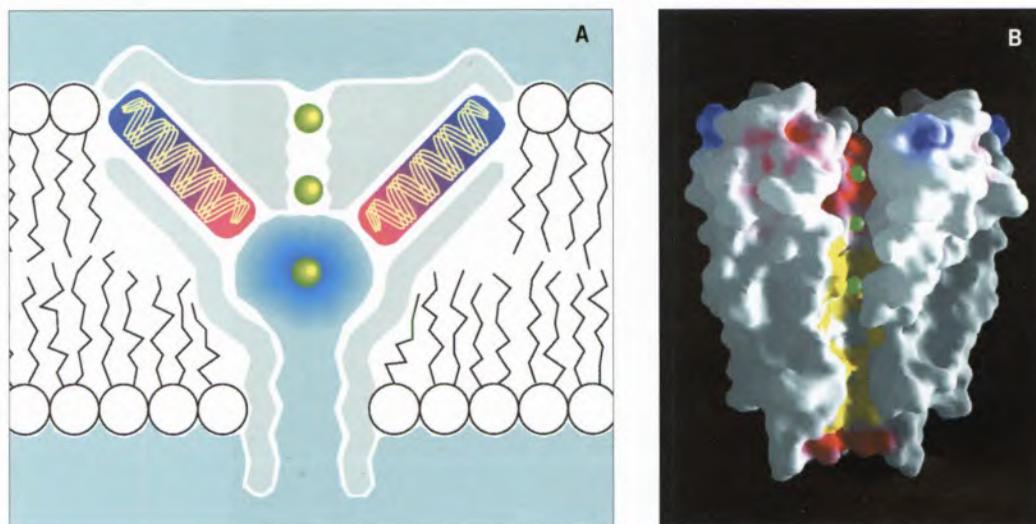


figura 2 Visão do interior do canal com 2 íões no filtro de selectividade e 1 no interior da cavidade central. A. Esquema que mostra os dois mecanismos de estabilização do K^+ no interior do canal: a orientação dos pólos negativos (cor vermelha) das duas meias hélices para o interior do canal com os pólos positivos, cor azul, para a superfície. Cavidade central larga e aquosa. B. Visão de uma secção das paredes do canal coloridas de acordo com as suas propriedades físicas: azul, zonas carregadas positivamente, vermelho, zonas negativas e amarelo zonas hidrofóbicas. (Retiradas da referência 2).

Estes últimos são versões truncadas dos primeiros faltando-lhes os segmentos S1 a S4. A arquitectura do canal é em qualquer dos casos sempre um tetrâmero de monómeros idênticos que se organizam em torno de um poro, no qual as S6 (interiores) e S5 (exteriores) são sempre as envolventes do poro central.

A sequência de aminoácidos do canal mais simples (KcsA) é muito idêntica à sequência dos dois últimos segmentos dos canais mais complexos (KvAP e canais das células eucarióticas), em especial na zona do poro e, também, em duas camadas de resíduos aromáticos situadas à superfície da membrana, nas interfaces entre os meios intra e extracelulares e a bicamada estendendo-se estes resíduos pelo interior hidrofóbico da membrana.

A figura 1 A e B mostra duas vistas do canal KcsA K^+ que apareceram no artigo original da Science. Na vista de topo pode ver-se o poro do canal no centro das quatro subunidades (representadas cada uma por uma cor diferente). Na vista lateral pode observar-se que cada subunidade tem duas hélices transmembranares, a S6 mais interior que está no centro do canal e que tem um ângulo de entrada de cerca de 25° relativamente ao eixo perpendicular à membrana (figura 1 C) e a S5 mais exterior, em contacto com o meio hidrofóbico da bicamada e que a atravessa pratica-

mente (anti)paralela à S6 (figura 1 D). Estas duas hélices estão ligadas por uma sequência de 30 aminoácidos organizados em três domínios distintos, uma estrutura extracelular "turrel", uma meia hélice "pore helix" e a sequência "assinatura" da qual faz parte o filtro de selectividade. A sequência "assinatura" tem 5 aminoácidos: treonina T, valina V, glicina G, tirosina Y e glicina G (TVGYG), em que apenas 3 são visíveis na figura 1 D e determina a zona mais estreita do canal. As hélices S5 e S6 estão posicionadas de tal modo na membrana que segundo MacKinnon parecem pétalas de uma flor a abrirem-se para o meio extracelular com as S6 a entrecruzarem-se no interior citoplasmático. As meias hélices partem do meio extracelular quase paralelas às S6, comportando-se como dipolos, estando o pólo negativo orientado para o centro do canal e estabelecem interacções com o resto da proteína de modo a estabilizar a estrutura tridimensional (figura 1 C). A sequência característica TVGYG está no interior das hélices S6 e das meias hélices (figura 1 D).

O canal central formado pelos 4 monómeros tem cerca de 40 \AA de comprimento e está dividido em duas zonas distintas (figura 2 A). Entrando pelo meio extracelular aparece o filtro de selectividade, a zona mais estreita do canal com 2.8 \AA de raio e 12 \AA de comprimento. O filtro desemboca na cavida-

de central, de paredes hidrofóbicas, que está em contacto com o meio citoplasmático, e tem 28 \AA de comprimento e 10 \AA de raio na sua zona mais larga. A abertura da cavidade para o meio intracelular é controlada por vários factores (voltagem, ligandos e outros processos mediados por nucleótidos cíclicos intracelulares), podendo assim o canal estar fechado (inactivo), quando a abertura desta cavidade é mínima, ou aberto (activo), quando a abertura é máxima, chegando a atingir 12 \AA .

As duas entradas do canal, quer do lado citoplasmático, quer do lado extracelular, apresentam à superfície da membrana uma elevada densidade de cargas negativas, tornando-as muito electronegativas e portanto atractivas para a entrada de um catião. Em particular, na entrada extracelular encontram-se enterrados à superfície da bicamada 4 cargas negativas (por subunidade) provenientes de cadeias laterais de dois aminoácidos ácidos (glutâmico e aspártico).

Na figura 2 B pode ver-se a superfície do canal colorida de acordo com as suas propriedades físicas. Assim áreas a azul referem-se a zonas carregadas positivamente, seguindo-se as zonas a branco e terminando nas vermelhas que indicam zonas carregadas negativamente. No interior do canal as zonas a amarelo representam as paredes com características hidrofóbicas da cavidade central.

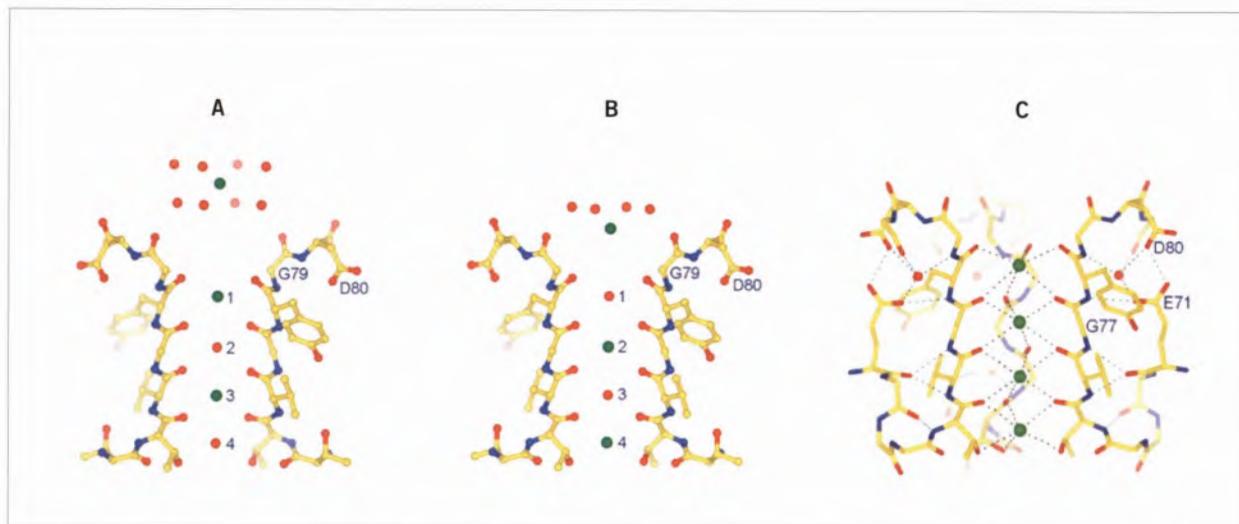


figura 3 Filtro de selectividade com 4 posições possíveis para o íon K^+ . **A.** Íon K^+ à entrada extracelular com 8 moléculas de água coordenadas e dentro do filtro de selectividade 2 íons K^+ nas posições 1 – 3 e 2 moléculas de água nas posições 2 – 4. **B.** Íon K^+ à entrada extracelular parcialmente desidratado devido à presença de grupos carbonilo à entrada do poro e 2 íons K^+ nas posições 2 – 4 e 2 moléculas de água nas posições 1 – 3. **C.** Coordenação de 4 íons K^+ no interior do filtro de selectividade, em que cada íon está localizado no centro de 8 átomos de oxigénio. (Retirada da referência 3).

Filtro de Selectividade

Mackinnon e colaboradores verificaram em 2001 (3) que o filtro de selectividade apresenta à entrada extracelular 4 grupos carbonilo ($-C=O$, de 4 glicinas, uma de cada monómero) capazes de retirar metade das camadas de hidratação do íon, ajudando na desidratação ou hidratação dos íons que entram ou saem do filtro (figura 3). Os 5 aminoácidos da "assinatura" (TVGYG) que forram a parte mais estreita do poro apresentam para o seu interior os grupos carbonilo da sua cadeia principal e desviam para o interior da membrana os seus resíduos que estabelecem interações com o resto da proteína. Assim, no interior do filtro existem os grupos carbonilo necessários à estabilização do K^+ dentro do canal, determinando a especificidade para o íon. O diâmetro do canal (2,8 Å) permite a optimização das interações entre os oxigénios dos grupos $-C=O$ e o K^+ impossibilitando no entanto que as mesmas se possam estabelecer com íons mais pequenos (como o Na^+). Este diâmetro parece ser consequência directa das interações (*van der Waals* ou pontes de H) que os resíduos dos 5 aminoácidos estabelecem com o resto da proteína (visto estarem orientados para as hélices e meias hélices e não para o centro do canal) e da presença dentro do canal do próprio íon K^+ . Mackinnon e colaboradores verificaram que o diâme-

tro do filtro diminuía drasticamente em estruturas obtidas em meios com concentrações muito baixas de potássio (o filtro quase colapsava), tendo concluído então que não eram só os aminoácidos da "assinatura" que determinavam o diâmetro do canal, mas também a presença do íon K^+ dentro do mesmo. Sugeriram então que esta diminuição de diâmetro observada em concentrações baixas de K^+ poderia estar ligada ao fenómeno da rectificação observado em experiências de electrofisiologia. Assim, as taxas de permeação de K^+ , medidas quando o fluxo se processa do meio exterior (onde a $[K^+]$ é baixa) para o interior (onde a $[K^+]$ é elevada), são muito mais baixas que as medidas em sentido contrário.

Embora dentro do filtro existam 4 posições (1 a 4) possíveis para o K^+ , só duas podem ser ocupadas simultaneamente (1–3 ou 2–4), sendo as outras duas ocupadas por moléculas de água. Assim, dentro do filtro existem simultaneamente só 2 íons de K^+ separados por 1 molécula de água. A selectividade do canal é conferida pelo seu filtro (grupos carbonilo e dipolos) e a rápida condução é conseguida à custa da repulsão electrostática que se verifica quando um terceiro íon entra dentro do canal.

Cavidade Central

A cavidade central que liga o filtro de selectividade ao meio intracelular tem 28 Å de comprimento e 10 Å de diâmetro e está hidratada, criando um ambiente favorável ao K^+ (de elevada constante dieléctrica contrastando com o interior da bicamada lipídica, figura 2 A). No centro da cavidade e na direcção da entrada do filtro de selectividade existe um íon K^+ , que se mantém hidratado com 8 moléculas de água ordenadas (4 acima e 4 abaixo do íon), existindo no resto da cavidade mais moléculas de água desordenadas chegando-se a atingir uma $[K^+] \approx 2$ M. O posicionamento do íon no centro da cavidade e na direcção do filtro de selectividade, assim como a presença à entrada do filtro dos pólos negativos das 4 meias hélices, favorecem a entrada no filtro do íon residente na cavidade. A superfície da cavidade está forrada por resíduos com características hidrofóbicas, não havendo, pois, qualquer interacção entre estas paredes e o K^+ ou a água, facilitando, assim, a passagem do íon para o filtro.

Devido à inclinação com que as hélices S6 e S5 atravessam a bicamada, a entrada citoplasmática da cavidade central é muito estreita quando o canal não está activado, pois as extremidades das hélices S6 entrecruzam-se fechando o canal (figura 1 C). A abertura dá-se por afastamento destas extremidades quan-

figura 4: Canal KvAP com 6 hélices S1 a S6. As S5 e S6 são as mais interiores e os sensores de voltagem S3b – S4 (a vermelho) as mais exteriores. A ligação S4 – S5 "linker" sente o movimento dos sensores de voltagem e transmite-o às hélices S5 e S6 provocando nestas alterações conformacionais e a consequente abertura ou fecho do canal. **A.** Canal inactivo com sensores no interior da camada bilipídica perto do meio citoplasmático. **B.** Canal activado, sensores movimentam-se e aproximam-se da superfície extracelular. (Retirada da referência 5).

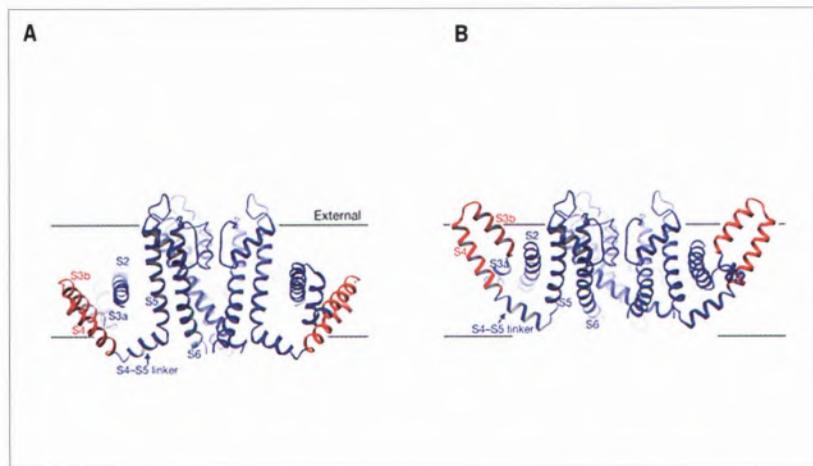
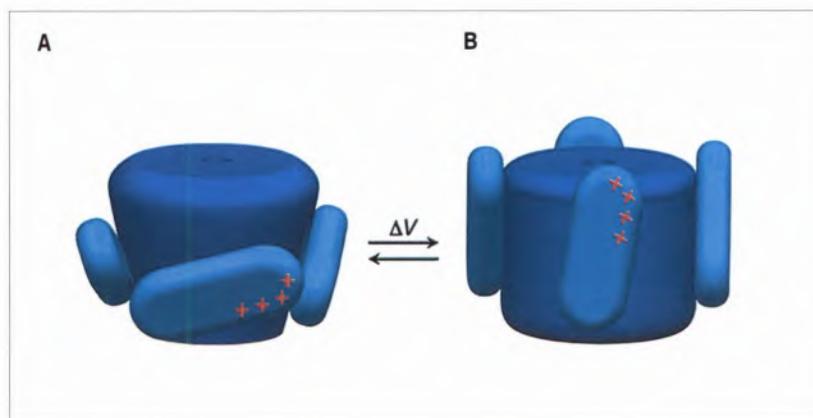


figura 5: Modelo que exemplifica os dois estados do canal associados à posição dos sensores de voltagem. As cargas positivas da hélice S4 provocam uma corrente "gating current" no seu movimento através da membrana. **A.** Canal inactivo, fechado. **B.** Canal activo, aberto. (Retirado da referência 4).



do o canal é activado (por voltagem, ligandos ou processos intracelulares).

Activação do Canal por Afastamento das Hélices S6

O entrecruzamento das 4 hélices S6 provoca o fecho da cavidade central correspondendo esta configuração a uma forma inactiva do canal. Quando o canal é activado, há um afastamento dos terminais das S6 criando-se uma abertura de 12 Å de diâmetro da cavidade central para o lado citoplasmático. Esta abertura só é possível devido à flexibilidade das hélices S6 que lhes é conferida pela presença de um resíduo de glicina a meio da hélice. A glicina é o aminoácido que tem o grupo lateral mais pequeno e a sua presença confere às proteínas uma grande mobilidade nesse ponto (comporta-se como uma dobradiça). Assim, se for aplicada uma força lateral às hélices S6, os seus terminais intracelulares afastam-se surgindo uma continuidade entre a cavidade central e o meio citoplasmático reduzindo-se ao fil-

tro de selectividade a zona de permeação do canal. Verifica-se que há uma conservação desta glicina (dobradiça) em todos os canais de K⁺ actualmente conhecidos, assim como há a conservação de um outro resíduo (alanina ou glicina) a uma distância de 5 aminoácidos da dobradiça e mais próximo do meio intracelular. Devido à localização particular deste segundo aminoácido na S6, o seu resíduo está apontado para o interior da cavidade o que determinaria que, se a sua dimensão não fosse suficientemente pequena, a abertura da cavidade ficasse bloqueada mesmo quando o canal estivesse activado.

Sensores Voltagem

Nos artigos publicados na revista *Nature* já em 2003 (4, 5), Mackinnon e colaboradores tentaram obter a estrutura de um canal com 6 segmentos (S1 a S6) tendo verificado que a obtenção de cristais de várias destas proteínas era muito difícil, possivelmente devido à grande mobilidade dos primeiros 4 segmentos,

obtendo-se em geral agregados de tetrâmeros impossibilitando, assim, a cristalização. Sabendo desta dificuldade e depois de uma pesquisa exaustiva, conseguiram finalmente cristalizar canais de K⁺ de uma arqueobactéria termofílica *Aeropyrum pernix* KvAP e com estes estudos pretenderam elucidar fundamentalmente os mecanismos envolvidos na activação dos canais por voltagem.

Verificaram para estes canais KvAP que toda a região do poro (filtro de selectividade e cavidade central) era idêntica à descrita anteriormente e que, tal como no canal KcsA, as hélices S5 (exterior) e S6 (interior) eram as envolventes do canal condutor e mantinham as mesmas estruturas antiparalelas. Mackinnon e colaboradores sugeriram então que o movimento de abertura do canal provocado pelo afastamento dos terminais citoplasmáticos da S6 a partir da glicina (dobradiça), devia ser acompanhado por igual movimento das S5, sendo que o conjunto se moveria como um bloco.

A estrutura mostrou que as restantes hélices (S1 a S4) se encontram mais afastadas do centro do poro. Na camada concêntrica seguinte à S6-S5 encontram-se as hélices S1 e S2, sendo a localização mais afastada do centro a das S3 e S4 (figura 4 A e B para canal inactivo e activo respectivamente). Verificaram no entanto que, contrariamente ao previsto anteriormente, o segmento S3 não é constituído por uma só hélice, mas sim por 2 hélices, as S3a e S3b, ligadas por uma ansa "loop". A S3b por sua vez está intimamente ligada por uma ansa ao terminal amino da S4 e este conjunto tem características muito hidrofóbicas (exceptuando 5 resíduos, argininas, carregados positivamente, distribuídas pela S4). MacKinnon e colaboradores verificaram que estes conjuntos S3b-S4 dos 4 monómeros eram os sensores de voltagem e baptizaram-nos de **pás sensores de voltagem**, "*voltage sensor paddles*". Descreveram-nos de acordo com as suas características de polaridade, carga e estrutura secundária como sendo hidrofóbicos, catiónicos, hélice-dobra-hélice.

Estudos sobre a estrutura dos sensores mostraram que estes são móveis podendo adoptar diversas configurações. Os sensores estão limitados pela ansa (flexível) de ligação entre S3a e S3b no seu N terminal e por uma curva apertada mas flexível na sua ligação (por uma glicina) à S5 no seu terminal C. A mobilidade destes sensores permite-lhes uma grande liberdade de movimentos relativamente ao resto da proteína.

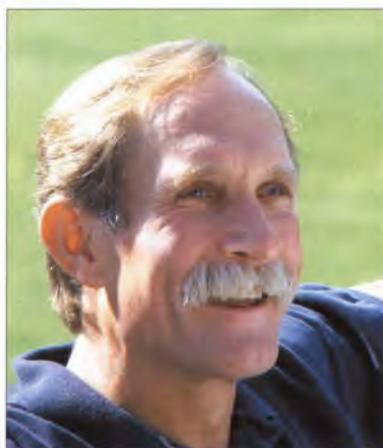
Na estrutura cristalina do canal inactivo os sensores de voltagem encontram-se no perímetro exterior do canal, no interior da bicamada, localizados perto do lado citoplasmático. Quando o canal está activo, estudos electrofisiológicos mostraram que determinados aminoácidos da S4 se ligavam a toxinas quando estas eram aplicadas no exterior. Estas observações sugerem que no processo de activação do canal os sensores conseguem percorrer distâncias muito longas através da bicamada ($\approx 20 \text{ \AA}$), desde o seu interior na vizinhança do lado intracelular para o exterior da mesma, arrastando as suas cargas através da membrana e expondo ao meio

extracelular parte da sua estrutura. Assim, os sensores de voltagem comportam-se como catiões hidrofóbicos ligados a alavancas que, respondendo a variações do campo eléctrico, se deslocam a grandes distâncias provocando alterações conformacionais ao nível da ligação S4-S5, que são sentidas pelas hélices S5 e S6, que se movem em bloco, causando a abertura ou fecho dos canais.

As alterações de voltagem, que activam o canal, provocam o movimento das cargas positivas da S4 (argininas, figura 5) originando uma pequena corrente, "gating current", cuja existência já tinha sido prevista há 50 anos por Hodgkin. As hélices S2 possuem, por seu lado, resíduos ácidos que possivelmente servem para estabilizar as cargas das argininas quando estas se movimentam através da bicamada.

Rigidez Versus Flexibilidade da Proteína

Assim, a rigidez da proteína na vizinhança do filtro de selectividade é uma característica necessária à discriminação dos iões em função dos tamanhos (conduz K^+ mas não Na^+), contrastando com a flexibilidade observada nos sensores de voltagem e nas porções citoplasmáticas das hélices S5 e S6 envolvidas nos processos de activação do canal.



Peter Agre
"pela descoberta do canal de água"

Canal de água – Peter Agre

A água é o componente mais abundante do nosso organismo, constituindo

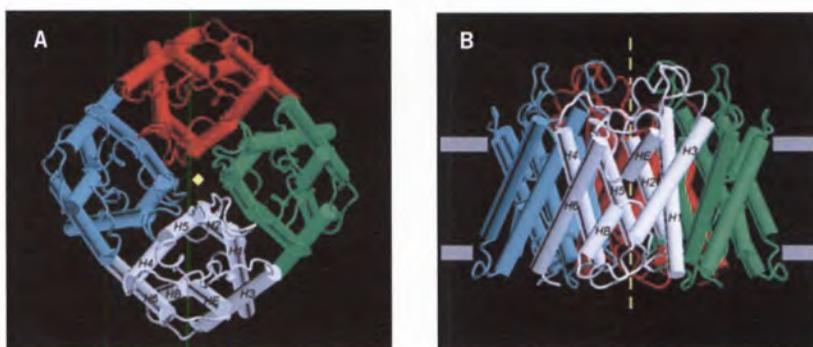
cerca de 60% do peso total e estando distribuída internamente entre os compartimentos intra e extracelulares, separados pelas membranas celulares. Sendo estas em geral muito permeáveis à água, verifica-se que há isotonicidade (igual concentração de água) em praticamente todas as áreas do organismo (exceptuando algumas zonas no rim).

O volume dos vários compartimentos internos é muito sensível aos gradientes osmóticos através das membranas celulares e a sua regulação é essencial pois certas estruturas estão alojadas em compartimentos rígidos, como é o caso do sistema nervoso central (alojado na caixa craniana e canal vertebral), e de certos órgãos sólidos que estão rodeados por cápsulas fibrosas inextensíveis (rim e fígado). O aumento de volume destas células pode determinar a compressão dos vasos sanguíneos e comprometer a irrigação necessária à sua sobrevivência.

O sistema urinário tem como função a regulação do volume, composição e pH do meio interno de todo o organismo, removendo para o exterior os produtos do metabolismo, os excessos de água, sal, H^+ e de outros electrólitos do plasma eliminando-os na forma de urina. Para isso, os rins formam cerca de 180 l/dia de filtrado (plasma sem proteínas) e eliminam cerca 1.5 l/dia sob a forma de urina, reabsorvendo, portanto, mais de 99% do filtrado. Sendo as flutuações da osmolalidade do espaço extracelular (e, portanto, do plasma sanguíneo) nos mamíferos muito pequenas, isso significa que a maior parte das trocas verificadas entre o meio exterior e o interior do organismo são praticamente isotónicas.

Os dois exemplos expostos (controlo de volume de compartimentos e reabsorção de grandes volumes de filtrado no rim) demonstram a existência de dois mecanismos de transporte de água distintos, o das trocas através de membranas celulares, em que as moléculas de água se movem independentemente dos iões, e outro mais complexo através de paliçadas de células (epitélios), cujos mecanismos físicos ainda não estão esclarecidos e que envolve o movimento das moléculas de água ligadas aos movimentos de sal.

figura 6 Estrutura do Tetrâmero de AQP1, em que cada monômero está representado por uma cor diferente. É visível para o monômero cinzento as 6 hélices transmembranares 1 a 6 e as duas meias hélices das ansas B e E. **A.** Vista de topo. **B.** Vista lateral. (Retirada da referência 8).



Sabe-se hoje que, embora as camadas bilipídicas sejam em geral muito permeáveis à água, existem muitas células do organismo cujas membranas celulares contêm canais específicos para o transporte de água, e que em alguns casos a inserção destes canais está sob controlo hormonal (hormona antidiurética).

A identificação da estrutura proteica (aquaporina, AQP) responsável pelo transporte de água em glóbulos vermelhos foi feita pelo grupo de Peter Agre no início da década de 90, embora já se soubesse da existência destes canais desde os anos 50. Esta descoberta permitiu a identificação desta família de proteínas nas várias células do organismo, o aprofundamento do seu estudo através de experiências de mutagenese e, mais recentemente, a determinação da sua estrutura cristalográfica com a consequente visualização dos mecanismos de selectividade e rápida condução.

Actualmente estão descritas mais de dez AQPs distribuídas por diferentes células do organismo tendo sido a AQP1 a primeira a ser identificada nas membranas do glóbulo vermelho e mais tarde nas do túbulo proximal do rim de mamífero. Actualmente sabe-se que as AQPs estão amplamente distribuídas pelas células dos vários órgãos, mas a sua função específica ainda não é clara, sabendo-se, no entanto, que devem ter um papel relevante na regulação do volume celular, estando ainda em discussão na comunidade científica o seu envolvimento nos movimentos transepiteliais referidos anteriormente.

Transporte de água – Estudos funcionais

Desde os anos cinquenta e muito antes da identificação das AQPs que se estuda o transporte de água através das membranas celulares (6). Foram estabelecidos ao longo dos anos os critérios usados para a detecção da presença de canais de água funcionais nas membranas celulares, passando estes pela avaliação das permeabilidades osmótica e difusional e das energias de activação para o transporte na presença e ausência de inibidores específicos. Na ausência de canais, a água movimenta-se só pela via bilipídica sendo a energia de activação medida para o transporte elevada e as permeabilidades osmótica e difusional iguais. Na presença de canais funcionais a energia de activação é baixa, a permeabilidade osmótica é superior à difusional e sabe-se actualmente que a sua razão é uma medida do n.º de moléculas de água dentro do canal.

A primeira evidência para a existência de canais no glóbulo vermelho surgiu na década de cinquenta quando um grupo de Harvard dirigido por A.K. Solomon verificou que a permeabilidade osmótica era superior à difusional. Passados um pouco mais de dez anos (finais dos anos sessenta) o grupo de R. Macey em Berkeley descreveu a acção inibidora de reagentes mercúricos (em especial o catião sulfonato de *p*-fenil de mercúrio II, PCMBs), tendo demonstrado que a energia de activação para o transporte osmótico passava de um valor baixo para um elevado, quando os canais eram inibidos. No início da década de

oitenta eram escassos na literatura os estudos de transporte difusional, visto as técnicas disponíveis para a sua medição serem de muito difícil execução e os resultados pouco reprodutíveis. Discutia-se então na comunidade científica o mecanismo de permeação da água através destes canais. Estava em questão se estes eram largos, não selectivos e se o fluxo de água poderia ser considerado laminar (tese defendida pelo grupo de Solomon), ou se, pelo contrário, o canal era selectivo para a água (excluindo todos os outros solutos, incluindo o prótão), sendo o mecanismo de transporte o de difusão em fila única (ideia defendida pelo grupo de R. Macey, com o qual eu já colaborava). Para a resolução desta questão era, no entanto, necessário desenvolver uma estratégia experimental que passasse pela avaliação conjunta das permeabilidades osmótica e difusional em células tratadas com concentrações diferentes de um inibidor que fechasse os canais de um modo *tudo ou nada* e cujo efeito no transporte de outros solutos fosse também avaliado. Surgiu por essa altura na literatura um artigo sobre a possível aplicação da técnica de RMN à medição de permeabilidades difusionais e, estando eu integrada na Universidade Nova de Lisboa no grupo do Prof. António Xavier, tive a oportunidade única de discutir com ele essa possibilidade. Foi assim que, em colaboração com a Prof. Helena Santos, então integrada no grupo do Prof. António Xavier, fizemos um conjunto de experiências que nos permitiram propor em 1984 que o canal de água era específico para a água, estreito (diâmetro \approx

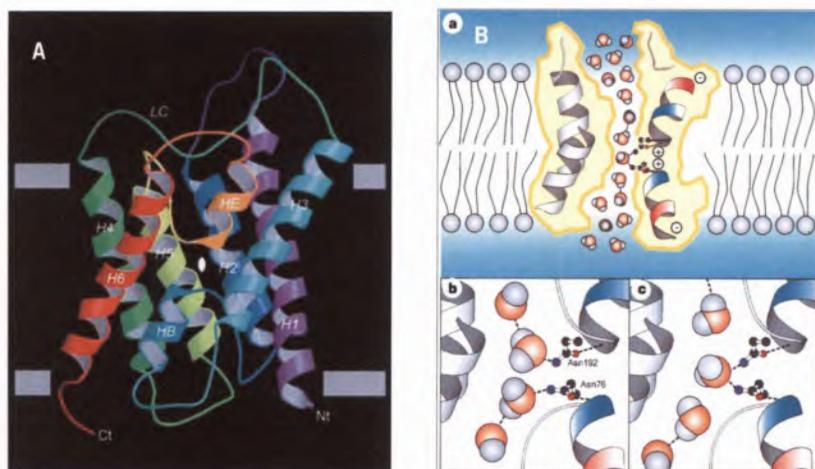


figura 7 A. Vista lateral de um monómero de AQP1. É visível a localização citoplasmática dos terminais amino e carboxílico e a grande aproximação no centro do canal entre os terminais N (Asn) das duas meias hélices (HE e HB). **B.** Representação esquemática do mecanismo de reorientação das moléculas de água ao nível dos dipolos (das meias hélices) que provoca a quebra de pontes de H entre moléculas de água vizinhas, bloqueando assim a passagem do próton. (Retirada da referência 8).

molécula de água) e que o mecanismo de transporte era por difusão em fila única, com cerca de **11** moléculas de água por canal. Sugerimos também que a exclusão do H^+ deveria estar relacionada com a presença de cargas positivas dentro do canal e/ou com a impossibilidade das moléculas de água formarem um contínuo dentro do canal, impossibilitando, assim, um mecanismo de Grötus.

Em meados dos anos oitenta começaram a aparecer também as primeiras evidências experimentais para a presença de canais de água nas células do túbulo proximal do rim, baseadas em medições de energia de activação e na inibição parcial do transporte osmótico observado por reagentes mercúricos.

Identificação do canal de água e respectiva estrutura

A identificação do canal foi uma descoberta fortuita feita em 1987 por Peter Agre até então um hematologista a investigar antigénios da membrana de eritrócitos. Ao purificar um antigénio dos grupos Rh obteve como contaminante uma proteína de 28 kDa muito abundante nos eritrócitos, (160 mil cópias por célula), que até então nunca tinha sido detectada pelos fisiologistas da altura por não corar com azul de Coomassie (o corante mais usado na detecção de proteínas). Estava-se na época em que no glóbulo vermelho já haviam sido identificados quase todos os transportadores existentes, faltando só a identificação da estrutura proteica (tão procurada

pelos fisiologistas), responsável pelo transporte de água: "o canal de água".

Peter Agre e seus colaboradores demonstraram em 1992 (7) que a então chamada CHIP28 "*Channel like integral membrane protein*", era o tão procurado canal de água da membrana do eritrócito, o qual foi posteriormente também identificado como o canal de água das células do túbulo proximal do rim de mamífero. Expressaram a CHIP28 em oócitos de *Xenopus*, cujas membranas são muito impermeáveis à água, e verificaram que estes começavam a inchar quando imersos em água contrariamente a oócitos controlo que não tinha sido injectados. Observou-se na mesma altura que a reconstituição de fracções purificadas de CHIP28 em lipossomas sintéticos induzia um grande aumento da permeabilidade à água, tendo-se calculado que cada canal transportava cerca de 3×10^3 moléculas de água por segundo. A estrutura quaternária da proteína foi visualizada por microscopia electrónica em fragmentos membranares contendo CHIP28, tendo-se observado que esta formava tetrâmeros. Em 1993 Agre propôs o nome aquaporina, ficando o tetrâmero de CHIP28 a ser conhecido por AQP1, no qual cada subunidade é um canal de água.

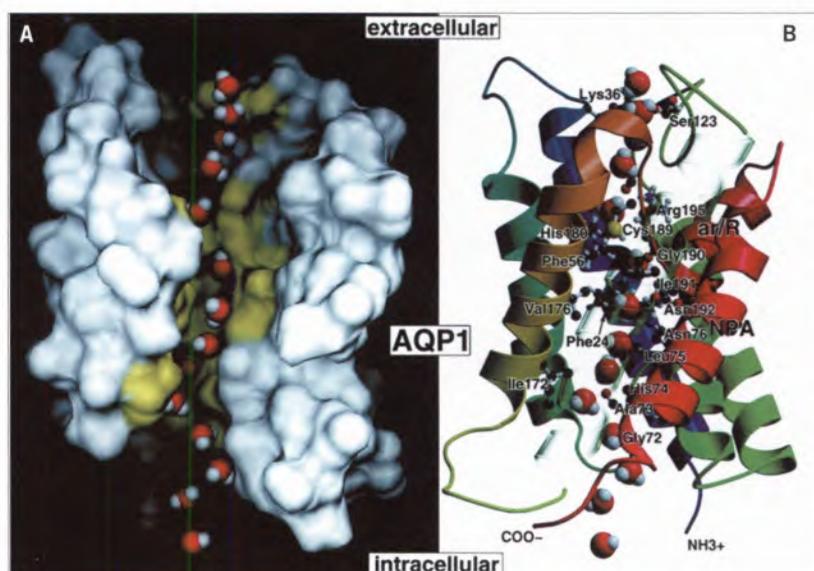
Estrutura do monómero da AQP1

A figura 6 A e B mostra duas vistas (topo e lateral) da estrutura do tetrâmero de AQP1, publicada por um grupo de investigadores em colaboração com Agre em

2000 (8), em que cada monómero está representado com uma cor diferente. Cada monómero da AQP1 tem 269 aminoácidos organizados por 6 hélices transmembranares ligadas por 5 ansas identificadas por letras (A a E) e com duas sequências Asn-Pro-Ala (NPA) conservadas em todas as AQPs conhecidas. Por experiências de mutagénesis foram identificados em 1993 dois resíduos na vizinhança próxima das sequências NPA, a cisteína Cys189 (na ansa E) responsável pela inibição do canal provocada pelo PCMBs e a alanina Ala73 (na B) que, quando substituída por outro resíduo de maiores dimensões, causava uma inibição idêntica à do PCMBs. Foram estes dados que em 1993 levaram à proposta de que, se o canal era específico só para a água, a sua zona de constricção deveria estar localizada perto das sequências NPA e foi postulado que o canal deveria ter a forma de uma ampulheta.

A partir dos dados de estrutura de cada monómero pôde constatar-se que as hélices estão organizadas em dois grupos distintos (2, 1, 3, e 5, 4, 6), que se juntam, formando um canal interior (figura 7 A e 7 B). No primeiro grupo, as hélices 1 e 2 atravessam a bicamada quase paralelas entre si, num ângulo de 25° relativo ao eixo perpendicular ao plano da membrana e a hélice 3 apresenta uma inclinação de cerca de 40° em sentido oposto, sendo a situação idêntica no outro grupo. A estabilização deste conjunto é feita a partir de interacções estabelecidas entre resíduos de hélices vizinhas, e da presença, nas zonas de

figura 8 A. Monómero de AQP1 onde estão sobrepostas imagens instantâneas da trajetória de uma molécula de água resultantes de simulações moleculares dinâmicas com duração de 3.3 ns. No interior do canal são visíveis cerca de 11 moléculas de água. A coloração amarela da superfície refere-se a paredes capazes de interagir com moléculas de água. **B.** Representação em fita onde são visíveis vários aminoácidos no interior do canal envolvidos directamente no processo da condução saltatória. (Retirada da referência 9)



contacto entre hélices, do resíduo mais pequeno, a glicina.

Sabe-se também que as NPA são sequências terminais de duas meias hélices, (existentes em segmentos das duas ansas B e E), que partem de faces opostas da superfície da membrana em ângulos de inclinação semelhantes ($\approx 35^\circ$) e, ao atingirem o centro da bicamada, projectam para o interior do canal os grupos amido dos resíduos N terminais (**Asn192** e **Asn76**). Estas duas meias hélices em conjunto, ao contrário das outras, parecem formar uma sétima hélice transmembranar torcida. As forças que mantêm os grupos amido tão próximos um do outro e no centro do canal, são interações de *van der Waals* entre as duas Prolinas das sequências NPA e a formação de um par iónico a cerca de 5 Å de distância entre a **His74** da meia hélice **B** e o **Glu17** da hélice **1**.

Estrutura clarifica o Mecanismo de Permeação e a Especificidade do Canal à água

Um tetrâmero de AQP1 tem quatro canais, sendo os canais totalmente específicos para a água e o transporte de água extremamente rápido ($\approx 3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$). Assim, a AQP1, para além de excluir qualquer soluto de dimensões superiores a 2.8 Å, exclui também o protão.

Teoricamente, se o transporte de água em fila única permitisse às moléculas de água a formação de pontes de hidrogé-

nio ao longo de todo o comprimento do canal, isso permitiria que a condução do protão fosse extremamente rápida, (mecanismo de Grötus). Este mecanismo para o transporte do protão foi verificado experimentalmente em canais de gramicidina (antibiótico) incorporados em membranas artificiais.

A resolução da estrutura do canal de água feita por este grupo de investigadores em colaboração com Agre em 2000 (8) veio confirmar as nossas propostas feitas em 1984: mecanismo por difusão em fila única para o transporte de água através dos canais; inibição do transporte *tudo ou nada* provocada pelo PCMBs, e causas de exclusão do transporte do protão pela AQP1.

Filtros de Selectividade e Interações entre Moléculas de Água e Parede do Canal

Groot e Grubmüller do Instituto Max Plank em Göttingen em 2001 (9), a partir de modelos de simulação dinâmica molecular da permeação de moléculas de água em tempo real, observaram a elevada taxa de transporte de água. O modelo que desenvolveram foi baseado nos dados estruturais da AQP1 e nas muito baixas energias de activação para o transporte medidas. A figura 8 A e B mostra a localização dentro do canal das moléculas de água, quando se sobrepoem as imagens instantâneas obtidas por simulação dinâmica do trajecto de

uma só molécula. Pela observação da figura 8 B pode acompanhar-se passo a passo o trajecto percorrido pelas moléculas de água e verificar as interações, que esta estabelece com as paredes do canal, durante esse percurso.

Entrada do canal pelo lado intracelular:

A entrada é larga permitindo interações entre as várias moléculas de água. Segue-se uma zona mais estreita onde as moléculas de água conseguem estabelecer interações com as paredes do canal, com grupos carbonilo da cadeia principal dos resíduos **Gly 72**, **Ala 73** e **His 74**, que precedem a sequência **NPA** da meia hélice **B**.

Entrada do canal pelo lado extracelular:

Nesta entrada existem os resíduos **Lys 36** na ansa **A** e **Ser 123** na ansa **C**, capazes de interagir com as moléculas de água. Tal como descrito para o lado intracelular, existem também interações entre as moléculas de água e grupos carbonilo da cadeia principal dos resíduos **Cys 189**, **Gly 190** e **Ile 191**, situados antes das sequências **NPA** da meia hélice **E**. A presença do resíduo de **Cys 189**, que se projecta para dentro do poro, sugere que a inibição do transporte, observada com PCMBs, é devida à oclusão do canal, tal como foi sugerido em 1984.

Região ar/R – 1.º Filtro de selectividade:

Do lado extracelular e a cerca de 8 Å do centro da bicamada, estão projectados para o interior do canal três resíduos vo-

lumosos, **His 180**, **Phe 56** e **Arg 195**, que criam a zona mais estreita do canal com cerca de 2.8 Å de diâmetro. Esta zona exclui, assim, todas as moléculas de diâmetro superior. A carga positiva da **Arg 195** neste local é também uma barreira à passagem de catiões, incluindo o protão. O carácter hidrofóbico do resíduo da **Phe 56** obriga a que a molécula de água se reorienta para se afastar deste resíduo e se aproximar da **Arg 195** e da **His 180**, estabelecendo com estes fortes interacções.

Região NPA – 2.º Filtro de selectividade: As duas meias hélices têm características especiais de dipolo com os pólos positivos muito próximos orientados para o centro do canal. O campo electrostático resultante obriga à reorientação dos dipolos das moléculas de água, de modo a que o átomo de oxigénio destas se aproxime dos grupos amido dos resíduos **Asn 192** e **Asn 76** das sequências NPA, favorecendo a formação de pontes de H (figura 7 B). A presença, na parede oposta do canal, de um resíduo volumoso hidrofóbico, a **Phe 24**, ajuda à reorientação da molécula de água, favorecendo a sua interacção com as duas Asn. A reorientação dos dipolos da água à passagem pelas sequências NPA, quebra eventuais pontes de H que as moléculas de água pudessem ter estabelecido com outras moléculas vizinhas. Assim, o campo electrostático formado pelas meias hélices impede a passagem do protão por um mecanismo de Grötus e repele o protão por este ter carga positiva, servindo como um 2.º filtro à sua passagem.

Zonas Hidrofóbicas da parede do canal: Existem duas zonas hidrofóbicas no interior do canal, nas quais os resíduos da parede são incapazes de estabelecer interacções com moléculas de água. A primeira zona situa-se entre os dois filtros, zonas ar/R e NPA (dipolos), e a segunda entre estes e a entrada intracelular. Os resíduos hidrofóbicos da parede da primeira zona são **Phe 56**, **Ile 191**, **Val 176**, e da segunda são **Ile 60**, **Leu 75**, **Val 79** e **Leu 149**. A passagem das moléculas de água por estas zonas é extremamente rápida, pois estas não conseguem interagir com estes resíduos das paredes do canal.

Mecanismo e Dinâmica da AQP1 – Condução Saltatória

Mecanismo por difusão em fila única: O canal tem cerca de 20 Å de comprimento e 3 Å de diâmetro na sua zona mais estreita, o suficiente para permitir a passagem de moléculas de água. Das simulações dinâmicas moleculares pôde observar-se que as moléculas permanecem em fila única, havendo cerca de 11 moléculas de água dentro do canal, tal como previsto em 1984 (figura 8 A).

Condução Saltatória: No interior do canal o movimento das moléculas de água assemelha-se a um movimento saltatório, em que as moléculas saltam de interacção em interacção, passando rapidamente pelas zonas hidrofóbicas do canal onde essas interacções não são possíveis. Entrando pelo lado extracelular, as interacções entre moléculas de água e resíduos de parede iniciam-se com a **Lys 36** e **Ser 123**, seguindo-se os resíduos hidrofílicos da região ar/R. De imediato, as moléculas de água praticamente saltam desta zona para a zona dos dipolos, pois, entre ambos, estende-se a primeira zona hidrofóbica. Quando chegam à zona dos dipolos há a reorientação das moléculas, quebrando qualquer ponte de H que possam ter estabelecido com moléculas vizinhas. Ao saírem desta zona, o movimento das moléculas é de novo acelerado para que a nova travessia de um ambiente hidrofóbico seja rápida, permitindo chegar a zonas mais favoráveis. Na entrada intracelular do canal, as moléculas podem interagir entre si dado que esta é uma entrada larga. Daí parecer que as moléculas de água, ao percorrerem o canal, saltam de interacção em interacção, numa espécie de Condução Saltatória.

Rapidez de transporte: O movimento colectivo de moléculas de água, que baixa drasticamente a energia de activação, parece ser o responsável pelas elevadas taxas de condução medidas.

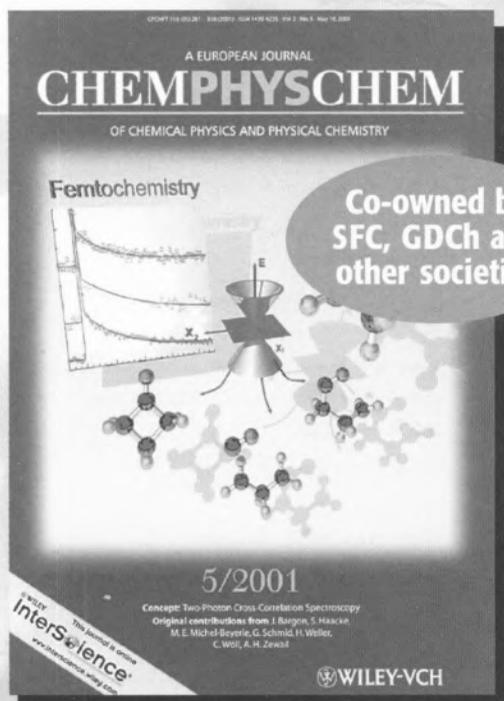
Notas

¹Todas as figuras retiradas das referências estão autorizadas pelos respectivos editores.

Bibliografia

- Bertil Hille
Ionic Channels of Excitable Membranes
Editores Sinauer Associates Inc. 2.º edição (1992).
- Doyle, D., Morais Cabral, J., Pfuetzner, R., Kuo, A., Gulbis, J., Cohen, S., Chait, B., MacKinnon, R.
The structure of the potassium channel: molecular basis of K⁺ conduction and selectivity
Science **280**, 69 – 77 (1998).
- Zhou, Y., Morais Cabral, J., Kaufman, A., MacKinnon, R.
Chemistry of ion coordination and hydration revealed by a K⁺ channel – Fab complex at 2.0 Å resolution.
Nature **414**, 43 – 48 (2001).
- Jiang, Y., Lee, A., Chen, J., Ruta, V., Cadene, M., Chait, B., MacKinnon, R.
X-ray structure of a voltage dependent K⁺ channel
Nature **423**, 33 – 41 (2003).
- Jiang, Y., Ruta, V., Chen, J., Lee, A., MacKinnon, R.
The Principal of gating charge movement in a voltage dependent K⁺ channel
Nature **423**, 41 – 48 (2003).
- Alan Finkelstein
Water movement through lipid bilayers, pores and plasma membranes
Editores Wiley InterScience (1987).
- Preston, G. M., Carroll, T.P., Guggino, W.B. & Agre, P.
Appearance of water channels in Xenopus oocytes expressing red cell CHIP28 protein
Science **256**, 385 – 387 (1992).
- Murata, K., Mitsuoka, K., Hirai, T., Walz, T., Agre, P., Heymann, J.B., Engel, A., Fujiyoshi, Y.
Structural determinants of water permeation through aquaporin –1
Nature **407**, 599 – 605 (2000).
- Groot, B., Grubmüller, H.
Water Permeation Across Biological Membranes: Mechanism and Dynamics of Aquaporin-1 and GlpF
Science **294**, 2353 – 2357 (2001).

Subscribe Now!



Co-owned by
SFC, GDCh and
other societies

ChemPhysChem – Where Chemistry Meets Physics Meets Chemistry...

ChemPhysChem amalgamates the wide and flourishing field ranging – to name just a few topics –

- from atmospheric science to hard and soft condensed matter
- from femtochemistry to nanotechnology
- from complex biological systems to single molecule research
- from clusters and colloids to catalysis and surface science
- from electro- to photochemistry

Papers from distinguished scientists worldwide, such as

Z. I. Alferov	G. Ertl	C. A. Mirkin
C. Amatore	C. Friend	C. N. R. Rao
C. D. Bain	J. S. Kilby	J.-M. Savéant
V. Balzani	H. Kroemer	R. J. Saykally
C. Bräuchle	R. Lavery	G. Wegner
E. A. Carter	J.-M. Lehn	C. Zannoni
A. Corma	R. D. Levine	R. N. Zare
F. C. De Schryver	H. Matsuhara	A. H. Zewail

ChemPhysChem

A European Journal of Chemical Physics and
Physical Chemistry

2002 Volume 3, 12 issues per year,
ISSN Print 1439-4235
ISSN Electronic 1439-7641

Available as a separate journal and
as a part of attractive packages with
Angewandte Chemie (Int. Ed.)
Please visit www.chemphyschem.com

Virtual Sample Copy: FREE online
access to full text of sample copy:
www.interscience.wiley.com

Please enter my/our
2002 subscription to
ChemPhysChem

At the institutional rate*:

print € 598,-
 sFr 1028,-
 US\$ 648,-

electronic € 598,-
 sFr 1028,-
 US\$ 648,-

At the personal member rate:
print

€ 148,- Europe
 sFr 248,- Switzerland
 US\$ 158,- All other countries

* For a 5% premium, institutions can also
choose both print and online access.

Please tick: private business

Name
Address
City/Postcode
Country
Date/Signature

Please send me a free sample copy

Please return this order form to your
local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria, and
Switzerland:
WILEY-VCH Reader Service
P. O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:
John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, UK
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

WILEY-VCH

Máquina com água como combustível: alerta para erros de informação

VICTOR M. M. LOBO*

Um "relógio a água" comercializado [1] em Portugal indica no folheto que o acompanha "*Não precisa de pilha para funcionar. O único "combustível" de que precisa é a água, ou praticamente qualquer outro fluido electrolítico.*"

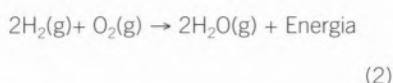
É meu objectivo pedir aos professores de física e química de todos os graus de ensino que alertem os seus alunos para os erros científicos relacionados com o acima exposto. Infelizmente, é com alguma frequência que aparecem notícias na comunicação social sobre pessoas que teriam "inventado" motores utilizando água como combustível, e na minha já longa vida tenho inúmeras vezes conversado com pessoas (e até de certo nível de instrução) que acreditam nessa possibilidade, por vezes dizendo que são as companhias petrolíferas que tal impedem! É pois importante educarmos os nossos alunos para esta problemática.

Talvez seja bom esclarecer os alunos para perceberem o que significa aquilo que talvez ouçam dos seus avós: no tempo da 2.ª Guerra Mundial (1939–45) utilizou-se em Portugal (e noutros países) um sistema de propulsão dos automóveis baseados na passagem de vapor de água sobre carvão mineral em brasa, daí resultando uma mistura gasosa que subsequentemente alimentava os cilindros, explodia (tal como a gasolina) e efectivamente fazia andar o automóvel (embora com uma eficiência muito menor do que no caso da gasolina). Para tal, atrelava-se ao automóvel um

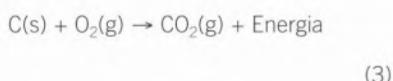
reboque (o "gasogénio") que continha uma caldeira geradora de vapor de água que logo passava pelo carvão a arder. Tal causava a dissociação térmica da água, digamos,



e esta mistura de hidrogénio e oxigénio (tendo também produtos resultantes da oxidação incompleta do carvão, formando tudo o "gás pobre") explodia nos cilindros segundo, claro,



Dizem alguns: aí está um motor a água! Claro que a água é o "veículo" que transporta a energia resultante da combustão do carvão, digamos

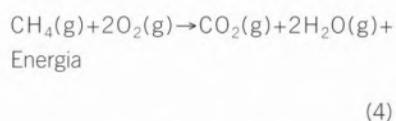


para dentro dos cilindros, onde depois tal energia é convertida em energia mecânica. Mas também o é na clássica máquina a vapor que provocou a Revolução Industrial. Contudo, a água não é o combustível: o carvão é que o é.

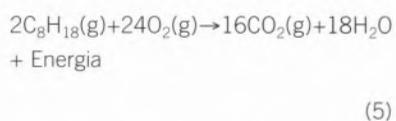
Também é verdade que podemos obter muita energia da fusão do hidrogénio (deutério) tal como na "bomba de hidrogénio". Esse hidrogénio pode ser retira-

do da água por electrólise. Contudo, também não seria apropriado, em terminologia corrente, dizer-se que, por isso, a água é um combustível. (De qualquer modo, ponho largas dúvidas que seja por fusão nuclear que se obtenha a energia para o relógio! Teríamos a tal "fusão a frio!"). Outros exemplos se poderiam dar, como o das barragens hidroeléctricas, etc.

O conceito comum de combustível refere-se a uma dada substância que se pode transformar noutras, sem significativas alterações de pressão e temperatura (entre o estádio inicial e o final), segundo uma reacção química que, no balanço global, liberte energia. (Dito de outro modo, e considerando $T, P = \text{Ctes}$, um reacção onde a variação de energia (livre) de Gibbs seja negativa [2]). É o que acontece quando se queima metano, CH_4 , o principal constituinte do gás natural,

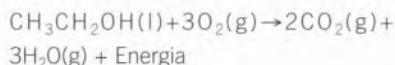


iso-octano (constituente da gasolina)



álcool etílico (já utilizado no Brasil para substituir a gasolina)

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



(6)

e muitos outros casos.

Note-se que nos tão falados autocarros a hidrogénio (e.g., na cidade do Porto) não temos aí uma reacção de combustão do hidrogénio, mas sim uma reacção electroquímica. É a reacção inversa da da electrólise da água. Nesta fornece-se energia eléctrica e obtém-se O_2 e H_2 ; na primeira fornece-se H_2 e O_2 e obtém-se energia eléctrica. É a chamada pilha de combustível, que foi extensamente utilizada nas missões Apolo, que há 30 anos foram à Lua.

Ora, não é possível haver uma reacção química que, similarmente ao CH_4 , C_8H_{18} ..., transforme a H_2O noutras substâncias num processo que liberte energia. Por outras palavras, a H_2O estará num estado energético mais baixo possível. Assim a água nunca pode ser um combustível.

Voltemos a citar frases do texto do folheto que acompanha o tal relógio de água:

"Os conceitos de sobrevoltagem e de transferência de carga em interfaces foram aplicados, e construiu-se um conversor de energia; os electrões são extraídos das moléculas de água, formando um fluxo contínuo de corrente eléctrica que faz funcionar o relógio."

"Construiu-se um conversor de energia em que a água e outros fluidos electrolíticos podem ser usados como 'combustíveis' para gerar electricidade para fazer funcionar o relógio."

Escusado será dizer que qualquer químico ou físico fica perturbado com estas afirmações.

Contactei a firma e consegui mesmo falar com a sua responsável, sendo ela e todos os seus funcionários muito atenciosos e totalmente disponíveis para resolver qualquer problema de mau funcionamento do produto. Contudo, e compreensivelmente, não estavam em condições de analisar o conteúdo científico do folheto informativo, nem de dar posteriores informações sobre o funcionamento do relógio. Não pretendo fazer qualquer crítica à firma; pelo contrário,

talvez os ajude a solicitar aos seus fornecedores mais cuidado na escrita dos folhetos informativos, já que me parece estarem de boa vontade.

Qual será então o papel da água neste aparelho?

Não será possível dizer-se com certeza, pelo menos sem desmontar o aparelho. Mas o meu objectivo é dar uma contribuição para o processo educativo, e por isso defendo que devemos fazer raciocínios à base do que observamos sem destruir o aparelho, um objecto de 111 g cujo paralelepípedo envolvente teria cerca de $(10 \times 8 \times 5)$ cm com 5 pequenos tubos para serem enchidos de água, levando ao todo ca. 40 mL, isto é, pesando 151 g com a água.

Uma hipótese será admitir-se que a água é tão só um "interruptor" que fecha o circuito que liga uma pequena pilha ao mecanismo do relógio. Por outras palavras, a água é meramente um condutor de corrente eléctrica. E poderá ser desde que contenha sais dissolvidos, isto é, iões, o que é o caso da água da torneira ou de qualquer outra solução aquosa indicada no folheto.

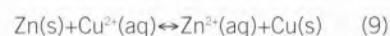
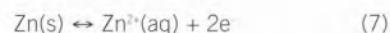
Mas, claro, então o aparelho tem de ter uma pilha, e essa sim é que é a fonte de corrente. Naturalmente que o texto do folheto deveria ser revisto, pois diz "*Não precisa de pilha para funcionar.*"

Para testar esta hipótese, substituí a água da torneira que enchia os tubos por água destilada: o relógio não funcionou! Dissolvi algum cloreto de sódio nessa mesma água destilada: o relógio logo começou a funcionar! Repeti o ensaio 2 vezes, sempre com os mesmos resultados. Mais, quando se coloca água destilada, havendo ainda resíduos de água da torneira, nota-se que os algarismos no visor aparecem mas de modo quase imperceptível. Ora, a interpretação mais óbvia para estes ensaios é considerar que a solução colocada nos tubos serve só de condutor eléctrico: quando isenta de iões não conduz a electricidade, logo, funciona como interruptor aberto; quando tem iões, conduz a corrente e funciona como fechando o circuito. Com poucos iões a resistência é muito elevada e os algarismos mal se vêem.

Note-se que estes relógios digitais consomem muito pouca energia, pelo que uma pequena pilha de relógio, tal como temos nos nossos relógios digitais, dura muitos anos. Provavelmente a estrutura física do aparelho deteriora-se antes que a pilha se esgote, pelo que o utilizador ficaria convencido que o combustível teria sido a água.

Outra hipótese seria admitir-se que a água iria funcionar de solução electrolítica (electrólito como por vezes se diz [3]) e a permitir reacções de oxidação e redução em dois eléctrodos previamente instalados. É a tal história das pernas de rãs que Galvani via contorcer-se quando penduradas por garras de cobre em fios de zinco, e que Volta depois estudou com cuidado, daí nascendo a corrente eléctrica, geradores electroquímicos (pilhas e baterias), a tão útil electrodeposição de metais, enfim, a electroquímica como ciência.

Assim, bastaria que o tal relógio tivesse um pedacito de zinco (e.g. electrodepositado), outro de cobre coberto dos seus óxidos, e um espaço a ser ocupado pela água, ou melhor, pela solução electrolítica. Dar-se-iam as reacções



e teríamos uma pilha electroquímica [4] geradora de corrente eléctrica a alimentar o mecanismo do relógio. Mas a água não seria o combustível! Seria sim mais um constituinte da pilha, e a energia advém daquela reacção, não da água.

As reacções (7), (8) e (9) traduzem a chamada pilha de Daniell, muito utilizada no séc. XIX para abastecer corrente eléctrica à vastíssima rede de telégrafos. É também a mais falada para fins de ensino.

Claro que há centenas de outras alternativas a este sistema de Daniell, que os construtores deste relógio a água poderiam utilizar.

Citei duas hipóteses quanto ao papel que a água (leia-se água com iões) po-

deria representar no funcionamento do relógio: 1 – mero condutor de corrente ("interruptor"); 2 – electrólito de um sistema cujos eléctrodos fariam parte da construção do aparelho. Deixo para os leitores imaginarem outras hipóteses que, contudo, não poderão considerar a água como combustível. Elas poderão passar pelas mais sofisticadas técnicas de deposição de finos filmes dos constituintes químicos das actuais (ou futuras) pilhas para relógios, telemóveis, etc., só detectáveis por poderosas técnicas analíticas (raios X, microscopia electrónica de varrimento, etc.) até ... à fusão nuclear a frio! É com muito prazer que eu dou os meus parabéns aos construtores do aparelho: conseguiram criar algo que muito aguça o espírito dos interessados na ciência! É muito bom para motivar alunos para a compreensão de fundamentos científicos.

Não cabe aqui fazer comentários quanto ao uso dos vocábulos *sobrevoltagem*, *transferência de carga*, *electrões extraídos das moléculas*, etc. Talvez tenham sido usados por desconhecimento, pois não quero admitir que tenham sido atirados somente com o objectivo de impressionar o leitor, e não vejo no folheto qualquer justificação para o seu uso. Talvez aqui também seja de pedir aos professores que insistam muito com os seus alunos para nunca atirarem com palavras cujo significado não dominam bem.

Referências

[1] D-Mail Venda Directa SA, Parque Monserrate – Pavilhão C – Zona Industrial da Abrunheira, 27114-971, Tel. 219 156 560,

E-mail assistência@dmail.pt. Foi dado como brinde na compra de outros produtos.

[2] Não pretendo entrar em significativas considerações termodinâmicas, nem mesmo falar de entalpia e entropia, pois dou conta que os alunos do secundário não os entendem, e gostaria que eles compreendessem o aqui exposto.

[3] V.M.M. Lobo (The definition of electrolyte) Port. Electrochim. Acta 14, 27 (1996); V.M.M. Lobo (The definition of electrolyte: a comment from a reader and the author's reply) Port. Electrochim. Acta 15, 215 (1997).

[4] V.M.M. Lobo (The use of basic concepts of electrochemistry in industry) Port. Electrochim. Acta 16, 221 (1998); V.M.M. Lobo (Necessidade de conhecimentos de electroquímica no âmbito da corrosão) Port. Electrochim. Acta 16, 165 (1998).



APCER Certificado de Conformidade
Certificate of Registration

Sede:
Edifício Portugal,
R. de São Bento 127-131, R. 216
4700-148 PORTO Portugal
Tel. 351 252 547 90 96
Fax. 351 252 547 90 95

NÚMERO/number **96/CEP.410**

A Associação Portuguesa de Certificação (APCER)
The Portuguese Association for Certification (APCER)
certifica que o sistema da qualidade da
certifies that the quality system of

SOQUÍMICA – SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 - 207 LISBOA
PORTUGAL

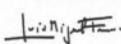
Implementado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipments, meets the requirements of

NP EN ISO 9002:1995

Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após-venda.
Quality Systems. Model for quality assurance in production, installation and servicing

O presente certificado é emitido no âmbito do Sistema Português da Qualidade.
This certificate is issued within the Portuguese System for Quality

Data de emissão/Date of issue 1999-06-18 Válido até/valid until 2002-06-17


Luís Fonseca
Director Geral/General Director



SOQUÍMICA
Sociedade de Representações de Química, Lda

R. Coronel Santos Pedroso 15 - 1500-207 Lisboa **Tel 21 716 5160 - Fax 21 716 5169**
R. 5 de Outubro 269 - 4100-175 Porto **Tel 22 609 3069 - Fax 22 600 0834**
E-mail: soquimica@mail.telepac.pt **www.soquimica.pt**

Kuhn e o conceito de anomalia

Aplicação ao estudo da oxidação de lipoproteínas

ELISA MARIA CAMPOS*

Procuraremos neste texto esclarecer em primeiro lugar as noções de ciência normal, anomalia e crise, segundo Kuhn (1); depois aplicaremos estas noções ao estudo da oxidação de lipoproteínas de baixa densidade – *Low Density Lipoproteins* (LDL) – para determinarmos se a inconsistência referida por Stocker (2) será uma anomalia essencial, ou acidental – podendo, neste caso, ser articulada com o paradigma vigente. Este é o tipo de decisão que qualquer cientista deve ser capaz de tomar, por exemplo, quando o equipamento que utiliza deixa de funcionar como deveria ou quando começam a ocorrer falhas ocasionais de uma forma persistente, pondo em questão convicções e modos de proceder aceites (3).

1. Ciência normal

1.1 Paradigmas em actividade

A ciência normal é a que se efectua no âmbito de um paradigma aceite pela comunidade dos seus membros e consiste essencialmente numa actividade de resolução de enigmas, procedendo a aplicações ou solucionando problemas previstos ou previsíveis no enquadramento paradigmático. A ciência normal não tem como objectivo estudar novas espécies de fenómenos nem estabelecer novas teorias; ao contrário, está dirigida para a articulação dos fenómenos e teorias já fornecidas pelo paradigma (ref.^a 1, p.45). O paradigma permite aos cientistas investigarem uma parcela da natureza com uma profundidade e deta-

lhe não imagináveis de outro modo. A ciência normal realiza, no essencial três tarefas: procede à determinação de factos significativos; por exemplo, na Química, pesos de composição e combinação, pontos de ebulição, pH de soluções, fórmulas estruturais, actividades ópticas, etc. Parte significativa da literatura fundamentada na experimentação e na observação corresponde a tentativas de aumentar a acuidade e a extensão do nosso conhecimento sobre estes factos. Por outro lado, procura proceder à concordância dos factos com a teoria, isto é, aperfeiçoar ou encontrar novas áreas nas quais a concordância possa ser demonstrada. Coloca um desafio constante à habilidade e à imaginação do observador e experimentador; um exemplo é o da utilização de telescópios especiais para demonstrar a paralaxe anual predita por Copérnico. Com frequência se constróem aparelhos especiais com este fim. A invenção e aperfeiçoamento desses aparelhos exigem talentos de primeira ordem, além de muito tempo e financiamento – são os paradigmas que asseguram aos investigadores a importância dos factos que pesquisam. Alguns cientistas, começando com Tycho Brahe, adquiriram grandes reputações, não pela novidade das suas descobertas, mas pela precisão, segurança e alcance dos métodos que desenvolveram; procederam assim à redeterminação da categoria dos factos anteriormente conhecida. A ciência normal procura ainda garantir a precisão da teoria: consiste no trabalho em-

pírico empreendido para articular a teoria do paradigma, resolvendo algumas das suas ambiguidades residuais e permitindo a solução de problemas para os quais ela anteriormente só tinha chamado a atenção. Kuhn considera esta a classe mais importante e subdivide-a em três, para as compreendermos melhor (ibid., pp 48-55). A primeira procede à determinação de constantes universais como por exemplo o número de Avogadro ou o coeficiente de Joule; poucos destes esforços seriam concebidos e nenhum seria realizado sem uma teoria do paradigma para definir o problema e garantir a existência de uma solução estável. A segunda elabora leis quantitativas: por exemplo, a lei de Boyle que relaciona a pressão de um gás com o volume que esse gás ocupa. Talvez não seja evidente que um paradigma constitua um pré-requisito para a descoberta destas leis. Mas a relação entre paradigma qualitativo e lei quantitativa é tão geral e tão estreita que, desde Galileu, essas leis foram correctamente adivinhadas com frequência com o auxílio de um paradigma, anos antes de ser construído um aparelho que permitisse a sua verificação experimental. A terceira subclasse de experiências com vista à articulação de um paradigma predomina especialmente naqueles períodos e naquelas ciências que tratam mais dos aspectos qualitativos das regularidades da natureza do que dos quantitativos. Muitas vezes um paradigma desenvolvido para determinado conjunto de problemas é ambíguo na sua apli-

* Dept de Bioquímica, Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Nova de Lisboa, Campo Mártires da Pátria, 130, 1169-056, Lisboa

cação a outros fenómenos estreitamente relacionados. Por exemplo, as aplicações do paradigma da teoria calórica referiam-se ao aquecimento e arrefecimento por meio de misturas e mudanças de estado. Mas o calor podia ser libertado ou absorvido de muitas outras maneiras – por reacção química, por fricção ou por compressão de um gás – e a cada um destes fenómenos a teoria podia ser aplicada de diversos modos. Realizaram-se muitas experiências para poder elaborar essas várias possibilidades e distingui-las entre si.

Quanto aos problemas teóricos da ciência normal, derivam das dificuldades existentes para a obtenção de um acordo entre teoria e experiência e o seu estudo conduz a novas aplicações do paradigma ou ao aumento de precisão da teoria. Considerando este último aspecto são necessárias aproximações físicas fundamentadas, as quais, enquanto aproximações, limitam o campo de previsões da teoria.

Ainda segundo Kuhn, problemas desta natureza preocupavam muitos dos melhores matemáticos europeus durante os séc. XVIII e começo do séc XIX. Euler, Lagrange, Laplace e Gauss, todos consagraram alguns dos seus trabalhos mais brilhantes a aperfeiçoar a adequação entre o paradigma de Newton e a observação celeste. Um exame do período pós-paradigmático no desenvolvimento da termodinâmica, na teoria ondulatória da luz ou em qualquer outro ramo da ciência cujas leis fundamentais são totalmente quantitativas dão-nos outros exemplos de problemas desta natureza. Pelo menos nas ciências mais matemáticas, a maior parte do trabalho teórico pertence a este tipo. Mas durante os períodos em que o desenvolvimento científico é sobretudo qualitativo, os problemas teóricos dominantes são os relacionados com a articulação do paradigma. Na realidade estes problemas são simultaneamente teóricos e experimentais: Coulomb, antes de construir o seu equipamento e o poder utilizar em medições, teve primeiro que empregar a teoria eléctrica para determinar como construir o equipamento. Estas medi-

ções resultaram num refinamento daquela teoria. Portanto, Coulomb trabalhou tanto com factos como com teorias e os seus trabalhos produziram não só novas informações mas também um paradigma mais preciso, eliminando ambiguidades.

1.2. Resolução de enigmas

Um enigma (puzzle-solving activity) segundo Kuhn é um problema. Não um problema qualquer, mas um problema que satisfaça duas condições (ibid., pp 61–66): a de ter uma solução e a de respeitar determinadas regras quanto à natureza da solução e aos modos de a atingir. São três as principais categorias em que Kuhn classifica essas regras: A primeira, a mais evidente e mais coerciva, é exemplificada pelos enunciados explícitos de leis, conceitos e teorias científicas. Auxiliam na formulação de enigmas e na limitação de soluções aceitáveis. Na química, as leis das proporções fixas e definidas tiveram durante muito tempo essa função – para estabelecer pesos atômicos, fixar os resultados admissíveis das análises químicas e definir o que eram átomos e moléculas, compostos e misturas. A segunda é traduzida pelos compromissos de nível mais concreto respeitantes a tipos de instrumentos preferidos e ao modo mais adequado de os utilizar. A terceira é traduzida pelos conjuntos de compromissos de dimensões metafísicas e metodológicas.

No plano metafísico a concepção corpuscular do Universo no séc. XVII indicou aos cientistas um grande número de problemas a serem pesquisados. Por exemplo, Boyle prestou atenção especial às reacções que podiam ser interpretadas como transmutações – reacções que apresentavam um processo de reorganização corpuscular. Em resumo, estas regras, porque estabeleceram imperativos diversos – conceptuais, teóricos, metodológicos e instrumentais – estão na base da proposta de Kuhn de conceber a ciência normal como uma actividade de resolução de enigmas: fornecem ao praticante de uma especialidade que atingiu a maturidade regras que lhe dizem o que são o mundo

e a ciência, permitindo-lhe que ele se possa concentrar com segurança nos problemas definidos por essas regras e pelos conhecimentos do momento. A experiência mostra que os esforços repetidos, quer do indivíduo, quer do grupo profissional, acabam finalmente por produzir, dentro do âmbito do paradigma, uma solução, mesmo para os problemas mais difíceis. Esta é uma das maneiras como a ciência avança.

2. Anomalia e emergência de um período de crise

No entanto, esta imagem de investigação científica como resolução de enigmas ou ajustamentos de paradigmas acaba por ser incompleta. No decurso de investigações científicas foram por vezes descobertos fenómenos novos e insuspeitados e inventadas teorias de uma novidade radical. Relacionando esta categoria de ciência com o que dissemos no número anterior a investigação realizada sob um paradigma deve constituir um meio particularmente eficaz de provocar uma alteração de paradigma. Manuel Carrilho nota que o extremo rigor e detalhe de informação da ciência normal, aliados à crescente sofisticação dos instrumentos utilizados, fazem esta forma de ciência um extraordinário detector de anomalias (4).

Anomalias são discordâncias entre previsão e resultados, não atribuíveis a falhas do experimentador; aparecem como uma rebelião da natureza contra o enquadramento paradigmático. O cientista possui alguns recursos para sufocar tais rebeliões, segundo a descrição de Isabel Stengers (5). É fácil submeter a natureza acrescentando ao paradigma uma articulação suplementar, enunciando uma regra adicional mais ou menos *ad hoc*, assim assimilando a anomalia. Deste modo o investigador não vê na anomalia uma ameaça mas sim uma consequência da complexidade dum fenómeno que embora escape provisoriamente, por razões técnicas, às tentativas de resolução paradigmática, não coloca por isso em perigo o quadro conceptual a que desde logo, se deve considerar como submetido no seu

princípio. O verdadeiro risco de crise provém das anomalias começarem a proliferar e da resistência que oferecem às soluções de que o paradigma, num dado momento, dispõe. Kuhn ilustra este processo de emergência de um período de crise com as crises da astronomia copernicana (6) e da química do séc. XVIII, crise que precede a formulação da teoria de Lavoisier sobre a combustão do oxigénio.

Os sintomas mais manifestos da emergência numa crise generalizada numa comunidade são pois, a acumulação de interpretações mais ou menos contraditórias do paradigma vigente e o abandono da investigação normal por certos membros da comunidade em benefício dum interrogação fundamental sobre a natureza e validade da sua ciência. Estas crises variam grandemente em alcance. Podem emergir e serem resolvidas no trabalho de um só indivíduo; mas usualmente envolverão a maior parte dos que estão empenhados numa especialidade científica particular, ocasionalmente absorverão a maior parte dos membros de uma profissão científica inteira.

Provavelmente, a perícia em reconhecer a anomalia significativa é a qualidade que permite distinguir o melhor cientista de entre os seus contemporâneos, que deixam passar em branco o mesmo fenómeno. Daí a frase de Pasteur " nos campos da observação, a sorte favorece apenas o espírito preparado" (7).

Devemos, no entanto, salientar que a prática científica corrente encontra sempre inúmeras discrepâncias entre teoria e experiência. Durante o decurso da sua carreira todo o cientista natural depara constantemente com anomalias, quer quantitativas, quer qualitativas, as quais podiam ser prosseguidas e resultarem eventualmente em descobertas fundamentais. Discrepâncias isoladas com este potencial ocorrem com tanta frequência que nenhum cientista poderia levar os seus problemas de investigação a uma conclusão se se detivesse em muitas delas. No entanto, a experiência mostrou que a maioria dessas discrepâncias desaparece depois de

uma pesquisa mais pormenorizada. Podem revelar-se efeitos instrumentais ou podem resultar de aproximações na teoria ainda não verificadas, podem também deixar de ocorrer se as condições da experiência forem ligeiramente diferentes. Poucas são, portanto, as anomalias que resistem muito tempo a um esforço persistente de resolução. No entanto, Kuhn considera algo vago o seu "critério" a ser aplicado para decidirmos se uma anomalia é ou não atribuível à teoria fundamental (8). Se todos estivessem de acordo em não atribuir a anomalia à teoria fundamental ninguém verificaria que a teoria existente pode articular a anomalia. Se ninguém quisesse tomar o risco de procurar uma teoria alternativa não haveria nenhuma das transformações revolucionárias nas quais o desenvolvimento científico assenta. Os valores compartilhados podem ser determinantes do comportamento de grupo, mesmo quando os seus membros não os empregam do mesmo modo. Às vezes a aplicação dos valores é afectada pelos traços da personalidade individual e pela biografia que diferencia os membros do grupo. Assim, a comunidade distribui os riscos e assegura o sucesso do seu empreendimento a longo prazo.

3. Aplicação ao estudo da oxidação das LDL

Hoje considera-se que as LDL oxidadas constituem um factor iniciador do processo de aterosclerose. Por esta razão há um grande interesse no estudo quer da peroxidação lipídica quer da sua inibição por antioxidantes. De entre estes, o α -tocoferol, designação química da vitamina E, pela sua estrutura solúvel em lípidos, é o antioxidante mais associado a lipoproteínas.

3.1. Modelo convencional e inconsistências que estão a conduzir ao modelo alternativo de estudo da oxidação das LDL, segundo Stocker

Modelo convencional – Actualmente para estudar quer a oxidação das LDL quer as condições de antioxidação procede-se à incubação de lipoproteínas

isoladas com cobre (agente oxidante). Determina-se o aumento de densidade óptica a 234 nm, aumento esse que nos dá uma medida da formação de dienos conjugados (produto da reacção de oxidação) e que corresponde a um índice indirecto da extensão de peroxidação lipídica. Numa 1.^a fase, quando se utilizam elevadas concentrações de cobre, enquanto a vitamina E associada às lipoproteínas está presente e vai sendo consumida, pouca peroxidação ocorre. Numa 2.^a fase de peroxidação, na ausência de inibidores, a oxidação ocorre a maior velocidade.

Observações inconsistentes com este modelo – a) Diferentes estudos têm demonstrado que mesmo na 1.^a fase, na presença de vitamina E, por um período de 3–6 h, pode ocorrer significativa peroxidação lipídica quando se utilizam menores concentrações de cobre, isto é, quando o quociente cobre/LDL é menor do que o descrito acima, ou variando as condições de oxidação. b) A não existência de uma correlação entre teor em vitamina E das LDL e o período de tempo de inibição é incompatível com o conceito de que a vitamina E inibe fortemente a oxidação lipídica das LDL isoladas, *in vitro*. c) As LDL de indivíduos com deficiência em vitamina E, expostas à acção do cobre, são mais resistentes à oxidação do que as LDL de indivíduos normais. Este conjunto de inconsistências ou anomalias é habitualmente atribuído a factores desconhecidos, como por exemplo à existência de outros antioxidantes endógenos, a diferenças de composição das LDL ou a diferentes parâmetros físicos.

Modelo alternativo e consequências da sua aplicação – Com base nas observações inconsistentes com o modelo convencional e na análise cinética da reacção de peroxidação das LDL foi proposto um modelo alternativo para esta reacção, modelo em que a vitamina E actua como agente que promove a oxidação lipídica das partículas de LDL. Este modelo requer (para que a vitamina E actue como antioxidante) a presença de co-antioxidantes, como por exemplo vitamina C e ubiquinona, ambos na forma re-

duzida. Este efeito antioxidante é demonstrado pela observação de que o suplemento dietético de ubiquinona aumenta os níveis de ubiquinona reduzida das LDL, sendo estes níveis proporcionais à resistência das LDL à oxidação. Este modelo prediz ainda uma maior eficiência da vitamina E como antioxidante, desde que haja co-antioxidantes presentes.

Os diferentes estudos que conduziram ao modelo alternativo mostraram que é o mecanismo envolvendo a vitamina E que determina a cinética de peroxidação das lipoproteínas do plasma; não se sabe ainda se este mecanismo será aplicável ao espaço da íntima arterial. Para isso serão necessários estudos realizados em condições próximas das do espaço subendotelial, espaço onde a putativa oxidação *in vivo* ocorrerá.

3.2 As inconsistências expostas poderão ser articuladas no âmbito do paradigma vigente constituindo uma mudança normal?

A susceptibilidade à oxidação das LDL é normalmente determinada como foi descrito no modelo convencional. O método é reprodutível, rápido, simples e pode ser semi-automatizado e aplicado em análises de rotina. No entanto, em face do exposto, a relevância dos parâmetros medidos é questionável. Acresce que vários estudos indicam que quer o cobre, quer o ferro livres (agentes oxidantes) não promovem a oxidação das lipoproteínas *in vivo*; estes resultados sugerem que o método de oxidação das LDL mediada por cobre não é relevante nem do ponto de vista biológico nem do ponto de vista patológico. Na realidade, a utilização deste método pode atrasar o avanço dos conhecimentos sobre os mecanismos do processo de aterosclerose.

Stocker termina o seu artigo referindo que há novos procedimentos analíticos que se apresentam promissores; por outro lado a terminologia actual não é precisa; termos como "susceptibilidade das LDL à oxidação" ou "oxidação de LDL mediada por cobre" são designações imprecisas, que confundem esta área

de investigação. É assim necessária mais investigação sobre os mecanismos de oxidação das LDL nas sucessivas etapas do processo de aterosclerose. Só ela poderá fornecer a base conceptual de um teste simples que efectivamente determine um índice preciso de susceptibilidade das LDL à oxidação.

Parece-nos pois que as inconsistências expostas por Stocker poderão ser articuladas no âmbito do paradigma vigente constituindo uma mudança normal; procura-se demonstrar a concordância dos factos com a teoria, redeterminando a categoria dos factos conhecida. É ainda a vitamina E que actua como antioxidante, agora coadjuvada por outros antioxidantes. Nova metodologia resolverá a questão de determinar a susceptibilidade à oxidação das LDL.

4. Conclusões

Um aspecto decisivo da ciência normal é o de não haver conflitos sobre os seus fundamentos, os seus objectivos, os seus problemas, ou os seus tipos de soluções o que torna possível o desenvolvimento de uma enorme eficácia. Mas a noção de progresso está mais associada à ciência extraordinária e esta é desencadeada pela anomalia. A resposta à pergunta: "Podemos distinguir meras articulações e extensões de crença partilhada de mudanças que envolvem reconstrução?" (*ibid.*, pp145–146) pode não ser sempre tão simples como o foi no nosso exemplo, que consideramos um caso extremo de mudança normal. E em casos extremos a resposta é "sim". Kuhn propõe que para responder à pergunta "normal" ou "revolucionária" se coloque a questão "para quem?" em particular à comunidade científica. A revolução copernicana foi uma revolução para todos; o oxigénio foi uma revolução para os químicos: frequentemente um novo paradigma emerge – ao menos embrionariamente – antes que uma crise esteja bem desenvolvida ou tenha sido explicitamente reconhecida. O trabalho de Lavoisier fornece um exemplo característico. A sua nota lacrada foi depositada na Academia Francesa pouco depois do primeiro estudo minucioso

das relações de peso na teoria do flogisto e antes das publicações de Priestley terem revelado a extensão da crise existente na Química Pneumática.

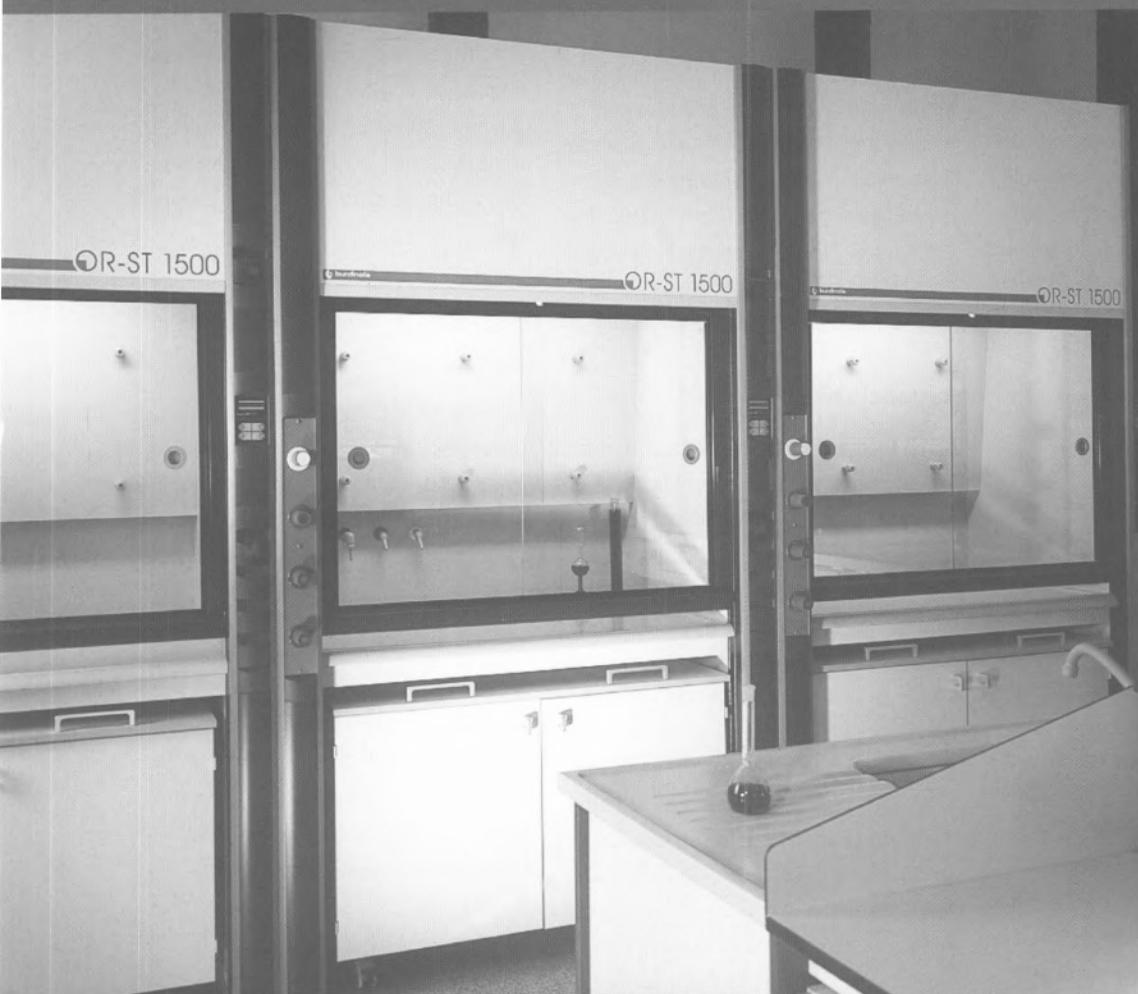
Independentemente da amplitude da anomalia, é a percepção desta anomalia – fenómeno para o qual o paradigma não prepara o investigador – que desempenha um papel essencial na preparação da via que permite a percepção da novidade.

O nosso exemplo, com os modelos convencional e alternativo expostos por Stocker, consiste no tipo de exemplo mais restritivo de entre os elementos que compreendem uma matriz disciplinar.

Referências

- (1) Kuhn T.S. A Estrutura das revoluções Científicas, Editora Perspectiva, S. Paulo, 5.ª edição, 2000
- (2) Stocker R. Lipoprotein oxidation: mechanistic aspects, methodological approaches and clinical relevance, *Curr. Opin. Lipidol.* 1994, 5, 422–433.
- (3) Kuhn T.S. "A função do dogma na investigação científica" em *História e Prática das Ciências*, org. de M.M. Carrilho, Edições A Regra do Jogo, 1979, pp 45–75.
- (4) Carrilho M.M. "Kuhn e as revoluções científicas" *Colóquio/Ciências*, 1988, 2, 43–52
- (5) Stengers I. "A descrição da actividade científica por T.S. Kuhn" em *História e Prática das Ciências*, org. de M.M. Carrilho, Edições A Regra do Jogo, pp 77–116.
- (6) Kuhn T.S. A Revolução Copernicana, Edições 70, Lisboa, 1990
- (7) Kuhn T.S. "A tensão essencial: tradição e inovação na investigação científica" pp 275–291, em *A Tensão Essencial*, Edições 70, Lisboa, 1989
- (8) Kuhn T.S. "Reflections on my critics" pp 123–175, em *The Road since Structure*, The University of Chicago Press, Chicago, 2000, texto já editado em *Criticism and the Growth of Knowledge*, por Lakatos I./ Musgrave A., Cambridge University Press, Cambridge, 1970

Trabalhamos pela sua segurança...



Especialistas em planificação,
integração e instalação de
laboratórios

Estamos onde
você quer, que
estejamos ...

www.burdinola.com burdinola@burdinola.com

 burdinola

para garantir a sua **integridade**

Características e Reactividade dos Compostos Orgânicos

ANA PAULA PAIVA*

Resumo

Depois de alguns anos como co-responsável das aulas teóricas da disciplina de Química Orgânica I, do tronco comum das Licenciaturas em Química, Química Tecnológica e Ensino da Física e da Química (variante Química) do DQB-FCUL, pude constatar que muitos alunos, já nos anos terminais dos respectivos cursos, cometem erros na escrita de estruturas de compostos orgânicos e

de mecanismos reaccionais que não são perdoáveis a qualquer titular de uma licenciatura em Química. Através de uma abordagem simples, pretende-se neste trabalho evidenciar os conhecimentos que convém reter para quem quer continuar a trabalhar em Química. Espera-se também que as "dicas" consideradas essenciais para alicerçar de forma sólida a construção do "edifício da Química Orgânica" possam vir a ser úteis.

Introdução

É do conhecimento geral que os elementos mais usuais que aparecem nos compostos orgânicos são o carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto, halogéneos (flúor, cloro, bromo, iodo), fósforo e enxofre. O tipo de ligação química característica destes compostos é a ligação covalente, caracterizada pela partilha de um par de electrões entre átomos adjacentes. A ocorrência de diferentes tipos de ligações químicas, em geral, pode ser explicada com base num conceito excepcionalmente importante e que é a electronegatividade associada aos átomos dos elementos. A electronegatividade de um átomo é tanto maior quanto maior for a sua capacidade de "puxar" electrões para si. Repare-se que todos os elementos acima referidos apresentaram electronegatividades (E) relativamente próximas, compreendidas entre 2,19 para o fósforo e 3,98 para o flúor (segundo os dados da Tabela Periódica dos Elementos, Porto Editora, 2000). Com base neste conceito, esperar-se-á que a nuvem electrónica de uma ligação carbono - hidrogénio ($E = 2,55$ para $E = 2,20$, respectivamente) não esteja "puxada" em particular para nenhum dos átomos, mas o mesmo já não se poderá

afirmar relativamente a uma ligação carbono - cloro ($E = 2,55$ para $E = 3,16$, respectivamente). Com efeito, a diferença de electronegatividades destes dois últimos átomos justifica a deslocalização da nuvem electrónica para o lado do cloro, o que faz com que essa ligação covalente esteja altamente "polarizada". Quando a diferença de electronegatividades entre dois átomos é superior a 2, a espécie química já apresenta carácter iónico, ou seja, em vez da partilha de um par de electrões, o elemento mais electronegativo tem tendência a "roubar" o electrão ao elemento de menor electronegatividade e a ligação química passa a ser iónica.

Os electrões de cada átomo que estabelecem a ligação química são os electrões de valência, assim chamados por serem os que têm a capacidade de estabelecer ligações. Na Tabela 1 está indicado o número de electrões de valência para cada um dos elementos acima mencionados, bem como a localização desses elementos em termos dos grupos e períodos que ocupam na Tabela Periódica.

A primeira regra de ouro a reter para interiorizar a química dos elementos per-

tencentes ao 2.º período – excepção feita ao lítio e ao berílio – é ter em conta a chamada regra do octeto. Esta regra baseia-se no facto de que os elementos deste período, ao estabelecerem ligações químicas, não podem estar rodeados por mais do que 8 electrões, ou seja, o número máximo de ligações químicas que podem estabelecer é de 4 (podem, obviamente, apresentar menos). Por outro lado, deve ter-se também em conta que o cumprimento de tal condição para os átomos do 2.º período, constituintes de uma dada espécie química, é factor adicional de estabilidade.

Na figura 1A apresentam-se as estruturas de Lewis do metano, amoníaco, água e ácido fluorídrico, onde é possível observar que todos os átomos verificam a regra do octeto – excepção feita ao hidrogénio, que não pode estar rodeado por mais do que 2 electrões.

Parece lógico que se considere que quando dois átomos estabelecem uma ligação covalente, é como se cada um deles possuísse 1 electrão; assim, pode verificar-se que, em todas as estruturas da figura 1A, o hidrogénio "tem" sempre 1 electrão, enquanto que o carbono tem

* Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Rua Ernesto de Vasconcelos, Bloco C8, 1749-016 Lisboa

Tabela 1 - Número de electrões de valência dos elementos mais usuais nos compostos orgânicos e localização desses mesmos elementos na Tabela Periódica.

Símbolos dos elementos	Número de electrões de valência	Grupo na Tabela Periódica	Período da Tabela Periódica
C	4	14	2.º
N, P	5	15	N no 2.º; P no 3.º
O, S	6	16	O no 2.º; S no 3.º
F, Cl, Br, I	7	17	F no 2.º; Cl no 3.º; Br no 4.º; I no 5.º

4, o azoto tem 5, o oxigénio tem 6 e o flúor tem 7. No entanto, sempre que um dado átomo tem pares de electrões não compartilhados, ele pode cedê-los a uma espécie que os não tenha – por exemplo, um protão, e forma-se assim uma nova ligação química. É o que acontece com o amoníaco e a água, respectivamente, para originarem o ião amónio, NH_4^+ , e o ião oxónio, H_3O^+ . Repare-se agora que, considerando o que se disse acima, é como se o átomo de azoto em NH_4^+ só possuísse 4 electrões – tem menos 1 electrão do que o seu número de electrões de valência, logo fica com carga positiva. O mesmo acontece com o oxigénio – é como se só possuísse 5 electrões, logo também fica com carga positiva. Diz-se então que os átomos de azoto e oxigénio, respectiva-

mente nos iões amónio e oxónio, apresentam carga formal positiva.

A figura 1B também exemplifica um outro conceito excepcionalmente importante em Química e que é o de ácidos e bases segundo a definição de Lewis. Toda a espécie que pode ceder pares de electrões para formar novas ligações químicas é uma base, enquanto que a espécie que os recebe é o ácido. Logo, o amoníaco e a água são bases e o H^+ é um ácido.

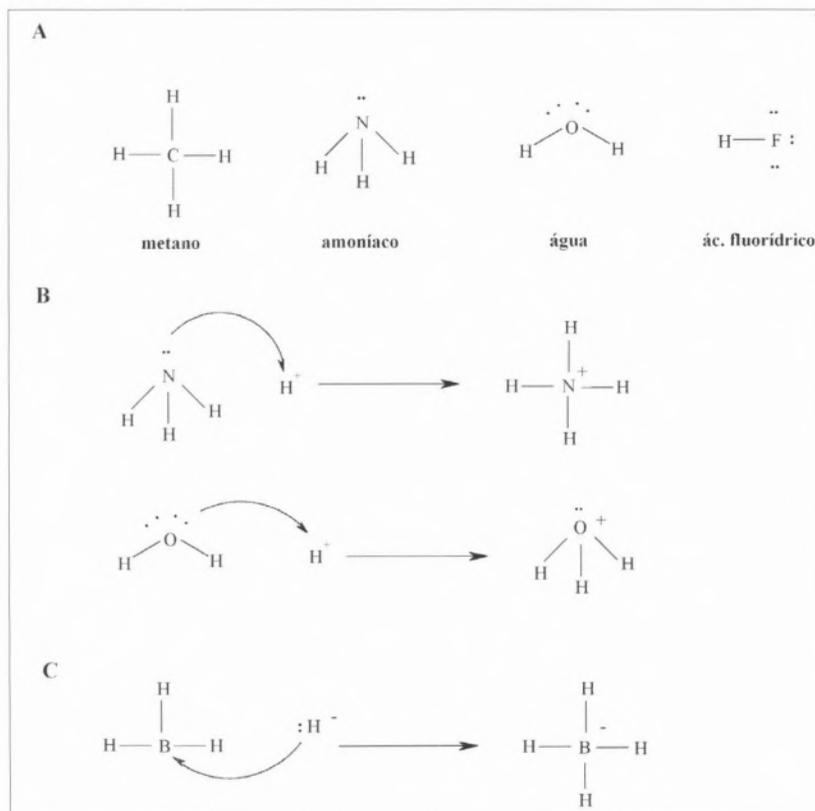
Outro pormenor importante a retirar da figura 1B é o sentido das setas curvas: repare-se que estas, em Química Orgânica, denotam sempre o sentido do deslocamento dos electrões, e têm o aspecto exemplificado () para o deslocamento de pares de electrões.

Esta convenção faz com que uma seta curva comece numa ligação covalente ou num par de electrões não compartilhado de um dado átomo e aponte para um átomo de uma espécie com deficiência nos mesmos.

Na figura 1C está representada a estrutura do borano, uma molécula altamente reactiva devido ao facto do boro não estar rodeado por 8 electrões (como se explicou anteriormente, a verificação da regra do octeto para um átomo do 2.º período é uma condição de estabilidade). Em presença de um ião hidreto, também altamente reactivo (uma espécie de hidrogénio com 2 electrões, logo com carga formal negativa), o que acontece é que os electrões do ião hidreto vão estabelecer uma nova ligação química com o boro, ficando este átomo a

figura 1

parte A Estruturas de Lewis do metano, amoníaco, água e ácido fluorídrico; parte B: Formação dos iões amónio e oxónio; parte C: Formação do ião borohidreto.



Hidrogénio e o desenvolvimento sustentável

Interesse da actividade

Nesta actividade será montada, com material acessível, uma tina para realizar a electrólise da água, com a possibilidade colectar os gases formados. Poder-se-á discutir as reacções envolvidas de em cada eléctrodo, e as perspectivas da utilização do hidrogénio como fonte de energia alternativa, como por exemplo a sua utilização em células de combustível. Deve-se realçar que a utilização de hidrogénio como fonte de energia cria um ciclo fechado, da água ao hidrogénio, e do hidrogénio de volta a água, onde se eliminam os subprodutos poluentes que existem na utilização de combustíveis fósseis. As implicações,

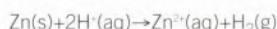
no futuro, das opções energéticas do presente, a necessidade de procurar uma via de desenvolvimento que seja sustentável, recorrendo a energias renováveis e não poluentes, assim como a necessidade de transformar os processos químicos actuais por forma a minimizar ou anular o seu impacto ambiental, são preocupações a que o químico de hoje não pode alhear-se.

Acerca da da actividade

O hidrogénio é um combustível, as experiências devem ser feitas com as devidas precauções e longe de qualquer fonte de ignição.

Introdução histórica

O Químico e Físico britânico Henry Cavendish¹, foi quem pela primeira vez, em 1766, isolou e estudou as propriedades físicas do hidrogénio, gerado através da reacção de metais com ácidos, como no caso do zinco:



Observando que este explodia quando aquecido em contacto com o ar, chamou-o de "ar inflamável". O químico Joseph Priestley², seu contemporâneo e compatriota, observou a formação de humidade nas paredes do tubo, após a explosão. Juntos investigaram a matéria formada (água) e provaram pela primeira vez que a água era um composto de oxigénio e hidrogénio. Foi o químico francês Lavoisier³ quem deu ao gás o nome de hidrogénio, que significa "espírito da água", ou "formador de água".



Desde os inícios do século XIX que os cientistas reconheceram o hidrogénio como uma fonte potencial de combustível. Em 1839, o Físico britânico William Grove⁴ produziu a primeira célula de combustível. Baseando-se na electrólise da água, Grove tentou reverter a reacção, combinando oxigénio e hidrogénio para produzir electricidade e água. Este é o princípio básico da célula de combustível.

No final dos anos 50, a NASA precisou pensar em geradores de electricidade para missões espaciais. O projecto Apollo e as missões espaciais Shuttle fizeram uso das células de combustível.

As células de combustível são pilhas que convertem energia química directamente em energia eléctrica, operando continuamente graças à alimentação constante com um combustível.

A conversão ocorre por meio de duas reacções químicas parciais que ocorrem em dois eléctrodos separados por um electrólito apropriado: a oxidação do combustível no ânodo e a redução de um oxidante no



Henry Cavendish (1731-1810) Sir William Grove (1811-1896)

cátodo. Utilizando o hidrogénio como combustível e o oxigénio como oxidante, na célula de combustível dá-se formação de água. Os electrões que circulam do ânodo para o cátodo podem gerar trabalho eléctrico. Os prótons gerados na reacção anódica (oxidação do hidrogénio) são conduzidos pelo electrólito até ao cátodo, onde se ligam aos aniões O^{2-} , produto da redução do oxigénio, formando água. Várias animações de células de combustível a funcionar podem ser vistas na internet.⁵

O hidrogénio é hoje usado nas naves espaciais como combustível de propulsão, e para gerar electricidade, produzindo a água que os astronautas bebem. Com mais um pouco de investigação e desenvolvimento este combustível pode servir como uma fonte de energia alternativa para aquecer e iluminar casas, gerar electricidade, e alimentar motores de veículos. A Câmara Municipal do Porto tem, desde 10 de Janeiro de 2004, em funcionamento três autocarros alimentados a hidrogénio, numa iniciativa exemplar para um *desenvolvimento sustentável*.⁶ Quando produzido a partir de fontes de energia renováveis, como a hidráulica, a solar e a eólica, o hidrogénio torna-se um combustível renovável.

Resposta às Questões

2 – Cátodo: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

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

3 – Hidrogénio.

Notas

1 <http://scienceworld.wolfram.com/biography/Cavendish.html>

2 <http://scienceworld.wolfram.com/biography/Priestley.html>

3 <http://scienceworld.wolfram.com/biography/Lavoisier.html>

4 <http://www.corrosion-doctors.org/Biographies/GroveBio.htm>

5 <http://www.h2fc.com/technology/fuelcells/general.shtml>

6 <http://www.cm-porto.pt/>

Hidrogénio e o desenvolvimento sustentável

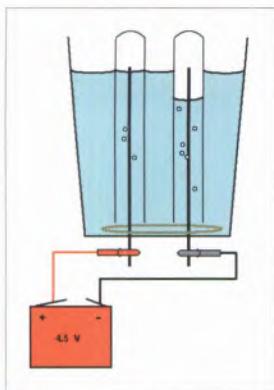
O hidrogénio é o elemento mais simples e mais abundante no universo. Alguns cientistas acreditam que ele é a fonte de todos os outros elementos, através do processo de fusão nuclear. Tem o maior conteúdo de energia por unidade de peso (120.7 kJ/g) de todos os combustíveis conhecidos. Além disso, quando arrefecido até ao estado líquido, este combustível de baixo peso ocupa 1/700 do espaço que ocupa no estado gasoso. Esta é a razão porque o hidrogénio é usado como combustível para a propulsão de naves espaciais, que requerem combustíveis leves, compactos e com um conteúdo de energia elevado. Quando queimado com oxigénio puro os únicos produtos são calor e água, por isso é o combustível ideal para um *desenvolvimento sustentável*. A Câmara Municipal do Porto tem em funcionamento três autocarros alimentados a hidrogénio, portanto o hidrogénio não é só o combustível do futuro, já é o do presente.

No seu estado livre e em condições normais, o hidrogénio é um gás incolor, inodoro e insípido. A molécula de hidrogénio existe como dois átomos ligados entre si por electrões partilhados. Cada átomo é constituído por um protão e por um electrão que orbita o protão. Como a densidade do hidrogénio é 1/14 da densidade do ar, escapa-se com facilidade e existe em muito pouca quantidade na nossa atmosfera (0.00005 %). Na terra ele existe maioritariamente combinado com outros elementos, como o oxigénio na água e o carbono no metano.

Uma forma simples de produzir hidrogénio é através da electrólise da água. A electrólise separa a água nos seus elementos usando corrente eléctrica. Adicionando um electrólito, como o sal, melhora a condutividade da água e aumenta a eficiência do processo. No ânodo, que é o eléctrodo positivo, a água é oxidada a oxigénio (O_2), e no cátodo, que é o eléctrodo negativo, a água é reduzida a hidrogénio (H_2). Uma diferença de potencial de 1.24 V é necessária para separar o hidrogénio e o oxigénio, em água pura a 25 °C e 1 atm de pressão. Como a reacção de combustão é uma reacção de oxidação/redução, a combustão do hidrogénio pode ser usada para gerar electricidade, numa pilha de combustível.

As pilhas de combustível são pilhas que convertem energia química directamente em energia eléctrica, operando continuamente graças à alimentação constante com um combustível. A conversão ocorre por meio de duas reacções químicas parciais que ocorrem em dois eléctrodos separados por um electrólito apropriado: a oxidação do combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo. Utilizando o hidrogénio como combustível e o oxigénio como oxidante, na célula de combustível dá-se formação de água. Os electrões que circulam do ânodo para o cátodo podem gerar trabalho eléctrico. Os prótons gerados na reacção anódica (oxidação do hidrogénio) são conduzidos pelo electrólito até o cátodo, onde se ligam aos aniões O^{2-} , produto da redução do oxigénio, formando água. Várias animações de células de combustível a funcionar podem ser vistas em (<http://www.h2fc.com/technology/fuelcells/general.shtml>)

Experimente



Material: copo de plástico transparente, ou recipiente de plástico transparente de fundo raso (~12 cm de altura), dois lápis grossos sem borrachas na ponta (os eléctrodos), uma pilha de 4.5 V, dois ligadores de crocodilos, cola resistente à água (silicone), dois tubos de ensaio.

Preparação dos eléctrodos: Ferva os lápis em água algum tempo para amolecer a madei-

ra e enfraquecer a cola que mantém as duas peças de madeira juntas. Após algum tempo deve ser possível separar as duas peças de madeira que envolvem o bastão de grafite (o eléctrodo). Enterrando uma chave de fenda numa das extremidades ajudará a descobrir a junta entre as duas peças.

Preparação da tina de electrólise: faça dois buracos no fundo do recipiente, suficientemente afastados para que possa pôr dois tubos de ensaio invertidos lado a lado sobre os eléctrodos que atravessarão os buracos. Faça-o com cuidado para não partir o plástico. Os buracos

devem ser da largura dos bastões de grafite, que devem caber à justa. Enfie os eléctrodos nos buracos por forma a que 1 cm saia pela parte debaixo da tina (ver figura) e cole vedando bem com cola de silicone.

Electrólise: Prepare 1 litro de soluções 1 M dos electrólitos NaCl e $NaHCO_3$. Faça diluições de 1:10 (i.e.: 1 M, 0.1 M, 0.01M). Verifique que a pilha está desligada, use ligadores de crocodilo para ligar a pilha aos eléctrodos. Coloque um elástico (não esticado) em torno dos dois eléctrodos dentro da tina: isto serve para afastar ligeiramente os tubos de ensaio do fundo, para que a circulação de corrente entre os eléctrodos possa ocorrer. Pode prender a tina com uma garra e uma noz a uma altura conveniente da bancada. Encha a tina com electrólito por forma a que os eléctrodos fiquem totalmente mergulhados (1 cm abaixo da superfície do líquido). Encha os tubos de ensaio até ao topo com electrólito e tape com o dedo tentando que o tubo não leve nenhuma bolha de ar. Inverta os tubos e mergulhe-os na solução por cima dos eléctrodos. Ligue a pilha e veja as bolhas começarem a formar-se. Colecte as bolhas até um dos tubos estar cheio pelo menos a 2/3 e desligue a pilha. Levante o tubo do eléctrodo mantendo a entrada debaixo da superfície e levante ou baixe o tubo até que o menisco dentro do tubo esteja alinhado com o do líquido na tina. Meça a altura de gás que contém. Faça uma medida idêntica no outro tubo. Registe os resultados.

Nota: Se conseguir substituir a grafite por dois fios de platina (mais dispendioso) a reacção será mais eficiente e limpa.

Questões:

1 – Discuta o que entende por desenvolvimento sustentável.

2 – Escreva as reacções que se passam em cada um dos eléctrodos durante a electrólise da água.

3 – O que se está a formar no eléctrodo negativo?

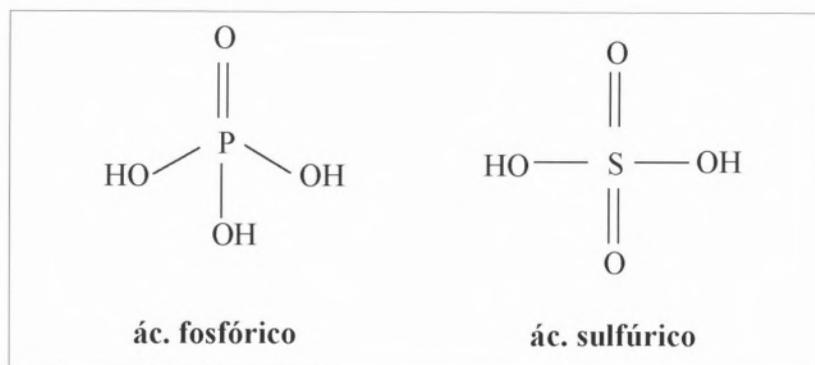


figura 2 Estruturas dos ácidos fosfórico e sulfúrico.

"possuir" mais 1 electrão do que o seu número de electrões de valência (4 em vez de 3), logo fica o boro, na espécie formada, com carga formal negativa (nesta reacção, qual é a base e qual é o ácido de Lewis?)

Outro conceito excepcionalmente importante para os químicos orgânicos e que pode ser exemplificado através das figuras 1B e 1C é o que inclui as noções de nucleofilicidade e electrofilicidade. Um nucleófilo é toda a espécie que "gosta" de núcleos, logo com alta densidade electrónica, enquanto que um electrófilo "gosta" de electrões, logo tem deficiência nestes. Assim, parece óbvio que o amoníaco e a água sejam espécies com carácter nucleófilo (ou nucleofílico), enquanto que o protão é um electrófilo. Como se poderão classificar o borano e o ião hidreto relativamente ao seu carácter nucleofílico / electrofílico? Repare-se que, de acordo com o que se

disse, todas as bases de Lewis são nucleófilos e os ácidos de Lewis são electrófilos. A associação da basicidade com a nucleofilicidade e a da acidez com a electrofilicidade revela-se geralmente de grande utilidade; no entanto, deve ter-se também em conta que o conceito de basicidade / acidez está intimamente relacionado com a estabilidade da ligação química formada – controlo da reacção do ponto de vista termodinâmico –, enquanto que a nucleofilicidade / electrofilicidade são características que expressam a rapidez de formação de uma nova ligação – logo, controlo da reacção sob o ponto de vista cinético ^{Nota 1}.

Antes de acabar esta secção, importa salientar que o fósforo e o enxofre, sendo do 3.º período, por vezes já não obedecem à regra do octeto, pois o átomo de fósforo pode aparecer rodeado por 10 electrões, e o do enxofre por 12 electrões (de acordo com o respectivo

número de electrões de valência). Repare-se pois nas estruturas correspondentes aos ácidos fosfórico e sulfúrico – figura 2. Mas deixem-se os exemplos de compostos "não orgânicos" e passem-se a aplicar os conceitos aqui sumariados para as moléculas, espécies e reacções orgânicas.

Tipos de Reacções dos Compostos Orgânicos

As ligações C-H e C-Cl, que se discutiram quando se introduziu o conceito de electronegatividade, são exemplos adequados para a explicação de como ocorrem as quebras homolíticas (homólises) e as quebras heterolíticas (heterólises).

Considere-se, por exemplo, um hidrocarboneto saturado, só constituído por ligações C-C e C-H. Sem a presença de grupos funcionais na molécula, são preciso condições drásticas para se dar a

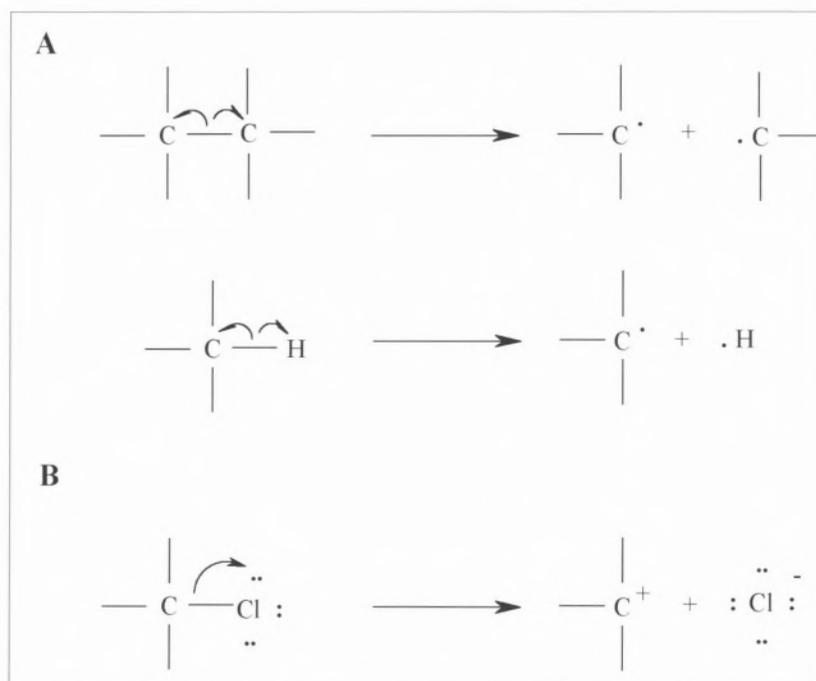


figura 3
parte A: Homólise das ligações C-C e C-H;
parte B: Heterólise de uma ligação C-Cl.

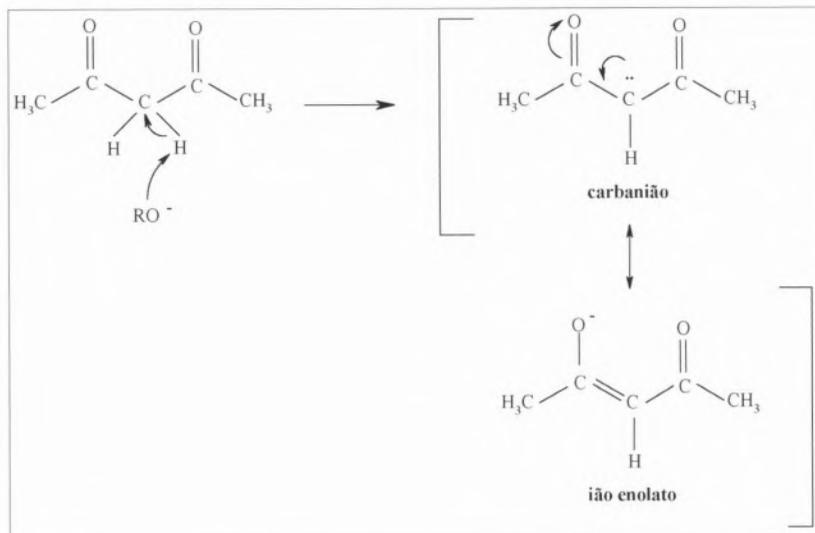


figura 4 Primeira etapa da reacção da acetilacetona com um íon alcóxido.

quebra das ligações desse hidrocarboneto, tipicamente temperaturas superiores a 300°C e condições de pressão superior à atmosférica. É o que ocorre, por exemplo, durante os processos de refinação do petróleo bruto (que, como se sabe, é essencialmente constituído por hidrocarbonetos saturados) e nas reacções de halogenação de alcanos (alcanos = hidrocarbonetos saturados). Nessas condições experimentais, dá-se a homólise das ligações C-C e C-H – figura 3A. Da homólise resultam radicais e reacções radiculares (repare-se nas setas utilizadas \curvearrowright).

No caso dos haloalcanos (= halogenetos de alquilo), por exemplo um cloroalcano, caracterizado pela ligação C-Cl, a quebra da ligação está facilitada, sob condições reaccionais suaves, pelo facto de estar polarizada, ganhando o Cl o par de electrões da ligação. Quando a quebra da ligação se dá deste modo, ocorre uma heterólise e formam-se dois iões, um com carga negativa (Cl^-) e outro com carga positiva (um carbocátion ou ião carbónio) – figura 3B.

Não se pense, no entanto, que a quebra de ligações C-H é sempre difícil, tudo depende da estrutura da molécula. Por exemplo, na acetilacetona – figura 4 – a acção de uma base relativamente fraca (por exemplo, um ião hidróxido ou alcóxido, em solução aquosa ou alcoólica) consegue facilmente retirar um protão. Porquê? Pode explicar-se tal comportamento pelo facto de estarem presentes na molécula átomos electronegativos, tipicamente os dois átomos de oxigénio. Com efeito, eles têm tendência a "puxar" os electrões para si, e isso faz com que as ligações C-H sejam mais fracas – a acetilacetona apresenta algum carácter ácido – pelo que a saída de um protão fica facilitada sob estas condições reaccionais. Para além disso, a electronegatividade dos oxigénios também justifica o movimento electrónico representado na espécie de carbono com carga negativa (carbanião ou carboanión), afirmando-se então que a espécie está adicionalmente estabilizada por ressonância (repare-se nas setas utilizadas \longleftrightarrow)^{Nota 2} – figura 4. A segun-

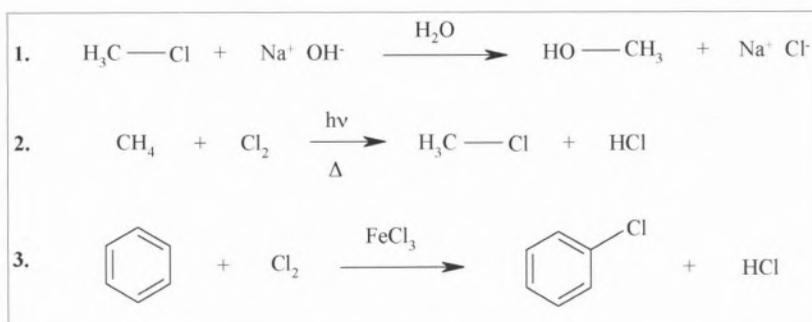
da estrutura de ressonância é denominada de ião enolato.

As setas curvas que aparecem ao longo das figuras 3 e 4 exemplificam um "mecanismo" que permite explicar a transformação de um dado reagente num produto determinado; tal mecanismo serve para justificar a ocorrência de um certo tipo de reacção química. Apesar de não poderem ser "provados", os mecanismos são descrições valiosas do que provavelmente se passa a nível molecular, e são sempre baseados na recolha de dados experimentais. Como é óbvio, os mecanismos das reacções orgânicas vão sofrendo correcções de modo a serem permanentemente actualizados à luz das novas descobertas.

Assim, apesar dos cerca de 7 milhões de entre os 8,5 milhões de compostos químicos conhecidos serem orgânicos, verifica-se que é possível sistematizar a sua química de tal modo que as reacções típicas que sofrem se resumem a quatro grandes grupos, a saber:

- Reacções de substituição;

figura 5 Três exemplos de reacções de substituição.



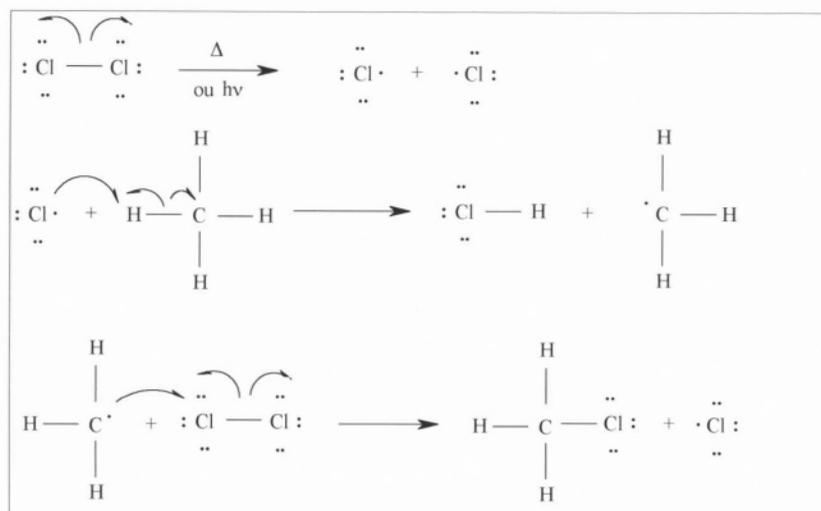


figura 6 Mecanismo radicalar de cloração do metano.

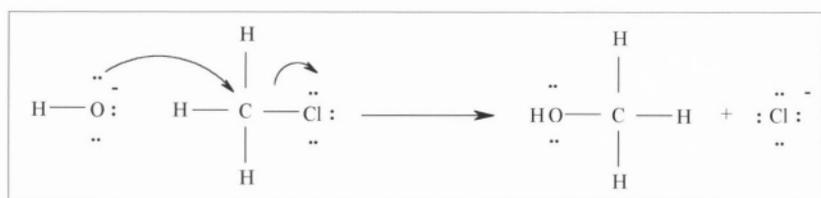


figura 7 Exemplo de um mecanismo de substituição nucleofílica aplicado ao clorometano.

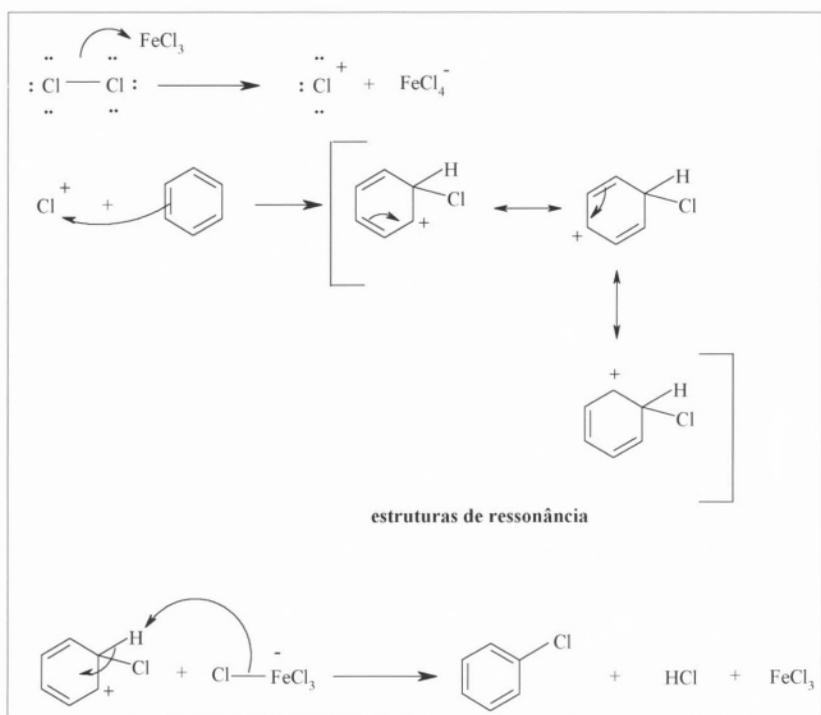


figura 8 Exemplo de um mecanismo de substituição electrófila aplicado ao benzeno.

- Reacções de adição;
- Reacções de eliminação;
- Rearranjos.

Na realidade, o que dita a ocorrência de um ou de vários tipos de reacções para um dado composto são os grupos funcionais nele presentes e as condições reaccionais adoptadas. Apesar de uma dada família de compostos apresentar geralmente uma reactividade semelhan-

te, cada tipo de reacção química pode apresentar um ou mais mecanismos-base, dependendo a sua ocorrência quer das características estruturais específicas das moléculas em questão, quer também das próprias condições experimentais sob as quais a transformação decorre.

Passam-se então a apresentar exemplos significativos dos tipos de reacções acima referidos.

Reacções de substituição

Na figura 5 estão representadas três reacções de substituição. Na primeira, o clorometano sofre reacção com hidróxido de sódio em solução aquosa para originar o metanol e cloreto de sódio. A substituição justifica-se pelo facto de, na molécula de clorometano, o Cl ter sido substituído pelo grupo OH. A segunda representa a cloração do metano para dar clorometano e ácido clorídrico. Já se

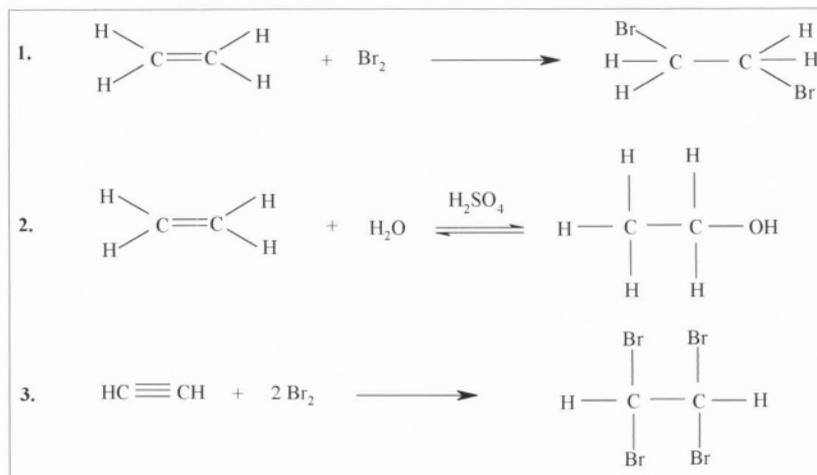


figura 9 Três exemplos de reacções de adição.

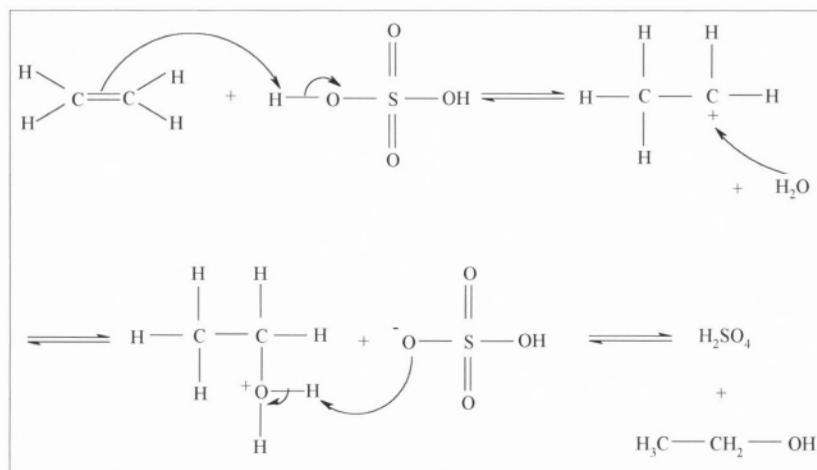


figura 10 Exemplo de um mecanismo de adição electrofílica de água a um alqueno.

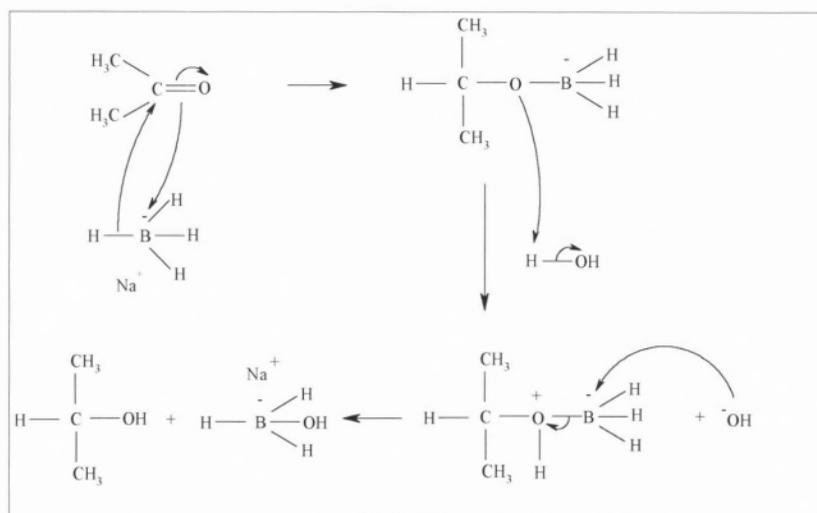


figura 11 Exemplo de um mecanismo de adição nucleofílica de um ião hidreto à acetona.

referiu anteriormente que a quebra das ligações C-H dos alcanos é muito difícil, e neste caso o hidrogénio é substituído pelo cloro. São necessárias temperaturas altas ou acção de radiação, pelo que as reacções envolvem a formação de radicais. O terceiro exemplo é também uma reacção de substituição mas, neste caso, de um composto aromático, o benzeno. Dá-se a substituição de um hi-

drogénio por cloro, originando o clorobenzeno e ácido clorídrico. Neste caso, a quebra da ligação C-H não está tão dificultada, devido à presença do sistema aromático no reagente, que permite a ocorrência da substituição por um outro processo.

As reacções de substituição são características de compostos saturados – al-

canos, haloalcanos e álcoois –, e também dos compostos aromáticos. Como se referiu anteriormente, as reacções dos alcanos são do tipo radicalar – apresenta-se como exemplo o mecanismo da cloração do metano na figura 6 –, as reacções de substituição dos haloalcanos e álcoois são substituições nucleofílicas e as dos compostos aromáticos são

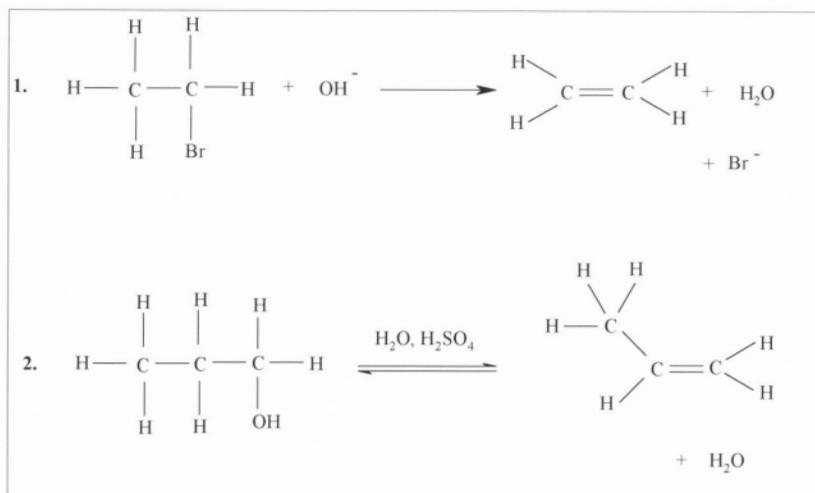


figura 12 Dois exemplos de reacções de eliminação.

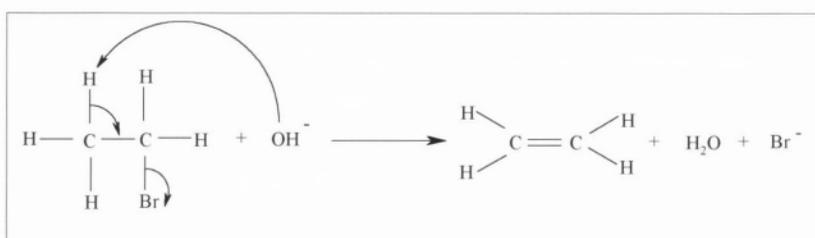


figura 13 Exemplo de um mecanismo de eliminação aplicado a um bromoalcano.

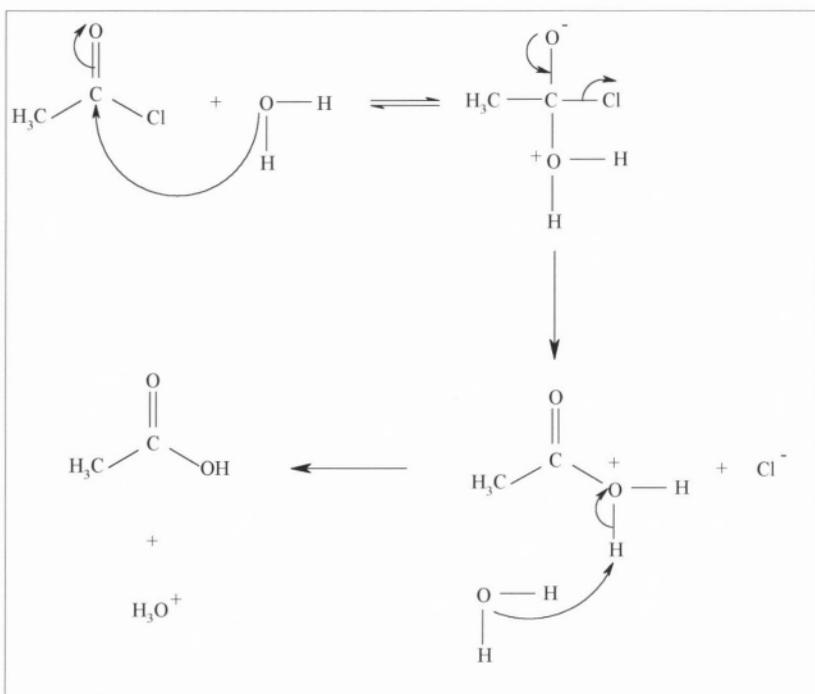


figura 14 Exemplo de um mecanismo de adição nucleofílica – eliminação aplicado a um cloreto de alcanoílo.

tipicamente substituições electrofílicas. Porquê?

Os álcoois e haloalcanos, ao sofrerem substituição, sofrem o primeiro ataque por espécies com carácter nucleofílico, tal como pode ser observado na figura 7 – a substituição nucleofílica do cloro do clorometano pelo grupo OH para originar metanol. Neste tipo de mecanismo,

o ataque do nucleófilo ocorre ao mesmo tempo que a quebra heterolítica da ligação C-Cl.

No caso da substituição electrofílica do benzeno para originar clorobenzeno, repare-se que o ataque inicial ao composto aromático é feito por um electrófilo, representado de modo simplificado por Cl⁺. É necessária a presença de um ácido de

Lewis (neste caso FeCl₃) para que o cloro passe a ter o carácter electrofílico necessário à espécie atacante e que deste modo justifica o nome da reacção-tipo aqui exemplificada – figura 8.

Reacções de adição

As reacções de adição, como o nome indica, consistem na adição de uma ou mais espécies químicas a uma dada

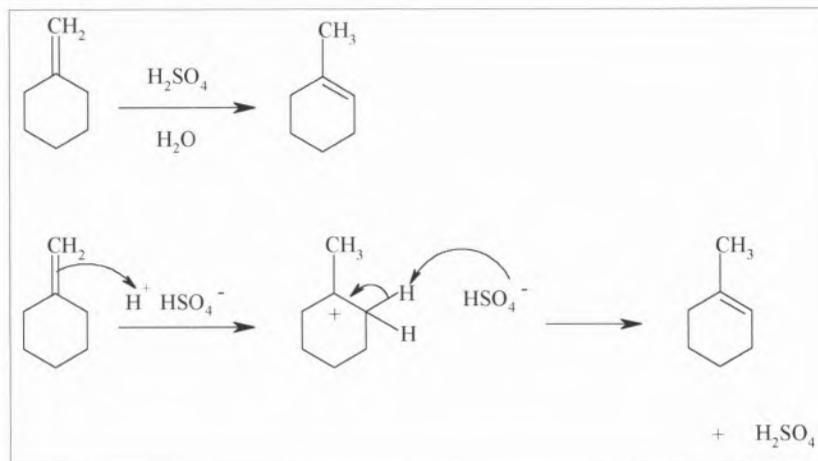


figura 15 Exemplo de uma reacção que envolve um rearranjo e respectivo mecanismo.

molécula, de modo a dar um composto final que inclui todos os componentes. As reacções de adição são típicas de compostos com ligações múltiplas, particularmente com ligações carbono-carbono duplas ou triplas. Na figura 9 estão exemplificadas três reacções de adição: na primeira reacção ocorre a adição de bromo ao eteno para originar 1,2-dibromoetano, a segunda mostra a formação de etanol a partir da hidratação do eteno e a terceira representa a adição de duas moléculas de bromo ao etino para originar o tetrabromoetano.

As reacções de adição ilustradas na figura 9 são do tipo electrófilico, ou seja, a primeira etapa do mecanismo reaccional consiste na adição de um electrófilo à grande densidade electrónica típica das ligações insaturadas carbono-carbono. Exemplifica-se o mecanismo da hidratação electrófilica do eteno para originar etanol, em que o primeiro passo consiste na adição do electrófilo H^+ à ligação $C=C$ – figura 10. O ácido sulfúrico funciona como catalisador da reacção.

Os compostos de carbonilo – aldeídos e cetonas – sofrem também reacções de adição, mas estas ocorrem através do ataque de nucleófilos ao carbono do grupo carbonilo. Com efeito, o oxigénio "puxa" os electrões da ligação $C=O$, de acordo com o exposto anteriormente, o que faz com que o átomo de carbono seja susceptível ao ataque de nucleófilos. Um exemplo de adição nucleofílica é apresentado na figura 11, em que ocorre a adição de um ião hidreto à acetona, e a espécie intermediária reage como base com uma molécula de água para originar o propan-2-ol.

Reacções de eliminação

As reacções de eliminação competem frequentemente com as reacções de substituição nucleofílica e, por isso, ocorrem também com compostos saturados tais como haloalcanos e álcoois. Com efeito, como já anteriormente referido, os nucleófilos têm sempre algum carácter básico, de modo que este tipo de reacção é caracterizado pelo facto de se dar o ataque de uma base à molécula orgânica, o que a faz perder elementos que, por sua vez, vão constituir outra espécie química mais pequena e simultaneamente leva à formação de compostos com ligações carbono-carbono insaturadas, duplas ou triplas. Na figura 12 apresentam-se dois exemplos de reacções de eliminação: na primeira reacção, o OH^- vai retirar um protão do átomo de carbono adjacente ao que está ligado ao átomo de bromo, o que origina água, ião brometo e eteno. No segundo caso, o propan-1-ol, em presença de água e de um ácido não nucleófilo – H_2SO_4 – origina o prop-1-eno. Exemplifica-se na figura 13 o mecanismo que explica a formação do eteno a partir do 1-bromoetano.

Os ácidos carboxílicos e seus derivados – tipicamente os cloretos de alcanóilo (ou acilo), anidridos, ésteres e amidas – sofrem reacções do tipo adição nucleofílica-eliminação. Com efeito estes compostos, depois de sofrerem adição nucleofílica no átomo de carbono do grupo carbonilo, têm tendência a restabelecer o grupo carbonilo por eliminação de um fragmento da espécie intermediária, como se pode observar no exemplo apresentado na figura 14. Neste, a água

adiciona-se nucleofílicamente ao átomo de carbono do $C=O$, reagindo o intermediário de modo a originar no final o ácido acético.

Rearranjos

As moléculas orgânicas sofrem reorganização da sua estrutura com alguma facilidade de modo a originar, de acordo com as condições experimentais adoptadas, compostos com uma estrutura mais estável. Mostra-se na figura 15 um exemplo de um alqueno terminal que se rearranja em meio sulfúrico aquoso para originar um alqueno interno (termodinamicamente mais estável), bem como o respectivo mecanismo de transformação.

Comentário Final

De um modo simplista, pretendeu-se neste trabalho evidenciar quais os conceitos básicos que é importante reter e que devem implicitamente ser tidos em conta se se pretende compreender e explorar a Química associada ao comportamento dos compostos orgânicos.

Há quem compare a Química Orgânica à Matemática, isto é, ambas requerem um tipo de raciocínio que é muito lógico. No entanto, a lógica só faz sentido (só é lógica) quando as suas bases de funcionamento são bem apreendidas. A fase posterior ao processo de apreensão pode ser, obviamente, muito compensadora: a partir daí, o conhecimento adicional transforma-se em prazer. Espera-se, pois, que este texto possa ter contribuído para despertar algumas pessoas para esse prazer, mas não se

pense que, para isso, não seja necessário muito esforço e empenhamento. Aliás, como para tudo na Vida.

Bibliografia

Existem muito bons livros de texto em Química Orgânica. Seguem-se três sugestões, das quais se retirou alguma informação contida neste trabalho:

G. Solomons, C. Fryhle, "Organic Chemistry", 7.ª Edição, John Wiley and Sons, Inc., 2000;

K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, "Organic Chemistry", 4.ª Edição, W. H. Freeman and Company, 2002;

M. Hornby, J. Peach, "Foundations of Organic Chemistry", 1.ª Edição, Oxford University Press, 1995.

Notas

1 Não se pense, no entanto, que a "força" das bases e dos ácidos acompanha no

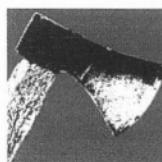
mesmo sentido a força dos nucleófilos e dos electrófilos, respectivamente. Verifica-se muitas vezes que uma base fraca é um bom nucleófilo, uma vez que se pode formar uma ligação fraca, mas rapidamente, nessas condições experimentais.

2 No entanto, a espécie iónica real é um híbrido de ressonância, ou seja, ela é descrita pelas formas de ressonância, mas nenhuma existe por si só nem pode ser isolada (em total paralelismo com o que acontece com as estruturas de ressonância que descrevem a molécula do benzeno).

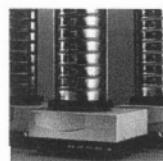
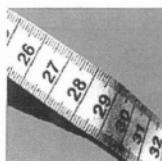
Retsch



Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



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

21-352 72 93

22-618 42 32

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto

<http://www.en-equipamentos.pt>

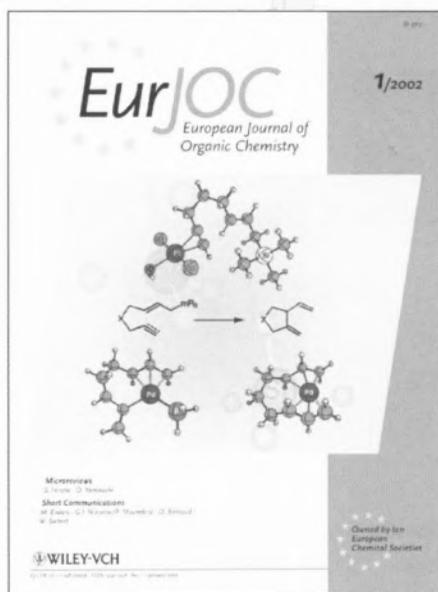
EurJOC

European Journal of
Organic Chemistry

Your Journal

- First Impact Factor: 2.150
- Rapid publication times especially for short communications
- Now supported by ten national chemical societies (Belgium, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences, Italy, The Netherlands, Portugal, Spain)
- Authors' work exhibited on the cover
- Attractive personal member subscription rates available; see: www.EurJOC.com
- More color

European Journal of Organic Chemistry



Wiley-VCH
2002 24 issues
ISSN Print 1434-193X
ISSN Electronic 1099-0690

The *European Journal of Organic Chemistry* publishes full papers, short communications and microreviews covering the entire spectrum of synthetic organic, physical organic and bioorganic chemistry, as well as that of natural products. Example microreviews from past and forthcoming issues are listed on this page.

Senior Editor: Henning Hopf
(Germany)

Order Your Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49(0)6201/606-172

- Please send me a free sample print copy
- Please enter our/my 2002 subscription to:
European Journal of Organic Chemistry
2002, ISSN Print 1434-193X
2002, ISSN Electronic 1099-0690
at the institutional rate*:
print electronic
- Europe € 2498 € 2498
 Switzerland sFr 4328 sFr 4328
 All other countries US\$ 3158 US\$ 3158
- * For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

For members of the owner societies from Belgium, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain, at the personal rate:

- print
- Europe € 298
 Switzerland sFr 588
 All other countries US\$ 318

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order to your local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria and Switzerland:

Wiley-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

FREE SAMPLE COPY

The *European Journal of Organic Chemistry* is available online through Wiley InterScience. Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details and see the FREE full text virtual sample copy.

WILEY-VCH

A fusão feliz

JOÃO PAIVA*

O presente texto pretende ser uma reflexão/síntese sobre práticas pedagógicas nos dias de hoje.

Creio que em muitos casos, quer do ponto de vista da organização curricular quer do ponto de vista da prática lectiva, não se conseguiu ainda o justo equilíbrio entre correntes "tradicionais" e correntes "modernas" de educação. Se é um facto que, no passado, teses e práticas autoritárias, anti-democráticas, manipuladoras e castradoras marcaram a nossa educação pela negativa, não é menos verdade que muitos aspectos do chamado "ensino tradicional", como a disciplina, o rigor, a exigência e o carisma do professor, não devem nem podem ser abandonados. Da mesma forma, as inspirações modernas, com atributos imprescindíveis como a própria democratização, a atenção à aprendizagem diferenciada ou a educação para a cidadania, não podem ser confundidas com o simples baixar de uma fasquia ou com protagonismos demasiado centrados nos alunos e geradores de situações anárquico-dispersivas em sala de aula. Entendemos ser necessário aquilo a que chamamos aqui uma fusão feliz entre o "tradicional" e o "moderno".

Há que não opor ao 8 o 80 mas proceder a uma espécie de "reciclagem" pedagógica, em que se deixa prevalecer o que é bom e se inova sem uma descontinuidade, sem desproporcionadas eufo-

rias "modernistas", que podem cair no vazio.

Ilustramos o nosso ponto de vista apresentando aquilo a que poderíamos chamar "pólos educativos". Aspectos de um mesmo segmento que podem parecer estar em oposição mas que importa estar em oposição mas que importa sintetizar e colocar em dialéctica, aproveitando o que de positivo cada um representa. Todos conhecemos, nos gabinetes ministeriais e nas nossas escolas, exemplos que, ao invés da dita "fusão feliz" são, de facto, polarizados, excessivos e de frutos duvidosos. Vejamos alguns casos:

Conceitos/Contextos: Os currículos antigos baseavam-se essencialmente em conceitos, muitas vezes forçados e sem qualquer contextualização no universo do aprendiz. É não só legítimo como fundamental a inflexão de estilo para uma maior adaptação do que é académico ao que é da vida, na linha de uma educação global e de cidadania, a que ninguém quererá hoje fugir. A contextualização curricular, entre outras virtudes, é fundamental para motivar os nossos alunos. Se uma conceptualização curricular excessiva faz lembrar um simples esqueleto, feio e pouco atraente, a excessiva contextualização pode significar, por sua vez, um corpo sem esqueleto, por isso mole e sem futuro.

Palavra/Imagem: Dizemos, hoje, que vivemos no mundo da imagem. Os recursos gráficos revestem-se de importância crucial e são usados em larga es-

cala, nomeadamente, como estratégias pedagógicas de facilitação para a aprendizagem de conceitos mais abstractos. Há algum espaço, portanto, para re-afirmar a máxima de que "um desenho vale mais do que mil palavras". Mas há quem abuse desta inspiração da imagem e "desprivilegie" a palavra, lateralizando a importância da escrita. Isto é, há espaço, por vezes, para moderação ou mesmo reacção, como se também fosse verdade que "uma palavra pode valer mais do que mil imagens".

Razão/Afectos: Talvez pudéssemos catalogar determinadas práticas pedagógicas do passado como "paraísos da razão". Na relação professor-aluno e no próprio processo de ensino e aprendizagem importaria uma clareza racional objectiva, num contexto de relação "higiénica" e quase independente das pessoas. Os afectos eram inibidos ou separados dos alunos, dos professores e da educação. As emoções eram recalçadas em absoluto. Não há cabimento, hoje, para esta separação entre o que é racional e o que é afectivo. Mas conhecem-se espaços pedagógicos onde também os afectos imperam desmesuradamente, onde não há distância crítica suficiente para, com a razão, ver e agir melhor. Se quisermos, há professores que não o chegam a ser, porque são só "tipos porreiros".

Sacrifício/Prazer: A tendência para fazer da escola um espaço agradável e propício à aprendizagem foi-se cimen-

* Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
email: jcpaiva@fc.up.pt

tando nas práticas educativas contemporâneas. O farol da motivação, dos recursos gráficos, das actividades e das auto-aprendizagens foi acendendo cada vez mais na mira dos educadores, abandonando-se aos poucos a escola enfadonha e de sacrifício. Mas será possível educar e ajudar a crescer, sem esforço, sem sacrifício, sem "dor"? Será bom para um aprendiz não tolerar a frustração, o exercício repetitivo, a prática sistemática, a contenção de emoções e mesmo a obediência?

Quadro e giz/Computadores: Fala-se hoje, com legitimidade, na revolução das novas tecnologias. Não só no ensino mas na vida de todos nós, o computador – e em particular o computador ligado na "teia mundial" que é a Internet – é uma realidade incontornável. Particular utilidade têm todas as potencialidades de facilitação oferecidas pela reconstrução e comunicação rápida de informação digital. Destinando o que é rotina à máquina, liberta-se o homem para o homem e, concretamente, o professor e o aluno para a relação pedagógica. Acrescem ainda as vantagens pedagógicas não só no estilo mas naquilo que se ensina com recurso ao computador, me-

recendo aqui particular enfoque as simulações computacionais. O toque de prudência, neste desafio de recursos tecnológicos que se opõe ao quadro e giz, é estar consciente que as tecnologias não são, de per si, a panaceia dos principais problemas e desafios que se colocam à educação.

Professor/Aluno: É verdade que no passado o centro das práticas metodológicas era o próprio professor. Ele debitava informação para o aluno, mais entendido como uma "cabeça vazia" para receber conteúdos, do que alguém com estrutura prévia e própria, capaz de construir a sua aprendizagem. Mas, como referimos, também podem ser exagerados os estilos "demasiado respeitadores" dos alunos, onde a desejável actividade do aluno seja vivida como uma inconsequente e descontrolada hiperactividade indisciplinada.

À lista acima poderiam ser outros exemplos acrescentados e desenvolvidos como: sala de aula/outros espaços educativos; elitismo/mediocridade; fornecimento de informação/criatividade; memória/raciocínio, etc. Em todos os casos, não queremos inibir a mudança mas chamar à atenção de que práticas

más (porque desproporcionadas) de boas ideias podem conduzir a imagens más dessas ideias e gerar resultados verdadeiramente calamitosos. Como colário, verdadeiras atitudes reaccionárias e proteccionistas acabam por deixar tudo como estava, inibindo a penetração de uma evolução que deve ser prudente mas que não deixa de ser urgente.

Ao professor, em particular, é pedida uma tarefa difícil mas desafiante, a fusão feliz que gera gente competente e feliz: um professor que, por exemplo, "faz o pino" na sala mas que não deixa falar sem o dedo no ar, que se dá aos alunos mas que se faz respeitar, que valoriza o raciocínio e a criatividade mas que obriga a saber a tabuada de cor, que respeita cada um mas que gere autoridade, que é tolerante mas não prescinde do rigor, enfim, um professor que é amigo mas que exige!

O mais importante, não obstante este discernimento necessário dos sistemas e das práticas educativas, é a própria paixão de ensinar. A paixão não está em nenhum jogo de pólos, mas é o eixo contínuo que faz mover não só a escola mas o mundo!

Eurocurrículo II de Química Analítica

MARIA FILOMENA G. F. C. CAMÕES*

"Analytical Chemists fall in two categories: specialists and generalists. Basic education aims at more general knowledge. Any specialization, in particular at universities with chairs in Analytical Chemistry demands extended education."

B.te Nijenhuis-Mikrochim. Acta (1991), II, 550-554

Na sequência de trabalho desenvolvido anteriormente, que levou à elaboração do EUROCURRÍCULO I [1], a Divisão de Química Analítica da Federação das Sociedades de Química Europeias (DAC/FECS) acompanhou a sua implementação.

No contexto das actividades desenvolvidas com a ECTN (European Chemistry Thematic Network) no sentido da harmonização dos currículos de Química na Europa (processo de Bolonha), a DAC apresenta o resultado de reavaliação do panorama europeu do ensino actual de Química Analítica, propondo o EUROCURRÍCULO II.

Tal como no EUROCURRÍCULO I, as actuais recomendações consideram dois níveis de ensino, básico e avançado. A componente básica é obrigatória para o nível de "Eurobacharel". A parte avançada é obrigatória para formação específica em Química Analítica.

Por razões históricas, a Química Analítica não tem ainda, em diversas universidades o estatuto de área de Química independente. As recomendações que se

seguem apontam para cursos concisos e abrangentes sobre os fundamentos da Química Analítica contemporânea e centram-se em procedimentos, métodos e técnicas actuais da Química Analítica. Estudos de Casos, Resolução de Problemas Analíticos e Garantia da Qualidade são os princípios didácticos que prevalecem. O conteúdo dos cursos cobre, no essencial, tanto a análise quantitativa como a estrutural.

Todos os tópicos de Química, com orientação predominante para as substâncias, deverão ser tratados nos domínios correspondentes da Química (ex: Química Inorgânica, Química Orgânica, Bioquímica). A Química-Física tem por âmbito a fundamentação teórica da Química, enquanto o objectivo da Química Analítica é o de lidar com "amostras reais".

O desenvolvimento do EUROCURRÍCULO I foi fruto do trabalho do, na altura Grupo de Trabalho de Química Analítica/WPAC, actualmente DAC, publicado numa série de artigos [2-5], intitulada Educação e Formação em Química Analítica.

No documento saído da primeira discussão da ECTN, ainda sem a colaboração de Químicos Analistas, do total de 180 unidades de crédito, apenas 5 eram atribuídas à Química Analítica! Após inúmeros protestos de Químicos Analistas Europeus, representantes da DAC foram convidados a integrar a ECTN (Reiner Salzer- Universidade de Dres-

den-De, Coordenador do Grupo de Trabalho da DAC em Ensino da Química Analítica) e a componente obrigatória de Química Analítica subiu para 15 créditos. Tal não inclui nem o tempo para o desenvolvimento de Projecto Final de graduação, nem especialização; 15 créditos, representam 8,5% do total de créditos de leccionação para o Eurobacharel, o que é metade do que foi considerado no EUROCURRÍCULO I. É, portanto imprescindível que a Química Geral e outras disciplinas forneçam conhecimentos e competências que liberem tempo para o ensino da Química Analítica. Não é de mais relembrar que um ensino baseado exclusivamente em métodos, ex: Cromatografia, Espectroscopia, Sensores, Quimiometria, poderia caber em qualquer currículo de Química, mas um currículo sustentável de Química Analítica requer orientação, enquadramento e exploração dos princípios analíticos fundamentais em situações da "vida real".

A conversão de 15 créditos em horas de leccionação ("horas de contacto") tem associados alguns pressupostos:

- A "carga de trabalho" por cada hora de Aula Teórica é 3, ou seja, o aluno necessita de 3 horas de pré- e pós-preparação por hora de Aula Teórica,
- A "carga de trabalho" por cada hora de Aula de Laboratório é 2,
- A "carga de trabalho" por cada hora de Seminário é 1,

* Representante da SPQ na DA/FECS; Departamento de Química e bioquímica da FCUL

EUROCURRÍCULO I

1 – Tópicos Gerais
2 – Análise química
2.1 – Operações Unitárias*
2.2 – Métodos e Aplicações
3 – Análise Física
3.1 – Análise Elementar
3.2 – Análise de Compostos
3.3 – Análise de Superfícies**
3.4 – Análise Estrutural
4 – Química Analítica I Baseada em Computador
4.1 – Hardware e Software***
4.2 – Interface entre Instrumentos***
Analíticos e Computadores

* Passar para Química Geral

** De uma forma geral, para além de formação básica

*** Não obrigatório

EUROCURRÍCULO II

	Aulas Teóricas	
	Créditos	Horas
Introdução	0,4	3
Análise Química por via Húmida	0,8	6
Estatística, Quimiometria e Controlo de Qualidade	1	8
Espectroscopia		
Atómica	1	8
Molecular	1,2	10
Análise Estrutural	0,8	6
Separações		
MS	0,8	6
Cromatografia	1,2	10
Hifenação	0,4	4
Métodos		
Electroanalíticos	0,4	4
Radioanalíticos	0,2	2
Térmicos	0,2	2
Bioanalíticos	0,2	2
Automação	0,4	4
Total	9	75

- A razão entre o número de horas de Aulas Teóricas e Aulas de Laboratório deve ser 1:2,
- As recomendações básicas assentam em apenas Aulas Teóricas e Aulas de Laboratório. Os Seminários podem ser facilmente incorporados a expensas de Aulas Teóricas ou de Laboratório.

Isto tem como resultado:

- Ensino de Química Analítica ao nível de "Eurobacharel" com um mínimo de 75 horas de Aulas Teóricas e 150 horas de Aulas de Laboratório.

A ECTN recomenda módulos com um mínimo de 5 créditos, i.e., o currículo de Química Analítica pode ser organizado em três módulos, o que pode facilitar a sua distribuição por mais de um semes-

tre, ou atribuição de algumas tarefas a cadeiras diferentes. Cada módulo deverá ser completado com um exame. Recomenda-se, no entanto que, em vez de uma nota por cada módulo avaliado, seja atribuída uma única nota global certificando a aprendizagem em Química Analítica.

A proporção entre os tópicos do EUROCURRÍCULO I, extraída do livro com o texto aprovado para o "FECS Curriculum" de Química Analítica [6], sofreu modificações na progressão para o EUROCURRÍCULO II, suportadas por sondagens conduzidas mais recentemente. Os "Tópicos Gerais" surgem subdivididos em "Cromatografia, Espectroscopias, Sensores"; "Estatística, Quimiometria e Garantia de Qualidade" incluem Estratégias de Amostragem, Validação de Mé-

todos, Materiais de Referência, Rastreabilidade e temas afins.

Referências

- 1– M. Filomena G.F.C. Camões, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química **44/45** (1991) 37.
- 2– L.Niinisto e R. Kellner, *Mikrochim. Acta* (1991), II, 543–544
- 3– J.Grasselli *Mikrochim. Acta* (1991), II, 545–549
- 4– B.te Nijenhuis, *Mikrochim. Acta* (1991), II, 550–554
- 5– R. Kellner, *Mikrochim. Acta* (1991), II, 555–563
- 6– Analytical Chemistry, ed. R. Kellner, J.-M. Mermet, M.Otto e H.M.Widmer-Wiley-VCH, Weinheim-De, 1998

Adivinhas: Quem é Quem na Tabela Periódica

JOÃO PAIVA E ISABEL RAMOS*

As "Adivinhas sobre a Tabela Periódica" são uma ideia simples e popular, para ajudar os nossos alunos e demais cidadãos (interessados em Ciência) a compreender melhor alguns aspectos dos elementos da Tabela Periódica.

Só se abordam os elementos químicos de número atómico entre 1 e 20, que são os estudados formalmente no Ensino Básico.

O jogo de "Adivinhas sobre a Tabela Periódica" está disponível *on line*, em <http://nautilus.fis.uc.pt/cec/adivinhastp>. Este aspecto parece-nos relevante para tornar o material mais aberto e disponível.

Na versão *on line*, há uma área de submissão de adivinhas por parte dos utilizadores. Uma vez recebidas estas colaborações externas, é apurada a sua validade pedagógica e científica. Se esta avaliação for positiva as adivinhas construídas pelos próprios utilizadores integrarão também o módulo digital.

É bom dizer, porém, que o formato de adivinhas é ainda aplicável em "versão papel", no esquema tradicional de uma adivinha ou mais, apresentadas em determinada folha e a(s) respectivas solução(ões) noutra local. As adivinhas sobre a Tabela Periódica podem ser igualmente úteis para quebrar o ritmo, porventura denso, de uma aula de química, para actividades extra-curriculares em ciência, etc.

Um jogo incluindo estas adivinhas foi apresentado e premiado no interessante e bem sucedido concurso "Tabela Periódica: um elemento em cada casa e uma casa para cada elemento", organizado pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto e pelo Centro de Química da Universidade do Porto.

Apresentamos de seguida o conjunto das 64 adivinhas que constituem o jogo, chamando à atenção, contudo, que o efeito surpresa é maior com as adivinhas apresentadas aleatória e individualmente, ditadas ou, melhor ainda, a partir do módulo *on line*.

Hidrogénio

Sou o primeiro dos primeiros
E pequeno ao mundo vim
Há uma bomba muito grande
Que é uma bomba de mim...

Posso ser prótio ou deutério
E trítio, também algum

Sou de pequeno tamanho
Meu número atómico é um.

Em substância elementar
Sou um gás bem explosivo
Estou nos hidróxidos com o "O"
E aí sou abrasivo.

No sol existo imenso
Mas na água estou também
E tenho lá sempre o dobro
Do que o oxigénio tem.

Hélio

Meu número atómico é dois
Existo só, sem fazer mal
O grupo a que pertencço
Na tabela é terminal.

O período em que estou
É um pouco especial
Só lá moro eu e outro
E sou eu o "maioral".

Existo em dirigíveis
E ajudo-os a voar
Pois sou um gás pouco denso
Menos denso que o ar.

Lítio

Com água, dou "zaragata"
Mas como eu, há piores
Todos os outros do grupo
Dão "zaragatas" maiores.

Meu número atómico é três
Não sou abundante no mundo
Meu grupo é o primeiro
Meu período é o segundo.

Estou nas cinzas do tabaco
E nas pilhas participo
O sódio e o potássio
São maiores, mas do meu tipo.

Berílio

As esmeraldas são belas
E eu das esmeraldas sou
Só que sou também de belas
Belas comigo começou...

* Departamento de Química da FCUP, Centro de Física Computacional email: jcpaiva@fc.up.pt

Meu número atómico é quatro
Mas é no dois que eu penso
Pois é dois e sempre dois
O período e grupo a que pertença.

Meus sólidos são muito rígidos
Aos raios X são transparentes
Tenho um B no meu símbolo
E segunda letra diferente.

Boro

Basta apenas uma letra
P'ra este elemento chamar
É do segundo período
E do grupo do azar.

Estou no bórax incluído
No pirex também estou
Sou um berílio sem "e"
Adivinha quem eu sou.

Meu número atómico é cinco
E sou um semi-metal
A primeira letra de "burro"
Sou mesmo eu, tal e qual.

Carbono

Chamam-me 'elemento da vida'
E têm muita razão
Onde há vida, eu lá estou
E sou o início de cão.

Pertenço ao grupo catorze
E ao período segundo
O diamante sou eu
Embora raro no mundo.

Usam-me para escrever
Não sou tinta permanente
Mas estou dentro do teu lápis
Assim conduz a corrente.

Azoto

Ligado a um igual
Estás-me sempre a respirar
Eu sou até mais abundante
Que o oxigénio do ar.

Estou ligado à tua vida
Nas proteínas eu estou
Sou parte do amoníaco
Adivinha quem eu sou.

Meu gás é não reactivo
Do grupo quinze faço parte
Fixar-me nas plantinhas
É para mim uma arte.

Oxigénio

Vou até ao teu pulmão
E sou vital para ti
Se estivesses onde não estou
Já não estarias aqui...

Sou do segundo período
Às vezes formo iões
O grupo a que pertença
É o dobro dos meus protões.

Sou mais denso que o ar
Mas dele eu faço parte
Onde houver combustíveis e eu
Podes até queimar-te.

Ando muito com um par
Mas também faço um trio
Graças a mim, lá no alto
O planeta é mais frio.

Quando o sol ataca forte
Com a sua radiação
Eu (a três) tiro ultravioleta
Para tua protecção.

Estou na molécula da água
Com o hidrogénio a ganhar
Mas na água oxigenada
Já ando com ele a par.

Flúor

Sou do segundo período
E do grupo dezassete
Comigo nos teus dentinhos
Nenhuma bactéria se mete.

Sou gás com o meu parzinho
E do teflon sou obreiro
Não sou só um halogéneo
Mas o halogéneo primeiro.

Quando lavas os teus dentes
É de mim que tu te cobres
Na tabela, depois do meu grupo
Só existe o dos nobres.

Néon

O meu grupo é o dezoito
Meu período é o segundo
Estou nas estrelas e dou luz
Posso iluminar o mundo.

Minha substância é gasosa
Não sou ferro nem cobre
Acho que sou "gente fina"
Sou o segundo e sou nobre.

Meu símbolo tem "N" grande
A ligar-me tenho ódio
Minha letra segunda é pequena
Mas meu nome não é sódio.

Sódio

Ao ar fico oxidado
Perco todo o meu brilho
Sou o onze e na água
Faço barulho e "estrilho".

Fico até aliviado
Se um electrão me escapa
Estou entalado no grupo
Pelo lítio e pelo cápio.

Faço estrilho e até luz
Quando na água me meto
Estou presente nas salinas
Com o meu par cloreto.

Os impulsos nervosos
Chamam-me para passar
E posso sair dos teus olhos
Quando resolves chorar.

Magnésio

Sou do grupo segundo
E o segundo da fila
Existo nos alimentos
Estou na clorofila.

Senhoras grávidas tomam-me
E existo no agrião
Dou uma luz muito intensa
Quando estou em combustão.

Minha primeira letra é "M"
E a segunda é vogal
O meu período é o terceiro
Estou no verde vegetal.

Alumínio

Existo em janelas e portas
A bauxite é coisa minha
Estou em tachos e painéis
E em rolos, na cozinha.

Se olhares meu número atómico
E o grupo onde fui parar
Vais descobrir quem eu sou
Pois sou filho do azar!

Na água, em abundância
 Posso matar, sem pistola
 Sou um metal muito dúctil
 Da lata de Coca-Cola...
 Devo ser árabe de raiz
 Na crosta da Terra vivo bem
 Algarve, Alfarroba e Alcácer
 Começam por mim também.

Silício

Sou da família do carbono
 Mas sou de maior tamanho
 O grupo a que pertencço
 É o número atómico que tenho.

Sino, sítio e silva
 São palavras da minha laia
 Existo dentro do vidro
 E na areia da praia.

Sou do terceiro período
 Chamam-me semi-metal
 Pico em folhas de urtigas
 E no quartzo, sou cristal.

Fósforo

Meu símbolo não é F
 Embora o faça lembrar
 O isqueiro é meu concorrente
 P'ra ajudar a fumar...

Sou do grupo do azoto
 Estou no leite e na ervilha
 Comigo se fazem luzes
 Foguetes de maravilha.

Meu número atómico é quinze
 Estou no osso e no dente
 Em fosfatos, para lavagem
 Prejudico o ambiente.

Enxofre

Sou um sólido bonito
 Tenho cor de omelete
 Quando ando com iguais
 Junto-me sempre a mais sete.

Sou um pó sólido, lindo
 Não metal, amarelado
 Dizem que o meu cheiro
 Parece um ovo estragado.

Sou do grupo dezasseis
 Desgostam dos meus odores
 Saio de dentro da Terra
 Em S. Miguel, nos Açores.

Estou na pólvora vulgar
 Usam-me em pipas de vinho
 Estou no ácido sulfúrico
 Sólido, sou amarelinho.

Cloro

Sou da família do flúor
 E sou um gás, normalmente
 Tal como o oxigénio
 Eu também sou comburente.

Estou presente na lixívia
 Para a roupa branquear
 Encontras-me nas piscinas
 P'ra água desinfectar.

Estou no ácido clorídrico
 E não sou o hidrogénio
 É fácil ver onde estou
 Sou o segundo halogéneo.

Árgon

Saber quem sou eu
 É fácil de adivinhar
 Pois meu próprio símbolo
 Estás sempre a respirar.

Sou gás nobre com orgulho
 O néon é meu parceiro
 O meu grupo é o último
 E eu sou lá o terceiro.

Ando pela atmosfera
 E não sou de me ligar
 Sou um gás raro ou nobre
 E eu próprio sou o ar...

Potássio

Usam-me em sabões
 E sou do grupo primeiro
 Moro abaixo do sódio
 Acho que sou terceiro.

Um electrão de valência
 Com frequência me escapa
 Fico num ião positivo
 Mas continuo com "capa".

Desatino com a água:

Se dentro dela mergulhado
 Fico muito furioso
 E bastante inflamado.

Cálcio

O grupo a que pertencço
 Não tenhamos ilusões,
 Tem o primeiro algarismo
 Do meu número de protões.

Estou na pedra da calçada
 A concha, fui eu que a fiz
 No quadro preto eu escrevo
 Pois eu sou parte do giz.

Antes de mim há o magnésio
 E eu só venho depois
 Na água de cal fico turvo
 Se me deitam "C ó dois"

Estou na cal viva presente
 O mármore é feito de mim
 Posso até acumular-me
 Como pedra no teu rim.

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

The whole world of

CHEMISTRY

Chemistry – A European Journal is the fastest growing international forum for the publication of the most innovative full papers from all areas of chemistry and its related fields.

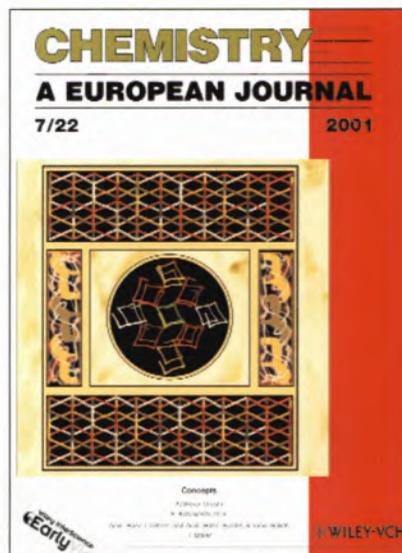
Its success has come from attracting first-rate full papers from international top authors together with great features such as "Concepts", which provide a useful insight to new areas of chemistry and new angles on familiar problems.

Chemistry – A European Journal is a collaboration of 14 national chemical societies.

A comparison of the page prices and Impact Factors of similar journals underlines that *Chemistry – A European Journal* gives you excellent value for money. This journal belongs in every chemistry library.

every two weeks

2002 Volume 8
24 issues per year
ISSN Print 0947-6539
ISSN Electronic 1521-3756
www.wiley-vch.de/home/chemistry



The place to be in chemistry:

- The ISI measured Impact Factor is at 4.698
- Full-text online access through *Wiley InterScience* for subscribing institutions and members of the owner societies included in subscription rate
- *EarlyView*: Issues appear online prior to print distribution
- *Virtual Sample Copy*: FREE online access to full text of sample copy:
www.interscience.wiley.com

2002

Please send me a free sample copy

Please enter our/my 2002 subscription to:
Chemistry – A European Journal

at the institutional rate*:

	print	electronic
Europe	<input type="checkbox"/> € 1958	<input type="checkbox"/> € 1958
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 3338	<input type="checkbox"/> SFr 3338
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$2418	<input type="checkbox"/> US\$2418

* For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

for members of the owner societies from Austria, Belgium, Czech Republic, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Poland, Portugal, Spain and Sweden at the personal rate:

	print
Europe	<input type="checkbox"/> € 168
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 278
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$258

Prices include postage and handling charges.

Please tick: home business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order form to your local bookseller or to:

WILEY-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172

John Wiley & Sons, Ltd. • Journals Administration Department
1 Oldlands Way • Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

John Wiley & Sons, Inc.
605 Third Avenue • New York, NY 10158-0012, USA
Fax: +1 212-850 6088

 WILEY-VCH

