

ÍNDICE

EDITORIAL	2
NOTICIÁRIO SPQ	3
ARTIGOS	
O Modelo Atómico de Bohr e a sua Recepção em Portugal	11
<i>Augusto Correia Cardoso, Carlos Fiolhais, Sebastião J. Formosinho</i>	
Sobre a Nudez Forte do Núcleo, o Manto Diáfano da Nuvem Electrónica: As <i>Memórias dum Átomo</i>	21
<i>Mário Berberan e Santos</i>	
Singularidades Químico-Farmacêuticas da Ficção Queirosiana	27
<i>João Manuel Costa, João Paulo André</i>	
História Breve dos Pigmentos: 5 – da pintura do Renascimento (2. ^a parte)	35
<i>João M. Peixoto Cabral</i>	
J. F. Keggin, J. A. Santos <i>et al.</i> – No Octogésimo Aniversário da Determinação da Estrutura do Anião de Keggin	45
<i>Ana M. V. Cavaleiro, Helena I. S. Nogueira</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
Estudo de Dois Polimorfos da Pirazinamida por Calorimetria Diferencial de Varrimento e Espectroscopia de Infravermelho	53
<i>Ricardo A. E. Castro, Teresa M. R. Maria, António O. L. Évora, João Canotilho, M. Ermelinda S. Eusébio</i>	
MÓDULOS INQUIRY	
O Gás que Bebemos ... O Dióxido de Carbono em Bebidas Carbonatadas - “Módulo <i>inquiry</i> ” para o estudo dos gases e das suas propriedades	59
<i>Adriano Néry, Ana Garcês, Sofia Vales</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS	63
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES	69
AGENDA	71



Neste número do QUÍMICA assinala-se o centenário do modelo atómico de Bohr com um artigo que constitui um trabalho inédito e pioneiro sobre a recepção da teoria do grande físico dinamarquês em Portugal e no qual são divulgados detalhes relevantes da história da Química e da Física do nosso país. A este tema se dedica a capa desta edição do QUÍMICA, baseada num enternecedor momento de brincadeira de Niels Bohr com os netos.

Em ano de centenário atómico o romance *Os Maias* (1888) de Eça de Queirós completa 125 anos, tendo o QUÍMICA decidido comemorar a efeméride apresentando um artigo que é uma curiosa incursão nas “Memórias dum Átomo” - livro fictício que João da Ega nunca terminaria. Sob o signo de Eça apresenta-se ainda a primeira parte de uma análise da contribuição da Química e da Farmácia para o Realismo e o Naturalismo na sua obra literária.

Damos igualmente destaque à segunda parte do artigo sobre os pigmentos na pintura do Renascimento bem como ao artigo que assinala o octogésimo aniversário da determinação da estrutura do anião de Keggin, assunto em que um português pode ter tido uma palavra a dizer.

Nesta edição do QUÍMICA dá-se início à rubrica “Antiguidades Científicas” com uma nota dedicada ao pioneirismo da descoberta do carbono tetraédrico - por ironia precisamente na altura em que nos sentimos obrigados a pedir a indulgência dos leitores pelo carbono *pentavalente* apresentado na capa do QUÍMICA 129.

João Paulo André

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 130, Julho – Setembro 2013

Redacção e Administração

Av. da República, 45 - 3.º Esq. - 1050-187 Lisboa
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
bquimica@quimica.uminho.pt
www.spq.pt

Editor

João Paulo André

Editores-Adjuntos

Ana Paula Esteves, António Mendonça
Carla Morais, Carlos Baleizão, Paulo Mendes

Comissão Editorial

Helder Gomes, Jorge Morgado,
Hugh Burrows, Joaquim L. Faria, Ana Lobo
M. N. Berberan e Santos, A. Nunes dos Santos

Publicidade

Leonardo Mendes
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
leonardo.mendes@spq.pt

Design Gráfico e Paginação

Paula Martins

Impressão e Acabamento

Tipografia Lousanense
Rua Júlio Ribeiro dos Santos - Apartado 6
3200-901 Lousã - Portugal
Tel.: 239 990 260 ▪ Fax: 239 990 279
geral@tipografialousanense.pt

Tiragem

1 655 exemplares

Preço avulso

€ 5,00
Assinatura anual – quatro números
€ 18,00
(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 do 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.

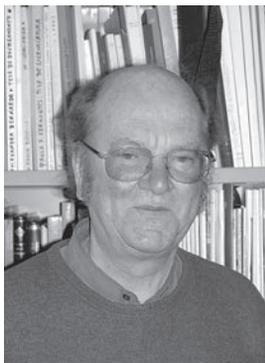
A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração podem ser encontradas no fascículo Janeiro-Março de cada ano e no sítio web da SPQ.

Publicação subsidiada pela

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

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

HUGH D. BURROWS “EDITOR-IN-CHIEF” DA *PURE AND APPLIED CHEMISTRY*



O Professor Hugh D. Burrows foi proposto pela SPQ para o cargo de “Editor-in-Chief” da prestigiada revista *Pure and Applied Chemistry*, tendo sido nomeado pela IUPAC após um processo de seleção dos vários candidatos. A tal nomeação não será alheia a forte contribuição que tem tido no desenvolvimento da química, com particular ênfase na compreensão das propriedades dos polímeros orgânicos conjugados, da fotoquímica de iões metálicos, da química coloidal (particularmente as interações entre os iões lan-tanídicos, surfactantes e DNA), química de pesticidas, etc. Desde 1972 em Portugal, onde foi convidado pelos Professores Sebastião Formosinho e Pinto Coelho para lecionar e efetuar investigação no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, o Prof. Hugh Burrows trouxe com ele um dos seus, igualmente importantes, interesses de investigação: o ião uranilo; por mais de uma década, uma das forças motrizes do grupo de fotoquímica da Universidade de Coimbra. Curiosamente a sua publicação “PHOTOCHEMISTRY OF URANYL-ION” na *Chemical Society Reviews*, com T. J. Kemp, continua a ser a sua mais citada.

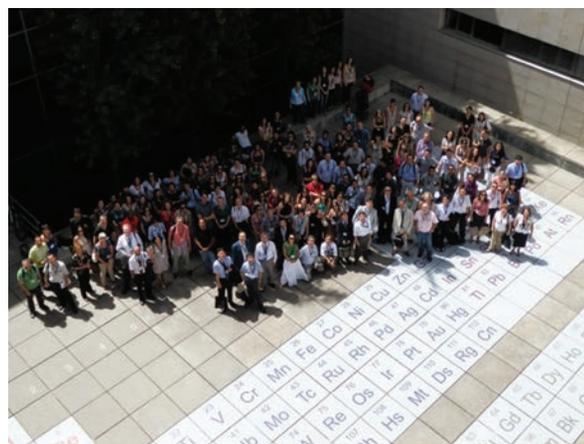
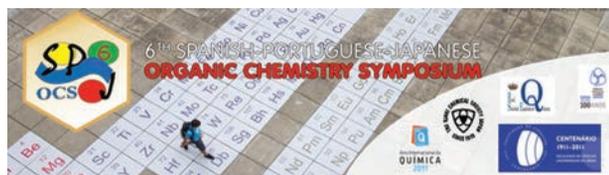
É, no entanto, redutor considerar esta breve descrição como indicativa dos interesses científicos do Prof. Hugh Burrows. De facto, somente observando o seu imenso currículo científico, com mais de 300 publicações e um índice *h* de 34, podemos avaliar a sua imensa atividade em benefício da química. O Prof. Hugh Burrows foi igualmente o presidente da comissão organizadora do *XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry* que decorreu em Coimbra no ano passado e editor do volume da *Pure & Applied Chemistry*, recentemente editado, dedicado a este simpósio.

Desejamos ao Prof. Hugh Burrows um enorme sucesso como Editor da *Pure & Applied Chemistry* que certamente demonstrará a relevância da química portuguesa.

**Maria José Calhorda e
J. Sérgio Seixas de Melo**

CONTRIBUTO DO *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY* PARA A CELEBRAÇÃO DO CENTENÁRIO DA SPQ

O centenário da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) foi celebrado a nível nacional através de numerosas iniciativas. A nível internacional damos destaque à celebração que ocorreu por ocasião do *6th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium* [1,2], que teve lugar na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, de 18 a 20 de Julho de 2012 e que reuniu mais de duas centenas de especialistas da academia e da indústria.



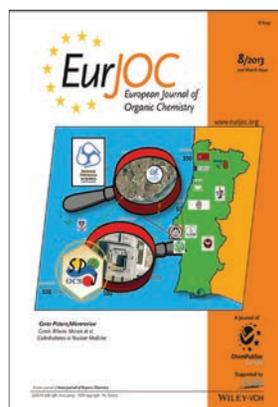
Participantes do evento nas escadarias da FCUL e junto da Tabela Periódica à entrada do edifício C8, inaugurada para a celebração do centenário da FCUL.

Neste Congresso participaram especialistas de renome internacional, jovens investigadores e estudantes membros da SPQ desde o Sul ao Norte de Portugal, bem como os seus pares provenientes de vários países, nomeadamente Espanha, Japão, Alemanha, Áustria, Brasil e França. Este evento constituiu uma oportunidade única para a celebração do centenário da SPQ, membro do consórcio internacional *ChemPubSoc Europe* responsável pela publicação de revistas de investigação em Química de elevado prestígio, englobando actualmente 12 revistas periódicas e uma revista electrónica de informações relevantes (*Chem-Views*). Em particular, a SPQ é co-proprietária da sua revista de grande renome *Chemistry – A European Journal*, enquanto que a *Revista Portuguesa de Química* da Sociedade Portuguesa de Química, cuja origem data de 1905, foi continuada através das revistas de *ChemPubSoc Europe* intituladas *European Journal of Organic Chemistry* (EurJOC) e *European Journal of Inorganic Chemistry* (EurJIC).

CORRECÇÃO AO N.º 129 DO QUÍMICA:

Cristina Maria Martins Moiteiro, Tesoureira da SPQ, é membro da FCUL e não da FCTUC como, por lapso, foi noticiado no QUÍMICA 129.

Um dos momentos especiais deste Congresso consistiu numa sessão dedicada ao EurJOC no primeiro dia, presidida pelo editor desta revista, Dr. Haymo Ross, o qual fez uma apresentação da *ChemPubSoc Europe* e em particular da revista EurJOC, enfatizando os trabalhos mais recentes dos autores portugueses nesta revista. Além disso aceitou publicar no volume 8 de EurJOC, em Março de 2013, uma série de manuscritos da autoria de oradores e/ou participantes, que foram convidados pela comissão organizadora do evento para contribuírem para este volume e assim prestarem homenagem à SPQ pelo seu centenário.



Capa do volume 8 de *European Journal of Organic Chemistry*, que evidencia as Universidades Portuguesas que participaram no evento *The 6th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium*

A comissão organizadora portuguesa do evento co-editou estas contribuições [3] e o Presidente da SPQ foi convidado a publicar uma descrição sumária sobre a história, a estrutura e as actividades da Sociedade Portuguesa de Química [4].

Foi assim prestado o merecido tributo, a nível internacional, ao centenário da Sociedade Portuguesa de Química, que desde a sua criação tem contribuído para o desenvolvimento da investigação e para um melhor ensino da Química em Portugal.

- [1] A. Rauter, "The 6th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium", *Chemistry Views*, Agosto 2, 2012, DOI: 10.1002/chemv.201200087, on-line in: http://www.chemistryviews.org/details/ezine/2359091/The_6th_Spanish-Portuguese-Japanese_Organic_Chemistry_Symposium.html
- [2] A.P. Rauter, *Química (Boletim da SPQ)* **126** (2012) 6-8
- [3] A.P. Rauter, A. Lobo, A. Silva, J. Cavaleiro, "6th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium" (Editorial), *Eur. J. Org. Chem.* **8** (2012) 1384, DOI: 10.1002/ejoc.201300117
- [4] M.N. Berberan-Santos, "Portuguese Chemical Society: The First 100 Years", *Eur. J. Org. Chem.* **8** (2012) 1385, DOI: 10.1002/ejoc.201300155

Amélia Pilar Rauter
(aprauter@fc.ul.pt)

FILOMENA CAMÕES E ALDA PEREIRA: CONTRIBUIÇÃO PARA UM EXAME DE FÍSICA E QUÍMICA

Este ano no exame de Física e Química A do 11.º ano, 1.ª fase, um texto (que transcrevemos) de Filomena Camões,

docente da FCUL e desde há longos anos colaboradora do QUÍMICA, e de Alda Pereira serviu de mote para as questões do Grupo I desta mesma prova.

Quando um sistema químico, no qual ocorra uma reação química reversível, se encontra num estado de equilíbrio – o que, em rigor, só é possível se não houver trocas, nem de matéria nem de energia, entre o sistema e o exterior –, as concentrações dos reagentes e dos produtos envolvidos na reação mantêm-se constantes ao longo do tempo, não existindo alterações visíveis no sistema.

O facto de as propriedades macroscópicas de um sistema químico em equilíbrio não sofrerem alteração pode sugerir que terá deixado de ocorrer qualquer reação. No entanto, a nível molecular, tanto a reação direta, na qual os reagentes se convertem em produtos, como a reação inversa, na qual os produtos se convertem em reagentes, continuam efetivamente a dar-se, em simultâneo, ocorrendo ambas à mesma velocidade. O equilíbrio químico não significa, portanto, ausência de reação.

Assim, num sistema químico em equilíbrio, os reagentes e os produtos encontram-se todos presentes, em simultâneo, em concentrações que não variam ao longo do tempo.

Baseado em A. Pereira e F. Camões, *Química 12.º ano, 2001*
(<http://www.examesnacionais.com.pt/exames-nacionais/11ano/2013-1fase/Fisica-Quimica-v1.pdf>)

Às autoras aqui fica um reconhecimento da SPQ e do QUÍMICA, pela ajuda e contribuição que têm tido para com a Química em Portugal.

SEMIFINAL NORTE DAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA* NA UNIVERSIDADE DO PORTO

No passado dia 9 de Março teve lugar no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto mais uma edição da semifinal Norte das Olimpíadas de Química*.



Alunos em plenas provas

Apresentaram-se para participar 40 das 47 escolas inicialmente inscritas. Para além da realização da prova, os estudantes e os professores acompanhantes tiveram a oportunidade de participar em várias actividades especialmente programadas para este dia.

Esta edição contou com o apoio da Universidade do Porto, da Porto Editora e da Texto Editora que gentilmente contribuíram com ofertas para os estudantes participantes e da Casa das Ciências que promoveu uma palestra de divulgação para os professores acompanhantes.

Apurados os resultados, as três equipas melhor classificadas foram as seguintes:

- 1.º lugar - Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico de Mirandela, constituída por Francisco André Machado Caçador, David Pires Tavares Martins e José Guilherme Boura de Matos.
- 2.º lugar - Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Almeida Garrett (Vila Nova de Gaia), constituída por Álvaro Miguel Figueira Mendes Samagaio, Gabriela Miguéis Carvalho Guiomar e Laura Cadavez Afonso da Costa.
- 3.º lugar - Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Fernão de Magalhães (Chaves), constituída por Ana Filipa Pessoa Pinheiro, Nuno Miguel Calejo Alves e João Nuno Teixeira Mascarenhas.



Os alunos classificados em 1.º lugar

Jorge Marques Gonçalves
(jgoncalv@fc.up.pt)

11.ª OLIMPÍADA DE CIÊNCIA DA UNIÃO EUROPEIA: NOVA PARTICIPAÇÃO HONROSA DE PORTUGAL

A Olimpíada da Ciência da União Europeia 2013 é uma competição destinada a estudantes do ensino secundário, na faixa etária dos 16 anos, pretendendo estimular a escolha de carreiras científicas, desenvolver talentos, proporcionar a troca de experiências e contactos entre estudantes que poderão vir a participar nas Olimpíadas Internacionais da Ciência, além de comparar os *currículos* e as perspectivas do ensino das ciências entre os Estados-membros da União Europeia. A organização da participação portuguesa nesta competição europeia é assegurada pela Direcção-Geral da Educação do Ministério da Educação e Ciência, conjuntamente com a Sociedade Portuguesa de Química, a Sociedade Portuguesa de Física e a Ordem dos Biólogos.

A 11.ª Olimpíada da Ciência da União Europeia (*11th European Union Science Olympiad*, 11th EUSO) decorreu no Luxemburgo, de 17 a 24 de Março de 2013, com a participação de 26 países (22 países apresentaram delegações completas e 4 países enviaram um ou dois observadores), num total de 132 estudantes e 85 mentores e observadores. A organização deste evento foi excelente, quer em termos da preparação das provas, quer em todos os aspectos não académicos, designadamente as componentes de acolhimento e cultural para os estudantes e professores. Portugal participou nesta competição científica europeia pela quinta vez, o que traduz um envolvimento regular nas edições das EUSO desde a realizada em Múrcia, em Espanha (2009), seguindo-se a de Göteborg na Suécia (2010), a de Pardubice, Hradec Králové na República Checa (2011) e a de Vilnius na Lituânia (2012). Nesta edição das EUSO 2013, sob o lema *Friendship, Knowledge, Team Work, Science and "Time for More"*, os nossos estudantes puderam desfrutar de uma vivência muito especial, num ambiente propício a inúmeros contactos com os participantes de outras nacionalidades europeias, que muito contribuiu para estimular a sua participação nas provas.

Os seis estudantes que integraram as duas equipas foram seleccionados em provas experimentais sobre conteúdos de Biologia, Química e Física, preparadas para o efeito e realizadas na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL). Concorreram os estudantes que se classificaram nas três primeiras posições nas Olimpíadas de Física 2011 (escalação A) e nas Olimpíadas de Química Júnior 2011 e, ainda, os três estudantes melhor classificados nas Olimpíadas de Biologia 2012 que reuniam os requisitos de idade exigidos para esta competição. Os melhores resultados foram atingidos por Ana Beatriz Magalhães Oliveira (Escola Secundária de Paredes), João Daniel Linhares Moreira e Duarte Manuel Nogueira Magano (Colégio Luso-Francês do Porto), Afonso Tinoco Faria Cecílio dos Santos e Bruno Miguel Duarte Reis Oliveira (Colégio Salesianos do Estoril) e Beatriz Ribeiro Lopes (Escola Secundária Pedro Nunes). Estes estudantes realizaram, desde então, diversas actividades experimentais de preparação, na FCT-UNL e no Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária (INIAV), de forma a desenvolver as suas capacidades na resolução de problemas científicos, bem como capacidades de natureza processual. Os seis estudantes constituíram as duas equipas que participaram na competição, acompanhados pelas Professoras Isaura Vieira, Célia Henriques, Joana Capucho e Maria das Dores Ribeiro da Silva, respectivamente, Coordenadora Nacional da EUSO, Mentora de Física, Mentora de Biologia e Mentora de Química. A Direcção-Geral da Educação do Ministério da Educação e Ciência coordenou os trabalhos de preparação dos estudantes, suportou as suas despesas e as dos acompanhantes relativas às sessões presenciais de preparação, aspectos logísticos e participação internacional.

Os estudantes que participaram na EUSO 2013 foram convidados a resolver vários problemas durante as duas provas práticas, criadas pelo Comité Científico da EUSO 2013 e organizadas nos laboratórios da Universidade do Luxem-

burgo: a primeira subordinada ao tema *Sílica* e a segunda relativa a *Energia Renovável*. As provas foram bastante complexas, exigindo um significativo esforço por parte dos estudantes para coordenarem a informação disponibilizada em textos longos, de forma dispersa, requerendo uma leitura atenta e reflectiva, para o desenvolvimento do raciocínio necessário à resolução das questões.

Os mentores, como membros do júri científico internacional, tiveram a tarefa de verificar se as condições laboratoriais disponibilizadas asseguravam a boa realização das provas, bem como a tradução dos enunciados das provas e discussão dos detalhes referentes a questões de forma no seu conteúdo. Como já é habitual nestas competições, a tradução das provas é uma tarefa longa e que requer muito cuidado, dificuldades que foram superadas graças ao excelente espírito de cooperação existente na equipa.

Os nossos estudantes tiveram uma boa participação, evidenciando um forte empenho para corresponderem aos desafios lançados por provas que são difíceis, em particular considerando a sua formação académica. Os resultados foram muito positivos, com uma das equipas a conseguir uma medalha de prata! A segunda equipa não atingiu a “barreira da prata”, mas ficou muito perto... Na classificação geral, os resultados obtidos pelas duas equipas são os melhores conseguidos por Portugal desde que participa nas EUSO. Este desempenho dos estudantes está certamente associado ao seu trabalho, não sendo de esquecer, contudo, as influências do ensino ministrado nas respectivas Escolas, a par da preparação adicional a que foram sujeitos, que beneficiou de apoio essencial das sociedades científicas. Essa preparação esteve a cargo dos professores Eurico Cabrita e João Carlos Lima da FCT-UNL, na área de Química, da professora Célia Henriques da FCT-UNL, na área da Física e do professor José Matos do INIAV e da professora Joana Capucho da Escola Secundária Fernando Lopes Graça (ESFLG) na área da Biologia. Os professores das escolas dos estudantes colaboraram igualmente nesta preparação.



A partilha de um momento de orgulho pelas duas equipas!
Medalha de prata: João Moreira, Ana Beatriz Oliveira e Afonso Santos.
Restantes participantes: Duarte Magano, Beatriz Lopes e Bruno Oliveira.

As actividades académicas foram muito bem complementadas e amenizadas por actividades culturais e/ou desportivas organizadas para os estudantes nos períodos em que

estes não estavam em competição, e também para os mentores, embora os seus tempos livres tivessem sido escassos, atendendo às necessárias tarefas de discussão, tradução e correcção dos testes. Foram programadas, igualmente, actividades culturais conjuntas para mentores e estudantes, de que se destaca uma ida ao teatro para assistir à representação de “Oxigénio”, de Carl Djerassi e Roald Hoffmann, pelo *New World Theatre Club*.

Seguindo-se a prática iniciada em 2012, repetiu-se este ano a noite internacional, em que cada país preparou uma mesa com comida tradicional: mais uma vez, Portugal foi muito bem-sucedido com os sabores do pão-de-ló, das amêndoas, dos ovos-moles ou da bola de carne transmontana, entre outros.

Uma nota final para realçar o interesse que as autoridades do país organizador depositaram neste evento, evidenciado nos apoios disponibilizados para garantir uma realização de sucesso. Esse apoio foi ainda manifestado pela presença das muitas autoridades luxemburguesas nas sessões de abertura e/ou de encerramento, de que se destacam o Reitor da Universidade, o Ministro da Educação, o Primeiro-ministro (Jean-Claude Juncker, Doutor *Honoris Causa* pela Universidade do Porto desde 3 de Maio de 2013) e o Príncipe e a Princesa do Luxemburgo.



Participantes após sessão de encerramento

Esta semana passada no Luxemburgo ficará seguramente retida na memória de todos, pelos bons momentos proporcionados pelo excelente acolhimento deste pequeno País, organizador de uma grande competição, em que o orgulho luso se reforçou pelo bom desempenho dos seus estudantes.

Mais informações sobre a competição podem ser encontradas no portal do evento: <http://www.euso2013.lu/>

Maria das Dores Ribeiro da Silva
(mdsilva@fc.up.pt)

11.º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA-FÍSICA (11ENQF)

O 11.º Encontro Nacional de Química-Física decorreu no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto nos dias 9 e 10 de Maio de 2013. A Divisão de Química-Física da Sociedade Portuguesa de Química realizou a sua primeira reunião nacional

em 1993, em Lisboa, e desde então este evento tem sido organizado regularmente, promovendo a divulgação e a discussão dos mais recentes avanços em Química-Física, uma área da Ciência de grande extensão e com um desenvolvimento constante. Foi neste contexto que nos propusemos promover o 11ENQF, incentivando a participação de todos os investigadores com interesses científicos na área, tentando proporcionar um ambiente estimulador para a partilha dos projectos em curso e para a troca de novas ideias sobre os resultados da investigação.

O Encontro foi estruturado de forma a abranger uma ampla gama de intervenções, agregadas em quatro tópicos principais (A- Química Teórica e Computacional; B- Interfaces, Colóides, Polímeros e Nanomateriais; C- Fotoquímica e Espectroscopia Molecular; D- Termodinâmica Química), tendo sido acolhidas todas as contribuições, mesmo as não completamente enquadradas naqueles tópicos. Foram convidados oito investigadores para proferirem *keynotes* nos vários tópicos e, ainda, dezassete investigadores para apresentarem comunicações orais representativas da sua investigação. Para além destas, foram apresentados oitenta e oito trabalhos em painel, com uma sessão dedicada à sua discussão.

A diversidade e a elevada qualidade dos temas apresentados evidenciaram a investigação que se está a desenvolver na área de Química-Física em Portugal, na maior parte dos casos em colaboração com grupos de outros países.



Alexandre Magalhães (Universidade do Porto) durante a sua Lição Convidada

Em termos de resposta ao nosso desafio, sentimos uma adesão significativa por parte dos investigadores químico-físicos (cento e dezoito participantes no Encontro) pertencentes a um grande número de instituições de investigação com sede em Portugal (e algumas em Espanha), ou seja, participaram investigadores seniores e jovens, estudantes de pós-graduação e estudantes de iniciação científica. De facto, apesar de o Encontro se ter realizado em apenas dois dias, com a necessária concentração de trabalhos, este tempo foi muito produtivo, com uma presença e participação muito activa da generalidade dos congressistas.

A complementar as tarefas científicas, no primeiro dia de actividades, realizou-se o jantar do Encontro na Casa da Música para todos os participantes, precedido de uma visi-

ta guiada a esta Casa, tão emblemática da cidade do Porto. Foi um evento muito informal que permitiu um convívio agradável no fim de um longo dia. No segundo dia dos trabalhos, realizou-se a reunião dos membros da SPQ para eleição do novo Presidente da Divisão de Química-Física. A eleição recaiu sobre João Paulo Prates Ramalho, da Universidade de Évora. Ficou a promessa de o próximo Encontro se realizar nesta linda cidade alentejana...



João Coutinho (Universidade de Aveiro) durante a sua Lição Convidada

É nosso sentimento, reforçado pelos generosos comentários e mensagens que nos fizeram chegar, termos correspondido às expectativas dos participantes no 11ENQF, tendo proporcionado condições para uma partilha informal de conhecimento científico e alguns momentos de agradável convívio.



Depois do Encontro, o ânimo mantém-se para as tarefas finais...

Uma palavra de reconhecido agradecimento é devida a pessoas e instituições, com a ajuda das quais foram garantidas algumas das condições para o sucesso do nosso Encontro. Aos nossos patrocinadores (a Universidade do Porto, a FCUP, a SPQ, a PARALAB e a CASTELBEL), à Comissão Científica do 11ENQF, aos organizadores locais (colegas, estudantes e jovens investigadores), bem como aos funcionários da FCUP que estiveram presentes sempre que solicitados, expressamos a nossa enorme gratidão. Por último, um agradecimento a todos os autores que, com as suas contribuições, garantiram a qualidade do 11ENQF.

Maria das Dores Ribeiro da Silva
(mdsilva@fc.up.pt)
Jorge Marques Gonçalves
(jgoncalv@fc.up.pt)

JORNADAS DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA 2013 DA UNIVERSIDADE DE ÉVORA

O Departamento de Química (DQUI) é uma subunidade orgânica da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora (ECTUE) com competências na coordenação de ensinos e no apoio e incentivo à investigação científica nas áreas da Química, Bioquímica, Biotecnologia e Engenharia Química. No âmbito destas competências, tem-se empenhado num ensino de qualidade, na melhoria contínua das actividades científicas dos seus docentes e investigadores, na integração dos alunos nas actividades de investigação e na promoção e divulgação dos ensinos, da ciência e da tecnologia. Como resultado da sua actividade, o DQUI tem vindo a realizar desde há vários anos jornadas de divulgação científica, de discussão dos ensinos que coordena e de debate do seu papel e do seu contributo para a Universidade, a cidade e a região em que se insere.

Foi neste contexto que se realizaram, no passado dia 21 de Maio, as Jornadas do Departamento de Química 2013 que tiveram como principal objectivo a interacção e discussão científica entre docentes, investigadores e estudantes e promover o estabelecimento de colaborações científicas entre os participantes. O evento permitiu apresentar, junto da comunidade académica, a investigação realizada por docentes e investigadores do DQUI, alicerçada nos centros de investigação onde se inserem, e dos seus alunos dos cursos de 1.º, 2.º e 3.º ciclos dinamizados pelo Departamento. As Jornadas contaram com cientistas nacionais como oradores convidados e foram ainda uma oportunidade de rever antigos alunos e os seus percursos profissionais.

A sessão de abertura contou com a presença do Prof. Doutor João Nabais, Pró-Reitor da Universidade de Évora, Prof. Doutor Carlos Pinto Gomes, Director da ECTUE, Prof. Doutor Manuel Branco, Presidente da Assembleia de Representantes da ECTUE, Prof. Doutor Afonso de Almeida, Presidente do Conselho Científico da ECTUE, Prof.^a Doutora Dora Teixeira, Presidente do Conselho Pedagógico da ECTUE e Prof. Doutor António Teixeira, Director do Departamento de Química da ECTUE.



Sessão de abertura

Durante o dia do evento foram proferidas duas lições convidadas, pela Prof.^a Doutora Maria Helena Garcia da Fa-

culdade de Ciências da Universidade de Lisboa e pelo Prof. Doutor Luís Loura da Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, que abordaram temas com grande interdisciplinaridade, abarcando, nomeadamente, os domínios da Química Inorgânica, Química Orgânica/Organometálica, Química-Física, Química Bioinorgânica e Bioquímica. Foram ainda apresentadas doze comunicações orais proferidas, essencialmente, por alunos de mestrado e doutoramento e quarenta e duas comunicações em painel, com uma sessão dedicada à sua discussão. Houve igualmente lugar a um painel de antigos alunos dos cursos dinamizados pelo Departamento de Química que testemunharam a importância da formação recebida durante o seu percurso académico e os seus sucessos profissionais. Antes da sessão de encerramento procedeu-se à entrega do prémio para a melhor comunicação em painel apresentada durante as Jornadas.



Prof.^a Doutora Maria Helena Garcia, da FCUL, durante a sua lição convidada

As Jornadas tiveram uma adesão significativa ao desafio lançado pela respectiva comissão organizadora. No total estiveram envolvidos cerca de cento e cinquenta pessoas entre docentes, investigadores e alunos que tiveram uma presença e participação muito activa nos trabalhos. No final, a Comissão Organizadora considerou as Jornadas um sucesso tendo manifestado um sentimento de dever cumprido. O dia terminou em são convívio com o imprescindível jantar das Jornadas e com a boa gastronomia alentejana...



Perspectiva das comunicações em painel

Refira-se que foi editado um livro de resumos das Jornadas com gravação em CD e criado um portal de apoio (www.jdqui2013.uevora.pt/) onde constam as informações deta-

lhadas sobre o evento, incluindo este livro que pode ser consultado ou descarregado.

Uma palavra de reconhecido agradecimento é devida a pessoas e instituições que contribuíram indubitavelmente para o sucesso destas Jornadas: a comissão científica e organizadora e as funcionárias do DQUI, a ECTUE, a Universidade de Évora e alguns dos seus serviços, em particular os Serviços de Informática. Um agradecimento especial é devido a outras entidades que nos apoiaram, nomeadamente o Centro de Química de Évora, o Laboratório HERCULES e o Banco Espírito Santo. É devida também uma palavra de apreço e agradecimento às empresas LaborSpirit e ILC pelos financiamentos concedidos. Por último, um agradecimento a todos os autores e antigos alunos do DQUI que, com as suas contribuições, garantiram a qualidade das Jornadas do Departamento de Química 2013 da Universidade de Évora.

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

EUROPEAN YOUNG CHEMISTS NETWORK – 8.ª ASSEMBLEIA DE DELEGADOS

Realizou-se de 16 a 19 de Junho em São Petersburgo, na Rússia, o oitavo encontro dos representantes nacionais do *European Young Chemists Network* (EYCN) no qual o Grupo de Químicos Jovens (GQJ) da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) se fez representar através de um dos elementos da direcção do GQJ, Luís Moreira Gonçalves. Este ano o encontro contou com a representação de catorze sociedades, nomeadamente: Real Sociedade Flamengo (Tim Duerinck), Sociedade Finlandesa de Química (Helena Laavi), Sociedade Química de França (Camille Oger), Sociedade Alemã de Química (Anna Hofmann), Instituto de Química da Irlanda (Aurore Walshe), Real Sociedade Holandesa de Química (Koert Wijnbergen), Sociedade Polaca de Química (Anna Stefaniuk), Sociedade Romena de Química (Vladimir Ene), Sociedade Russa Mendeliana de Química (Ilya Vorotyntsev), Sociedade Sérvia de Química (Jelena Radivojevic), Real Sociedade Espanhola de Química (Rafael Juarez), Sociedade Sueca de Química (Johanna Rogvall), Sociedade Suíça de Química (Alexander Tskhovrebov) e Real Sociedade de Química do Reino Unido (Laura Yates).



Representantes das Sociedades de Química europeias presentes na 8.ª Assembleia de Delegados da *European Young Chemists Network* que decorreu em São Petersburgo (Rússia)

O encontro iniciou-se com uma apresentação resumida das actividades desenvolvidas por cada sociedade e pelo EYCN desde a última reunião de delegados que decorreu em Aveiro em 2012. Entre vários temas discutidos ficou também decidido que o EYCN terá a seu cargo a organização científica de um bloco no *5th EuCheMS Chemistry Congress*, que decorrerá em Istambul, na Turquia, em 2014. Num destes blocos será atribuído o *European Young Chemist Award* (EYCA), que visa premiar a excelência da investigação levada a cabo por químicos jovens na Europa. Por fim, foi votado o novo corpo directivo do EYCN, cuja composição é agora a seguinte:

Presidente: Frederique Backaert (Bélgica)

Secretária: Aurora Walshe (Irlanda)

Membership Team Leader: Koert Wijnbergen (Holanda)

External Communications Team Leader: Lisa Phelan (Irlanda)

Networks Team Leader: Anna Stefaniuk (Polónia)

Scientific Team Leader: Vlad Ene (Roménia)

O GQJ encontra-se actualmente associado à equipa científica do EYCN (*Scientific Team*).

Inês M. Valente, Luís M. Gonçalves
e **Marisa Rocha**
(gqj@spq.pt)

CONCURSO CHEMRUS-QUÍMICA ONLINE

O Grupo de Químicos Jovens (GQJ) promoveu este ano a segunda edição do concurso *chemRus-Química Online* destinado a alunos até ao 12.º ano e que visa premiar a elaboração de um vídeo de uma experiência química, o qual cada grupo de participantes tinha de fazer acompanhar de uma ficha científica com a descrição detalhada da execução prática, sob a supervisão de um professor.

O GQJ recebeu 22 candidaturas que se encontram disponíveis na página do GQJ (www.spq.pt/gqj). Estes novos trabalhos vieram juntar-se às candidaturas do ano anterior aumentando a biblioteca *online* de experiências químicas que o GQJ pretende que possa funcionar como uma ferramenta complementar às aulas de Química nas escolas.

A avaliação das candidaturas foi realizada por Carlos Corrêa (Professor Emérito da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e autor de manuais de Química para o ensino básico e secundário), Carlos Folhadela (Presidente da Divisão de Ensino e Divulgação da Química da SPQ) e João Saramago (colaborador da Science4you). O GQJ gostaria de agradecer a preciosa colaboração dos membros do júri.

O trabalho vencedor intitula-se “Electrólise da água” e foi realizado por Jaqueline do Espírito Santo D’Apresentação, Iven Roberto Andrade Oliveira e André Filipe Martins Justino, sob a orientação da Professora Isabel Domingues (Escola Profissional Gustave Eiffel-Venda Nova, Amadora).

Foi ainda destacado com uma menção honrosa o trabalho “Cristalização *on the rocks*”, realizado por Ana Rita Carvalho, Cristiano Correia, João Pereira e Wendy Moreira, sob orientação do Professor Paulo Jesus (Escola E.B. 2,3 Mário de Sá Carneiro-Camarate).

A escola vencedora do concurso, a Escola Profissional Gustave Eiffel - Venda Nova, foi premiada com um cabaz de material de laboratório cedido pelas instituições que patrocinaram o *chemRus* (LNEG-Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Paralab e Slategrey-Instrumentos de Controlo, Lda.). Todos os elementos do grupo receberam um prémio de participação oferecido pela Science4you. O GQJ gostaria de agradecer a todas as empresas que aceitaram associar-se a este concurso e que contribuíram para a continuidade desta iniciativa do GQJ. A entrega do prémio realizou-se no dia 3 de Julho na escola vencedora.



Alunos, directora da escola e professora responsável da Escola Profissional Gustave Eiffel-Venda Nova, Amadora, vencedora da segunda edição do concurso *chemRus*-Química Online

O GQJ gostaria ainda de agradecer aos professores responsáveis pela supervisão dos trabalhos a concurso pela sua disponibilidade e incentivo para desenvolver actividades de promoção da Química. O sucesso desta iniciativa depende também do envolvimento dos professores e esperamos poder continuar a contar com eles para as edições futuras.

Inês M. Valente, Luís M. Gonçalves
e **Marisa Rocha**
(gqj@spq.pt)

ENCONTROS COM A CIÊNCIA DO CIEPQPF

O Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta (CIEPQPF) concentra

deste 1994 as actividades de investigação em Engenharia Química na Universidade de Coimbra, tendo obtido em 2008 a classificação de “Excelente”. Há dois anos que organiza seminários mensais intitulados “Encontros com a Ciência”, com o objectivo de promover a comunicação interna entre os seus cinco grupos de investigação e de proporcionar aos alunos de pós-graduação uma visão abrangente da investigação feita no CIEPQPF. Pretende também atrair investigadores de áreas afins, com as quais a Engenharia Química naturalmente contacta, incluindo outras Engenharias, Ciência dos Materiais e Farmácia.

O programa de 2013 espelha bem esta natureza interdisciplinar, cobrindo áreas clássicas da engenharia dos processos químicos, com destaque para novos tratamentos ambientais e produção de biocombustíveis, e também áreas não tão centradas no processo em si, como seja novos materiais microestruturados, técnicas de monitorização de processos químicos e desenvolvimento de aplicações farmacêuticas e biomédicas baseadas em extractos naturais bioactivos.

Os “Encontros com a Ciência” contam também com sessões extra, nomeadamente de investigadores externos que visitam o CIEPQPF, no âmbito de projectos internacionais a decorrer. Em Junho último, a sessão regular foi alargada para incluir o trabalho do Prof. Dariusz Assendrych, do *Institute of Thermal Machinery*, Polónia, sobre modelação da captura de CO₂ usando tecnologias de absorção com reacção química. A última sessão do ano toma o formato alargado de *workshop*, é subordinada a um tema e conta com oradores de outros centros de investigação e da indústria. Em 2012, o *workshop* final teve como tema a “Valorização de Resíduos” e contou com a colaboração da Prof.^a Teresa Vieira do Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra e do Eng. Carlos Cardoso, da Enviroil, uma empresa de regeneração de óleos lubrificantes.

Mais informações sobre estes seminários, nomeadamente o seu programa detalhado, podem ser encontradas no endereço http://www.uc.pt/fctuc/deq/ciepqqf/research_seminars.

Fernando Bernardo
(bernardo@eq.uc.pt)



O MODELO ATÓMICO DE BOHR E A SUA RECEPÇÃO EM PORTUGAL

Augusto Correia Cardoso¹, Carlos Fiolhais², Sebastião J. Formosinho^{1*}

¹ Departamento de Química, Universidade de Coimbra

² Departamento de Física e Centro de Física Computacional, Universidade de Coimbra
sformosinho@qui.uc.pt

Em 1913 Niels Bohr publicava o seu primeiro artigo sobre o modelo atómico. Após um resumo do quadro histórico em que aparece o modelo de Bohr, criado no contexto da teoria quântica de Planck e Einstein, dá-se notícia da sua recepção em Portugal até aos finais da década de 40, quando as dificuldades iniciais da teoria quântica já tinham sido resolvidas, a ponto de se começar a entender a natureza da ligação química. A recepção inicial do modelo atómico de Bohr em Portugal deu-se antes de 1920 graças a um “estrangeirado” italiano Giovanni Costanzo, professor do Instituto Superior Técnico, uma escola então muito recente. Nos começos dos anos 20, o modelo de Bohr passou a ser ensinado nessa escola pelo professor de Matemática Aureliano de Mira Fernandes, na disciplina de Mecânica Racional. Nas Universidades de Coimbra, Porto e Lisboa o modelo de Bohr também foi fazendo a sua aparição, mas nelas a novidade científica do modelo de Bohr restringiu-se a acções de divulgação e seminários, ao contrário do Técnico, onde essa novidade foi mais cedo incorporada no ensino.

1. INTRODUÇÃO

O início do século XX ficou marcado nas Ciências Físico-Químicas pela formulação de duas teorias que abalaram a visão clássica: a teoria da relatividade e a teoria quântica. A primeira data de 1905 e deve-se essencialmente ao físico suíço e norte-americano de origem alemã Albert Einstein (1879-1955). A segunda data de 1900, com a descrição da radiação do corpo negro pelo físico alemão Max Planck (1858-1947), prosseguiu em 1905 com a interpretação do efeito fotoeléctrico por Einstein e continuou em 1913 com o modelo atómico do físico dinamarquês Niels Bohr (1885-1962), que conjugava as ideias de Planck e Einstein com o modelo atómico do britânico Ernest Rutherford (1871-1937), assente na existência do núcleo atómico (Rutherford, para sua admiração, pois se considerava físico, foi Prémio Nobel da Química em 1908).

Esta teoria quântica, dita “antiga”, ampliada pelo dualismo onda-corpúsculo do francês Louis de Broglie (1892-1987), haveria de conduzir à teoria quântica “moderna”, que ficou praticamente completa em 1926, graças aos trabalhos do alemão Werner Heisenberg (1901-1976), do austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961), do alemão Max Born (1882-1970) e do inglês Paul Dirac (1902-1984), que, nas palavras deste último, “explica toda a química e quase toda a física” [1].

Foi há cem anos que o jovem Niels Bohr, em três artigos publicados no *Philosophical Magazines* (e que estão traduzidos em português num livro da Fundação Calouste Gulbenkian, publicado em 1969, “Textos Fundamentais da Física Moderna II”, com prefácio do físico José Luís Rodrigues Martins) [2], apresentou a sua proposta revolucionária de modelo atómico, no qual, com genial intuição, introduzia à escala atómica as ideias quânticas. Só então se começou a perceber a origem da emissão e absorção de

luz pelos átomos. O acordo com a fórmula empírica de observações espectroscópicas com luz visível do suíço Johann Balmer (1825-1898) para o átomo de hidrogénio era inequívoco quanto à validade da nova teoria. Essa fórmula é um caso particular da fórmula posterior devida ao sueco Johannes Rydberg (1854-1919). A versão moderna da teoria quântica, conseguida quer pela mecânica das matrizes de Heisenberg quer pela mecânica ondulatória de Schrödinger, esta última mais na linha do pensamento de de Broglie, haveria de conservar exactamente os níveis espectroscópicos de Bohr para o átomo de hidrogénio.

Consultado o perfil de citações de Niels Bohr entre 1912 e 1950, podemos definir três períodos temporais: um primeiro de 1913 até 1922 referente ao impacto imediato do modelo atómico de Bohr, um segundo período até 1932 no qual já se reflecte o impacto de uma visão mais global sobre os espectros atómicos, mormente o artigo de 1923 “Line spectra and atomic construction” [3] e um terceiro mais centrado em aplicações da moderna teoria quântica até ao fim da década de 40. Depois de efectuarmos aqui um resumo histórico sobre o aparecimento do modelo de Bohr, daremos notícia da sua recepção em Portugal ao longo destes três períodos.

2. A PROPOSTA DO MODELO DE BOHR

Em 1911 Rutherford, na Universidade de Manchester, perante os resultados alcançados pelos seus alunos Hans Geiger (1882-1945), alemão, e Ernest Marsden (1889-1970), inglês, sobre a deflexão de partículas- α em finas lâminas de ouro, postulou que os átomos tinham um núcleo concentrando quase toda a massa do átomo e carregado positivamente. Foi o início tanto da física nuclear como da física atómica. Bastante mais tarde, Rutherford descreveu estes resultados surpreendentes do seguinte modo: “*It was about as credible as if you had fired a 15-inch shell at a piece*

of tissue of paper and it came back and hit you". Nesse mesmo ano Bohr alcançava o seu doutoramento na Universidade de Copenhaga, com uma tese sobre a aplicação da teoria do electrão a fenómenos termoeléctricos. O electrão tinha sido descoberto pelo inglês Joseph John Thomson (1856-1940), tendo sido anunciado ao mundo num *Friday Evening Discourse* da *Royal Institution*, em 30 de Abril de 1897. Uma vez obtido o seu grau, Bohr foi, no Outono de 1911, colaborar com J. J. Thomson no famoso Laboratório Cavendish, em Cambridge. Não foi feliz a ida de um jovem de 26 anos para trabalhar com um cientista já célebre com quase 56 anos. Bohr falava mal inglês e alguns erros científicos que apontou a Thomson não facilitaram a relação entre os dois. A verdade é que Bohr, desiludido com o seu trabalho em Cambridge, acabou, na Primavera de 1912, por ir para Manchester, integrando o grupo de Rutherford, então com 40 anos de idade e na plenitude da sua carreira. Bohr ainda tentou realizar algum trabalho experimental sobre radioactividade, indicado por Rutherford, mas decididamente preferia o trabalho teórico. Rutherford teve o grande mérito de deixar Bohr trabalhar com grande independência e foi nesse ambiente que ele veio a desenvolver o modelo atómico cujo centenário agora se comemora (Figura 1). Apesar ou talvez mesmo por haver inconsistências teóricas graves com o seu modelo (os electrões em órbita do núcleo deveriam radiar, conduzindo à desintegração do átomo), Rutherford não se interessou por o aprofundar: o seu interesse era experimental e não teórico e, além disso, tinha a sua atenção fixa na radioactividade e nas reacções nucleares obtidas por colisões e não na estrutura atómica. Bohr dedicou-se sozinho durante alguns meses à reflexão sobre a estrutura do átomo, baseando-se na recente descoberta do núcleo atómico por Rutherford, mas procurando compreender a estabilidade atómica que parecia inexplicável.



Figura 1 – Ernest Rutherford, Niels Bohr e as respectivas esposas

Em Agosto de 1912 foi de Manchester a Copenhaga para se casar com Margrethe Nørlund (1890-1984), com quem

namorava há dois anos e de quem haveria de ter seis filhos (Figura 2).



Figura 2 – Niels e Margrethe Bohr com os filhos e netos por ocasião do seu 70º aniversário (1955)

Em carta enviada a Rutherford, em 31 de Dezembro de 1912, Bohr alertava para o facto de o trabalho que estava a desenvolver sobre a constituição de átomos e moléculas ainda não abordar o cálculo das frequências correspondentes à luz do espectro visível. Mas achava que devia haver alguma relação entre as energias dos electrões nas suas órbitas atómicas e essas frequências, conforme sugeria a teoria da radiação de Planck. Em Fevereiro de 1913, Bohr encontrou a chave que o levou à formulação da sua bem sucedida teoria quântica do átomo. Em conversa com o espectroscopista dinamarquês Hans Hansen (1886-1956), Bohr foi questionado sobre o modo como a sua teoria poderia explicar as séries espectrais descritas pela fórmula de Rydberg. Até então Bohr não se interessara por esse tipo de questões, por achar os espectros ópticos demasiado complexos. Tentava apenas discutir a constituição dos átomos e das moléculas nos seus estados estacionários.

Bohr regressou, em 1913, à Dinamarca. Foi aí que completou o trabalho realizado em Manchester aplicando o seu modelo à interpretação da estrutura atómica. Publicou três sucessivos artigos, com o patrocínio de Rutherford, no *Philosophical Magazine*, o primeiro dos quais [26, 1-25 (Julho 1913)] com o título “On the constitution of Atoms and Molecules”. Na descrição aí contida os electrões nos núcleos só podiam ocupar certas órbitas, com níveis de energia obtidos por uma quantização *ad hoc* e as transições entre estes níveis correspondiam a emissão e absorção de luz. As frequências da luz emitida ou absorvida estavam associadas a “saltos” entre estados e não aos próprios estados atómicos. Este notável artigo foi o primeiro de uma “trilogia”, que veio a ser prosseguida na mesma revista com artigos publicados em Setembro e Novembro do mesmo ano, acrescido de um outro sobre o efeito de campos eléctricos e magnéticos nas linhas de espectros atómicos, publicado no volume seguinte da mesma revista, no início de 1914. Seguiu-se, ainda em 1914, uma nota na *Nature* [92, 231-232 (1914)] intitulada “The spectra of helium and hydrogen”. O génio de Rutherford consistiu em ter acarinhado a espantosa criatividade de Bohr. Restavam dificuldades conceptuais (Rutherford apontou logo a falta de determi-

nismo para poder prever o destino de um electrão excitado), mas a concordância com as observações espectroscópicas era tão impressionante (a constante de Rydberg era obtida com razoável precisão a partir da constante de Planck) que os artigos de Bohr conheceram logo uma rápida expansão no mundo, então pequeno, da Física moderna.

De facto, com os seus artigos, Bohr levou a cabo uma significativa mudança na forma de pensar a estrutura atómica, abrindo caminho a uma nova Física que viria rapidamente a impor-se. Entre os cientistas que ficaram impressionados com as ideias de Bohr estava Einstein que afirmou ter tido ideias semelhantes às de Bohr, mas que não tivera ânimo para as desenvolver. Einstein não demorou a reconhecer que Bohr estava certo. A primeira vez que as ideias de Bohr foram amplamente discutidas foi por ocasião do 83rd Meeting of the British Association of the Advancement of Science, realizado em Birmingham de 10 a 17 de Setembro de 1913. Na sessão de abertura o astrónomo e físico-matemático inglês James Jeans (1877-1946) fez uma revisão dos trabalhos sobre a teoria da radiação, desde a radiação do corpo negro até ao recente trabalho de Bohr, que «conseguiu uma explicação engenhosíssima, sugestiva e, penso que devemos acrescentar, convincente das leis das riscas espectrais». No entanto, as ideias de Bohr não foram partilhadas por outros “monstros sagrados” da Física inglesa. Por exemplo, Lord Rayleigh [John William Strutt (1842-1919)] evitou comprometer-se, proferindo uma observação jocosa: «Pessoas de mais de 60 anos não devem proferir juízos sobre ideias novas». Dos estrangeiros, o holandês Hendrick Lorentz (1853-1928) foi o único a questionar Bohr, perguntando-lhe qual era a explicação mecânica do seu modelo atómico, tendo obtido como resposta que a teoria ainda não estava completa, mas que era necessária para explicar os átomos. A reacção do alemão Arnold Sommerfeld (1858-1951), não foi muito diferente da dos seus pares ingleses. Ao receber o trabalho que Bohr lhe enviara, escreveu-lhe uma carta na qual declarava o seu cepticismo em relação aos modelos atómicos em geral, achando apenas interessante o facto de Bohr encontrar uma relação entre a constante de Rydberg e a constante de Planck, algo aliás de que ele mesmo suspeitara e falara a Debye [Peter Debye (1884-1966)] anos antes. Nessa mesma carta, indagou se Bohr já havia aplicado seu modelo para explicar o efeito Zeeman [do holandês Pieter Zeeman (1865-1943)]. Seria o próprio Sommerfeld quem, em 1916, viria a aplicar o modelo de Bohr com órbitas elípticas para os electrões para explicar o efeito Zeeman no hidrogénio [4].

Em 1914, Rutherford nomeou Bohr para um lugar de *reader* de Física na Universidade de Manchester, posição que este exerceu apenas durante um ano. Rutherford bem gostaria que Bohr tivesse continuado no seu grupo, mas ele acabou por regressar à Dinamarca, tornando-se professor de Física na Universidade de Copenhaga em 1916, onde permaneceu ao longo da sua vida, tendo fundado o “Instituto para a Física Teórica” em 1921, hoje denominado “Instituto Niels Bohr”.

Bohr desempenhou um papel essencial quer no desenvolvimento da sua teoria quântica como depois na aplicação dessa teoria ao núcleo atómico (é dele e do norte-americano John A. Wheeler (1911-2008) a explicação, dada em 1939, do mecanismo da cisão nuclear usando o modelo de gota líquida e o efeito túnel) e, principalmente, no desenvolvimento de uma interpretação que ficou conhecida por “escola de Copenhaga”, da qual pedras basilares foram os princípios da complementaridade e da correspondência. Tornou-se, para as novas gerações, uma espécie de patriarca (Figura 3) [5].

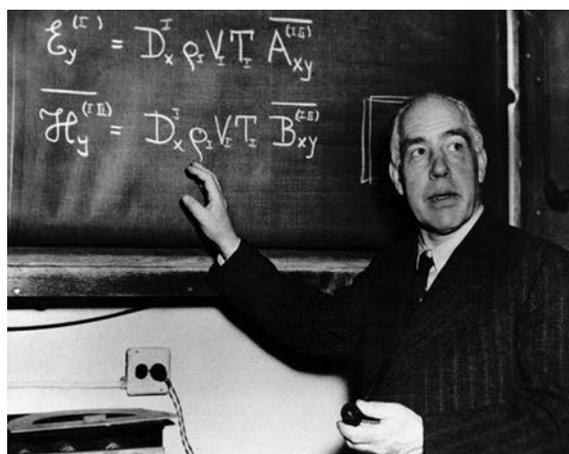


Figura 3 – Niels Bohr em 1950

3. RECEPÇÃO DAS IDEIAS DE BOHR EM PORTUGAL

O que se passou em Portugal nas Ciências Físico-Químicas nessa época? Quando e como foi recebida a teoria atómica de Bohr? No primeiro quartel do século xx, Portugal, como outros países do sul da Europa, tinha uma actividade científica em Física e Química de reduzido impacto na comunidade internacional, um panorama que se manteve, entre nós, até à década de 70, para sofrer um enorme incremento a partir de 1990. A investigação ligada às universidades era reduzida e de índole bastante doméstica. Consultando a *Web of Knowledge* para o período compreendido entre 1900 e 1950 encontram-se apenas 43 artigos, dos quais só sete são das áreas de Física e de Química [6]. De Química registam-se quatro artigos, todos eles da autoria de Karl Schön, um judeu alemão emigrado que trabalhou, na década de 1930, na Universidade de Coimbra, no “Laboratório de Química Biológica e de Físico-Química” da Faculdade de Medicina, em carotenóides. Dos sete artigos de Física, dois são da autoria de Guido Beck (1903-1988) - físico austríaco, também de origem judaica, que tinha sido assistente de Heisenberg e que, refugiado em Portugal, foi, entre Dezembro de 1941 e 1943, professor visitante de Física da Universidade de Coimbra e com o qual se doutorou José Luís Rodrigues Martins, tendo ambos publicado um artigo na *Physical Review* [7] - havendo ainda um artigo de Manuel Teles Antunes (1905-1965), professor de Física da Universidade de Lisboa. Em suma, na primeira metade do século passado não havia praticamente investigação com impacto internacional nas áreas de Física e de Química, em forte contraste com alguma investigação em Medicina. E, como se viu, da pouca pesquisa que houve, a maioria deveu-se a cientistas judeus que viveram algum

tempo em Portugal. Durante a Segunda Guerra Mundial, Portugal não soube fixar entre nós a presença de outros sábios de origem judaica, como, além de Beck, o romeno Alexandru Proca (1897-1955), o autor de uma equação quântica relativista para partícula de spin 1, que esteve no Porto durante alguns meses em 1944, e o italiano Sergio de Benedetti (1912-1994), que esteve alguns meses em Coimbra em 1940 [8].

Não obstante, havia, para além do ensino superior da Física e da Química, realizado em escolas de Lisboa, Coimbra e Porto, algum interesse no seio das escolas com esse ensino em acompanhar os progressos da Física e da Química que ocorriam no exterior, o que não era porém suficiente para manter o ensino actualizado. A teoria da relatividade foi introduzida por um filósofo, embora com alguma preparação matemática, Leonardo Coimbra (1883-1935), sete anos após a publicação dos artigos seminais de Einstein [9]. O historiador de ciência Augusto Fitas em artigo publicado na *Gazeta de Física* (vol. 34, nº 2) intitulado “As primícias da Mecânica Quântica e a aventura da Física Teórica em Portugal” escreveu:

«Pode afirmar-se que, no ensino da Física em Portugal e ao longo da primeira metade do século XX (sem dificuldade este período poder-se-ia estender por mais alguns lustros), a Física Teórica (FT) esteve ausente dos anfiteatros das universidades portuguesas. Para explicar tal ausência, concorriam, entre outros, dois factores: primeiro, a associação da Física à prática laboratorial e de observação fenomenológica, o seu ensino estava confinado à formação em Ciências Físico-Química e a disciplinas propedêuticas das engenharias; segundo, só na licenciatura em Matemática, abrangendo matemáticos e astrónomos, existia a Física Matemática, disciplina a que, na prática docente portuguesa, se associavam os tópicos desenvolvidos na FT e que não fazia parte dos planos de estudo dos cursos de Físico-Química e de engenharia. Não é de estranhar que tópicos como a Teoria da Relatividade, restrita e generalizada tenham sido ministrados em Portugal no século passado, no início da década de vinte, numa disciplina da licenciatura em Matemática, e, só em meados da década de trinta, a cinemática relativista fosse apresentada aos estudantes de Físico-Química. O outro grande tema da FT contemporânea, a física quântica e todas as suas derivações (física nuclear, estrutura da matéria, física de partículas elementares, etc.) situavam-se completamente à margem dos curricula oficiais. Foi também em plena década de trinta do século passado que, em diversos cursos e devido ao interesse particular do professor, eram feitas referências a este novo ramo da física, contudo não existia nenhuma disciplina ou seminário que o abordasse de um modo sistemático».

Fitas cita, em abono da sua afirmação, as memórias de Mário Silva (1901-1977), que foi professor de Física da Universidade de Coimbra e que de 1925 a 1929 fez o seu doutoramento em Paris com Madame Curie:

«Os números da revista inglesa *Nature* 107 e 108, de 1921, publicaram (...) artigos de Bohr subordinados ao título

Atomic Structure (...) [em 1922] já assistente de Física da Faculdade de Ciências de Coimbra (...) o assunto era completamente desconhecido nos programas das cadeiras de Física e Química desse tempo».

E continua Fitas:

«Embora sem investigação neste domínio da Física, pode dizer-se que Mira Fernandes [professor catedrático de Matemática do Instituto Superior Técnico], foi o introdutor nos anfiteatros universitários da teoria quântica, apresentando neste campo o que de mais actual se fazia em FT» [10].

3.1 A RECEPÇÃO ENTRE 1913 E 1922

Pouco após a implantação da República, nascia em Lisboa uma nova escola superior, o Instituto Superior Técnico, ao abrigo do Decreto nº 163 de 14 de Julho de 1911. Foi seu fundador Alfredo Bensaude (1856-1941), mineralogista de origem judaica, que recrutou professores, nacionais e estrangeiros, cuja actividade era de reconhecida competência, sendo que alguns não estavam inicialmente ligados ao ensino. «O corpo de docentes no período 1911-1920 era composto por 26 membros, dos quais cinco estrangeiros (Charles Lepierre – França, Giovanni Costanzo – Itália, Abram Droz, Léon Fech e Ernest Fleury – Suíça). Grande parte dos portugueses tinha efectuado os seus estudos superiores em universidades e institutos europeus, sobretudo em França e na Alemanha» [11]. Vejamos então o que se passou com a divulgação da teoria quântica no Instituto Superior Técnico.

O físico italiano Giovanni Costanzo (1874-1967), doutorado em Física na Universidade de Nápoles em 1904, com uma tese sobre radioactividade, concluiu o curso de Matemáticas Puras em 1906 na Universidade de Bolonha e veio para Portugal, no final de 1908, a convite da firma Henry Burnay & C.^{ia} para proceder à análise da radioactividade de águas e de minérios. Organizou e dirigiu o primeiro Instituto Clínico de Rádio em Lisboa [12]. Entre nós, foi o primeiro a publicar lições sobre radioactividade, um fenómeno que, apesar de descoberto no final do século XIX, só pôde ser explicado com a ajuda da teoria quântica. São suas as “Notas das lições de Radioactividade dadas no Instituto Superior Técnico de Lisboa”, que saíram em 1920 em sucessivos números da *Revista de Chimica Pura e Applicada*, órgão da “Sociedade Chimica Portuguesa e da Secção de Física” (nessa época não existiam ainda separadas as sociedades de Física e Química portuguesas) e que também saíram em separata. Note-se que os artigos saídos nesse ano devem ter sido escritos um ou talvez mesmo dois anos antes, dado o atraso na publicação da revista. O Capítulo III das mencionadas Lições, na secção 29, desenvolve, volvidos sete anos sobre a sua introdução, o “átomo de Bohr”, naquilo que é provavelmente a primeira exposição científica daquele modelo entre nós:

«A teoria da constituição atômica de RUTHERFORD, tal como ela é, não é suficiente, pois deixa campo a uma

séria objecção: o electrão planetário rodando rapidamente em volta do núcleo, deve em conformidade com as leis do electromagnetismo, emitir energia radiante. [...] O físico dinamarquês NIELS BOHR, da Universidade de Copenhague, completou a teoria de RUTHERFORD [...] aplicando ao movimento dos electrões a *teoria dos quanta* de PLANCK. [...] Segundo BOHR, o electrão pode mover-se apenas sobre determinadas órbitas, que se costumam indicar pelo seu número de ordem a partir do centro.» [13]

E o autor prossegue desenvolvendo a matemática do modelo de forma correcta, incluindo a admissão de órbitas tanto circulares como elípticas, a percepção de que a teoria dos *quanta* de Bohr deve ser alargada com uma estabilidade definida por dois números inteiros, para concluir:

«Não é do nosso programa desenvolver a teoria atómica de Bohr, que além de dar uma interpretação natural do sistema periódico, permite explicar os resultados recentemente obtidos por KOSSEL e SOMMERFELD, como respeito aos espectros de raios X».

Costanzo era professor da disciplina de “Química-Física e Radioactividade”, tendo sido provavelmente o primeiro a dar um curso de radioactividade entre nós. Na Acta n.º 1 de Sessão de 21 de Agosto de 1911 de “Instalação do Conselho Escolar” do IST consta que lhe foram nessa data distribuídas as cadeiras de Física e de Química-Física e Radioactividade. Costanzo (Figura 4) publicou com frequência, na referida revista, que era essencialmente de Química, recensões críticas sobre obras científicas publicadas no exterior, dando conta das últimas novidades científicas de interesse para os químicos e físicos que trabalhavam em Portugal, sendo notória a actualidade das suas recensões.



Figura 4 – O Professor Giovanni Costanzo (1874-1967)

Numa destas recensões publicada em 1917, sobre a obra do inglês William C. McC. Lewis (1885-1956), *A System of Physical Chemistry*, Longmans, London, 1916, escreveu:

«Hoje que a Química, devido especialmente ao valioso auxílio que lhe deram as matemáticas, sae rapidamente do empirismo em que, como todas as sciencias experimentais, teve o seu berço e o seu primeiro desenvolvimento, tornou-se necessario agrupar a exposição duma série de assuntos particularmente destinados a generalizar as leis que presidem ás combinações, sob o titulo de *Química fisica*; e sabemos todos quanto este conjunto de conhecimento se vae tornando de dia em dia importante para o químico.

Anunciando o tratado do Dr. Lewis, podemos afirmar que este constitue sem duvida um dos melhores livros de Química fisica aparecido até hoje, quer sob o ponto de vista de originalidade da classificação e exposição dos diferentes assuntos, quer pela sua inteligente escolha. [...] Uma característica que muito recomenda ainda este trabalho é a exposição das investigações mais recentes, especialmente sobre a estrutura do átomo, [...] as aplicações aos “quanta” de energia de PLANCK-EINSTEIN, etc.» [14]

Se a recensão é clara a respeito do “papel dos *quanta*”, não o é, porém, no que diz respeito ao modelo de Bohr. Esta ambiguidade cessa, quando damos voz a Helge Kragh no *Phys. Today*:

«As tentativas de Bohr para alargar a sua teoria atómica ao domínio da química deparou com uma recepção de sentidos opostos na grande comunidade de químicos. Durante os primeiros anos da teoria, a maioria dos químicos ignorou-a, provavelmente porque a acharam difícil e de pouca utilidade para resolver problemas químicos. O fracasso da teoria para dar conta do carbono tetraédrico, ou até mesmo da simples molécula de hidrogénio, adicionou-se à suspeita de que a teoria atómica de Bohr não tinha nada de importante para oferecer à química. Mesmo assim, a partir de aproximadamente 1920, muitos livros didácticos em química inorgânica e física continham secções sobre a nova teoria atómica, embora na maior parte dos casos esta fosse mencionada apenas brevemente. Uma excepção foi o livro de texto de 1919 *A System of Physical Chemistry*, do químico inglês William Lewis, que incluiu uma revisão detalhada da teoria de Bohr, baseado na trilogia de 1913.» [15]

Perante o conhecimento da obra de William Lewis, ainda na sua 1.ª edição de 1916, Costanzo terá modificado o programa da disciplina de “Química-Física e Radioactividade”, que regia desde o ano lectivo de 1911/12, nele incorporando o modelo atómico de Bohr. Não se conhecem elaborações ulteriores sobre a teoria quântica por parte de Costanzo, que conheceu problemas com os alunos em 1921, devido à sua exigência, tendo mais tarde sido substituído por um professor interino [16].

Por seu lado, o matemático Aureliano de Mira Fernandes (1884-1958), formado em Coimbra (doutorou-se aí em 1911, ano em que começou a ensinar no Técnico), haveria de ensinar teoria quântica no final dos anos 20 no quadro da disciplina de Mecânica Racional, a 5.ª cadeira dos cursos de Engenharia. Em 1930 publicou na *Técnica*, revista

dos estudantes de Física do Técnico, o seu primeiro artigo sobre teoria quântica, “Sobre o momento gradiente de fase” [17], a que se seguiu no ano seguinte e na mesma revista “Valores médios em mecânica ondulatória” [18]. Nos dois escreveu e aplicou a equação de Schrödinger independente do tempo. Em 1933 haveria de publicar ainda na *Técnica* um conjunto de lições sobre “Modernas Concepções da Mecânica”, realizadas no Instituto de Altos Estudos, nas quais tratava tanto a teoria da relatividade como a teoria quântica [19]. Na última parte (p. 425), abordou com alguma profundidade a teoria de Bohr, seguindo a linha tradicional já exposta por Costanzo, mas tratou também a mecânica das matrizes de Heisenberg e a mecânica ondulatória de Schrödinger, que tinham sido publicadas no final da década anterior.

Vejamos agora a situação em Coimbra, recuando um pouco no tempo. Em 1908, o físico Egas Ferreira Pinto Basto (1881-1937) fez o seu *Acto de Conclusões Magnas* com a tese *Theoria dos Electrões*. No mesmo ano, submeteu uma nova dissertação, para o concurso ao magistério na 1.ª secção da *Faculdade de Philosophia Natural*, que era uma continuação do estudo da tese anterior. A maior parte da segunda tese tinha como referência os estudos mais recentes dos ingleses J. J. Thomson e Rutherford, analisando assuntos como a lei periódica, propriedades electroquímicas e valência, radioactividade, determinação do número de electrões existentes num átomo e a sua distribuição em anéis segundo o modelo de Thomson, determinação das dimensões da esfera de electricidade positiva, origem da massa do átomo, etc. Revelava nesse trabalho, portanto, alguma actualização [20]. Mas Pinto Basto teve também, em paralelo, uma carreira militar. Promovido a Capitão em 1911, veio a ser colocado no Estado-Maior da Armada de Engenharia em 1916 e em seguida na Inspeção-Geral das Fortificações e Obras Militares, continuando adido ao Ministério da Instrução Pública. Demitido do serviço do Exército em 1919, por motivos políticos, foi-lhe provido o recurso que submeteu, tendo sido readmitido nesse mesmo ano. Foi Tenente-Coronel graduado em 1927. O seu estudo da “Teoria dos electrões” não pôde, por isso, ter sequência.

Na Universidade de Coimbra, em 1913, o único professor de Física, era o doutor Henrique Teixeira Bastos (1861-1943) enquanto o único professor de Química era o doutor Álvaro José da Silva Basto (1873-1924). A renovação, com a abertura às novas ideias, só mais tarde se haveria de dar com um físico da geração seguinte, Mário Augusto da Silva (1901-1997), que só tinha 12 anos à data do modelo de Bohr, mas já tinha 25 quando surgiu a equação de Schrödinger. Este professor de Física, no seu livro “Elogio da Ciência”, em que compila um conjunto de conferências feitas ao longo da sua vida, refere-se ao seu primeiro contacto com a teoria de Bohr:

«Estudante ainda, mas já assistente de Física da Faculdade de Ciências, recordo que foi o meu colega desse tempo, o Dr. António Gomes de Almeida [1897-?], já então assistente de Química, que me chamou a atenção para a matéria desses artigos cuja novidade muito nos impressionou, tanto mais que o assunto era completamente desconhecido

nos programas das cadeiras de Física e Química desse tempo» [21].

Tal ocorreu em 1922, quando saíram esses artigos e quando ambos os intervenientes eram assistentes da Universidade [22]. Só em Paris, para onde foi em 1925 e onde conheceu pessoalmente Bohr (este deslocou-se a Paris em 1927 para uma Conferência que assinalava o centenário da morte do francês Augustin-Jean Fresnel (1788-1827)), Mário Silva tomaria contacto pormenorizado com a teoria quântica, que haveria de ajudar a disseminar entre nós [23].

3.2 RECEPÇÃO ENTRE 1923 E 1932

Mário Silva é uma figura de referência, não só como homem de ciência mas também como cidadão empenhado no desenvolvimento do país. Em Paris, onde se doutorou sob a orientação de Marie Curie, contactou com nomes franceses tão prestigiados como o casal Irène Joliot-Curie (1897-1956) e Frédéric Joliot-Curie (1900-1958), Salomon Rosenblum (1896-1959), Jean Perrin (1870-1942), e reconheceu o papel da maior relevância dos raios X e da radioactividade no estabelecimento de firmes relações entre a Física e a Medicina. Regressado a Coimbra, em 1929, procurou alicerçar esta relação em Portugal fundando o Instituto do Rádio da Universidade de Coimbra, o qual, apesar de ter sido convenientemente instalado e apetrechado e de ter entrado em funcionamento (1931), não chegou a ter existência legal. Associava o Laboratório de Física da Faculdade de Ciências ao Hospital da Universidade e à Faculdade de Medicina de Coimbra, numa relação à semelhança da estrutura ligada ao Instituto do Rádio de Paris. Marie Curie tinha prometido vir a Portugal à inauguração, mas esta acabaria por nunca se concretizar. Mário Silva promoveu, contudo, algumas conferências sobre a teoria quântica, a primeira das quais foi proferida no ano lectivo de 1930/31 por Egas Pinto Basto, subordinada ao tema “Átomo de Hidrogénio”:

«As teorias físicas modernas têm tido um desenvolvimento tão rápido, servem-se duma matemática tão pouco acessível, e adquiriram tal complexidade, que é difícil a quem não é da especialidade acompanhar a evolução dessas teorias e ter em cada momento o conhecimento exacto do seu estado. Na *Nature* de 13 de Abril de 1929 o professor inglês T. M. Lowry exprime-se assim: “Nos dias mais livres dos tempos passados havia geralmente tempo para apreender uma ideia fundamental antes da nossa atenção ser distraída pelo seu próximo desenvolvimento. O progresso fazia-se então passando a bola regularmente dum jogador para outro até ser colocada nas rêdes, passando-se assim da especulação ou hipótese para a teoria. Hoje a bola é conduzida, no meio de grande confusão, numa avançada impetuosa, podendo o observador apenas de onde a onde ver a bola, mas tendo pouca possibilidade de observar os efeitos do jogo individual; mesmo o crítico profissional corre o risco de lhe escaparem fases essenciais do jogo”. Estas palavras sugestivas mostram-nos bem a utilidade de conferências em que as teorias modernas da física sejam tratadas duma forma o mais possível elementar e acessível

a todos. Por iniciativa do meu colega Doutor Mário Silva resolveu-se fazer uma série de conferências com este fim. Tenho a honra de iniciar esta série, tratando da constituição do átomo do hidrogénio, segundo a teoria quântica de Bohr e Sommerfeld, pela forma que me pareceu mais simples.» [24]

Perante a perspectiva que Pinto Basto nos traça, percebe-se melhor que estes temas mais avançados não fossem ministrados nas aulas regulares aos estudantes de licenciatura, principalmente em disciplinas como a Química-Física, que tinha na época muito poucos alunos, talvez uns dois ou três.

O objectivo da palestra de Egas Basto, conforme refere, é “a constituição do átomo do hidrogénio, segundo a teoria quântica de Bohr e Sommerfeld, pela forma que me pareceu mais simples”. Termina afirmando:

«A teoria que acabamos de expor permite-nos formar uma imagem do átomo de hidrogénio nas condições estabelecidas por Bohr e Sommerfeld. Esta teoria, porém, está em manifesta oposição à óptica clássica, assenta em condições estabelecidas arbitrariamente, e, como se vê bem na exposição que fizemos, está impregnada dum empirismo pouco satisfatório. Há dificuldades, como, por exemplo, a substituição do número quântico k pelo outro número quântico l , que a teoria não pode resolver. As modernas mecânicas quânticas criadas por Broglie, Schrödinger (mecânica ondulatória), Heisenberg (mecânica das matrizes), as modernas mecânicas estatísticas, etc., permitem resolver estas dificuldades. Está a caminho a conciliação entre a teoria dos quanta e a óptica clássica, as condições arbitrárias estabelecidas pela intuição genial de Bohr aparecem como conseqüências dos princípios dessas mecânicas, e, à medida que estas progridem, vão desaparecendo as dificuldades que surgem nas interpretações espectroscópicas. A estas mecânicas se deve a previsão da existência de dois hidrogénios com moléculas diferentes: o para e o orto-hidrogénio. Em 1929 Eucken e Bonhoffer confirmaram absolutamente esta previsão. O estudo da constituição dos outros átomos, além do hidrogénio, e a exposição, tanto quanto possível livre de matemáticas a poucos acessíveis, dos princípios das novas mecânicas será o objecto de futuras conferências.» [25]

A segunda palestra deste ciclo foi subordinada ao título “Formation et manifestation des atomes” pelo austríaco Walter Wessel (1900-1984) que, partindo de “*l'ancienne théorie de Bohr*”, desenvolve a “nova mecânica” atômica com base na equação de Schrödinger [26].

Referimos ainda “Equações fundamentais da mecânica ondulatória”, por Manuel dos Reis (1900-1992), não publicado, para além do artigo controverso – e mesmo pseudo-científico – de Francisco Miranda da Costa Lobo (1864-1945), lente de Astronomia, sobre a origem da radioactividade [27].

Por último, quanto à recepção da teoria quântica no meio não académico, Luís Miguel Bernardo, no vol. 3 de

Histórias da Luz e das Cores, ao abordar “a chegada da teoria dos quanta a Portugal”, refere que se salienta o nome do Padre Amadeu Cerqueira de Vasconcelos (1878-1952), que, em 1925, na sua revista semanal de divulgação científica *Sciência para Todos* descreveu os respectivos princípios [28].

3.3 RECEPÇÃO DE 1932 ATÉ FINAIS DOS ANOS 40

Tanto quanto conseguimos apurar, no final da década de 30 ainda não se ensinava em Coimbra o modelo de Bohr nem sequer a quantização de Planck e Einstein. Por razões de ligação familiar de um dos autores (SF), chegaram-nos às mãos os apontamentos de João Soares Teixeira Lopes (1906-1989), que cursou a Universidade de Coimbra entre 1924 e 1929, tendo sido posteriormente assistente e professor auxiliar em Física Geral nessa universidade entre 1933 e 1949. Os apontamentos dizem respeito à cadeira de Química-Física ministrada por Egas Pinto Basto no ano lectivo de 1927/28 ou, mais provavelmente, de 1928/29 [29]. Os apontamentos registam a “antiga teoria atômica” com o modelo de Kelvin sobre os átomos como “turbilhões formados de éter”. Referem os apontamentos:

«A forma mais simples dum átomo é a duma partícula possivelmente com a forma esférica. Os átomos dos diversos elementos serão constituídos por diversas espécies de matéria. Não se compreende desta forma, que os átomos sejam indivisíveis porque não é possível dividir essas partículas noutras mais pequenas? Somos forçados a admitir, se assim sucede é unicamente porque não dispomos dos meios necessários para o conseguir. Os átomos não devem porém ter esta constituição tão simples. Vários factos estão em contradição com ela. Sabemos que os sais de potássio coram a chama de violeta. Observando esta chama com um espectroscópio reconhece-se que emite radiações vermelhas e violetas. Estas radiações são independentes do sal de potássio escolhido e proveem portanto de átomo. O átomo de potássio deve poder emitir vibrações de diferente comprimento de onda. Esta propriedade não se harmoniza com a constituição simples dos átomos».

E a lição é concluída com a hipótese de Proust: “os átomos eram formados por átomos de hidrogénio”. Escreveu: “Veremos como somos a admitir uma constituição complexa para o átomo e como se confirma a hipótese de Proust”. Desses apontamentos não consta, porém, o nome de Bohr, nem o seu proposto modelo da estrutura do átomo.

Em 1942, e de novo sob a iniciativa de Mário Silva, houve uma outra série de conferências sobre teoria quântica, iniciada por Guido Beck, mas que veio a ser “sabotada”, aparentemente por estar prevista uma discussão filosófica a cargo de um jovem assistente de Filosofia, Vasco Magalhães Vilhena (1916-1993) [30].

A teoria quântica, incluindo o modelo atômico de Bohr-Sommerfeld, só veio a ser ensinada na disciplina de Química-Física na Universidade de Coimbra, quando esta foi ministrada por Ruy Couceiro da Costa (1901-1955), como refere José Simões Redinha [31]. Na Biblioteca do

Departamento de Química da Universidade de Coimbra encontra-se a já referida obra de William Lewis, que influenciou Costanzo e tantos químicos, incluindo Couceiro da Costa. Os dois volumes da biblioteca eram do seu uso pessoal, pois se encontram por ele assinados e datados, sendo provenientes do seu espólio, e são da edição de 1921, tendo sido adquiridos no ano seguinte. Dão sinais de um uso muito frequente, pelo que terão marcado este professor de Coimbra no seu ensino da Química-Física. No início da década de 40, Couceiro da Costa pretendia trazer os seus alunos às fronteiras do conhecimento, quiçá aproximando-se ao modelo de seminários para temas mais avançados que Mário Silva havia procurado suscitar. Mas vai para além do modelo de Bohr, incorporando já os avanços de mecânica quântica para a molécula de H_2 apresentada pelo alemão Walter Heitler (1904-1981) e pelo norte-americano de origem alemã Fritz London (1900-1954) em 1927.

Em Lisboa, a partir dos anos 30, Manuel Valadares (1904-1982) e António da Silveira (1904-1985), professores respectivamente da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e do Instituto Superior Técnico, que integraram um grupo de professores escolhidos para frequentar universidades e instituições de investigação europeias como bolseiros da Junta da Educação Nacional, começaram a leccionar a teoria quântica em Lisboa. Valadares tinha sido estudante de doutoramento de Madame Curie de 1930 a 1933, tal como Mário Silva. O mesmo se passou entre 1931 e 1935 com Branca Edmée Marques (1899-1986), que foi professora de Química-Física na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Em 1941-42, Manuel Teles Antunes, professor de Física da Universidade de Lisboa, doutorado na Universidade de Madrid, publicou os artigos “Como se calculam energias atómicas pela Mecânica Quântica” [32].

Falta referir o que se passava no Porto. A figura de maior relevo no que diz respeito à recepção da teoria quântica foi Ruy Luís Gomes (1905-1984), matemático formado na Universidade de Coimbra tal como Mira Fernandes, e que, entusiasmado por este, se começou a dedicar a aspectos matemáticos da teoria da relatividade e da teoria quântica [33].

Quanto ao lado mais físico-químico da teoria, em 1945, na Universidade do Porto foi publicado em dois volumes uma obra intitulada “Química Física” da autoria de Abílio Barreiro (1878-1961), catedrático de Química-Física e, ao tempo, Director dos Laboratórios de Química da Faculdade de Ciências. A obra é uma extensão da obra de 1943 e 1944 intitulada “Introdução ao Estudo de Química-Física” e publicada em três fascículos: 1.º transformações, energética, energia cinética; 2.º energia elástica nos fluidos, energia osmótica dos solutos; 3.º energia eléctrica, adsorção, sistemas dispersos-soluções coloidais. Na obra de 1945, Abílio Barreiro, em prefácio, faz um resumo histórico do nascimento desta área da Química, dando como termo de um certo ciclo deste percurso:

«... data do Conselho de Física que, a inspiração de NERNST, reuniu os principais físicos e matemáticos da

Europa, em Bruxelas, nos fins de 1911, com o fim de discutir “a teoria da radiação e os quanta”. [...] Munida da teoria atómico-molecular, com as teorias cinética e quântica, os progressos da física atómica e a mecânica ondulatória do primeiro quartel deste século, a Química, aspirando ao princípio da unidade, objecto da Filosofia, toma o aspecto crítico [...]. De ora em diante, confundiremos os aspectos racionalista e criticista da Química com a designação genérica de “Química-física”. [...] Mas as publicações dos cursos de Química-física professadas pelos Químicos são relativamente poucas e ressentem-se duma certa hesitação. [...] Concebi a divisão da matéria em três partes: na primeira parte, que poderia chamar-se “energética”, incluo a Termo-química; na segunda parte, a teoria cinética e dos quanta, já dactilografada, nela mostrarei como no ponto de vista atómico-molecular, por métodos estatísticos, se podem atingir e explicar satisfatoriamente as fórmulas e conceitos fundamentais da energética; na terceira parte incluiria a fotoquímica e a constituição atómica, na extensão em que interessa à explicação da valência e das transformações químicas». [34]

O volume II, com o sub-título “Teoria Cinética”, é encerrado com um capítulo sobre “A origem da teoria dos quanta”, que lida com a teoria dos *quanta* de Planck e a sua extensão a calores específicos, concluindo com o princípio da equipartição da energia. Não é referido o modelo de Bohr, que contudo Abílio Barreiro já havia abordado na sua oração de sapiência na Universidade do Porto em 16 de Outubro de 1931, onde escreveu [35]:

«O átomo de hidrogénio, suporte material dos fenómenos físicos, revelou-se um microcosmos constituído por um núcleo e por um electrão, a que vem juntar-se o fónon ou átomo de luz».

Como refere Helge Kragh, «só com os importantes trabalhos de Linus Pauling na década de 1930, ficou claro que o sucesso da química quântica dependia de um modo crucial dos factos experimentais da química e do modo de racionalização dos químicos. A nova geração de químicos quânticos teve de libertar-se do modo de pensar dos físicos e criar um novo quadro interdisciplinar para a sua ciência». Contudo, o novo domínio já não foi acompanhado por Bohr e pelos seus colaboradores do “Instituto Niels Bohr” [15]. Foi na sequência de tais estudos que, em 1947, o químico norte-americano Linus Pauling (1901-1994) publicou a sua famosa obra *General Chemistry: An Introduction to Descriptive Chemistry and Modern Chemical Theory*, na qual o modelo de Bohr é desenvolvido nos temas “estrutura do átomo e a molécula de hidrogénio”, “interpretação do sistema periódico em função da estrutura electrónica dos átomos” e “teoria quântica do átomo de hidrogénio”, incorporando também o “desenvolvimento matemático da teoria de Bohr sobre o átomo de hidrogénio” e “comprimento de onda associada ao electrão e a órbita de Bohr”. Tratava-se de uma revolução no ensino da Química, acessível aos que começavam os estudos superiores, ficando a mecânica quântica moderna remetida para níveis mais avançados no ensino da estrutura atómica em química, nomeadamente na

disciplina de Química-Física. O modelo de Bohr era, portanto, mobilizado para voos mais altos, designadamente a explicação da ligação covalente. No mundo nasciam então os alvares de um mundo sem guerra e estabeleciam-se os alicerces de uma função social para a ciência, agora menos presa de interesses militares. Em Portugal, o despertar da ciência ainda haveria de esperar. Contribuiu para essa espera a aposentação compulsiva de vários professores universitários, entre os quais Mário Silva e Manuel Valadares, precisamente em 1947.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Técnica de BAD Maria Judite Laranjeira todo o apoio prestado na obtenção de livros e documentos antigos, bem como à Fundação para a Ciência e Tecnologia o apoio financeiro prestado. Os autores também agradecem a Mário Costanzo Nunes a cedência e autorização de uso de uma fotografia do seu avô.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Simões, *Gazeta de Física*, 25/3 (2002) 14-18
- [2] N. Bohr, “Textos Fundamentais da Física Moderna II: Sobre a constituição de átomos e moléculas”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1969
- [3] N. Bohr, *Annalen der Physik* 71 (1923) 228-288
- [4] H. Kragh, “The Early reception of Bohr’s Atomic Theory (1913-1915): a preliminary investigation, RePoSS: Research Publications on Science Studies 9. Aarhus: Centre for Science Studies”, University of Aarhus em <http://css.au.dk/reposs/>, acessado em Junho de 2013. Ver também o recente livro de Helge Kragh, “Niels Bohr and the Quantum Atom: The Bohr Model of Atomic Structure 1913-1925”, Oxford University Press, 2012
- [5] A. Pais, “Niels Bohr’s Times in Physics, Philosophy and Polity”, Clarendon Press, Oxford, 1991
- [6] Na base de dados do *Web of Knowledge*, entre 1900 e 1950, regista-se um total de artigos para os seguintes países: EUA 200.225; Inglaterra 2.919; Alemanha 2.553; Suécia 964; Dinamarca 514; França 498; Hungria 493; Itália 393; Áustria 383; Holanda 289; Polónia 284; Finlândia 231; Bélgica 218; Espanha 90; Portugal 43; Grécia 20. A periferia dos países do sul da Europa em ciência é notória, mesmo na própria França, atendendo à sua dimensão populacional e à fuga a publicar em língua inglesa. No caso de Portugal uma contagem do somatório para (Lisboa or Lisbon) / Coimbra / ((Porto or Oporto) not (Porto Rico)), conduz a um total de 45 artigos, em vez de 43. No período após a 2.^a Guerra o panorama ainda piora, o máximo de três artigos entre 1950-1964; uma média de 0,2 art./ano, a comparar com a média de 0,9 art./ano na primeira metade do século XX. Inevitavelmente que há faltas na base de dados por erros de afiliação. No caso português, um ou outro artigo não refere “Portugal” na morada, e mesmo a instituição figura ocasionalmente com a morada de “Lisbonne”.
- [7] G. Beck, J.L.R. Martins, *Phys. Rev.* 62 (1942) 554
- [8] Ver em: <http://www.cmu.edu/physics/news/newsletter/interactions1995.pdf>; p. 9
- [9] D. Ruivo Martins, “Dissertações Einsteinianas em Portugal (1911-1930)” in “Einstein entre nós, A recepção de Einstein em Portugal”, Carlos Fiolhais (coord.), Imprensa da Universidade, Coimbra, 2003, pp. 68-71
- [10] A. J. dos Santos Fitas, *Gazeta de Física* 34/2 (2011) 22-26
- [11] “Os estrangeirados na fundação do IST” em <http://100.ist.utl.pt/momentos/estrangeirados/> (acessado em 25 de Junho de 2013)
- [12] Uma nota biográfica de Giovanni Costanzo até ao final de 1940 encontra-se na “Grande Enciclopédia Portuguesa e Brasileira”, Editorial Enciclopédia Limitada, Lisboa/Rio de Janeiro, fasc. 83 de Fevereiro de 1943, pp. 907, 908.
- [13] G. Costanzo, “Notas das lições de Radioactividade dadas no Instituto Superior Técnico de Lisboa (III)”, *Revista de Chimica Pura e Applicada*, vol. XV, 2.^a série (1920) 220-235. A revista, por “dificuldades tipográficas”, apresentava ao tempo um atraso típico de publicação de um a dois anos. Atente-se, ainda, que as lições foram publicadas em fascículos sucessivos, tendo a “Introdução” e o “Capítulo I” sido publicados no ano anterior, *Revista de Chimica Pura e Applicada*, vol. XIV, 2.^a série (1919) 206-229 e 284-310.
- [14] Recensão em *Revista de Chimica Pura e Applicada*, vol. XII, 2.^a série (1917) 205
- [15] H. Kragh, *Physics Today* 66 (2013) 36-41
- [16] A. Monteiro Cardoso, “Os Anos de Afirmação”, in J. Freitas Branco (ed.), “Visões do Técnico, no Centenário 1911-2011”; <http://repositorio-iul.iscte.pt/handle/10071/4497>
- [17] A.L. Mira Fernandes, “Sobre o momento gradiente de fase”, *Técnica* 27 (1930) 311
- [18] A.L. de Mira Fernandes, “Valores médios em mecânica ondulatória”, *Técnica* 34 (1931) 66
- [19] A.L. de Mira Fernandes, “Modernas concepções da mecânica”, *Técnica* 50 (1933) 74; *Técnica* 51 (1933) 113; *Técnica* 52 (1933) 153; *Técnica* 53 (1933) 186
- [20] D. Ruivo Martins, *ob. cit.*, pp. 64-65
- [21] M. Silva, “Elogio da Ciência”, Coimbra Editora Lda, 1971, nota de rodapé das pp.131-132
- [22] A revista *Nature* existe na Biblioteca do Departamento de Química desde 1894/95 (volume 51); ambos eram 2.^{os} assistentes, em Anuário da Universidade de Coimbra, ano lectivo 1922-23, pp. 72-73
- [23] Mário Silva, *ob. cit.*, p. 129
- [24] E. F. Pinto Basto, *Rev. Fac. Ciencias Univ. Coimbra* 1 (1931) 12-27
- [25] *Id.*, p.27
- [26] W. Wessel, *Rev. Fac. Ciencias Univ. Coimbra* 1 (1931) 137-152. Ver ainda B. Stech, *Phys. BI.* 41/3 (1985) 78-79
- [27] “Mário Augusto da Silva. Uma Fotobiografia”, P. Renato Trincão e N. Gomes Ribeiro (coords.), Instituto História da Ciência e Tecnologia - Museu Nacional da Ciência e da Técnica, Coimbra, 2001
- [28] A. de Vasconcelos (Mariotte), “Ciência para todos”, Porto, 1925, pp. 250 e 297; ver também L. Miguel Bernardo, “Histórias da Luz e das Cores”, vol. 3, Universidade Porto Editorial, 2010, cap. 20, pp. 17-45; p. 33
- [29] O facto de não terem sido publicados Anuários da Universidade de Coimbra entre 1928/29 e 1937/38 não permite uma maior precisão

- [30] A.J.S. Fitas, A.A.P. Videira, “Cartas entre Guido Beck e Cientistas Portugueses”, Instituto Piaget, Lisboa, 2004
- [31] J. Simões Redinha, “Professor Ruy Couceiro da Costa: The pioneer in the teaching of quantum chemistry in Portugal”, in J. S. Redinha, J. da Providência e A. J. C. Varandas (eds.), “Quantal Aspects in Chemistry and Physics. A tribute to the memory of Professor Couceiro da Costa”, Imprensa da Universidade Coimbra, 2011, pp. 15-32
- [32] M. Teles Antunes, *Técnica* 9 (1942-1943) 58-114 e 114-135; ver L. Miguel Bernardo, *ob. cit.*, p. 35.
- [33] “Ruy Luis Gomes, Uma Fotobiografia”, Natália Bebiano da Providência (coord.), Univ. Porto/Gradiva, Lisboa, 2005
- [34] A. Barreiro, “Química-Física”, Imprensa Portuguesa, Porto (1945) vol. 1, pp. viii, ix, xi, xii.
- [35] Abílio Barreiro, “Apologia das Ciências: A resolução dos problemas metafísicos”, Porto, 1933.

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

DIÓXIDO DE CARBONO E CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

O crescimento acentuado da procura global de combustíveis tem sido acompanhado do aumento significativo dos níveis de dióxido de carbono na atmosfera. Estudos recentes têm tentado explorar formas de converter o dióxido de carbono em combustíveis líquidos por processos de reciclagem. O ião formiato é um intermediário na redução do dióxido de carbono e pode ser usado como combustível em células de combustível de ácido fórmico. No entanto, a produção selectiva deste ião, sem o uso de solventes orgânicos, tem sido um desafio. Por questões ambientais e económicas, a água é obviamente preferível a solventes orgânicos como meio reaccional. No entanto, a redução do dióxido de carbono em meio aquoso é dificultada pela própria redução da água a hidrogénio que é um processo cineticamente mais favorável.

Um trabalho recente de Thomas Meyer, Maurice Brookhart e Peng Kang da Universidade da Carolina do Norte, EUA, permitiu o desenvolvimento de um catalisador de irídio capaz de reduzir por via electroquímica o dióxido de carbono a ião formiato em meio aquoso, com elevada eficiência e selectividade. O processo de redução teve um rendimento de 93%, sem evidência de formação de monóxido de carbono. Apenas uma pequena fracção de hidrogénio (cerca de 7%) foi produzida no eléctrodo por redução do solvente. Foi ainda obtida informação cinética detalhada relevante para o processo de catálise. A elevada selectividade observada na formação do ião formiato, relativamente ao hidrogénio, foi explicada pela grande estabilidade em meio aquoso das espécies químicas de irídio cataliticamente activas na redução do dióxido de carbono. Em condições de pH neutro, o complexo de irídio estudado mostrou não promover a redução do solvente, tornando a água um solvente viável para utilização deste catalisador para o fim pretendido. O estudo mostrou ainda que a adição de pequenas quantidades (cerca de 1%) de acetonitrilo reduz o sobrepotencial, tornando a catálise sustentável. Os estudos mecanísticos mostraram que o acetonitrilo tem um papel-chave na formação efectiva do ião formiato, evitando a desactivação do catalisador.

Wenzhen Li, um especialista na redução electroquímica de dióxido de carbono, da *Michigan Technological University*, EUA, considerou este trabalho entusiasmante. O único problema que ele reconhece é que o ião formiato e o catalisador são ambos solúveis em água, tornando difícil e dispendiosa a sua separação. Referiu ainda que seria mais interessante o desenvolvimento de um catalisador semelhante que permitisse aumentar o grau de redução do dióxido de carbono a monóxido de carbono ou até a hidrocarbonetos.

O grupo de investigadores da universidade da Carolina do Norte está agora a desenvolver catalisadores mais eficientes e a estudar formas de imobilizá-los em eléctrodos.

(adaptado de “Turning carbon dioxide into something useful”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/07/iridium-catalyst-carbon-dioxide-reduction-formate> e P. Kang, T.J. Meyer, M. Brookhart, *Chem. Sci.* 4 (2013) 3497

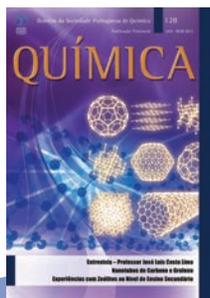
Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Artigos

Notícias

Química e Ensino

Agenda e Destaques



Livros

Entrevistas

Actualidades Científicas

Química para os + Novos

SOBRE A NUDEZ FORTE DO NÚCLEO, O MANTO DIÁFANO DA NUVEM ELECTRÓNICA: AS MEMÓRIAS DUM ÁTOMO

Mário Berberan e Santos

Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
berberan@ist.utl.pt

Discutem-se o conteúdo e o contexto cultural das *Memórias dum Átomo*, singular romance oitocentista, dando-se especial atenção aos aspectos químicos e a possíveis fontes de inspiração.

AS MEMÓRIAS DUM ÁTOMO E A QUÍMICA CONTEMPORÂNEA

O título *Memórias dum Átomo* evoca imediatamente, nos apreciadores de Eça de Queirós, – e somo-lo quase todos –, o livro inacabado de João da Ega, descrito em *Os Maias* (1888) [1]. Alguns excertos desta obra foram publicados no *Química* há já muitos anos [2], numa secção chamada *Antologia* [3].

As *Memórias dum Átomo*, romance dentro de um romance, são, sem paradoxo, uma obra inexistente, de um autor imaginário, sobre um protagonista impossível:

“(…) Devia ser uma epopeia em prosa, como ele [João da Ega] dizia, dando, sob episódios simbólicos, a história das grandes fases do Universo e da Humanidade. Intitulava-se *Memórias dum Átomo*, e tinha a forma duma autobiografia. Este átomo (o átomo do Ega, como se lhe chamava a sério em Coimbra [entre os discípulos]), aparecia no primeiro capítulo, rolando ainda no vago das Nebulosas primitivas: depois vinha embrulhado, faísca candente, na massa de fogo que devia ser mais tarde a Terra: enfim, fazia parte da primeira folha de planta que surgiu da crosta ainda mole do globo. Desde então, viajando nas incessantes transformações da substância, o átomo do Ega entrava na rude estrutura do Orango, pai da humanidade – e mais tarde vivia nos lábios de Platão. Negrejava no burel dos santos, refulgia na espada dos heróis, palpitava no coração dos poetas. Gota de água nos lagos de Galileia, ouvira o falar de Jesus, aos fins da tarde, quando os apóstolos recolhiam as redes; nó de madeira na tribuna da Convenção, sentira o frio da mão de Robespierre. Errara nos vastos anéis de Saturno; e as madrugadas da terra tinham-no orvalhado, pétala resplandecente de um dormente e lânguido lírio. Fora omnipresente, era onisciente. Achando-se finalmente no bico da pena do Ega, e cansado desta jornada através do Ser, repousava – escrevendo as suas *Memórias...* (…)”.

As poucas linhas transcritas, para além de todo o seu sabor literário e de época, indicam-nos que Eça de Queirós conhecia as teorias de Kant e de Laplace (séc. XVIII) sobre a formação do sistema solar, o darwinismo (*On the Origin of Species by Means of Natural Selection*, 1859; *The Descent of Man, and Selection in Relation to Sex*, 1871) e, também,

em termos gerais, a teoria atómica. Esta última, recorde-se, só foi plenamente estabelecida e aceite na primeira década do séc. XX [4, 5], sendo os conceitos de núcleo e de nuvem electrónica posteriores (segunda e terceira décadas desse século, respectivamente) [5, 6].

N’*Os Maias* há também uma menção explícita à ligação química, fazendo-se o paralelo entre a amizade e a união dos «átomos em gancho de Descartes». A imagem, embora sugestiva, poderá parecer antiquada para o ano de 1888, se levada à letra, mas ainda aparecia num livro de Física alemão que o jovem Werner Heisenberg (1901-1976) leu em 1919, e o impressionou muito desfavoravelmente: «se os átomos são configurações representáveis tão grosseiramente (...), se têm uma forma complicada a ponto de possuírem até ganchos e colchetes, é impossível que sejam os mais pequenos, indivisíveis elementos da matéria.» [7].

A LITERATURA CIENTÍFICA POPULAR NA SEGUNDA METADE DO SÉCULO XIX

O grande progresso da Ciência e da Técnica no século dezanove – principalmente na sua segunda metade – foi acompanhado por uma abundante literatura de divulgação (periódicos e livros), descrevendo e exaltando, quase euforicamente, as novas descobertas e invenções, e respectivas consequências sociais e filosóficas, invariavelmente positivas [8-10]. Várias obras, notáveis pelo conteúdo e pela qualidade gráfica, tiveram tiragens elevadas em sucessivas edições, e ainda hoje se encontram no mercado do livro antigo, sem grande dificuldade, exemplares, por exemplo das obras de Louis Figuier (1819-1894) e de Camille Flammarion (1842-1925) – a *Astronomie Populaire* deste último, com 1.ª ed. em 1879, ultrapassava já os 100.000 exemplares em 1900. Algumas obras destes autores foram traduzidas para português [11], designadamente *As Grandes Invenções*, de Louis Figuier (Porto e Braga, 1873, tradução do original francês de 1861), Figura 1.

O Primo Basílio (1878) começa precisamente assim:

“Tinham dado onze horas no cuco da sala de jantar. Jorge fechou o volume de Luís Figuier que estivera folheando devagar (...)”.

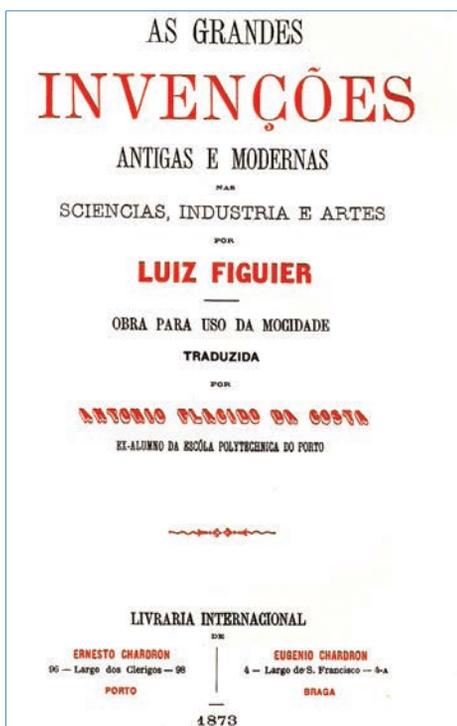


Figura 1 – Frontispício de *As Grandes Invenções* (Porto e Braga, 1873), de Louis Figuier, tradução do original francês de 1861, pelo médico e professor universitário português António Plácido da Costa (1848-1916)

Sendo Jorge engenheiro de minas (pela Escola Politécnica de Lisboa), é, no entanto, de presumir que lesse Figuier no original.

Outras obras de vulgarização científica, pelo contrário, tornaram-se raridades. É o caso de *Histoire d'un atome de carbone, depuis l'origine des temps jusqu'à ce jour* (Librairie de Delahaye, Paris, 1864), livro não citado sequer em [8-10], de dois autores desconhecidos e quase anónimos (assinam B. de B. e A. C.), Figura 2, um pequeno in-12° de uma centena de páginas, de que restarão muito poucos exemplares (de uma tiragem já de si limitada).

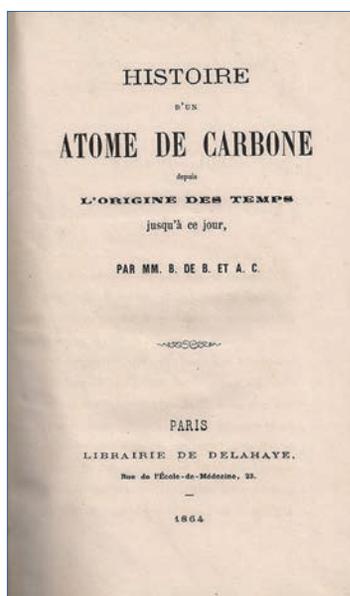


Figura 2 – Frontispício de *História de um átomo de carbono, da origem dos tempos até aos nossos dias*, pelos senhores B. de B. e A. C. (Paris, 1864). O segundo ditou a obra ao primeiro.

Para além das obras de «ciência popular», surgiram nesta época os romances científicos de aventuras, cujo pioneiro e expoente máximo foi Júlio Verne (1828-1905; iniciou a sua ascensão literária em 1863, com *Cinco semanas em balão*, para logo descer às profundezas do planeta, com *Viagem ao Centro da Terra*, em 1864 [12]).

A própria literatura «séria» foi permeável à «cultura científica emergente», como hoje se diria. Essa influência sobre os autores veio não só directamente do quotidiano e de conhecimentos pessoais no mundo da ciência e da engenharia, mas ainda de fontes escritas, das quais as mais acessíveis a um homem de letras seriam precisamente os livros e os artigos de divulgação. Há, em particular, registo de a *Histoire d'un atome de carbone* ter sido consultada por Flaubert, em 1872 [13], certamente tendo em vista *Bouvard et Pécuchet* (publicado postumamente, inconcluso, em 1881), romance onde se critica o saber enciclopédico mas superficial, com referências directas à Química num dos capítulos, e para o qual o escritor leu centenas de livros – fala-se em mais de mil e quinhentos –, muitos dos quais de divulgação científica [10].

ESTILO AUTOBIOGRÁFICO E ANTROPOMORFISMO

A forma escolhida por Eça/Ega para a «História das grandes fases do Universo e da Humanidade», a autobiografia de um átomo, introduz um elemento de permanência na mudança, elemento esse que, dada a perspectiva racionalista, tinha de ser material. A narrativa na primeira pessoa transforma uma descrição árida e duvidosa num testemunho directo e convincente («eu estive lá») e, até, quase íntimo, se acompanhado de comentários e confidências. Um átomo que fala é, além disso, um recurso estilístico que surpreende e diverte o leitor, e o predispõe a acompanhar o autor numa longa viagem que, de outra forma, poderia ser uma «seca» interminável [14].

O antropomorfismo é tão antigo como o ser humano, com manifestações primitivas como o animismo e a idolatria, e todos passámos por ele na infância. Muitos livros para crianças (e peças de teatro, filmes, etc.), tanto lúdicos como pedagógicos, recorrem por isso à personificação. Quem não se enteneceu com a história do soldadinho de chumbo (H. C. Andersen, 1838), que era aliás de estanho [15]? Também em várias obras oitocentistas de divulgação científica se utilizou a personificação, da mencionada *Histoire d'un atome de carbone* à satírica *Flatland* (Londres, 1884), de Edwin Abbott, em que a figura de estilo é levada ao limite, pois é aplicada a conceitos geométricos, incluindo o ponto! Mais extremo do que isto, só a personificação do conjunto vazio... que, por uma associação de ideias perversa mas irreprimível, faz pensar em certas figuras públicas, umas, meros ectoplasmas do Conselheiro Acácio e do grande Pacheco, que nos continuam a assombrar, e outras, tipos novos a que Eça foi poupado, mas bem mereciam a atenção da sua pena refinada.

A ESQUECIDA HISTOIRE D'UN ATOME DE CARBONE

Voltando à *Histoire d'un atome de carbone*, livrinho denso e sem figuras, começa-se por uma introdução em que o au-

tor (o enigmático B. de B., que não consta dos dicionários de pseudónimos oitocentistas [16]) declara ter-se limitado a escrever o que lhe fora ditado por um dos átomos de carbono do seu cérebro (obviamente o outro autor, A. C.), átomo esse que pressentia ir separar-se em breve do «infeliz dono da forma material de que fazia momentaneamente parte». Trata-se de uma narrativa que segue o programa indicado por Eça, embora com ênfase na «história química da Terra», e em que o átomo conta as suas peripécias, desde a nebulosa primordial com movimentos turbilhonares, da qual a Terra nasce, até à incorporação no corpo do escritor, que o átomo acaba por abandonar no fim na história.

Logo nas primeiras páginas, o átomo de carbono define-se: «para mim, átomo indestrutível, o tempo não existe; só o posso apreciar pelas metamorfoses que vou sofrendo, à medida que entro em diferentes combinações de que sou um dos elementos.» Depois da nebulosa, o átomo de carbono surge-nos numa Terra ígnea e sem oxigénio atmosférico, com uma superfície em que correm regatos de ferro líquido, e em cujo interior, sujeito a pressões enormes, acaba por cristalizar, juntamente com vários irmãos, na forma de diamante (p. 11). Após muito tempo, a colisão de um corpo celeste com a Terra altera bruscamente o seu eixo de rotação e oxigena a atmosfera (sabe-se hoje que não foi nada assim – a deriva dos continentes e a acção dos primeiros seres vivos não eram conhecidas), levando à formação de água (p. 13). Muito depois, um segundo choque colossal altera de novo a orientação do eixo de rotação, provocando ao mesmo tempo falhas profundas na crosta que permitem a subida do átomo à superfície, e a sua combinação com o oxigénio atmosférico para formar «ácido carbónico» (dióxido de carbono) (p. 14). A molécula é mais tarde absorvida por uma das primeiras formas vegetais marinhas, início de um longo e fastidioso trajecto pela cadeia alimentar, em que o átomo vai passando por plantas e animais inferiores, incluindo uma trilobite (p. 16). Nesta, e pela primeira vez depois de muitos milhões de anos, sente o efeito da radiação solar, ao fazer parte do humor vítreo de um dos olhos primevos. Passam-se os séculos, e acaba por se combinar com quatro átomos de hidrogénio, para formar o «protocarbureto de hidrogénio» (metano), numa «união poligâmica» [17] duradoura (p. 23).

Evitemos ao leitor o fio completo da narrativa, mesmo abreviado. Diga-se, apenas, que a primeira figura histórica de que o átomo faz (fugazmente) parte é Cleópatra, na qual entra incorporado numa molécula de veneno, quando a monarca se suicida, ao fazer-se picar, no seio descoberto, por uma áspide (p. 71), episódio consagrado por Shakespeare mas cuja veracidade é duvidosa. O átomo transpõe depois o Mediterrâneo, e é sucessivamente parte dos colares de uma patriciana romana e de uma cortesã inglesa, antes de integrar o pó de carvão usado pelo franciscano Roger Bacon para produzir pólvora (p. 74), e de, vários séculos depois, ir parar ao cérebro de B. de B., após ser ingerido numa maçã, durante a Páscoa de 1863. E hoje, por onde andarás o «judeu errante» [18] microscópico? Talvez esteja mesmo debaixo do seu nariz, caro leitor, no papel ou na tinta do *Química*, ou até, quem sabe, tenha neste preciso instante começado a ouvir uma vo-

zinha interior, débil mas imperiosa, sussurrando um *post-scriptum*...

Nas últimas páginas, o átomo discorre sobre o significado da existência mas, muito apropriadamente, não passa de um nível filosófico *elementar*. Afirma, por fim, que a «consciência do dever cumprido» é a «única alegria certa da existência», deixando, como «supremo conselho» de despedida, «nunca falhar uma obrigação». Referir-se-ia este cidadão do Universo à obediência às leis físicas e químicas? Mas os átomos, que se saiba, não possuem livre-arbítrio...

Terá o Eça de Queirós estudante de Direito conhecido a recém-publicada *Histoire d'un atome de carbone* em Coimbra, altura em que poderia andar nas mãos de um colega? Tê-la-á lido só na idade adulta, ou foram outras obras, por estudar – ou igualmente esquecidas – a influenciarem-no? São interrogações a que não sabemos responder.

OUTRA HISTÓRIA DO CARBONO

É interessante notar que a história de um átomo de carbono, desta vez não personificado, foi retomada por Primo Levi (1919-1987) em «Carbono», último e breve conto de *Il Sistema Periodico* (1975, traduzido para português como «O Sistema Periódico», 1988). Segundo o autor, a ideia surgiu-lhe durante o internamento no campo de extermínio de Auschwitz (1944-45), onde escapou por pouco à morte. Pensara então que a história poderia dar um romance inteiro.

O ÁTOMO DE EÇA

Eça/Eça não se compromete com a natureza química do seu átomo. Em nenhum ponto se diz se era de carbono ou de outro qualquer elemento. Permita-se-nos um exercício fútil: O excerto de *Os Maias* que se reproduz no início desta nota, leva a concluir que os elementos mais ajustados seriam o hidrogénio e o oxigénio. Ora, no final da descrição da morte do príncipe Franck (única parte do livro que Eça chega a escrever) lê-se:

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

Remontar aos astros significa escapar à atracção gravitacional terrestre. Como só o hidrogénio e o hélio saem continuamente da atmosfera para o espaço em quantidades significativas, podemos excluir o oxigénio, e o «átomo do Eça» tinha que ser de hidrogénio, o primeiro de todos os elementos, pela simplicidade, pela abundância, e por ser a principal matéria-prima das estrelas, fontes de radiação essencial e maternidades de elementos químicos [19].

AS MOLÉCULAS DE EÇA

O monumento a Eça de Queirós em Lisboa, no Largo Barão de Quintela, contém também um antropomorfismo,

alegoria conforme ao gosto – masculino – da época: a Verdade é representada por uma semideusa de forma humana, mal coberta por uma túnica vaporosa (Figura 3). Sujeito a vandalismos ao longo dos anos (partiram-se muitos dedos e alguns braços à Verdade, vá lá saber-se porquê), o trabalho em pedra calcária de Mestre Teixeira Lopes acabou por ser substituído, em 2001, por uma cópia em bronze, guardando-se o original, desde então, no Museu da Cidade. Na inauguração do monumento, em Novembro de 1903, Ramalho Ortigão, «companheiro de trabalho e de estudo durante mais de trinta annos», afirmou, no seu discurso [20], que a estátua feminina, «casta e heroica Phrynêa», seria com mais justiça a imagem de «Lisboa íntima», única das «grandes e belas cidades» que «retivera e seduzira» Eça de Queirós, e se tornara «o seu laboratório de arte, o seu material d'estudo, a sua preocupação de critico, o seu mundo d'escriptor». Embora fosse natural da Póvoa de Varzim, tivesse estudado no Porto e em Coimbra, e vivido em várias partes do mundo, incluindo Paris – onde morreu mas «onde nunca foi senão o estrangeiro, o hóspede, o emigrado (...)» –, Eça era «enraizadamente lisboeta, lisboeta até as mais íntimas moléculas do seu organismo (...)».



Figura 3 – Pormenor do monumento a Eça de Queirós, em Lisboa (entre 1903 e 2001 no Largo Barão de Quintela, desde então no Museu da Cidade), obra do escultor Teixeira Lopes (1866-1942). Tem por legenda o díptico d'*A Relíquia*: «Sobre a nudez forte da Verdade, o manto diaphano da Phantasia.»

BIBLIOGRAFIA CITADA E NOTAS

- [1] Romance publicado no ano em que o autor completou 43 anos (morreria aos 54).
- [2] *Química (Boletim da SPQ)* **60** (1996) 46
- [3] Para além das *Memórias dum átomo*, publicaram-se nesta secção, entre 1994 e 1998 (números 52 a 68), mais quinze textos, referentes a obras de, entre outros, Manuel Bernardes, Camilo Castelo Branco, Ramalho Ortigão, Ferreira de Castro, Vitorino Nemésio e Rómulo de Carvalho/António Gedeão.
- [4] J. Perrin, “Les Atomes”, F. Alcan, Paris, 1913
- [5] B. Bensaude-Vincent, C. Kounelis (ed.), “Les Atomes: une anthologie historique”, Presses Pocket, Paris, 1991
- [6] Edward Neville da Costa Andrade (1887-1971), físico inglês de remota origem portuguesa, presenciou, em 1913, o seguinte episódio, passado num *club* londrino, logo após o jantar. Ainda à mesa, Eddington afirma - talvez provocadoramente – que os electrões eram conceitos muito úteis mas poderiam, de facto, não existir. Rutherford levanta-se de imediato e contrapõe com veemência: Não existem, não existem? – Pois se vejo os coitadinhos aqui à minha frente tão claramente como vejo essa colher! («*Not exist, not exist – why I can see the little beggars there in front of me as plainly as I can see that spoon*», in *Rutherford at Manchester*, J. B. Birks ed., Heywood & Co., London, 1962). Só mais tarde se soube quão estranhas eram estas *ondículas* «pontuais» e dotadas de *spin* semi-inteiro.
- [7] W. Heisenberg, “A imagem da Natureza na Física Moderna”, Livros do Brasil, Lisboa, s.d. (o original alemão é de 1955)
- [8] B. Béguet (ed.), “La science pour tous, 1850-1914”, CNAM, Paris, 1990
- [9] D. Raichvarg e J. Jacques, “Savants et ignorants, une histoire de la vulgarisation des sciences”, Seuil, Paris, 1991
- [10] B. Béguet (ed.), “La science pour tous”, Réunion des musées nationaux, Paris, 1994
- [11] Para além de “As Grandes Invenções”, de Figuier (Fig. 1), podem citar-se a “Astronomia Popular” (Lisboa, 1893) e “As Terras do Céu” (Lisboa, 1900), ambas de Flammarion, cujo tradutor foi Salomão Saragga (1842-1900), judeu português nascido em família abastada, amigo de Eça de Queirós, e um dos oradores censurados nas célebres Conferências do Casino. Alguns autores nacionais abalançaram-se a produção própria, por exemplo Fonseca Benevides, com “O Fogo” (Lisboa, 1866; 2.^a ed. 1869), Augusto F. Simões, com “Cartas da Beira-Mar” (Coimbra, 1867) e Andrade Corvo, com a “Chimica Popular” (Lisboa, 1882). Num período anterior são de mencionar o Padre Teodoro de Almeida e Acúrcio das Neves.
- [12] A investigação directa do interior da Terra pela abertura de poços muito profundos, e a perfuração de túneis de centenas ou milhares de km ligando dois pontos distantes da superfície terrestre, por exemplo Paris e o Rio de Janeiro, para uma ligação rápida (viagem sempre com a duração de 42 min) por um *comboio gravitacional*, foram tema de vários artigos e livros, incluindo o romance “Through the Earth” (1898), do americano C. Fezandié, veja-se M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov e L. Pogliani, *J. Math. Chem.* **47** (2010) 990
- [13] <http://dossiers-flaubert.ish-lyon.cnrs.fr>
- [14] A compreensão do processo de nucleossíntese introduziu um elemento poético adicional nesta narrativa das origens. O nosso corpo é feito de restos de estrelas desaparecidas, de «poeiras de estrelas», na expressão feliz de Hubert Reeves (n. 1932).
- [15] No título original dinamarquês (e também em inglês), o soldadinho é de estanho (*tinsoldat, tin soldier*). Diz-se no conto que se aproveitara uma colher velha para fazer os soldados. Mas usavam-se também ligas - tóxicas - de estanho e chumbo (por exemplo 1:2) nestas miniaturas, e daí os nomes em francês e português. Vem a propósito referir que «chumbar», na sua acepção estudantil, provém das mesmas ligas/soldas, tradicionalmente vazadas em juntas e encaixes para elimi-

nar folgas e vazios, permitindo assim prender com firmeza (*chumbar*), por exemplo um varão de ferro a um bloco de pedra. Encontramos igual ideia noutro termo, mais recente, do léxico educacional, a temida e controversa *retenção*.

- [16] B. de B. significa, muito provavelmente, Baron de Boucheporn. René-Charles-Félix Bertrand de Boucheporn (1811-1857), mencionado e elogiado no início do livro, foi um aristocrata e engenheiro formado na *École Polytechnique*, autor de algumas obras de geologia, e defensor de uma teoria catastrofista da história geológica (esta seria determinada por colisões esporádicas de cometas com a Terra). A “Histoire d’un atome”, publicada postumamente, - a instâncias da viúva? - é, em grande parte, uma tentativa de divulgação da teoria de Boucheporn, como se afirma numa nota (p. 93).
- [17] Em francês, todos os elementos são, de facto, substantivos masculinos (note-se que em português há dois elementos femininos; em inglês são todos neutros, e em alemão existem elementos dos três géneros).
- [18] Figura lendária medieval, condenada a vaguear pelo mundo até à consumação dos séculos (veja-se, por exemplo, o estudo de M. Massenzio, “La Passion selon le juif errant” (L’Echoppe, Paris, 2006).
- [19] Veja-se, de John Rigden, o livro “Hydrogen, The Essential Element” (Harvard University Press, Harvard, 2002), em que se descreve a grande importância do hidrogénio em muitas das etapas da Física e da Química, do *Big Bang* ao final do séc. XX. Surpreendentemente, o autor não trata da descoberta do hidrogénio.
- [20] “A Eça de Queiroz, na inauguração do seu monumento, realizada em Lisboa a 9 de Novembro de 1903”, Livraria Chardron, Porto, 1904

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

ÁSTATO - O ELEMENTO MAIS RARO QUE OCORRE NATURALMENTE NA TERRA

O ástato (At) foi descoberto por Dale R. Corson e seus colaboradores em 1940, depois de bombardearem um alvo de bismuto com partículas alfa (núcleos de átomos de hélio). O ástato tem número atómico 85 e existe na natureza exclusivamente como isótopo radioactivo, resultante do decaimento de elementos mais pesados. O isótopo mais estável deste elemento tem apenas 8,1 horas de semi-vida. Existe um grande interesse no ástato devido às suas propriedades de decaimento por emissão de radiação alfa, que fazem dele ideal para a terapia de cancro e de lesões superficiais da pele.

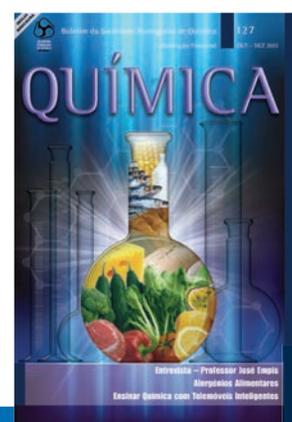
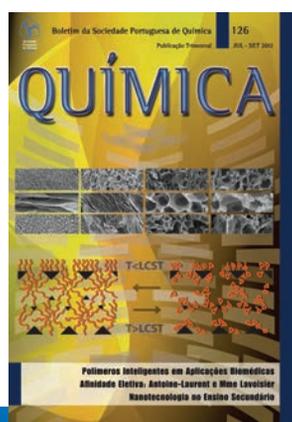
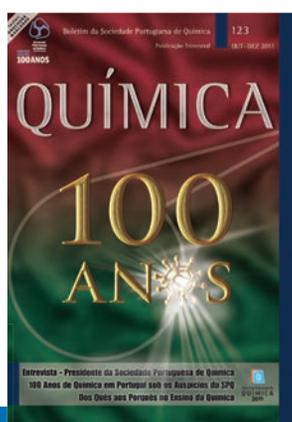
Através de experiências realizadas no ISOLDE (separador de massa do CERN – Organização Europeia para a Pesquisa Nuclear) foi possível determinar pela primeira vez o potencial de ionização do átomo de ástato. Esta medição preenche uma lacuna na tabela periódica de Mendeleev, uma vez que o ástato era o único elemento presente na natureza para o qual esta propriedade fundamental era desconhecida.

De um modo geral, o conhecimento da primeira energia de ionização de um átomo, vista como a energia de ligação do electrão de valência mais externo, é tão importante para a reactividade química de um elemento como para a estabilidade das suas ligações em compostos químicos.

O conhecimento do valor experimental do potencial de ionização do átomo de ástato é importante na previsão das propriedades nucleares e químicas dos elementos super-pesados, em particular o elemento 117, que lhe sucede no grupo 17 da Tabela Periódica.

(adaptado de “Scientists Uncover Fundamental Property of Astatine - Rarest Naturally Occurring Element On Earth”, http://www.sciencedaily.com/releases/2013/05/130514112735.htm?utm_source=feedburner&utm_medium=email&utm_campaign=Feed%3A+sciencedaily+%28ScienceDaily%3A+Latest+Science+News%29)

António Mendonça
(mendonca@ubi.pt)



Made in Europe for the World



ChemPubSoc
Europe

2011. Volume 4. 12 Issues
ISSN print 1864-5631
ISSN electronic 1864-564X

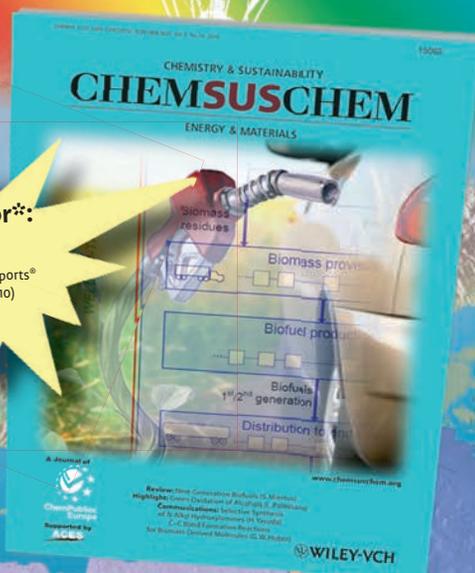
ChemSusChem

- brings together the latest developments in chemistry, energy and materials research for a more sustainable future
- publishes Communications, Full Papers, Reviews, Highlights, Book Reviews and more
- is published monthly
- is a sister of *Angewandte Chemie*

 **WILEY**
ONLINE LIBRARY
wileyonlinelibrary.com

Impact Factor*:
4.767

*2009 Journal Citation Reports®
(Thomson Reuters, 2010)



Supported by

ACES

For further information and to subscribe
please send an e-mail to:

cs-journals@wiley.com (Americas, Europe, Middle
East and Africa, Asia Pacific)

service@wiley-vch.de (Germany, Austria, Switzerland)

cs-japan@wiley.com (Japan)

www.chemsuschem.org

 **WILEY-VCH**

SINGULARIDADES QUÍMICO-FARMACÊUTICAS DA FICÇÃO QUEIROSIANA

João Manuel Costa¹, João Paulo André^{2*}

¹ Escola Secundária de Santa Comba Dão

² Departamento/Centro de Química, Universidade do Minho, Braga
jandre@quimica.uminho.pt

A obra ficcional de Eça de Queirós é rica em detalhes descritivos que se estendem ao domínio das Ciências Naturais. A Química, quer pela via farmacêutica quer pela das banais aplicações domésticas, não escapou à pena realista do autor, contribuindo de forma marcante para a composição do retrato que este nos quis deixar da sociedade portuguesa de finais de Oitocentos: a partir da sua obra ficcional é possível elaborar um rol de cerca de quatro dezenas de compostos, produtos e preparações químicas e farmacêuticas.

Nesta perspectiva, e a título de exemplo, a causa da morte de Juliana – a criada de Luísa n' *O Primo Basílio* e uma das personagens mais fascinantes, e hediondas, da obra de Eça – é-nos apresentada através de uma narrativa de teor científico, constituindo um caso paradigmático na literatura realista universal. Este e outros casos queirosianos são analisados ao longo deste artigo que, por limitações de espaço, foi dividido em duas partes.

Na primeira, que agora se publica, apresentam-se as secções “Águas minerais e antiácidos” e “Metais pesados”. Na segunda, apresentar-se-ão as secções “Fármacos e preparações de origem vegetal”, “Óleos, solventes e produtos resinosos” e “Outros fármacos e produtos químicos”.

*Há cem anos que eu canto esta canção
Sem cabeça porém com o coração.
Porque o País do Eça de Queiroz
Ainda é... o País de todos nós!..*

José Carlos Ary dos Santos,
As Palavras das Cantigas.

mento de métodos de síntese, com destaque para os de derivados do fenol (este, por sua vez, obtido do alcatrão da queima da hulha). A Química dos produtos naturais, sobretudo a dos açúcares, teve igualmente um progresso notável.

Na Química-Física, da mesma forma, assistiu-se a um período de grande evolução: a teoria cinética dos gases conduziria à distribuição de Maxwell-Boltzmann das velocidades moleculares e, na termodinâmica, é introduzido em 1865 o conceito de entropia. Entretanto, o estudo da dinâmica das reacções levaria à queda do antigo conceito de afinidade química e à aplicação dos princípios de equilíbrio aos sistemas químicos. Por sua vez, Arrhenius, no seguimento de estudos de electroquímica, propôs em 1884 o revolucionário conceito de ião.

De forma algo simbólica, o século que findava assistia em 1900 à apresentação da lei de Max Planck que descreve a radiação electromagnética emitida por um corpo negro, abrindo o caminho para a teoria quântica [2]. No mesmo ano morria em Paris Eça de Queirós.

José Maria de Eça de Queirós (Figuras 1 e 2) – um dos principais responsáveis pela introdução das estéticas do Realismo e do Naturalismo em Portugal, de acordo com o conteúdo programático apresentado em 1871, de forma explícita, na 4.^a Conferência do Casino (“A Literatura Nova ou o Realismo como Nova Expressão da Arte”) e, de forma implícita, através de muitas das suas obras – recorreu assídua e consistentemente à Química nos seus contos e romances, o que, como se verá, não constituiu um mero exercício de exotismo narrativo ou de snobismo erudito.

1. INTRODUÇÃO

A Europa pós-iluminista empenhou-se na afirmação da função e do estatuto da Ciência e do impacto desta na sociedade, o que, a partir da terceira década do século XIX, viria a ser reforçado por uma concepção positivista do mundo (Auguste Comte, Herbert Spencer,...) [1]. Neste ambiente favorável ao desenvolvimento científico, a Química terá sido o domínio das Ciências Naturais que mais progressos alcançou ao longo do século.

A Química Analítica, conquistando a sua consolidação definitiva, tornava possível a interpretação das relações de massa das reacções químicas, necessária para o avanço e implantação da teoria atómica. A introdução do espectroscópio em 1859, por Bunsen e Kirchhoff, e a realização do Congresso de Karlsruhe em 1860 – que ao estabelecer, em definitivo, a diferença conceptual entre átomo e molécula, permitia que todos os químicos pudessem falar uma mesma e inequívoca linguagem – foram acontecimentos de maior relevância e impacto. Posteriormente, em 1869, ao dispor sistematicamente os elementos químicos de acordo com as suas propriedades físicas e atómicas, Mendeleev criava a mais importante base de racionalização da Química moderna, a Tabela Periódica.

Na Química Orgânica, em particular no período entre 1860 e 1900, verificaram-se enormes progressos no desenvolvi-

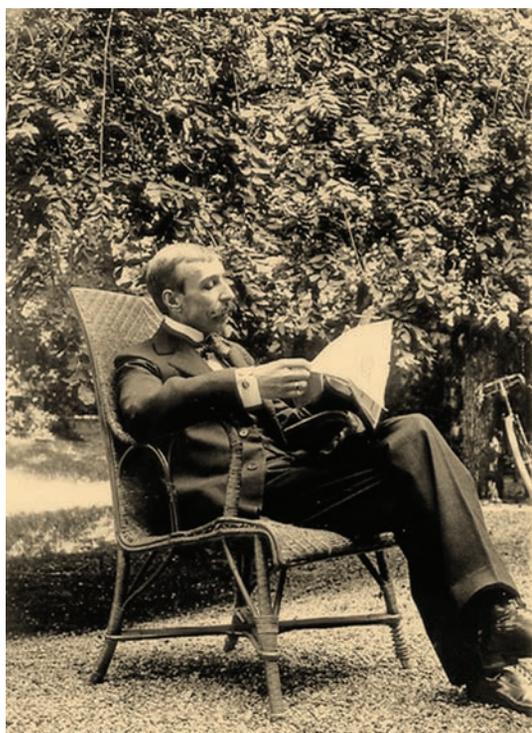


Figura 1 – José Maria de Eça de Queirós (1845-1900)



Figura 2 – Caricatura de Eça de Queirós da autoria de Rafael Bordalo Pinheiro por altura das *Conferências do Casino*

2. A QUÍMICA EM EÇA

São dois, fundamentalmente, os planos em que a Química e as temáticas afins aparecem na obra de Eça de Queirós: o doméstico e o farmacêutico. No primeiro a Química contribui para a autenticidade das descrições de ambientes e de lides caseiras (“O reverendo sacerdote, ele próprio, passava as suas meias, cosia as suas voltas e limpava a batina com benzina; vivia arrumando, espanejando o quarto, e todos os dias polia o seu candeeiro de latão, com uma dissolução de ácido oxálico que ele mesmo ia comprar à Farmácia Azevedo.” – *O Conde d’Abranhos*); no segundo, o universo da Química tanto pode constituir um ingrediente necessário para a verosimilhança da efabulação (por exemplo a *digitalis* que Juliana tomava para o coração, n’ *O Primo Basílio*), como configurar-se fisicamente em cenário, tal como acontece n’ *A Capital*, em que

uma farmácia é um dos vários espaços em que se move o protagonista, Artur Corvelo.

Com efeito, n’ *A Capital* podemos encontrar as descrições ecianias que mais directamente nos transportam ao mundo da farmácia galénica: “À custa de muito álcool canforado...”; “quando pisava linhaça no almofariz da farmácia”; “com o casaco de laboratório que pertencera ao hábil Alfredo, preparava resignadamente, sob o olhar paternal do Vasco, a sua primeira garrafada de mistura salina.”. Vasco, o farmacêutico, augura a Artur uma carreira promissora: “Demais a mais, não seria difícil, em alguns meses, com os estudos que ele tinha, iniciá-lo na manipulação dos elementos químicos «que é de tanta responsabilidade, minhas boas senhoras...»”; “se o Sr. Corvelo gostava de empregar os seus vagares, como era justo na sua idade, por que não unia o útil ao agradável? Por que não estudava a bela Física, e a bela Química, que lhe seriam de tanto auxílio no seu futuro farmacêutico?”. Esta ideia, contudo, não agradava a Artur: “Praticante de farmácia! Parecia parvo, de pena na mão e os cabelos esguedelhados, rolando assim dos céus poéticos onde pairava até aos almofarizes da botica do Vasco!”; “Pertencer ao Vasco, pisar num almofariz semente de linhaça, perpetuamente? Não!”; “E que emprego, pisar linhaça, e fazer misturas salinas...”.

A respeito das referências farmacêuticas na obra romanesca de Eça, teremos de ter em consideração que na época os produtos farmacêuticos eram, regra geral, de formulação bastante simples e raramente possuíam designações comerciais. Assim, aos leitores de Eça, tornava-se bastante fácil reconhecer e identificar os compostos e preparados mencionados na sua obra (o nitrato de prata, o xarope de codeína, o bismuto,...). Recorde-se que, num arremedo trocista do Realismo e do Naturalismo, Camilo Castelo Branco elegeu igualmente o mundo da farmácia para pano de fundo de *Eusébio Macário* (1879).

A Química na ficção queirosiana não se esgota, todavia, nos dois planos assinalados, ocorrendo ainda num terceiro: o metafórico. Este permitiu a Eça aspergir a sua ácida e corrosiva ironia sobre a sociedade. Exemplos disso são a benzina para a “nódoa” do governo (*O Conde d’Abranhos*), ou o bicarbonato para as indigestões provocadas pela poesia de Alencar (*Os Maias*).

N’ *Os Maias* encontramos um notável exercício de ironia no episódio em que, em casa dos Gouvarinhos, se discute a educação escolar das crianças e no qual uma “dama de preto” se queixa dos examinadores: “Era um escândalo as exigências, as dificuldades que punham, só para poder deitar RR... Ao pequeno dela tinham feito perguntas estúpidas, as mais reles; assim, por exemplo, o que era o sabão, porque lavava o sabão?...”; acrescentando que “Não havia verdadeiramente senão uma coisa digna de se estudar, eram as línguas. Parecia insensato que se torturasse uma criança com botânica, astronomia, física... Para quê? Coisas inúteis na sociedade. Assim, o pequeno dela, agora, tinha lições de Química... Que absurdo! Era o que o pai dizia – para quê, se ele o não queria para boticário?”.

Nos “preparatórios”, efectuados no Porto entre 1858 e 1861, a par das Latinidades e de outras disciplinas clássicas, Eça teve de estudar Química. Esta disciplina haveria mais tarde de revelar-se-lhe útil, tanto na prosa ficcional que criaria como no primeiro emprego que obteve, em 1867, n’ *O Distrito de Évora*, um jornal da oposição. Neste jornal foi autor único dos múltiplos textos publicados, assinando uma diversidade de rubricas e de secções, normalmente sob nomes fictícios. Para o efeito recorria a fontes variadas de informação estrangeira que ele próprio traduzia [3].

O tema da Exposição Universal de Paris de 1867 teve direito a várias páginas do jornal e no n.º 44, de 9 de Junho, a propósito de um método de clarificação de águas potáveis (um assunto dilecto, como se verá), Eça dava aos seus leitores uma verdadeira lição de Química ao descrever o sistema patente no expositor de um tal Sr. Birt de Birmingham: “Para obter uma excelente água de mesa, basta preparar uma dissolução neutra de trissulfato de alumina e juntar esta dissolução à água que se quer purificar, na proporção de uma parte por sete mil, ou uma colher de sopa em um balde de dimensão ordinária. Apenas isto é feito, aparece uma nuvem no líquido e descem os frocos rapidamente para o fundo, arrastando todas as matérias orgânicas e desembaraçando a água de toda a cor, de todo o sabor desagradável, e de todo o cheiro. Em seis ou sete horas acha-se completo o depósito; e isto, quer para mil litros, quer para um só. O princípio desta purificação é o seguinte: toda a água contém bicarbonato de cal dissolvido em proporção mais ou menos forte. O ácido sulfúrico do trissulfato de alumina apodera-se da cal, para formar um sulfato quase insolúvel, que se precipita. O hidrato de alumina, estando liberto, forma com a matéria orgânica um produto que se precipita também. O ácido carbónico do bicarbonato de cal fica livre e comunica à água um sabor agradável.” [4]. Trata-se, como é fácil de concluir, da precipitação de hidróxido de alumínio a partir do sulfato de alumínio e do ião bicarbonato, método ainda hoje utilizado para a clarificação de águas potáveis.

Quanto ao contributo da Química para a riqueza descritiva dos ambientes e actividades domésticas, o conto *Civilização* constitui um exemplo paradigmático. Assim, no n.º 202 dos Campos Elísios, a casa parisiense de Jacinto, “As travessas (de prata) subiam da cozinha e da copa por dois ascensores, um para as iguarias quentes, forrado de tubos onde a água fervia; outro mais lento, para as iguarias frias, forrado de zinco, amónia e sal, e ambos escondidos por flores tão densas e viçosas que era como se até a sopa saísse fumegando dos românticos jardins de Armida.”

São várias as explicações possíveis para o sistema de arrefecimento do ascensor das iguarias frias de Jacinto, mas é também plausível que Eça, numa preocupação desmesurada pelo rigor técnico-científico, tenha fornecido informação relativa a dois métodos distintos de refrigeração. Senão vejamos: no século XIX, “amónia” tanto poderia significar o amoníaco como uma solução aquosa deste gás, ou mesmo um sal de amónio. Com efeito, o amoníaco

constitui um bom agente refrigerante sendo, por isso, ainda hoje usado em sistemas de frio industrial.

O francês Ferdinand Carré foi pioneiro neste domínio, ao criar e patentear em 1859 um sistema de refrigeração baseado neste gás. O público pôde admirá-lo na Exposição Universal de Londres de 1862 (Figura 3), onde, para fascínio geral, uma máquina produzia 200 kg de gelo por hora [5]. *Seria* esta grande novidade da época o engenho de refrigeração do elevador de iguarias frias da casa parisiense de Jacinto? Ou *seria*, tão somente, um sistema de arrefecimento baseado num sal de amónio? (Há vários séculos que o nitrato de amónio era conhecido como um sal criostático, dado a sua dissolução em água – endotérmica – provocar arrefecimento).

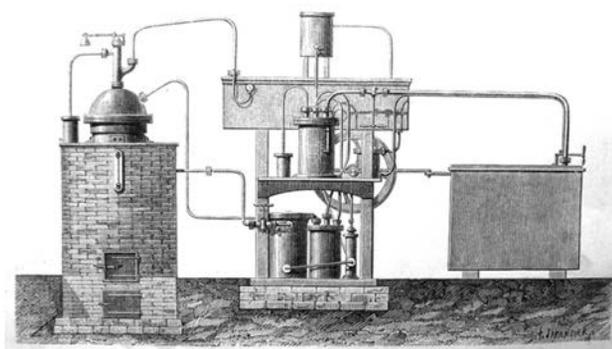


Figura 3 – Engenho de Ferdinand Carré para a produção de gelo (ilustração do livro *L’Eau* de Gaston Tissandier, Paris, 1869)

O amoníaco, porém, é referido n’ *A Capital* para descrever um ambiente de odor desagradável: “Da escada do *Espanhol*, sombria, saía um cheiro enjoativo de amoníaco.”

Na presente análise não se fez o levantamento das inumeráveis referências aos metais constituintes dos objectos (travessas de prata, tinteiros de latão, grades de ferro,...) contudo são dignas de registo as alusões a alguns outros materiais.

Assim, n’ *A Capital* pode ler-se: “o livro parecia passar sobre a cidade como uma gota de água sobre guta-percha”. A imagem da água sobre *gutta-percha* também aparece na carta de Eça enviada de Newcastle a Teófilo Braga, datada de 12 de Abril de 1878, a propósito da escrita d’ *O Primo Basílio*. A *gutta-percha* é igualmente referida n’ *A Cidade e as Serras*: “Encostado e como refugiado no meu braço, este Jacinto novo começou a lamentar que as ruas, na nossa Civilização, não fossem calçadas de guta-percha! E a guta-percha claramente representava, para o meu amigo, a substância discreta que amortece o choque e a rudeza das coisas! Oh maravilha! Jacinto querendo borracha, a borracha isoladora, entre a sua sensibilidade e as funções da Cidade!”

A *gutta-percha* é um tipo de borracha, proveniente do látex da *Palaquium gutta*; foi muito utilizada na segunda metade do século XIX, em particular no revestimento de cabos subaquáticos de telégrafo (Figura 4) e em ornamentação de mobiliário e no fabrico de peças decorativas. O uso deste

material declinou desde que, em 1907, o químico americano de origem belga Leo Baekeland, a partir do fenol e do formaldeído sintetizou a baquelite, uma resina sintética polifenólica considerada um pioneiro do plástico [6]. É pois bizarro que n' *A Tragédia da Rua das Flores* (romance que terá sido escrito em 1877-1878, mas publicado só em 1980) se possa ler a seguinte passagem: "...sobre uma mesa redonda, coberta por um feio pano felpudo, de cores azulinas, estava um *buvard* de pele de serpente de *Klem*, com um brasão a prata; folhas de papel, marcado por Wyon; uma faca de baquelite; ...". Estamos, com efeito, perante mais uma evidência – esta de teor científico – a atestar a intervenção espúria no manuscrito original de Eça.

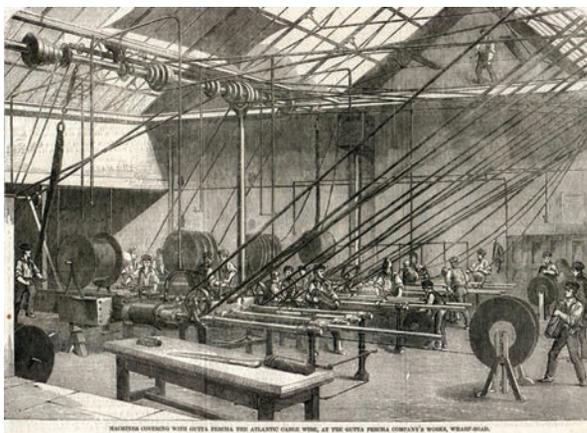


Figura 4 – Revestimento dos cabos submarinos de telégrafo com gutta-percha

2.1 ÁGUAS MINERAIS E ANTIÁCIDOS

Na obra de Eça há um lugar de honra para a grande mesa; recorde-se a este propósito o jantar no Hotel Central (Figura 5) que, n' *Os Maias*, João da Ega oferece em honra de Cohen, ou o que, n' *A Capital*, Artur oferta aos “amigos” no Hotel Universal e pelo qual haveria de pagar com “lágrimas de raiva” “vinte e duas libras!”.



Figura 5 – Hotel Central (Praça Duque da Terceira, Lisboa) em 1877

Como inevitável corolário, Eça apresenta-nos igualmente um infindável sortido de auxiliares digestivos e antiácidos.

As águas, em particular as minerais, assumem na escrita queirosiana um estatuto de quase obsessão: “E de águas havia sempre no Jasmineiro um luxo redundante – águas geladas, águas carbonatadas, águas esterilizadas, águas gasosas, águas de sais, águas minerais, outras ainda, em garrafas sérias, com tratos terapêuticos impressos no rótulo” (*Civilização*); “Todo um aparador porém vergava sob o luxo redundante, quase assustador de águas – águas oxigenadas, águas carbonatadas, águas fosfatadas, águas esterilizadas, águas de sais, outras ainda, em garrafas bojudas, com tratados terapêuticos impressos em rótulos”; “Ó Jacinto! E as águas carbonatadas? E as fosfatadas? E as esterilizadas? E as sódicas?”; “começava por se encharcar com um imenso copo de água oxigenada, ou carbonatada, ou gasosa, misturada dum conhaque raro, muito caro”, ou ainda “Água de Evian... Não, de Bussang! Bem, de Evian e de Bussang!” (*A Cidade e as Serras*).

Em relação a estas duas águas, a primeira é bem conhecida na actualidade e a segunda, também francesa, é proveniente da região dos Vosges com o mesmo nome; trata-se de uma água ferruginosa, adequada ao tratamento de anemias. Também n' *A Capital* nos aparecem as referências às águas minerais: “Tornou-se então muito afável com Artur; ofereceu-lhe da sua água Apollinaris para misturar com o vinho”. A água Apollinaris é uma água mineral gasosa de Bad Neuenahr, na Alemanha, que, de acordo com a tradição, é adequada para a cura de ressacas (!).

Não podemos ignorar que a época de Eça coincidiu com o desenvolvimento da hidroterapia, a qual colocou na moda a cura de várias doenças pela via das águas termais, de acordo com a especificidade da composição química destas. Este interesse terapêutico pelas águas surgiu de forma natural, no seguimento do grande nível de desenvolvimento que a Química Analítica entretanto tinha atingido. A este respeito, como referem Leonardo *et al*, “a partir de meados do século XIX começaram a ser definidos os principais parâmetros físicos, químicos e biológicos para avaliar a potabilidade da água e prever os seus efeitos fisiológicos, que interessam para a sua adopção como agente terapêutico” [7].¹

¹ Ao longo da segunda metade do séc. XIX foram vários os químicos e médicos que efectuaram análises de águas minerais nacionais [7]. Neste contexto destacam-se os contributos de dois notáveis químicos portugueses: Agostinho Vicente Lourenço (1826-1893) que, entre outros estudos, se dedicou à análise de águas minerais de numerosas termas e que publicou, em francês, um livro sobre águas termais portuguesas [<http://www.spq.pt/docs/Biografias/AVLourencoport.pdf>] e António Ferreira da Silva (1853-1923) que, a par de outros interesses científicos, se devotou à investigação das águas de Portugal. Entre outros trabalhos, legou-nos *As águas do rio Sousa e os mananciais e fontes da cidade do Porto* (1881) e *As águas minero-medicinais das Caldas da Saúde (Santo Tirso)* (1889) [http://sigarra.up.pt/up/pt/web_base.gera_pagina?P_pagina=1010975]; foi o fundador e director do Laboratório Químico Municipal da cidade do Porto e da Sociedade Portuguesa de Química.

A nível literário, é forçoso mencionar a obra *Banhos de Caldas e Águas Minerais* (1875) de Ramalho Ortigão - companheiro de Eça na escrita d' *O Mistério da Estrada de Sintra* - que constituiu um roteiro pelas várias estações termais e uma descrição das diferentes águas medicinais portuguesas, o que é precedido por várias considerações acerca dos tratamentos termais.

A vida de Eça foi marcada por várias crises gastrointestinais. Em 1897, quase no fim da vida, a conselho do seu médico português em Paris, Dr. Melo Viana, Eça procurou melhoras na estância termal francesa de Plombières (Figura 6), na região dos Vosges, famosa pelas suas águas radioactivas, sulfatadas e sódicas [8]. É interessante constatar que Eça se deslocou a estas termas no ano seguinte ao da descoberta das *radiações urânicas* por Henri Becquerel (as quais Marie Curie, com a colaboração do marido Pierre, em 1898, designou por radioactividade [9]). Embora a causa exacta da morte de Eça - três anos depois da estadia em Plombières - seja desconhecida, os sintomas relatados nas cartas escritas à esposa e aos amigos, sugerem uma amebíase. Outros acreditam poder ter sido um tumor maligno no pâncreas [10, 11].



Figura 6 – Rua Stanislas e entrada para os banhos romanos em Plombières em finais do séc. XIX

Ao longo da sua obra, Eça exalta com frequência as virtudes das águas nacionais, em particular a de Vidago que, tendo alcançado estatuto medicinal, era adquirida, de forma engarrafada (Figura 7), nas farmácias. A água de Vidago aparece citada n' *A Relíquia*: “um cavalheiro, de colete de veludo negro, veio ocupar o talher fronteiro, junto de uma garrafa de água de Vidago, de uma caixa de pílulas e de um número da Nação” e “O Senhor Lino ofereceu-me da sua água de Vidago - e conversamos das terras da Escritura”, e igualmente n' *A Ilustre Casa de Ramires*: “Dizias então do estômago... Sim, filha, combalido. E há dias mais pesado, desde o tal cabrito no espeto e da companhia beberrona do Manuel Duarte. Tu tens cá água de Vidago?... Então, Barrolinho, sê angélico. Manda trazer já uma garrafinha bem fresca”. Aparece ainda n' *A Tragédia da Rua das Flores*, quando o brasileiro Prudêncio, vizinho de quarto de Marinho no Hotel Universal, se lamenta de padecimento hepático e Victor lhe aconselha Vidago.

As águas minerais gasosas são ricas em bicarbonato, actuando assim como antiácido ao neutralizarem o excesso de ácido clorídrico gástrico. A mesma função desempenham os sais de fruto e o bicarbonato (os primeiros são compostos essencialmente por bicarbonato e carbonato de sódio – “de soda”, em Eça). Um dos produtos da reacção de neutralização do ácido é o gás dióxido de carbono. Seria este o responsável pelos alívios gástricos de D. Felicidade de Noronha d' *O Primo Basílio*? – “Aqueles agitações abalavam a digestão comprimida de D. Felicidade; felizmente,

como ela dizia, arrotava! Graças a Deus, louvada seja Nossa Senhora, que podia arrotar!”.



Figura 7 – Engarrafamento da água Vidago em finais do século XIX

A Ilustre Casa de Ramires é uma obra pródiga em referências a neutralizadores da acidez gástrica, incluindo o bicarbonato de sódio e os sais de fruto (Figura 8): “E enquanto [Gonçalo, o Fidalgo da Torre] se despia, depois de beber aos goles um copo de água com bicarbonato de soda, já martelava a primeira linha do conto, à maneira lapidária da “Salambô”; “Oh Bento, ouve lá! Tu não encontraste na mala que eu trouxe de Lisboa, ou no caixote, um frasco de vidro com um pó branco? É um remédio inglês que me deu o Sr. Dr. Matos... Tem um rótulo em inglês, com um nome inglês, não sei que, *fruit salt*... Quer dizer sal de frutas...”; “Recordou então o famoso *fruit salt* que lhe recomendara o Dr. Matos, - arrebatou o frasco, correu à sala de jantar, em camisa. E, a arquejar, deitou duas fartas colheradas num copo de água da Bica-Velha, que esvaziou de um trago, na fervura picante. - Ah! que consolo, que rico consolo!...”; e prossegue: “É que passei uma noite horrenda, Bento! Pesadelos, pavores, bulhas, esqueletos... Foram os malditos ovos com chouriço; e o pepino... Sobretudo o pepino! Uma ideia daquele animal do Titó... Depois, de madrugada, tomei o tal *fruit salt*, e estou óptimo, homem!”.

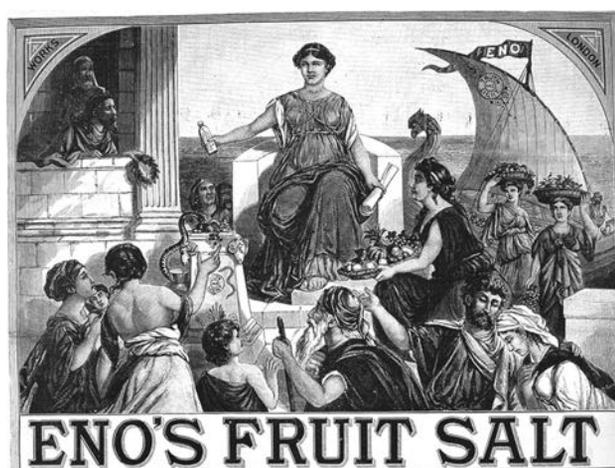


Figura 8 – Anúncio inglês aos sais de fruto (1885)

Ainda no que respeita a águas, encontramos n' *O Primo Basílio* referência à “água sulfúrica”, recomendada por Sebastião ao “seu primo afastado” que se encontrava constipado: “Aconselhou-lhe água sulfúrica com leite fervido.”; “E não te esqueças: água sulfúrica da Farmácia Azevedo

na Rua de São Roque”. Apesar da designação utilizada por Eça para estas águas, pode encontrar-se numa tese de doutoramento apresentada à Escola Médico-Cirúrgica do Porto em 1900, sob o título “As Aguas Sulfurosas nas Doenças Chronicas do Nariz, Pharynge e Larynge”, que a água sulfurosa, rica em sulfureto e hidrogenossulfureto, era usada numa variedade de aplicações terapêuticas, que incluía o tratamento da coriza (inflamação da mucosa nasal que pode ser acompanhada de espirros, secreção e obstrução nasal) [12]. Poderá, assim, estar esclarecido o conselho de Sebastião ao primo.

A “magnésia de James” (Figura 9) é outro antiácido encontrado na obra de Eça, cidadão cosmopolita atento às novidades da época. N’ *O Crime do Padre Amaro*, o Carlos da farmácia dá uma peculiar lição sobre sofrimentos vários, a qual remata aconselhando “Que use a magnésia de James!”. N’ *A Tragédia da Rua das Flores*, Dâmaso, perante o descrédito de Genoveva pelos médicos portugueses, não mais se atreveu a sugerir-lhe qualquer remédio, e “Um dia mesmo que ia a falar de magnésia, corou, tossiu e empregou um circunlóquio”.

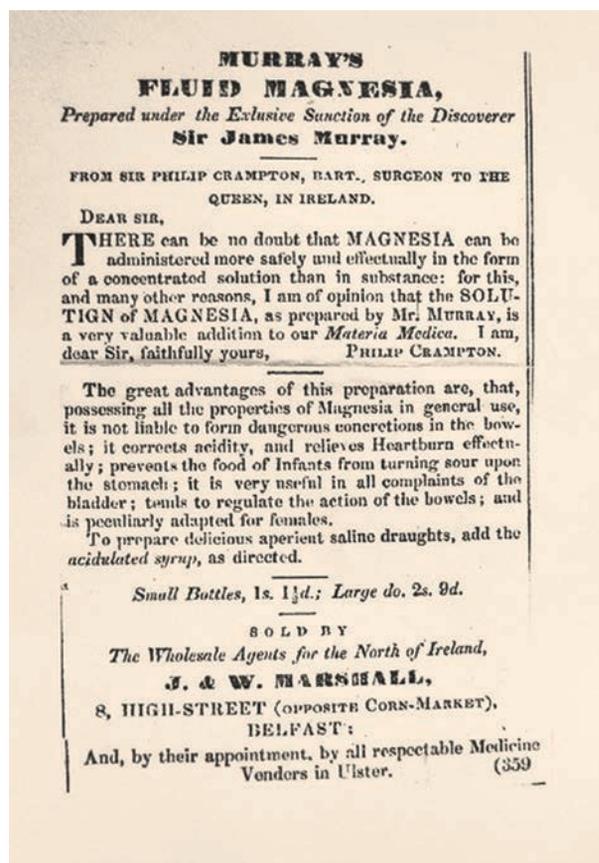


Figura 9 – Anúncio inglês do séc. XIX à “Magnésia de James”

A “magnésia de James” refere-se ao leite de magnésia (também conhecida como magnésia), uma suspensão de hidróxido de magnésio em água a que ainda hoje se recorre como antiácido e como laxante. Foi Sir James Murray, médico e farmacêutico britânico que, em 1829, preconizou a sua aplicação a mal-estares gástricos, tendo esta, no entanto, só sido patenteada em 1873, altura a partir da qual passou a ser vendida em diversos países [13, 14]. A magné-

sia constituía assim uma modernidade quando, em 1875, *O Crime do Padre Amaro* foi publicado.

Outro clássico reparador das fragilidades gástricas é o bismuto que, em Eça, aparece n’ *A Relíquia* nos relatos das aventuras do Raposão pela Terra Santa: “Depois, recordando os meus dissabores intestinais em Jericó, por muito amar os divinos e pérfidos melões da Síria – perguntei ao amável físico se nessas ocorrências ele preconizava o bismuto...”.

Eça estava familiarizado com este elemento, como bem deixou expresso na carta de 30 de Agosto de 1884 ao Visconde de Pindela e ao Conde de Arnos: “Ficinho partiu – e eu passei a estar doente. Há três dias que os meus pobres intestinos se sublevaram e estou-lhes caindo em cima (e dentro) com a severa repressão do bismuto” (*Correspondência*). Pela mesma altura escrevia também a Oliveira Martins: “A minha sublevação intestinal tem resistido à repressão conservadora do bismuto” (*Correspondência*).

O bismuto é um metal pesado relativamente pouco tóxico e há mais de duzentos anos que os seus compostos são utilizados para uma variedade de aplicações terapêuticas. Devido à actividade antimicrobiana do Bi(III) para com a *Helicobacter pylori*, este elemento é actualmente ainda usado, sob diversas formulações, para o tratamento de úlceras pépticas. Os compostos mais habituais são o subsalicilato de bismuto (*Pepto-Bismol*), o subcitrate de bismuto coloidal (*De-Nol*) e o ranitidina-citrato de bismuto (*Pylorid*). Os complexos de citrato de Bi(III) baseiam-se na unidade dimérica $[(\text{cit})\text{BiBi}(\text{cit})]_2$ que, por associação com outras unidades, à custa de novas ligações como, por exemplo, ligações de hidrogénio, formam estruturas em cadeia e em folha, as quais se depositam sobre a superfície das úlceras. O Bi(III) liga-se rapidamente a grupos tiol de moléculas como o tripéptido glutatona (GSH) formando o tiolato $[\text{Bi}(\text{SG})_3]$ que, apesar da sua elevada estabilidade termodinâmica ($\log K = 29,6$), é muito lábil, permitindo uma rápida permuta do Bi(III) entre grupos tiol livres. A bactéria *H. pylori* consegue sobreviver sob condições de elevada acidez no estômago porque utiliza uma enzima, a urease, que produz amónia, neutralizando o ácido do meio. A actividade antibacteriana do Bi(III) deverá residir na capacidade que os tiolatos de Bi(III) têm para inibir a urease [15].

2.2 METAIS PESADOS

Para além do bismuto, já referido, aparecem ainda em Eça os altamente tóxicos mercúrio, arsénio e antimónio. Apesar da toxicidade do mercúrio, os médicos gregos da Antiguidade recorreram a unguentos deste metal e, no séc. XVI, Paracelso recomendou os seus compostos para o tratamento da sífilis; prática que se prolongaria até à primeira década do século XX [16, 17]. A partir de 1910 ficou disponível no mercado um medicamento conhecido por *Salvarsan*, resultante do trabalho de investigação do alemão Paul Erlich (Prémio Nobel da Medicina em 1908), ao qual ainda acrescentaria em 1912 o *Neosalvarsan*. Tratava-se de dois compostos or-

ganometálicos de arsénio, sendo o segundo mais hidrossolúvel e de menor toxicidade. Apesar da acção bactericida destes compostos sobre o agente causador da doença, a *Treponema pallidum*, só a partir de 1941, com a disponibilização pública da penicilina, seria possível combater de forma eficaz esta infecção. A identificação da *Treponema pallidum*, por Fritz Schaudinn e Erich Hoffmann, em 1905, e o desenvolvimento, no ano seguinte, de um teste de detecção da infecção, por August Paul von Wassermann, constituíram os primeiros grandes passos contra a ameaça que a sífilis constituía para a procriação, a família e o bem-estar social. Os resultados dos testes disponíveis na época revelaram números verdadeiramente alarmantes: em média, 10 a 15 % da população das grandes metrópoles europeias estava infectada com a *Treponema pallidum* [18].

Neste contexto médico-social, não serão de estranhar as várias referências de Eça ao mercúrio como agente terapêutico. N' *O Crime do Padre Amaro*, este aparece no excerto: “Foi então que o Carlos, recordando-se, leu a receita que amarrotara na mão. A indignação emudeceu-o – vendo que era aquele todo o resultado da sua grande entrevista com a autoridade! – Que é? perguntou sofregamente a Amparo. O que era? e no seu furor, desdenhando o segredo profissional e o bom renome da autoridade, o Carlos exclamou: – É um frasco de xarope de Gibert para o senhor administrador! Aí tem a receita, Sr. Augusto. Amparo, que, com alguma prática de farmácia, conhecia os benefícios do mercúrio, fez-se tão escarlate como as fitas flamejantes que lhe enfeitavam a cuia.”. Ainda n' *O Crime do Padre Amaro*, do Sr. Gouveia Ledesma, secretário-geral em Leiria, ficamos a saber que “em Lisboa arruinara um pequeno património com o amor de Lolas e de Carmens, ceias no Mata, muita caça no Xafredo e perniciosas convivências literárias: aos trinta anos estava pobre, saturado de mercúrio e autor de vinte folhetins românticos na Civilização”.

N' *A Capital* encontramos também uma alusão ao xarope de Gibert, esta com fins irónicos: “Sabe o que lhe aconselho que faça ao seu drama? – Como tratamento interno, xarope de Gibert; como tratamento externo, cautério de nitrato de prata.”.

A composição do xarope de Gibert, usado para o tratamento da sífilis, pode ser encontrada numa tese de doutoramento apresentada à Escola Médico-Cirúrgica do Porto em 1896, intitulada “O Tratamento do Shyphilitico”: 0,20 cg de *biiodeto* de mercúrio, 10 g de iodeto de potássio e 500 g de xarope simples [19].

O mercúrio é tóxico tanto na forma elementar – especialmente os seus vapores – como nas formas inorgânica (iões mercúrico, Hg^{2+} , e mercurioso, Hg_2^{2+}) e organometálica. Uma vez absorvido pelo organismo, este metal é oxidado pela catalase a Hg^{2+} , que se liga a proteínas plasmáticas que o distribuem por todos os órgãos. Igualmente, o mercúrio inorgânico, na forma de Hg^{2+} , liga-se nos rins a moléculas endógenas com grupos tiol (-SH), tais como as metalotioneínas, sendo de seguida captado por células epiteliais dos túbulos proximais e da alça de Henle, e pelos glomérulos. Nas células acumula-se nos lisossomas, mitocôndrias e membranas. A sua retenção nos lisossomas e o seu longo

tempo de permanência nos rins e cérebro explicam a sua neurotoxicidade [20].

O arsénio é um semimetal tóxico que aparece na obra de Eça sob a designação de arsénico, nome popular dado ao trióxido de arsénio, As_2O_3 . N' *O Mistério da Estrada de Sintra*, uma história repleta de venenos, podemos ler: “Ora – disse-lhe eu –, uma coisa me admira em tudo isto. – Qual? – É que não tivesse deixado sinais o arsénico...– Foi ópio – interrompeu ele, com uma simplicidade infantil” e “O que admira é que não deixasse vestígios o arsénico! - Mas foi o ópio! - responde M. C.” e, ainda, “Atenta no que fazes, temerário! Abre teus olhos, inconsiderado mortal! Essa perdiz, cujo peito insidioso e pérfido está lourejando a teus olhos; foi apimentada com arsénico. Aquele Chambertin, que te espera como uma onda da lagoa Estígia, emboscada por detrás daquele letreiro envernizado, aparentemente simples, elegante, convidativo, mas em verdade tenebroso e fatal como o dístico do festim de Baltasar, aquele vinho, que te oferece um beijo refalsado e fermentido, está destemperado com ácido prússico. As trufas, lúbricas, venais, devassas, envoltas nesses fígados de pato, estão empapadas nos temperos letais da cozinha dos Bórgias!”.

A referência aos Bórgias é interessante por ser, no imaginário popular, sinónimo de ambição e impiedade. O famoso e infame veneno dos Bórgias, sabe-se hoje, era o trióxido de arsénio - pó branco com aparência de açúcar, inodoro e praticamente insípido e solúvel em água e no vinho. Ao longo dos séculos, sob o pretexto de se destinar a matar ratos, foi utilizado para fins menos lícitos e, em França, chegou a ser conhecido como “pó da sucessão” [21].

A elevada toxicidade deste semimetal do grupo 15, que possui os estados de oxidação As(III) e As(V), advém essencialmente da grande afinidade do As(III) para biomoléculas com grupos tiol. São conhecidos vários mecanismos bioquímicos responsáveis pela toxicidade de elementos como o arsénio, o mercúrio e outros metais e semimetais. Assim, em princípio, qualquer composto destes elementos tóxicos poderá afectar componentes e/ou processos celulares vitais por formação de radicais livres, peroxidação lipídica, alteração da homeostasia do cálcio, inibição da reparação do ADN, indução de apoptose, activação do factor de transcrição nuclear kappa B e metilação do ADN [22].

N' *O Egipto – Notas de Viagem*, Eça realça que, a par das especiarias e de todo o tipo de produtos perfumados, o antimónio podia ser encontrado no bazar das drogas do Cairo. Este semimetal do grupo 15 – precedido pelo arsénio e também tóxico [23] – foi no passado usado na Medicina e na cosmética. Assim, o tartarato duplo de antimónio(III) e potássio foi usado como emético e o sulfureto de antimónio(III) para a pintura dos olhos. Na Idade Média tornou-se popular o uso da “pílula eterna” para combater a prisão de ventre. Esta “pílula” consistia numa esfera de antimónio metálico que era engolida sendo o seu efeito produzido pela irritação das paredes intestinais; de seguida era recolhida, lavada e guardada para situações futuras – e passada às gerações seguintes [24].

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as frutuosas discussões com o Professor Jorge Calado, a gentil cedência de material bibliográfico por parte do Engenheiro Luís Ferro, a cuidada leitura crítica das colegas Ana Paula Esteves e Cláudia Cunha Pascoal, bem como as enriquecedoras sugestões dos revisores do manuscrito.

REFERÊNCIAS

- [1] M.H. Santana, “Literatura e Ciência na Ficção do Século XIX – A Narrativa Naturalista e Pós-Naturalista Portuguesa”, Imprensa Nacional Casa da Moeda, Lisboa, 2007
- [2] A.J. Ihde, “The Development of Modern Chemistry”, Harper & Row, Nova Iorque, 1964
- [3] M.F. Mónica, “Eça de Queirós”, Quetzal, Lisboa, 2009
- [4] E. de Queiroz, “Páginas de Jornalismo – O Distrito de Évora (1867)”, 2.º vol., Lello, Porto, 1981
- [5] E. Granryd, B. Palm, “Refrigerating Engineering”, Stockholm Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2005
- [6] P. Le Couteur, J. Burreson, “Napoleon’s Buttons“, Tarcher-Penguin, Nova Iorque, 2003
- [7] A.J.F. Leonardo, D.R. Martins, C. Fiolhais, *Química Nova* **34** (2011) 1094-1105
- [8] “Doenças”, in A. Campos Matos (coord.), “Dicionário de Eça de Queiroz”, Caminho, Lisboa, 1993
- [9] J.P. André, A. de Sá, *Química (Boletim da SPQ)* **31** (2011) 120-137
- [10] “Morte”, in A. Campos Matos (coord.), “Dicionário de Eça de Queiroz”, Caminho, Lisboa, 1993
- [11] A. Sequeira, *Medicina Interna* **7** (2000) 188-196
- [12] A.H. Teles, “As Aguas Sulfurosas nas Doenças Chronicas do Nariz, Pharynge e Larynge”, Escola Médico-Cirúrgica do Porto, Porto, 1900
- [13] *The Sydney Morning Herald*, 7 de Outubro, 1846 (disponível em <http://trove.nla.gov.au/ndp/del/page/1516118>, acedido em 30.5.2013)
- [14] <http://www.ulsterhistory.co.uk/jamesmurray.htm> (acedido em 30.5.2013)
- [15] I. Bertini, H.B. Gray, E.I. Stiefel, J.S. Valentine (eds), “Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity”, University Science Book, Sausalito, 2007
- [16] E.R. Caley, *J. Chem. Educ.* **5** (1928) 419-425
- [17] V. Kumar, B. Tate, *J. Chem. Educ.* **59** (1982) 971-972
- [18] L. Hutcheon, M. Hutcheon, “Opera: Desire, Disease, Death”, University of Nebraska Press, Lincoln, 1996
- [19] J.J. de Moura, “O Tratamento do Syphilitico - Dissertação Inaugural apresentada á Escola Medico-Cirurgica do Porto”, Porto, 1896
- [20] L. Bensefa-Colas, P. Andujar, A. Descatha, *La Revue de Médecine Interne* **32** (2011) 416-424
- [21] J.P. André, *Química (Boletim da SPQ)* **125** (2012) 55-59
- [22] J. Gailer, *J. Inorg. Biochem.* **108** (2012) 128-132
- [23] T. Gebel, *Chemico-Biological Interactions* **107** (1997) 131-144
- [24] J. Emsley, “The Elements of Murder - A History of Poison”, Oxford University Press, Nova Iorque, 2005

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

NANOTUBOS DE CARBONO: É VÊ-LOS A CRESCER

Um grupo de investigadores da Universidade Tsinghua, em Pequim, conseguiu fazer crescer um nanotubo de carbono com mais de meio metro de comprimento, cerca do dobro do tamanho do que já haviam conseguido.

A equipa mostrou que a distribuição de Schulz-Flory (uma função matemática que descreve as proporções relativas de polímeros de comprimentos diferentes após um processo de polimerização, com base nas suas probabilidades relativas de ocorrência) pode ser aplicada para descrever as proporções relativas de nanotubos de carbono de comprimentos diferentes, com base na actividade do catalisador/probabilidade de desactivação. O grupo recorreu à deposição química em fase de vapor para fazer crescer, ao longo de duas horas, um longo nanotubo de carbono sobre um substrato de sílica. Após a optimização das condições de processamento, conseguiram obter um nanotubo de carbono com 550 mm de comprimento.

Os autores deste estudo consideram que estão lançadas as bases para a adopção de um plano racional para a produção controlada de nanotubos/nanofios. Qual será a próxima meta? Um metro?

(adaptado de “Nanotubes grow to record lengths”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/07/carbon-nanotube-record-half-metre-long> e R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, F. Wei, *ACS Nano* **7** (2013) 6156)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Faça-se sócio da SPQ, receba o Boletim QUÍMICA e tenha acesso:

Às últimas notícias do mundo da Química ■ A artigos de relevo sobre a Química ■ A entrevistas com membros ilustres da Química ■ A uma agenda dos mais importantes eventos sobre Química aqui e além fronteiras.

HISTÓRIA BREVE DOS PIGMENTOS: 5 – DA PINTURA DO RENASCIMENTO (2.^a PARTE)

João M. Peixoto Cabral

Instituto Superior Técnico
peixotocabral@sapo.pt

Na continuação do artigo iniciado no último número do QUÍMICA, em que por limitações de espaço se discutiram apenas os pigmentos vermelhos, apresentam-se agora os pigmentos amarelos, verdes, azuis, brancos e negros, focando a atenção principalmente nos surgidos nos séculos XV e XVI.

2.2 PIGMENTOS AMARELOS

O pigmento amarelo opaco mais usado pelos pintores renascentistas foi o amarelo-de-chumbo-estanho que, como referimos num trabalho anterior [1], podia obter-se por dois processos ligeiramente diferentes que davam origem a produtos distintos do ponto de vista estrutural, designados habitualmente por «de tipo-I» e «de tipo-II». O de tipo-II – um produto de composição mal definida, porventura $Pb_2Sn_{1-x}Si_xO_3$ ($x \approx 1/4$), cuja produção estaria associada à indústria vidreira – é o mais antigo, tendo sido detectado sobretudo em pinturas italianas do século XIV. O de tipo-I – de composição Pb_2SnO_4 , ligado talvez à vidragem de cerâmicas – parece ter sido desenvolvido no Norte da Europa em princípios do século XV e, por ser mais fácil de preparar que o de tipo-II, depressa o destronou de modo que, em meados do século XV, só ele continuou a ser utilizado [2]. Outros amarelos opacos usados no Renascimento foram o auripigmento (As_2S_3) e o massicote (PbO).

Durante este período as lacas amarelas transparentes foram também muito populares, as quais, segundo receitas conhecidas, eram preparadas utilizando corantes extraídos de várias plantas, nomeadamente, o lírio-dos-tintureiros, a giesta e o espinheiro.

De acordo com Eastlake [3] e Laurie [4], no século XV, um novo pigmento amarelo – a goma-guta – teria começado a ser aplicado na iluminura europeia, o qual, segundo Church [5], teria sido igualmente usado na pintura a óleo pelos primitivos flamengos. Não encontramos porém nenhuma prova justificativa de tais afirmações, sendo mais provável, como veremos a seguir, que só tenha surgido na Europa no século XVII.

2.2.1 GOMA-GUTA

A goma-guta é um pigmento produzido a partir do suco resinoso extraído de diversas árvores do género *Garcinia*,

sobretudo das espécies *Garcinia hanburyi* e *Garcinia morella* nativas do Camboja e Índia, respectivamente, sendo constituído em geral por cerca de 70-80 % de resina, solúvel em solventes orgânicos, a qual lhe dá a cor amarela, e cerca de 15-25 % de goma incolor, solúvel em água. A porção resinosa apresenta uma composição química complexa, envolvendo vários compostos intimamente relacionados, tendo por base o esqueleto estrutural da hidroxantona, cujos principais constituintes são os ácidos gambógico e morélico em proporções variáveis dependendo da espécie de *Garcinia* [6]. A porção gomosa é essencialmente formada por hidratos de carbono.

Não se sabe bem quando é que a goma-guta começou a ser usada como pigmento. Alguns estudos técnicos de obras de arte do Oriente, realizados por investigadores japoneses, apontam para o século VIII [6] mas, tal como acontece nos estudos relativos à pintura ocidental, isso é duvidoso, dada a incerteza dos resultados das análises efectuadas. O certo é que, quando em 1615 a Companhia das Índias Orientais – formada por comerciantes de Londres no princípio do século XVII – a importou da Índia, ela foi considerada como se fosse uma novidade [7]. Note-se, além disso, que não foi mencionada no tratado de Hilliard [8], escrito por volta de 1600, nem no de Norgate [9], de 1621-26, mas já o foi num manuscrito do famoso médico e químico Théodore Turquet de Mayerne [10], redigido entre 1620 e 1640, onde é recomendada para aguarela, e na segunda edição dos *Mysteryes of Nature and Art* de John Bate [11], publicada em 1635, onde é referida como pigmento para pintura a óleo.

Do ponto de vista químico, há que realçar que a goma-guta foi a substância que Jean Perrin empregou para preparar as emulsões usadas nos seus estudos do movimento browniano, com as quais conseguiu obter em 1909, pela primeira vez, evidências experimentais sobre a realidade molecular¹.

¹ J. Perrin, *Annales de Chimie et de Physique*, 8^o série, t. XVIII, septembre 1909, p.1-114. Este trabalho constituiu uma das obras fundamentais justificativas do Prémio Nobel de Química que lhe foi concedido em 1926.

* Professor Catedrático Convidado Jubilado

2.3 PIGMENTOS VERDES

Além da malaquite natural $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, das terras verdes e do verdigris [acetatos de cobre de diferentes composições químicas], conhecidos na Antiguidade, novos pigmentos verdes foram usados no Renascimento, designadamente, o resinato de cobre, que terá surgido em finais do século XIV, a malaquite artificial, cuja data de aparecimento é incerta, e, menos frequentemente, alguns sulfatos básicos de cobre sintéticos e naturais, em particular os minerais brochantite e posnjakite.

Por vezes, eram os próprios pintores que faziam os verdes misturando pigmentos azuis com pigmentos amarelos e brancos como, por exemplo, Leonardo da Vinci que, de acordo com as suas notas sobre misturas, empregava azurite, laca amarela e branco-de-chumbo. É de assinalar, contudo, que nos séculos XV e XVI esta prática teria sido menos frequente do que no século XIV.

2.3.1 RESINATO DE COBRE

O resinato de cobre é um pigmento transparente de composição indefinida, irrepresentável por uma fórmula química, que se obtém adicionando verdigris a certas resinas naturais ou seus derivados como por exemplo a resina do pinheiro e a aguarrás. Trata-se, pois, duma mistura de sais de cobre com ácidos carboxílicos das resinas, de cuja preparação são conhecidas algumas receitas, duas das quais – uma descrita por Birelli em 1601, e uma outra por Théodore Turquet de Mayerne em 1620, – se acham num artigo de revisão da autoria de Kühn [12].

Foi Laurie [4], ao investigar os pigmentos usados em iluminuras dos séculos VIII a XIV, recorrendo ao microscópio óptico e a testes microquímicos, quem sugeriu pela primeira vez que um dos pigmentos verdes transparentes aí observados fosse o resinato de cobre. Mais tarde Flieder [13], servindo-se das mesmas técnicas de análise, detectou igualmente pigmentos verdes semelhantes àquele em iluminuras dos séculos X a XV, mas fez notar que tais pigmentos se poderiam ter formado no decurso do tempo em resultado de reacções do verdigris com o meio proteico ou com as proteínas do próprio pergaminho. Nenhuma evidência, porém, foi obtida que provasse claramente o uso do resinato de cobre na iluminura da Idade Média.

Por outro lado, Coremans e colaboradores do *Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA)* de Bruxelas, em investigações sobre as técnicas usadas pelos pintores flamengos do século XV com auxílio também do microscópio óptico e de testes microquímicos, observaram na folhagem e em certas roupas representadas a presença de um pigmento verde transparente, possuindo cobre, o qual por vezes se apresentava à superfície acastanhado. Admitiram então que seria o resinato de cobre [14-19]. Posteriormente, alguns investigadores da *National Gallery* de Londres, baseando-se em exames idênticos a certos pigmentos verdes em pinturas flamengas e italianas dos séculos XV e XVI, chegaram à mesma conclusão, embora, tal como os seus

colegas do *IRPA*, não tivessem obtido provas inteiramente convincentes excepto no que toca à presença de cobre [12]. Só nos anos oitenta do século XX, quando foi possível recorrer a métodos cromatográficos em conjugação com a espectrometria de massa [20], é que estes investigadores conseguiram identificá-lo devidamente, como aconteceu por exemplo nos exames aos quadros *São João Batista Pregando*, de Rafael, *A Incredulidade de São Tomaz*, de Cima da Conegliano, e as *Alegorias do Amor II (O Desdém)* (Figura 6) e *IV (A Feliz União)*, de Veronese [21-23]. Veio mais tarde a ser detectado noutros quadros de pintores famosos como Giovanni Bellini, Gerard David e Tintoretto.



Figura 6 – PAOLO VERONESE, *Alegoria do Amor II (O Desdém)*. Óleo sobre tela (c.1575). 188 x 188 cm. *National Gallery* (No.1324), Londres

O resinato de cobre parece ter tido o seu período áureo entre o último quartel do século XV e o final do século XVI mas, a partir daí, começou a cair rapidamente em desuso devido ao facto de por vezes desbotar e ao fim de algum tempo se tornar acastanhado.

2.3.2 MALAQUITE ARTIFICIAL

Este pigmento é um carbonato básico de cobre de composição química aproximadamente igual à da malaquite natural $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, que se distingue dela ao microscópio pela forma esférica das partículas, indiciadora de que a sua origem é artificial. Os Ingleses chamam-lhe *green verditer* ou *green bice*, sendo o nome *verditer* derivado provavelmente do francês *verd de terre* [7, 24]. Tal designação é, pois, um pleonasma que se justifica pelo facto de os Ingleses terem dado o mesmo nome a um pigmento azul artificial – *blue verditer* ou *blue bice* – que é também um carbonato básico de cobre mas de composição química semelhante à da azurite $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$. Segundo Harley [7], o pigmento verde seria o mais antigo, não só porque o seu nome deriva das palavras francesas antes referidas mas também porque se encontra numa lista de preços datada de finais do século XVI assim como no tratado de Hilliard atrás mencionado, mas não o pigmento azul; e ambos já são referidos no tratado de Norgate, que veio a lume duas décadas depois.

Conforme Ball [25] sublinhou, quer o pigmento verde quer o pigmento azul são formados pelos mesmos componentes – iões cobre, iões carbonato e iões hidróxido – mas em diferentes proporções: duas vezes menos iões carbonato do que hidróxido, no caso do verde; iguais quantidades de iões carbonato e hidróxido, no caso do azul. E basta uma pequena variação da proporção carbonato/hidróxido para que a cor se altere, ficando tanto mais verde quanto menor for essa proporção.

Segundo informações recolhidas por Théodore Turquet de Mayerne [10], o pigmento verde teria sido descoberto casualmente por alguém associado aos trabalhos de refinação da prata², o qual, ao deitar por acaso o líquido produzido durante a refinação (solução de nitrato de cobre) sobre um monte de cré (carbonato de cálcio), se deu conta que este se tornara verde. Desde então o pigmento verde passou a ser um subproduto dessa indústria, cujo processo de preparação consistia simplesmente em introduzir a solução de nitrato de cobre numa tina com cré, a qual ao reagir com o carbonato dava origem ao carbonato básico de cobre. Curiosamente, porém, este processo era inconstante e difícil de controlar, conduzindo umas vezes ao pigmento verde e outras vezes ao pigmento azul, o que constituiu um mistério durante bastante tempo, mistério que Robert Boyle [26] e Christopher Merret [27] procuraram decifrar mas sem grande êxito. Só em finais do século XIX é que Pelletier conseguiu desenvolver um processo que permitia produzir ambas as variedades de modo reproduzível. Verificou-se, afinal, que a referida inconstância era devida sobretudo a alterações da temperatura ambiente: em tempo quente, obtinha-se o pigmento verde e, em tempo frio, o azul [28].

A malaquite artificial tem sido identificada em diversas obras italianas do *quattrocento*, nomeadamente, pinturas de Sassetta, Ucello, Bellini, Tura e Cossa, todas elas em têmpera de ovo [29]. Foi também encontrada em obras russas do princípio do século XVI, seja em pinturas murais [30] seja em iluminuras [31].

2.3.3 POSNJAKITE E BROCHANTITE

A primeira publicação onde se refere o uso de sulfato de cobre na pintura renascentista diz respeito a um conjunto de cartas de jogar³ magnificamente pintadas (Figura 7), da-

² O processo de refinação da prata consistia essencialmente em mergulhar placas de cobre impuro num vaso com ácido nítrico: o cobre dissolvia-se e a prata contida no cobre acabava por precipitar, depositando-se no fundo do vaso sob a forma duma massa negra.

³ Conhecidas pelo nome de *Stuttgarter Kartenspiel*, estas cartas, com o tamanho de 19 x 12 cm e a espessura média de c.1 mm, são feitas de cartão constituído por seis folhas de papel, coladas umas às outras, cuja marca de água permitiu datá-las com bastante rigor. O seu lado frontal foi revestido com uma camada branca de carbonato de cálcio, a qual foi depois aplanada e alisada, mas não o reverso que foi pintado directamente com vermelho de chumbo e vermelhão. O desenho preparatório para alguns detalhes foi feito usando tinta negra e para as figuras gravando os contornos na preparação. Toda a superfície frontal foi depois dourada e foi sobre a douradura que o artista aplicou as cores e alguns ornamentos metálicos.

tado de 1430, que faz parte das colecções do *Landesmuseum Württemberg* [32]. A sua identificação nestas pinturas foi feita recorrendo à difracção de raios X. Curiosamente, os autores do artigo mencionam o facto de na altura da correcção de provas terem sido informados por van Asperen de Boer de que um pigmento semelhante já tinha sido identificado no tríptico *O Último Julgamento* de Lucas van Leyden.



Figura 7 – Três cartas do Baralho de Estugarda, Landesmuseum Württemberg, Estugarda

Mais tarde, Naumova e colaboradores [30], em análises igualmente efectuadas por difracção de raios X a pigmentos usados nas pinturas murais de Dionísio datadas do início do século XVI, que se encontram na catedral da Natividade da Virgem no mosteiro de Ferapontov a Norte da Rússia, revelaram a presença de posnjakite $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ quer natural quer sintética.

Por outro lado, Grenberg e colaboradores identificaram o mesmo pigmento na pintura a óleo *A Sagrada Família* de Bronzino, de meados do século XVI, conservada no Museu Pushkin de Moscovo, desta vez em associação com uma pequena quantidade de malaquite [33]. Como não se conhecem na natureza depósitos associados de malaquite e posnjakite, é muito provável que o pintor tivesse usado uma mistura dos dois minerais na proporção ajustada à cor pretendida. Por seu turno, Naumova e colaboradores [31] identificaram a posnjakite natural em miniaturas italianas do século XVI.

A posnjakite tem sido ainda identificada em manuscritos iluminados dos séculos XV e XVI recorrendo a técnicas de análise não-destrutiva, como a micro espectroscopia Raman que permite fazer exames *in situ* [34]. Por sua vez, Melo e colaboradores, lançando mão desta mesma técnica, revelaram a presença de brochantite $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ em iluminuras de alguns livros de horas franceses da colecção do Palácio Nacional de Mafra, datados do início do século XV [35].

2.4 PIGMENTOS AZUIS

Os pigmentos azuis mais usados na pintura renascentista foram a azurite $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, o azul-ultramarino $[(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2]$ e o índigo $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2]$, naturais, já conhecidos antes. Em meados do século XV surgiu um novo pigmento (o azul-de-esmalte), artificial, que foi muito utilizado sobretudo a partir do início do sécu-

lo XVI. Em finais deste mesmo século apareceu um outro pigmento artificial, a que os Ingleses deram o nome de *blue verditer* ou *blue bice*, referido na alínea precedente, o qual em Portugal foi designado por cinzas-azuis ou simplesmente cinzas⁴, nome derivado do francês *cendres bleues*.

Como dissemos na introdução do artigo, com o desenvolvimento da pintura a óleo o ultramarino começou a ser misturado com o branco-de-chumbo, a fim de compensar o seu escurecimento pelo óleo, o qual não se verifica na pintura a têmpera. Esta adulteração acabou por desprovê-lo do carácter sagrado que havia tido durante a Idade Média. Por outro lado, a circunstância de ser muito caro – mais do que o ouro – levou a que fosse muitas vezes substituído pela azurite nas camadas inferiores, como aconteceu, por exemplo, no manto azul da Virgem representada no painel *A Virgem e o Menino* de Perugino [37].

Por sua vez a azurite, apesar de ser mais barata que o ultramarino, era também bastante cara e, por isso, era às vezes substituída pelo índigo nas camadas inferiores.

2.4.1 AZUL-DE-ESMALTE

O azul-de-esmalte é um vidro potássico com uma pequena percentagem de cobalto, moído, que por ser transparente apresenta um baixo poder de cobrimento, implicando que o tamanho das partículas não seja demasiado pequeno, isto é, que a moagem se faça de modo grosseiro. Curiosamente, foi ao procurar identificar a substância responsável pela cor azul num vidro deste tipo que, por volta de 1735, o químico sueco Georg Brandt descobriu o cobalto.

De acordo com Mühlethaler e Thissen [38], a pintura de cavalete mais antiga onde este pigmento foi detectado (misturado com azurite e azul-ultramarino) é *A Deposição no Túmulo*, de Dieric Bouts, conservada na *National Gallery* em Londres [39], que data de meados do século XV (Figura 8). Já foi também encontrado em pinturas murais, as mais antigas das quais se encontram na antiga igreja «Santo Salvador em Chora» (hoje Museu de Kariye), próximo de Istambul, remontando aos séculos XI-XIV. A circunstância de nunca ter sido detectado em obras anteriores ao século XI é algo surpreendente, dado que existem testemunhos claros de que no II milénio a. C. os egípcios já fabricavam vidros azuis coloridos com cobalto [40].

A história do fabrico destes vidros e a da exploração do cobalto, na Europa, são mal conhecidas no que diz respeito às suas fases iniciais. Contudo, atendendo à indicação de Antonio de Pisa, inserida no seu tratado de pintura sobre vidro [41], do fim do século XIV, de que o vidro azul se fazia com *chafarone* proveniente da Alemanha, admite-se que nessa época tanto o fabrico dos referidos vidros como a mencionada exploração já estariam a funcionar. *Chafarone* é o produto a que os alemães chamavam *zaffer* ou *zaffera*,

obtido a partir da esmaltina⁵, um arsenieto de cobalto, ferro e níquel explorado em Schneeberg, na Saxónia. O processo da sua produção só veio a ser divulgado no século XVII, por Kunckel [27], consistindo resumidamente no seguinte: 1) a esmaltina era ustulada num forno de revérbero, dando origem à formação dum produto intermédio (sobretudo óxido de cobalto) e à libertação de arsénio que ia depositar-se numa conduta exterior comprida, ligada ao forno, sendo oportunamente recuperado; 2) retirava-se depois o referido produto do forno, moía-se e submetia-se de novo a uma ustulação; 3) o produto resultante era então peneirado, misturado com quartzo em pó, humedecido, e repartido em pequenas porções com a forma de pães, que se deixavam secar. Era nesta forma que se exportava a *zaffera* para os centros vidreiros, para ser usada na coloração de vidros.

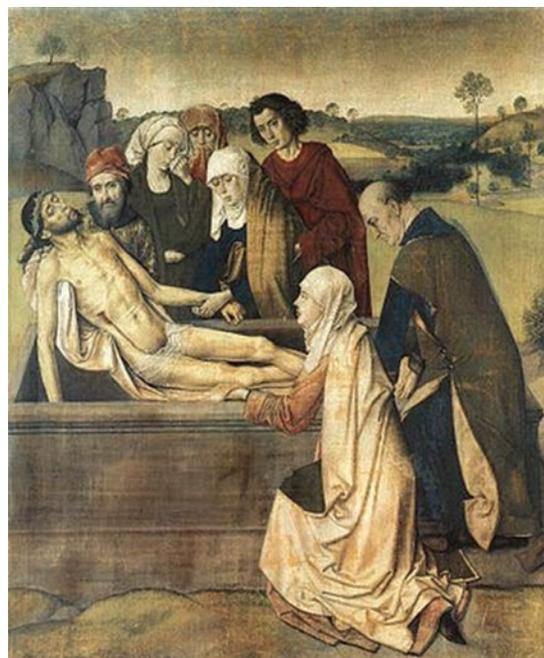


Figura 8 – DIERIC BOUTS, *A Deposição no Túmulo*. Têmpera sobre tela. 87,5 x 73,6 cm. *National Gallery*, Londres

Kunckel divulgou também o processo de fabrico do azul-de-esmalte. Segundo a sua descrição, misturavam-se partes iguais de *zaffera*, sílica e potassa; a mistura era colocada em potes num forno durante doze horas e, ao fim das primeiras seis horas, mexia-se o banho de vez em quando. A massa fundida era então retirada dos potes, com uma concha, e lançada para dentro de água a fim de a tornar friável. Em seguida, era moída e peneirada e, por último, lavavam-se as fracções obtidas, que eram recolhidas em barris e estes marcados de acordo com o tamanho das partículas e o tom da cor: a fracção mais valiosa era a azul-violeta e a menos valiosa a azul-pálido.

Na Holanda, o azul-de-esmalte começou a ser fabricado a partir do século XVI, adquirindo excelente reputação. Na Inglaterra, só começou a sê-lo no início do século XVII, por dois fabricantes simultaneamente, entre os quais se estabeleceu desde logo uma grande rivalidade cujos por-

⁴ Assim designado no tratado de Filipe Nunes, *Arte da Pintura, Simetria e Perspectiva*, publicado pela primeira vez em 1615 [36].

⁵ Uma variedade de *skutterudite* (arsenieto de cobalto, ferro e níquel), assim designado por ter sido descoberto em Skutterud, Noruega.

menores foram descritos por Harley [7]. Nos séculos XVIII e XIX continuou a ser fabricado nestes dois países, e também na Alemanha e na França, mas durante este último século, devido por um lado à descoberta do azul-de-cobalto no início do século XIX e, por outro, ao reconhecimento de que a sua cor se altera frequentemente com o tempo, às vezes de modo significativo, começou a cair em desuso passando a ser substituído pelo azul-de-cobalto.

Na verdade, o azul-de-esmalte não é estável, sobretudo na pintura a óleo. Conhecem-se numerosos casos em que se verifica a sua degradação, a qual é reconhecível pela perda de cor ou pelo amarelecimento do meio aglutinante à sua volta, que levam a que, nas áreas onde foi aplicado, o pigmento adquira uma cor amarela-esverdeada ou cinzenta-esverdeada. Exemplos ilustrativos da sua descoloração são os céus representados nas quatro *Alegorias do Amor*, pintadas por Veronese, a segunda das quais – *O Desdém* – se reproduz na Figura 6, atrás mencionada. Do seu amarelecimento, um exemplo interessante é a pintura ilustrada na Figura 9 – *A Adoração dos Pastores* – que já foi atribuída a Velázquez, a Zurbarán e a Murillo, mas que hoje se admite que tenha sido feito por um pintor sevillhano, cerca de 1630: a jaqueta do pastor com a mão aberta e orientada na direcção do Menino, pintada com azul-de-esmalte, apresenta actualmente uma cor cinzenta. Acresce que o efeito da mudança de cor é muitas vezes acompanhado pelo aparecimento de fissuras e malhas esbranquiçadas [37, 42].



Figura 9 – Anónimo. *A Adoração dos pastores*. Óleo sobre tela. 228 x 164,5 cm. National Gallery (No.232), Londres

Julga-se que a descoloração do azul-de-esmalte é devida à alteração da vizinhança do ião Co^{2+} , provocada pela migração do potássio na sua interacção com a água contida na atmosfera, e que o amarelecimento do meio aglutinante pode ser causado pela reacção do potássio quer com ácidos carboxílicos do óleo, dando origem à formação de sabões,

quer com aniões derivados do meio ambiente, originando a formação de carbonatos e sulfatos.

2.4.2 CINZAS AZUIS

Como dissemos na alínea 2.3.2, este pigmento é um carbonato básico de cobre, artificial, com uma composição aproximadamente igual à da azurite [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]. Ao contrário do que se verifica com outros pigmentos azuis de cobre artificiais, o mais simples dos quais era obtido juntando cal e cloreto de amónio a uma solução de sulfato de cobre [43, 44], não se conhecem receitas medievais para o preparar. Tal circunstância, juntamente com o facto atrás mencionado de que o seu homólogo verde fazia parte duma lista de preços datada de finais do século XVI e o facto de que os processos de fabrico destes dois pigmentos eram praticamente análogos, diferindo sobretudo na temperatura de funcionamento (que era mais baixa para o azul), levou Harley [7] a sugerir que ele teria aparecido pouco mais ou menos por essa altura. Todavia, parece haver indícios de que o seu aparecimento possa ter ocorrido um século mais cedo [45].

De acordo ainda com Harley, as cinzas nunca foram muito utilizadas na pintura artística, por duas razões essenciais: 1) o seu azul, já de si um pouco esverdeado, tender pela acção da luz sistematicamente para o verde; 2) a sua textura ser, por vezes, grosseira. No entanto, aparecem também referidas em fontes literárias da segunda metade do século XVII e, porque eram baratas, foram nessa época bastante aplicadas em Inglaterra na decoração de interiores de casas [46].

São raros os casos em que as cinzas tenham sido identificadas com rigor, devido talvez à grande semelhança com o seu homólogo natural, a azurite. As suas partículas têm porém uma forma e um tom significativamente diferentes (em geral mais pequenas, mais regulares e de um azul mais pálido), o que permitiu a Pearson e Thom [45] detectá-las sem hesitação no painel *Job e os seus Consoladores* (Figura 10), inicialmente atribuído a Lucas van Leyden, activo durante o primeiro quartel do século XVI, mas que os resultados dos exames efectuados sugerem que seja uma obra colectiva produzida numa oficina holandesa em finais desse mesmo século.

2.5 PIGMENTOS NEGROS E CINZENTO-ESCUROS

Os pintores renascentistas empregaram um número muito apreciável de pigmentos negros, dos quais os mais mencionados em tratados de pintura da sua época foram o carvão de madeira, o negro de marfim, o negro de fumo e o negro de caroços de frutos, já conhecidos anteriormente. Usaram ainda pigmentos minerais, os quais, talvez por se ignorar a sua verdadeira natureza, eram designados indistintamente por negro de terra, terra negra ou pedra negra.⁶ Alguns

⁶ Os pigmentos negros mencionados por três autores de tratados de pintura do século XVI foram os seguintes: negro de terra, carvão de salgueiro, negro de caroços de pêssego e negro de fumo (Armenini [47]); negro de marfim, negro de cascas de amêndoa, negro de fumo e negro de terra (Lomazzo [48]); negro de marfim, negro de caroços de pêssego, negro de cascas de amêndoa, negro de fumo e negro de terra (Borghini [49]).

destes últimos também já eram conhecidos, pois quer no *De Arte Illuminandi* quer no *Libro dell'Arte* de Cennini, publicados no século XIV, lhes é feita referência. No entanto, para lá da proveniência, pouco mais se sabia sobre eles. Daí que Marika Spring e os seus colaboradores [50], da *National Gallery* de Londres, tivessem procurado compilar e discutir os resultados que no departamento científico desse museu foram sendo obtidos em exames efectuados às camadas cromáticas de cerca de quarenta pinturas italianas do século XVI, com auxílio de diversos métodos instrumentais de análise, tendo em vista a identificação dos pigmentos negros e cinzentos-escuros menos comuns usados pelos respectivos artistas. Além dos pigmentos tradicionais, atrás mencionados, foram identificados vários outros incluindo alguns cinzentos, a saber: carvão fóssil, pirolusite, stibinite, bismuto, galena e bronze com elevado teor de estanho. Os breves apontamentos que apresentamos a seguir baseiam-se em grande parte no trabalho realizado por aquele grupo de investigadores.



Figura 10 – Oficina holandesa. Óleo sobre madeira. *Job e os seus Consoladores*. 32,9 x 41,0 cm. Courtauld Gallery, Londres

2.5.1 CARVÃO FÓSSIL

Sobre o uso do carvão fóssil como pigmento conhecem-se algumas referências na literatura mas somente em tratados posteriores ao século XVI, o mais antigo dos quais é *The Arte of Limning* de Hilliard [8] datado do princípio do século XVII.

Tal uso nunca chegou porém a ser confirmado experimentalmente, e daí que os investigadores da *National Gallery* tivessem ficado surpreendidos ao verificar a sua presença num número muito apreciável de pinturas. Entre elas contam-se obras de Lorenzo Costa, Vivarini, Rafael, Perugino, Giampietrino, Dosso, Romanino, Parmigianino, Giulio Romano, Tintoreto, Bassano e Guercino, indicando que no século XVI o uso do carvão fóssil tenha sido talvez tão comum como o dos outros carvões.

2.5.2 PIROLUSITE

A pirolusite é constituída fundamentalmente por dióxido de manganês podendo apresentar-se, na natureza, sob diferentes aspectos variando entre o cristalino (cinzento-escuro e brilhante) e o terroso (negro e baço). Já em tempos pré-históricos se usava como pigmento, tendo sido o negro escolhido para pintar os magníficos painéis da Gruta de Lascaux [51, 52]. Posteriormente, foi usada por Egípcios, Gregos e Romanos, acabando por cair em desuso na Idade Média [1, 53, 54].

A sua presença em pinturas do século XVI foi demonstrada pela primeira vez por Seccaroni [55], em particular na *Alegoria da Virtude* de Correggio, conservada no Museu do Louvre, e em duas pinturas de Perugino pertencentes à *Galleria Nazionale dell'Umbria*. Por seu turno, as análises efectuadas na *National Gallery* vieram detectá-la em mais oito obras do mesmo século, designadamente, uma de Ticiano, três de Moretto da Brescia e quatro de Giovanni Battista Moroni, nas quais a pirolusite aparece misturada com outros pigmentos.

2.5.3 STIBINITE

A stibinite (sulfureto de antimónio, Sb_2S_3), mais conhecida entre nós por antimonite ou estibina, é o principal mineral de antimónio, de cor cinzento-azul e risca negra. Na Antiguidade empregou-se como cosmético, e o óxido resultante da sua ustulação foi usado como medicamento e como opacificante e corante de vidros e cerâmicas [40]. Conforme Spring e colaboradores salientaram, a extensa lista de aplicações deste mineral no domínio das artes, apresentada por Vanoccio Biringuccio [56] no seu manual de metalurgia publicado em 1540, e o facto do comércio da stibinite de um depósito explorado na Alemanha se fazer através de Veneza sugerem que os artistas não teriam tido dificuldade em obtê-la. Contudo, não foi um pigmento muito usado na pintura de cavalete renascentista, pois são poucos os exemplos conhecidos em que tenha sido detectada, entre os quais se contam obras de Correggio, Fra Bartolommeo, Francesco Bonsignori e Lorenzo Costa, e ainda a *Descida da Cruz*, começada por Filipino Lippi e acabada por Perugino, que integrava o grande retábulo do *Políptico da Annunziata* destinado ao altar-mor da igreja florentina dos Servitas da Santíssima Annunziata e hoje se conserva na *Galleria dell'Accademia* de Florença [42, 57]. A stibinite já foi também detectada em policromias de escultura gótica alemã [ver referências em 50].

2.5.4 BISMUTO

As primeiras menções ao uso do bismuto como pigmento estão relacionadas com a pintura de Fra Bartolommeo, devendo-se a um grupo de investigadores italianos que aí o detectaram empregando um microscópio electrónico de varrimento acoplado a um espectrofotómetro de fluorescência de raios X (FRX) [ver referências em 50]. Por outro lado, Spring e colaboradores, servindo-se de instrumentos do mesmo tipo, detectaram a sua presença no re-

tábulo *A Madona de Ansidei*, de Rafael, misturado com branco de chumbo. É de notar, contudo, que a espectroscopia de FRX não permite distinguir o bismuto elementar da bismutinite - um mineral de bismuto (Bi_2S_3) igualmente cinzento-prateado-, já que, nos espectros, o pico Bi M_α se sobrepõe de forma considerável ao pico S K_α , sendo necessário para os diferenciar recorrer à difractometria de raios X. Ora os difractogramas obtidos indicaram que se trata de bismuto elementar. Spring e colaboradores detectaram ainda o bismuto na pintura *A Coroação da Virgem*, do Mestre de Cappenberg (Jan Bagaert ?), mostrando que o seu emprego não se limitou apenas à pintura italiana.

O bismuto foi também usado na iluminura e na decoração de caixas de madeira, em particular na Alemanha, onde foram descobertos vários manuscritos dos séculos XIV e XV com receitas de tintas para imitar prata em que ele é o principal constituinte. Foi detectado, por exemplo, numa bíblia alemã do século XV com auxílio da espectroscopia de fluorescência de raios X [58].

2.5.5 BRONZE COM ELEVADO TEOR DE ESTANHO

É de assinalar que Seccaroni e os seus colaboradores, em análises de espectroscopia de FRX que fizeram a duas pinturas da *Galleria dell'Accademia* de Florença, designadamente, a *Descida da Cruz* de Filipino Lippi e Perugino, atrás referida, e o *Retábulo de Vallombrosa* de Perugino, detectaram nalgumas áreas cinzento-azuladas da primeira e em certas áreas azuis escuras da segunda a presença conjunta de cobre e estanho. Convém lembrar que esta técnica de análise, embora permita saber quais os elementos que existem na área considerada e a sua proporção aproximada, nada indica quanto à estrutura da camada pictórica subjacente nem quanto às características das partículas dos pigmentos presentes na camada. Aconteceu, porém, que nos ensaios efectuados nas áreas cinzento-azuladas da *Descida da Cruz* se verificou que a proporção cobre/estanho era praticamente constante, sugerindo que esses dois metais estariam combinados nas partículas do pigmento.

Por outro lado, na *National Gallery* de Londres, as análises efectuadas pela mesma técnica nalgumas áreas cinzento-acastanhadas da armadura do *São Miguel Arcanjo* pintado por Perugino num dos painéis pertencentes ao *Retábulo da Cartuxa de Pavia*, revelaram também a presença conjunta de cobre e estanho na proporção de cerca de uma parte de estanho para três partes de cobre⁷, o que, atendendo ao brilho metálico das partículas quando observadas ao microscópio, levou à conclusão de que o pigmento usado teria sido preparado a partir de um bronze com cerca de 25 % de estanho⁸. Verificou-se além disso que, nas áreas cinzento-azuladas da mesma pintura, as partículas de bronze se encontram misturadas com uma pequena quantidade de

carbonato de cobre, o que sugere que o pigmento azul utilizado nessas áreas teria sido preparado a partir dum bronze rico em estanho e não de cobre puro, sendo as partículas metálicas constituídas pelo bronze que ficou por reagir.

2.5.6 GALENA

A galena (sulfureto de chumbo, PbS) foi também usada como pigmento na pintura renascentista mas, aparentemente, muito menos do que qualquer pigmento atrás referido, pois, das análises feitas às cerca de quarenta pinturas da *National Gallery*, só a realizada ao painel *A Virgem e o Menino com Santos*, de Gianfrancesco Maineri e Lorenzo Costa, acusou a sua presença. Spring e colaboradores tinham-se dado conta de que a armadura do santo que neste painel está vestido de soldado apresenta um tom azulado muito parecido com o da armadura do *São Miguel Arcanjo* pintado por Perugino. Por outro lado, os exames que haviam feito às amostras colhidas de alguns pontos das armaduras representadas nestes dois painéis mostraram que elas foram pintadas usando técnicas muito semelhantes: a camada cinzenta azulada superior é formada por azurite misturada com um pigmento que observado ao microscópio apresenta brilho metálico; e a camada cinzenta subjacente é formada por este mesmo pigmento misturado com branco-de-chumbo. Contudo, enquanto as análises de espectroscopia de FRX às amostras colhidas do painel *São Miguel Arcanjo* tinham revelado a presença de cobre e estanho (de um bronze com elevado teor de estanho), as efectuadas às amostras colhidas do painel *A Virgem e o Menino com Santos* revelaram a presença de enxofre e chumbo, indicando que o pigmento aí usado é afinal sulfureto de chumbo [50].

É de facto impressionante a grande variedade de pigmentos negros que os pintores renascentistas utilizavam e a extraordinária mestria que possuíam no que diz respeito à sua aplicação mais adequada. Não surpreende, portanto, que Vasari [59] se tivesse referido com enorme admiração à perícia e à técnica de Sebastiano del Piombo ao pintar o retrato de Pietro Aretino: «*Ritrasse in questo tempo ancora M^{<esser>} Pietro Aretino, il quale oltra il somigliarlo è pittura stupendissima, per vedervi la differenza di cinque o sei sorti di neri che egli ha addosso, velluto, raso, ermisino, damasco e panno, et una barba nerissima, sopra quei neri sfilata, certo da stupirne, che di similitudine e di carne si mostra viva.*»⁹.

2.6 PIGMENTOS BRANCOS

Durante o Renascimento não se verificaram progressos significativos no que diz respeito ao uso de pigmentos brancos. O branco-de-chumbo [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$] foi o pigmento normalmente usado na pintura de cavalete e na iluminura, sendo a sua preparação realizada de acordo com

⁷ Proporção obtida, neste caso, em amostras colhidas das referidas áreas.

⁸ Segundo Biringuccio [56], no século XVI usavam-se bronzes com 23-25 % de estanho, destinados à produção de sinos, e com cerca de 70 % de estanho, destinados à produção de espelhos.

⁹ “Nesta altura, fez também o retrato do Senhor Pedro Aretino, o qual além de ser fiel é pintura magnífica, por se ver a diferença entre cinco ou seis negros nas roupas que veste – de veludo, cetim, tafetá, damasco e pano – e, sobreposta a esses negros, uma barba ainda mais negra, tão espantosamente semelhante que parece natural”.

receitas há muito conhecidas. Dignos de registo são ainda a cal, o cré e o gesso, empregues sobretudo na pintura mural.

AGRADECIMENTO

Agradece-se à Maria João Melo a leitura crítica do original e as suas sugestões no que diz respeito ao uso do sulfato de cobre.

REFERÊNCIAS

- [1] J.M.P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **104** (2007) 39
- [2] E. Martin, A.R. Duval, *Studies in Conservation* **35** (1990) 117.
- [3] C. L. Eastlake, “Methods and Materials of Painting of the Great Schools and Masters”, Dover Publications, Inc., 2001
- [4] A. P. Laurie, “The Pigments and Mediums of the Old Masters”, Macmillan and Co., London, 1914
- [5] A. H. Church, “The Chemistry of Paints and Painting”, 4th edition, 1915, p. 172
- [6] J. Winter, “Gamboge” in E. W. FitzHugh (Ed.), “Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics”, vol. 3, National Gallery of Art, Washington, 1997, p. 143
- [7] R. D. Harley, “Artists’ Pigments c. 1600-1835”, 2nd edition, Butterworth Scientific, London, 1982
- [8] N. Hilliard, “A Treatise concerning the Arte of Limning: Together with A More Compendious Discourse concerning Ye Art of Limning”, R. K. R. Thornton & T. G. S. Cain (Eds.), Mid Northumberland Arts Group, 1981
- [9] E. Norgate, “Miniatura or the Art of Limning”, M. Hardy (Ed.), Oxford, 1919
- [10] T. T. de Mayerne, “Pictoria, Sculptoria & quae subalternarum atrium”, (1620-1646) British Library, BL Sloane MS 2052.
- [11] J. Bate, “The Mysteryes of Nature and Art”, London, imprinted by Ralph Mab, 1634.
- [12] H. Kühn in A. Roy (Ed.), “Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics”, vol. 2, 1993, p. 148
- [13] F. Flieder, *Studies in Conservation* **13** (1968) 60
- [14] P. Coremans, *Studies in Conservation* **1** (1952-1954) 16, 150
- [15] H. Ruhemann, *Studies in Conservation* **2** (1955-1956) 25
- [16] R. Sneyers, J. Thissen, *Bulletin de l’Institut Royal du Patrimoine Artistique* **1** (1958) 49
- [17] P. Coremans, R. Sneyers, J. Thissen, *Bulletin de l’Institut Royal du Patrimoine Artistique* **2** (1959) 83
- [18] P. Coremans, J. Thissen, *Bulletin de l’Institut Royal du Patrimoine Artistique* **4** (1961) 28
- [19] J. Thissen, J. Vynckier, *Bulletin de l’Institut Royal du Patrimoine Artistique* **7** (1964) 242
- [20] J. S. Mills, R. White, *National Gallery Technical Bulletin* **6** (1982) 3
- [21] J. S. Mills, R. White, *National Gallery Technical Bulletin* **7** (1983) 65
- [22] J. S. Mills, R. White, *National Gallery Technical Bulletin* **9** (1985) 70
- [23] J. Dunkerton, A. Roy, *National Gallery Technical Bulletin* **10** (1986) 4
- [24] R. J. Gettens, E. W. Fitzhugh in A. Roy (Ed.), “Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics”, vol. 2, 1993, p. 183
- [25] P. Ball, “Bright Earth: Art and the Invention of Color”, Farrar, Straus and Giroux, New York, 2001
- [26] R. Boyle, “Essay on unsucceeding experiments” in “Certain Physiological Essays, Written at Distant Times and on Several Occasions”, 1661, p. 76.
- [27] A. Neri, “Art de la verrerie de Neri, Merret et Kunckel”, Durand, Pissot, Paris, 1752, pp. 251-252
- [28] P. Mactaggart, A. Mactaggart, *Studies in Conservation* **25** (1980) 37
- [29] J. Dunkerton, S. Foister, D. Gordon, N. Penny, “Giotto to Dürer: Early Renaissance Painting in the National Gallery”, Yale University Press in association with National Gallery Publications Limited, London, 1991
- [30] M.N. Naumova, S.A. Pisareva, G.O. Nechiporenko, *Studies in Conservation* **35** (1990) 81
- [31] M.N. Naumova, S.A. Pisareva, *Studies in Conservation* **39** (1994) 277
- [32] E.-L. Richter, H. Härlin, *Studies in Conservation* **21** (1976) 18
- [33] J. Grenberg, W. Kireeva, S. Pisareva, *Restaura* **98** (1992) 180.
- [34] B. Gilbert, S. Denoël, G. Weber, D. Allart, *Analyst* **128** (2003) 1213
- [35] M. J. Melo, V. Otero, T. Vitorino, R. Araújo, V. S. F. Muralha, A. Lemos, M. Picollo, submetido para publicação
- [36] A. J. Cruz, *Conservar Património*, **6** (2007) 39
- [37] D. Bomford, J. Brough, A. Roy, *National Gallery Technical Bulletin* **4** (1980) 26
- [38] B. Mühlethaler, J. Thissen in A. Roy (Ed.), “Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics”, vol. 2, 1993, p. 113
- [39] D. Bomford, A. Roy, A. Smith, *National Gallery Technical Bulletin* **10** (1986) 39
- [40] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **97** (2005) 39
- [41] K. Boulanger, *Bibliothèque de l’École des chartes* **162** (2004) 9
- [42] M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, *National Gallery Technical Bulletin* **26** (2005) 56
- [43] D. V. Thompson, “The Materials and Techniques of Medieval Painting”, Dover Publications, Inc., New York, 1956
- [44] D. V. Thompson, *Speculum* **10** (1935) p. 410
- [45] H. Pearson, A. Thom, “Job and his comforters: A comprehensive report based on technical and art historical analysis”, Works from the Courtauld Gallery Project (2011)
- [46] R. J. Gettens, E. W. FitzHugh in A. Roy (Ed.), “Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics,” vol. 2, 1993, p. 23
- [47] G. B. Armenini, *De’ Veri Precetti della Pittura, libri tre*, 1587

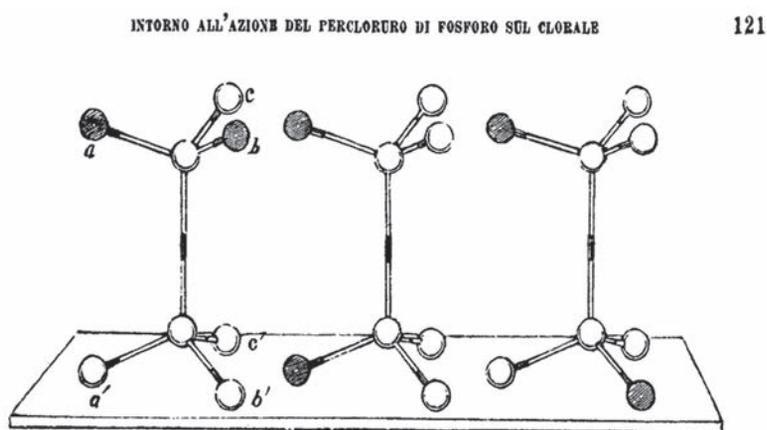
- [48] G. P. Lomazzo, *Trattato dell' Arte de la Pittura*, Milan, 1584
- [49] R. Borghini, *Il Riposo*, 1584
- [50] M. Spring, R. Grout, R. White, *National Gallery Technical Bulletin* **24** (2003) 96
- [51] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **62** (1996) 11
- [52] J. M. P. Cabral, "A Radioatividade: Contributos para a História da Arte", IST Press, 2011, pp. 329-331.
- [53] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **66** (1997) 17
- [54] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **82** (2001) 57
- [55] C. Seccaroni, *Kermes* **34** (1999) 64
- [56] V. Biringuccio, "De la pirotechnia", 1540. Traduzido para inglês por Cyril Stanley Smith e Martha Teach Gnudi, The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1943
- [57] M. Ferretti, G. Guidi, P. Moioli, R. Scafè, C. Seccaroni, *Studies in conservation* **36** (1991) 235
- [58] R. Gold, "Reconstruction and Analysis of Bismuth Painting" in V. Dorge, F. C. Howlett (Eds.), "Painted Wood: History and Conservation", Proceedings of a symposium in Williamsburg, Virginia, November 1994, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1998, pp. 166-178
- [59] G. Vasari, "Vitte de' più eccellenti pittori, scultori e architettori italiani, da Cimabue insino a' tempi nostri", publicado pela primeira vez em 1550 e ampliado em 1568

ANTIGUIDADES CIENTÍFICAS

EMANUELE PATERNÒ: PIONEIRO DO CARBONO TETRAÉDRICO

A partir de finais da década de 50 do século XIX a Química Orgânica deu um valioso contributo para a consolidação dos conceitos de átomo e de molécula [1]. Dois dos grandes protagonistas deste empreendimento foram o escocês Archibald Scott Couper (1831-1892) e o alemão Friedrich August Kekulé (1829-1896) que sugeriram, quase simultaneamente em 1858, a tetravalência do carbono. Contudo, a primeira publicação de uma estrutura química com carbono tetraédrico ficou a dever-se ao italiano Emanuele Paternò (1847-1935) no artigo "Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul clorale", saído em 1869 no *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo* (volume 5, páginas 117 a 122).

Paternò propôs o carbono tetraédrico no seguimento da interpretação errónea do russo Alexander Butlerov (1828-1886) de que existiriam três isómeros para o dibromoetano, o que atribuía à possibilidade do carbono poder apresentar valências diversas. Para Paternò, porém, tudo se explicava se fosse considerado que o 1,1-dibromoetano era um dos isómeros e que o 1,2-dibromoetano podia apresentar dois isómeros rotacionais. A ilustração apresentada no seu artigo, representando estas estruturas na conformação em eclipse, com ângulos de rotação interna de 0° e 120° respectivamente, revela uma semelhança surpreendente com os modelos moleculares actuais.



È superfluo dire che questo non è altro che un modo di rappresentare i fatti, e che tutte queste idee hanno bisogno di prove sperimentali.

Representação de Paternò do 1,1-dibromoetano e do 1,2-dibromoetano (os átomos de bromo estão indicados por *a* e *b*) [2]

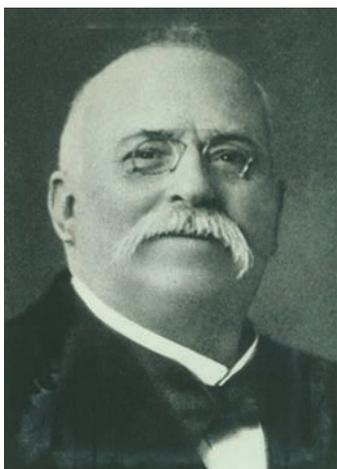
Paternò não entendeu, todavia, que a rotação em torno da ligação simples C-C é, em geral, demasiado rápida para permitir a distinção dos dois isómeros rotacionais.

Apesar de tudo, a descoberta oficial do carbono tetraédrico haveria de ocorrer cinco anos mais tarde, cabendo os louros ao holandês Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) e ao francês Joseph-Achille Le Bel (1847-1930) que, embora tendo trabalhado de forma independente, anunciaram praticamente em simultâneo o seu "achado" [3].

Mais tarde, em 1889, van't Hoff haveria de escrever uma carta a Paternò, agradecendo a cópia do artigo de 1869, que dele tinha recebido, em que fazia notar o seguinte: “É impossível que eu já tenha visto este trabalho (que refere ter-me sido enviado previamente) porque as ilustrações ter-me-iam deixado uma impressão que jamais esqueceria.” [4].

Deveria a história da Química Orgânica ser refeita de forma a fazer justiça ao pioneirismo de Paternò na introdução do conceito de carbono tetraédrico? O próprio sempre o reclamou!

NOTA BIOGRÁFICA DE EMANUELE PATERNÒ



Nasceu em Palermo em 1847 mas passou a infância no Egipto, país para onde a família se mudara por motivos políticos. Aos 13 anos regressou à cidade natal onde, onze anos depois, obteve a Licenciatura em Física e Química. Iniciou a sua actividade de docente em Turim, em 1871, mas volvido um ano regressou a Palermo para substituir Cannizzaro que acabava de aceitar um lugar de professor na Universidade de Roma.

Paternò foi uma figura fascinante que desenvolveu actividades que se estenderam da ciência e da vida académica à política e ao serviço público. Foi presidente da câmara de Palermo, vice-presidente do Senado Italiano, co-fundador (com Cannizzaro, em 1871) da *Gazzetta Chimica Italiana* – da qual haveria de ser editor durante cinquenta anos – e reitor da Universidade de Palermo. Em 1893, tal como tinha acontecido a Cannizzaro, aceitou uma cátedra na Universidade de Roma. Receberia em 1910 o título de Marquês de Sessa.

A sua actividade científica foi bastante diversificada: desde a Química Orgânica à Química-Física, com aplicações da agricultura à indústria. Paternò ficará para sempre recordado pela sua investigação em síntese por via fotoquímica. Desta, em 1909, resultou a reacção que quase cinco décadas mais tarde - ao receber o contributo adicional do suíço George Hermann Büchi (1921-1998) –, ficaria conhecida por “reacção de Paternò-Büchi”. Trata-se da reacção fotoquímica de cicloadição [2+2] de carbonilos a olefinas para formar oxetanos [5, 6]. Em Portugal, os seus estudos de síntese orgânica por via fotoquímica foram divulgados em 1917 na *Revista de Chimica Pura e Applicada* (a “avó” do QUÍMICA – *Boletim da SPQ*) [7, 8].

REFERÊNCIAS

- [1] T. O. Camel, C. B. G. Koehler, C. A. L. Filgueiras, *Química Nova* **32** (2009) 543-553
- [2] <http://www.chem.yale.edu/~chem125/125/history99/6Stereochemistry/Paterno/Paterno.html>
- [3] R. B. Grossman, *J. Chem. Educ.* **66** (1989) 30-33
- [4] H. Morawetz, “Polymers: The Origins and Growth of Science”, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1985, p.12
- [5] G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4327-4331
- [6] M. B. Rubin, *EPA Newsletter* (1982) 4-7
- [7] *Revista de Chimica Pura e Applicada* (1917) 97-110
- [8] *Revista de Chimica Pura e Applicada* (1917) 217-231

AGRADECIMENTO

Ao Professor Mário Nuno Berberan e Santos pelas sugestões e indicações bibliográficas.

João Paulo André
(jandre@quimica.uminho.pt)

Vá a www.spq.pt

Torne-se Sócio da Sociedade Portuguesa de Química e beneficie de:

- Pertencer a uma comunidade científica dinâmica;
- Receber o boletim “QUÍMICA”;
- Descontos nos Encontros promovidos pela SPQ;
- Descontos nas publicações da SPQ;
- Protocolos assinados entre a SPQ e outras entidades;
- Participar na promoção da Química;
- Apoiar uma Sociedade Científica.

J. F. KEGGIN, J. A. SANTOS *ET AL.* – NO OCTOGÉSIMO ANIVERSÁRIO DA DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO ANIÃO DE KEGGIN

Ana M. V. Cavaleiro*, Helena I. S. Nogueira

CICECO, Universidade de Aveiro
anacavaleiro@ua.pt

Dedicado a M. T. Pope, no seu octogésimo aniversário

A estrutura molecular do anião do ácido fosfotúngstico foi descrita pela primeira vez por J. F. Keggin numa carta à revista *Nature* datada de 10 de Maio de 1933. A resolução do problema da estrutura de alguns heteropoliácidos e seus sais resultou do trabalho desenvolvido por vários jovens investigadores na Universidade de Manchester entre os quais se encontrava um português. Neste contexto, após o enquadramento do anião de Keggin e outros relacionados no campo dos polioxometalatos, refere-se o trabalho realizado para resolver o problema da fórmula química e estrutura de heteropoliácidos e relembra-se a participação portuguesa neste estudo pioneiro, passados 80 anos sobre a data da primeira publicação.

INTRODUÇÃO AOS POLIOXOMETALATOS

A formação de polioxoaniões é um aspecto importante e de grande interesse da química do molibdénio e tungsténio em estados de oxidação elevados. Em soluções aquosas alcalinas de Mo(VI) ou W(VI) predominam os oxoaniões molibdato (MoO_4^{2-}) e tungstato (WO_4^{2-}), respectivamente, mas o abaixamento de pH provoca reacções de condensação com formação de diversos oxoiões polinucleares, dependendo da concentração, pH e tipo de ácido adicionado (Figura 1). Em soluções aquosas ácidas dificilmente se encontram espécies mononucleares na ausência de agentes complexantes. O processo de polimerização está associado à tendência dos aniões MO_4^{2-} protonados ($M = \text{Mo}, \text{W}$) expandirem a sua esfera de coordenação de 4 para 6 (ou 5) e das unidades MO_x resultantes se agregarem por partilha de átomos de oxigénio (Figura 2A). Se as espécies poliméricas forem do tipo $[\text{H}_p\text{M}_q\text{O}_x]^{n-}$, $M = \text{Mo}, \text{W}$, são designadas por *isopolianiões*. Quando em solução existem espécies aniónicas ou catiónicas susceptíveis de se ligarem por pontes de oxigénio ao metal M formam-se espécies referidas por *heteropolianiões*, de fórmula $[\text{H}_p\text{Z}_m\text{M}_q\text{O}_x]^{n-}$, onde Z é um elemento diferente de M, que pode ser não metálico ou semimetálico, como P, Si ou B, ou um metal como Al, Co ou Fe. Estes tipos de aniões são hoje incluídos no largo conjunto de espécies que se designam por *polioxometalatos*.

No seu global, os polioxometalatos (POMs) são agregados de oxigénio e metais M do grupo 5 e 6 (com excepção do crómio), que podem incorporar outros elementos de quase todos os grupos da tabela periódica. Os polioxometalatos apresentam estrutura e composição muito variadas (Figura 2B) e são frequentemente designados por nomes de investigadores que participaram no seu estudo. Os elementos M (em estados de oxidação de +4 a +6) encontram-se rodeados de iões óxido, em grupos MO_x que partilham entre si vértices e arestas (raramente faces). Os iões metálicos não se encontram no centro dos poliedros MO_x , mas sim deslocados para um vértice ou aresta devido à ocorrência de ligações π metal-oxigénio. O número de ligações deste

tipo, por átomo M, é normalmente 1 ou 2. Os restantes elementos estão igualmente ligados a oxigénio no centro de poliedros de coordenação (tetraedros, octaedros, etc.). A combinação de polioxometalatos com catiões orgânicos ou inorgânicos e um sem número de outras moléculas conduz a uma multiplicidade de compostos de propriedades e aplicações muito diversas. Podemos usar a palavra polioxometalatos para designar quer os aniões quer os compostos contendo estes aniões. M. T. Pope, no seu inultrapassável livro “Heteropoly and Isopoly Oxometalates” apresenta-nos o que era conhecido até ao início da década de 1980 [1], após o que os POMs têm sido referidos em vários livros [2-4]. Um abrangente fascículo temático do *Chemical Reviews* foi publicado em 1998 [5]. O estado actual do conhecimento foi tema de diversos artigos de revisão publicados na *Chemical Society Reviews* em 2012 [6].

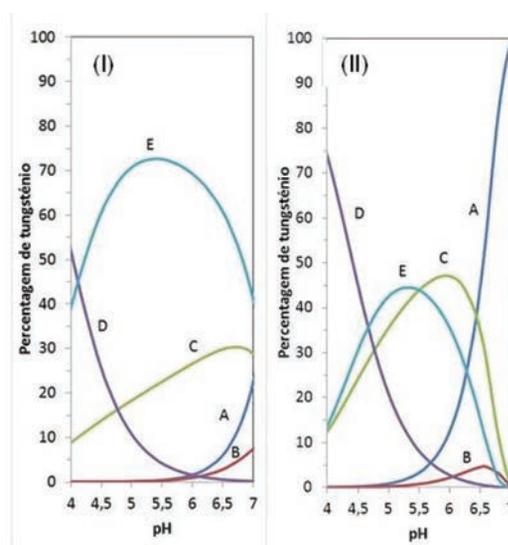


Figura 1 – Concentração de tungsténio(VI) nas diversas espécies, em função do pH, expressa em percentagem da concentração total em tungsténio: (I) 0,1 mol dm^{-3} ; (II) 0,01 mol dm^{-3} . A: WO_4^{2-} ; B: $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$; C: $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$; D: $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{6-}$; E: $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$. Diagramas calculados com base nas constantes de equilíbrio da seguinte referência: J. J. Cruywagen, I. F. J. Merwe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987) 1701–1705

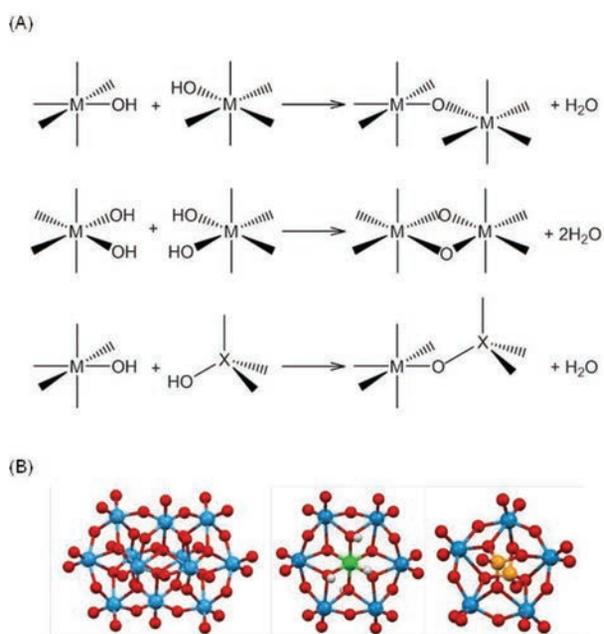


Figura 2 – (A) Exemplos de reacções de condensação conducentes à formação de espécies polinucleares. (B) Estrutura molecular de alguns POMs. Da esquerda para a direita: paratungstato B, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$; POM do tipo Anderson $[CrMo_6O_{24}H_6]^{3-}$; POM do tipo Strandberg, $[Mo_5P_2O_{23}]^{6-}$. Azul: metal M = Mo ou W; vermelho: O; laranja: P; verde: Cr; branco: H.

O ANIÃO DE KEGGIN E SEUS DERIVADOS

Os *polioxometalatos do tipo Keggin* formam um grupo interessante de heteropolianiões com aplicações em campos tão diversos como catálise, medicina e ciência de materiais [7-12]. Na base desta classe encontram-se os polioxometalatos de fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, (M = Mo e W, X = P, As, B, Si, Ge, Al, Fe, Co, etc.), que hoje são designados por *aniões de Keggin*. Nela se inclui o primeiro polioxometalato de que há notícia, o anião $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, preparado na forma de sal de amónio $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot mH_2O$ no primeiro quartel do século XIX [1]. A estrutura dos aniões de Keggin (Figura 3) foi desvendada na década de 1930 mediante estudos de difracção de raios X de pós (vide infra). Como subsequentemente se identificaram isómeros para os aniões $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, a estrutura representada na Figura 3 designa-se por α -Keggin [1]. A Figura 3C evidencia o empacotamento compacto de iões óxido, já que os polioxometalatos são muitas vezes considerados como análogos moleculares de redes de óxidos metálicos. Na continuação deste texto vamos omitir o prefixo α porque apenas vamos referir este isómero.

Para além dos polioxometalatos $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, os aniões do tipo Keggin incluem derivados lacunares e muitas outras es-

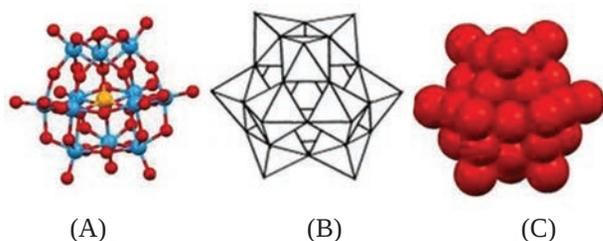


Figura 3 – Várias representações da estrutura do anião α -Keggin

pécies estruturalmente relacionadas [1]. Um derivado lacunar mantém o motivo estrutural dos aniões de Keggin, mas apresenta lacunas resultantes da ausência de alguns átomos M e correspondentes átomos de oxigénio terminal e outros (Figura 4). Os derivados lacunares podem-se ligar a iões metálicos, formando complexos com estruturas variadas, como exemplificado na Figura 4. Os aniões monolacunares $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ ligam-se a um metal por 4 ou 5 átomos de oxigénio, formando, por exemplo, derivados monosubstituídos $[XM_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{n-}$ (X = P, Si, As, etc, M' = metal de transição ou do bloco p), onde M' se encontra ainda coordenado a uma molécula de H_2O , ou $[M'(XM_{11}O_{39})_2]^{n-}$, com M' = lantanídeo ou actinídeo. Este tipo de aniões começou a ser estudado nos finais da década de 1950 [13], mais de 100 anos depois da preparação dos primeiros POMs. Os aniões trilacunares $[XM_9O_{34}]^{n-}$, por sua vez, apresentam 6 ou 7 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes (dependendo do isómero considerado, A ou B), ligando-se a agrupamentos polinucleares de metais, como, por exemplo, nos aniões sanduíche $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$, M = Mn, Co, Cu, Zn, etc, e outros [1].

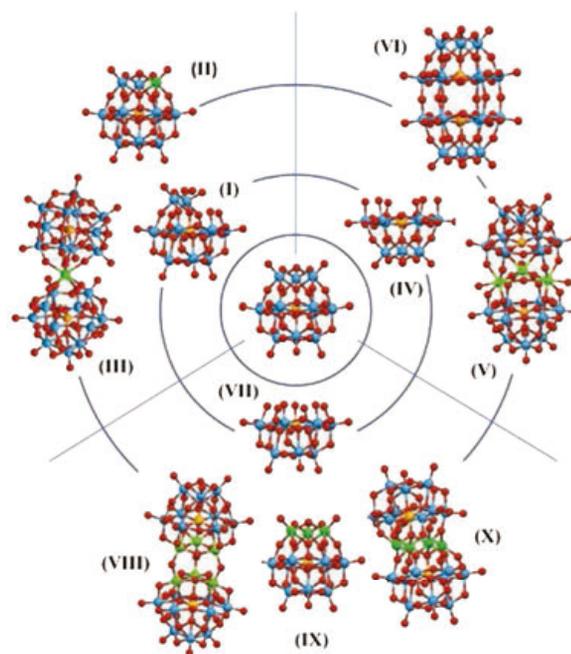


Figura 4 – Estrutura de aniões do tipo Keggin. O anião α -Keggin está no centro. Os aniões lacunares dispõem-se no círculo interior. O anião de Wells-Dawson e diversos complexos metálicos encontram-se sobre o círculo exterior. Terço superior esquerdo: (I) $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$; (II) $[XM_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{n-}$; (III) $[Ln(XM_{11}O_{39})_2]^{n-}$. Terço superior direito: (IV) A- $[XM_9O_{34}]^{n-}$; (V) $[M_3(H_2O)_3(XW_9O_{34})_2]^{n-}$; (VI) $[X_2M_{18}O_{68}]^{n-}$. Terço inferior: (VII) B- $[XM_9O_{34}]^{n-}$; (VIII) $[(SiW_9O_{34}Fe_3(OH)_2(OH)_3]^{11-}$; (IX) $[XM_9M'_3(H_2O)_3O_{37}]^{n-}$; (X) $[M_4(H_2O)_2(XW_9O_{34})_2]^{n-}$. M = Mo ou W, M' = metal de transição ou do bloco p, Ln = lantanídeo. Azul: metal M; vermelho: O; laranja: X; verde: M'

É curioso verificar que existem muitas outras espécies que derivam ou contêm fragmentos de aniões de Keggin, que parecem combinar-se de um sem número de modos, quais peças de Lego molecular. Por exemplo, os chamados aniões de Wells-Dawson, $[X_2M_{18}O_{68}]^{n-}$, (X = P, As, S) [1], parecem resultar da fusão de dois aniões de Keggin trilacunares (Figura 4). De modo análogo ao que ocorre com os aniões de

Keggin, a família de aniões de Wells-Dawson inclui derivados lacunares e seus complexos metálicos [14].

O estudo dos compostos com catiões variados e aniões do tipo Keggin ou relacionados disparou nas últimas décadas, conhecendo-se agora uma multiplicidade de POMs e de compostos com estruturas cristalinas muito diversificadas [15-17]. De esta multiplicidade de composição e estrutura resultam propriedades muito diversificadas potenciando a possibilidade de usar estes compostos em aplicações muito variadas. O nosso interesse pelos aniões do tipo Keggin está na origem do trabalho de investigação que temos vindo a desenvolver em Aveiro [18-20].

OS HETEROPOLIÁCIDOS

Os compostos com aniões de Keggin de fórmula $H_n[XM_{12}O_{40}] \cdot mH_2O$ ($X = P, Si, As, Ge, etc$) incluem-se no que se costuma designar por *heteropoliácidos* (que também abrangem os ácidos de Wells-Dawson $H_n[X_2M_{18}O_{68}] \cdot mH_2O$). Foi o estudo da estrutura cristalina de heteropoliácidos, particularmente do ácido fosfotúngstico (ou dodecatungstosfosfórico), que conduziu à determinação da estrutura do anião α -Keggin [21, 22]. Os heteropoliácidos $H_n[XM_{12}O_{40}] \cdot mH_2O$ cristalizam com elevado e variável número de moléculas de água de hidratação, dependendo das condições experimentais, nomeadamente da temperatura. A cristalização à temperatura ambiente pode originar compostos cúbicos com $m = 29-30$ (que eflorescem com perda de cristalinidade), ou triclinicos, mais estáveis, com 13-14 H_2O [23]. O aquecimento (ou outro método adequado) conduz à forma hexa-hidratada, cúbica [23, 24].

As fórmulas químicas vulgarmente usadas para estes ácidos (por exemplo, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ ou $H_3PW_{12}O_{40} \cdot aq$) mascaram completamente o facto de que nos compostos sólidos os heteropoliânions se encontram geralmente desprotonados, organizados numa rede em que os contra-catiões são protões hidratados como, por exemplo, $[H_5O_2]^+$ [1]. Este arranjo confere-lhes propriedades ácidas no estado sólido e, em certos casos, elevada condutividade eléctrica [24]. Os heteropoliácidos de Keggin são ácidos fortes, com extensas aplicações em catálise ácida [25].

No contexto da estrutura dos heteropoliácidos e seus sais, a estrutura do anião é designada por estrutura primária. Estrutura secundária designa o arranjo observado nos compostos sólidos de aniões, catiões e outras moléculas presentes, como, por exemplo, água de hidratação [26]. No campo da catálise heterogénea considera-se ainda a estrutura terciária, que é definida por características do sólido como tamanho de partícula, porosidade e área superficial [27].

MAS QUEM É KEGGIN?

O trabalho realizado por Keggin que conduziu ao conhecimento da estrutura do anião do ácido fosfotúngstico foi efectuado em Manchester, no laboratório de Física da Uni-

versidade [28]. À época, sob a direcção de W. L. Bragg, o laboratório em Manchester era um importante centro de estudo de estruturas inorgânicas, nomeadamente de silicatos e ligas metálicas [29, 30]. É hoje bem conhecido o papel dos Bragg, pai e filho, no desenvolvimento da cristalografia de raios X e do estudo de estruturas cristalinas. Sir William Lawrence Bragg (o filho), por ocasião do seu octogésimo aniversário, lembrou os seus anos na Universidade de Manchester (1919 a 1937), revendo os desenvolvimentos técnicos e teóricos, assim como os resultados mais relevantes, que surgiram nesse período [30]. Não faltou nessa revisão, intitulada “Manchester days”, uma alusão à determinação da estrutura do anião do ácido fosfotúngstico efectuada por J. F. Keggin e à elevada simetria do anião [30]. “Manchester days” inclui a lista dos investigadores que passaram pelo laboratório de Física, o que nos permite saber que J. F. Keggin entrou para o grupo no ano lectivo de 1931-1932, no mesmo ano de alguém chamado J. R. de A. Santos [30].

Podemos seguir o percurso de Keggin em Manchester através das suas publicações e simultaneamente observar o desenrolar do trabalho feito no laboratório de Física para resolver o problema da estrutura dos heteropoliácidos e seus sais. Em 1933 Keggin publica duas cartas na revista *Nature*, sobre a estrutura cristalina de duas formas cúbicas do ácido fosfotúngstico, com 6-7 e 30 moléculas de água de hidratação, respectivamente [21, 31]. Na primeira destas cartas, datada de 10 de Maio (Figura 5), Keggin descreve sucintamente e pela primeira vez, a estrutura do anião do ácido fosfotúngstico [21]. Nela se pode ler o seguinte:

“The structure of 12-phosphotungstic acid has recently been found in this laboratory by X-ray analysis, using the powder method. The phosphorus atom is at the centre of a regular tetrahedral group of four oxygen atoms, and each tungsten atom is approximately at the centre of a distorted octahedral group of six oxygen atoms. (...) The complex anion is found experimentally to be $PW_{12}O_{40}^{-3}$ and has the point group symmetry T_d . The twelve WO_6 octahedra are arranged in four groups. (...) Four such groups of three octahedra are arranged round the central PO_4 tetrahedron in tetrahedral symmetry, so that each oxygen of the PO_4 tetrahedron is now an oxygen already shared between three WO_6 octahedra.”

A descrição mais completa foi publicada em 1934 [22]. Keggin atribuiu ao hidrato estudado a fórmula $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$. Convém notar que, à época, as fórmulas químicas dos heteropoliácidos não eram ainda conhecidas com exactidão. Só em 1977 ficou esclarecido qual a verdadeira fórmula molecular deste ácido fosfotúngstico, no artigo de A. Levy e colaboradores intitulado “Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate, $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{3-})$. The True Structure of Keggin’s “Pentahydrate”, from Single-Crystal X-ray and Neutron Diffraction Data” [32]. Apesar dos métodos mais rigorosos não confirmarem as dimensões interatómicas determinadas por Keggin, a estrutura do anião (Figura 6) perdura até hoje.

NATURE JUNE 24, 1933 N A T

to eliminate all possible experimental 'snags', but there is no doubt that at zero angle and at velocities of several hundred volts the effect occurs. At the same time it is a striking fact that the L_α loss corresponding to three collisions is obtainable, and in fact the probability L_3/L_1 is much greater than is to be expected from a simple point of view. The experiment has been extended from zero angle and it appears that the L_α loss at three or four hundred volts reaches a maximum intensity at three or four degrees, but at thirty degrees is entirely absent in spite of the very high intensity of L_α .

These are remarkable facts and one explanation which suggests itself, with due diffidence in view of the smallness of relativistic spin on the quantum theory, is that the isotropically scattered electrons from helium are polarized. It seems clear that they are in some manner different from the original electrons which leave the electron gun, for had they been precisely similar the probability of a further inelastic collision would have been precisely the same.

I propose to extend these observations to larger angles than thirty degrees and to gases other than helium. Some results are shown in Fig. 1. There are twelve different exposures on this film, the six lines at the top having been taken with a smaller magnetic field to serve the purpose of reference lines for intensity measurement. The six spectra shown below are of increasing times of exposure from right to left. The absence of L_α is to be noted (though it is just visible in 5) and the presence of L_β in 5 and 6. The photographs lose a good deal in reproduction.

R. WHEDDENOR.
The University,
Leeds.
June 12.
Phil. Mag., 1933.

Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid

The structure and formulae of the heteropolyacids have long been a subject for speculation. In 1929, Pauling, on theoretical grounds, proposed a structure for the molecules of the 12-heteropoly acids, which gave the formula of 12-phosphotungstic acid as $H_3[PO_4W_{12}O_{40}(OH)_6] \cdot nH_2O$.

The structure of 12-phosphotungstic acid has recently been found in this laboratory by X-ray analysis, using the powder method. The phosphorus atom is at the centre of a regular tetrahedral group of four oxygen atoms, and each tungsten atom is approximately at the centre of a distorted octahedral group of six oxygen atoms. The complex anionic group is surrounded by twelve WO_4 groups as a shell, linked together by shared oxygen atoms. The arrangement differs from that proposed by Pauling. The complex anion is found by experiment to be $PW_{12}O_{40}^{3-}$ and has the point group symmetry T_d . The twelve WO_4 octahedra are arranged in four groups. Each group consists of three WO_4 octahedra arranged round a tetrahedral axis, so that the coordinates of the three tungsten atoms are of the type (a, a, b) , (b, a, a) , with two co-ordinates equal, referred to the rectangular axes of cubic symmetry, with origin at the centre of the central phosphorus atom.

Fig. 1 shows the arrangement of one group of three WO_4 octahedra relative to the PO_4 tetrahedron. Considering at first only this one group of three octahedra, there is one oxygen shared in common between the three WO_4 octahedra and the central PO_4 tetrahedron, and each octahedron shares two other oxygens, one with each of its two neighbours. Thus each octahedron has two edges shared, one with each of the two neighbouring octahedra. Four such groups of three octahedra are arranged round the central PO_4 tetrahedron in tetrahedral symmetry, so that each oxygen of the PO_4 tetrahedron is now an oxygen already shared between three WO_4 octahedra.

The complete acidic anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ is shown in a simplified form in Fig. 2. It will be seen that each WO_4 octahedron, besides sharing two oxygens with octahedra in its own group of three, also shares two oxygens with octahedra in other groups. In the complete acidic anion each WO_4 octahedron consists of one oxygen shared between three WO_4 octahedra and one PO_4 tetrahedron, four oxygens shared between two WO_4 octahedra, and one oxygen unshared with other polyhedra. The twelve tungsten atoms lie on a sphere with the most even distribution possible, each tungsten atom being equidistant from four other tungsten atoms.

In the partially dehydrated acid examined, which contained six or seven molecules of water of crystallization per molecule of acid, these acidic anions pack together with body-centred cubic symmetry, of point group symmetry T_d . The edge of the unit cube is 12.14 ± 0.005 A. The water of crystallization packs in the interstices between the anions. The agreement between observed intensities and those calculated for this structure is good, and proves its correctness.

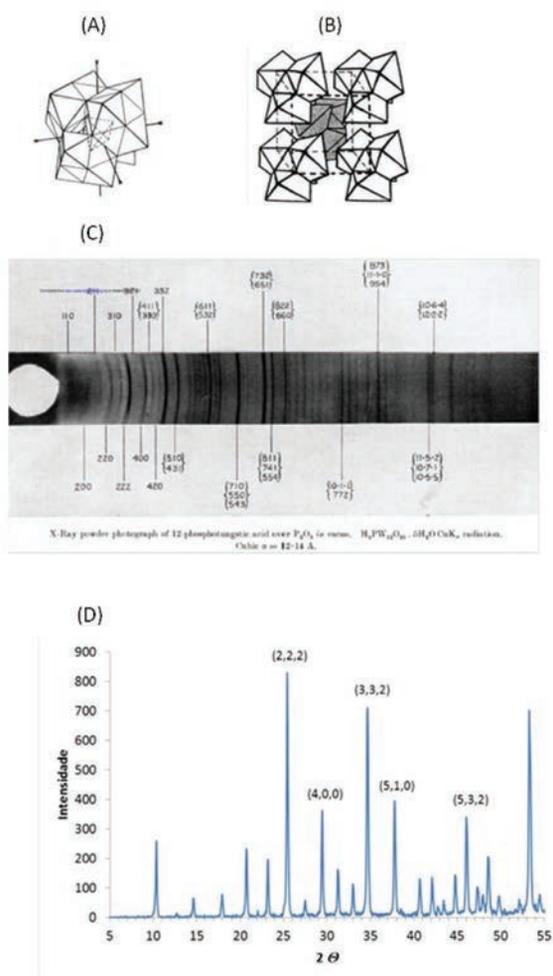
This structure gives the formula of the molecule of 12-phosphotungstic acid as $H_3[P(WO_4)_{12}] \cdot nH_2O$, to indicate that the anion is a modified PO_4 tetrahedral group, in which each of the four oxygen atoms has been replaced by a WO_4 group, each WO_4 group consisting of three WO_4 octahedra sharing oxygens with other octahedra. This formula agrees with the mass of chemical evidence. This work will shortly be published elsewhere in more detail.

It has been proved that the molecule of several other 12-heteropoly acids also have this type of structure, which is apparently the structure for the whole series of the 12-heteropoly acids. The examination of other acids is not yet complete. Work is also in progress on the structures of other hydrates and salts of the heteropoly acids.

J. F. KEGGIN,
Physical Laboratories,
University, Manchester.
May 10.

* Pauling, L., J. Amer. Chem. Soc., 51, 1098; 1929.

Figura 5 – Páginas da revista Nature com a comunicação de J. F. Keggin (Nature, 131 (1933) 908-909)



Um último artigo sobre heteropoliácidos, da autoria de J. W. Illingworth e Keggin, surge em 1935 [33]. Intitulado “Identification of the 12-heteropoly-acids and their salts by means of X-Ray Powder Photographs”, o artigo começa por referir o trabalho de base já realizado naquele laboratório, ou seja, os artigos de Keggin [33], Signer e Gross [34] e Santos [35], após o que lista um conjunto de heteropoliácidos e seus sais que cristalizam com a estrutura do ácido fosfotúngstico hexa-hidratado, identificados a partir do padrão de difracção de raios X de pós. Esta lista envolve espécies com os aniões $[XW_{12}O_{40}]^n$, $X = P, As, Si, Ge, B, 2H$ e $[XMo_{12}O_{40}]^n$, $X = P, As, Si, Mn(IV), Ti(IV)$, incluindo alguns ácidos, sais de amónio, de catiões de metais alcalinos e de $Tl(I)$, num total de mais de trinta compostos.

A existência de várias formas hidratadas com estruturas diferentes e a dificuldade em determinar o número de moléculas de água de hidratação constituiu um problema para os investigadores de Manchester. Apesar da comunicação de Keggin em 1933 sobre o ácido fosfotúngstico com 29-30 moléculas de água [31], só em 1936 Bradley e Illingworth divulgaram a estrutura deste hidrato, com um agradecimento ao Dr. J. F. Keggin por ter fornecido uma fotografia da difracção de raios X de pó do composto [36]. Keggin tinha, correctamente, identificado que o anião nos

Figura 6 – Estrutura de Keggin do ácido fosfotúngstico, dito penta-hidratado: (A) Estrutura do anião $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$; (B) arranjo cúbico de corpo centrado de aniões; (C) padrão de difracção de raios X. Reproduzido de Proc. R. Soc. Lond. A, 144 (1934) 75–100, com autorização da Royal Society of Chemistry. Para comparação mostra-se em (D) o padrão de DRX de pós do $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$

dois hidratos era o mesmo. No entanto o empacotamento de aniões é diferente nos dois hidratos, sendo o composto hexa-hidratado mais denso quando comparado com o mais hidratado ($5,6 \text{ g cm}^{-3}$ versus $3,6 \text{ g cm}^{-3}$).

Após esta data, o nome de J. F. Keggin não aparece mais como autor ligado ao meio académico. Foi possível ainda encontrá-lo nalguns artigos [37, 38] e na literatura de patentes, até cerca de 1955. Nestes casos, as filiações apresentadas sugerem que Keggin desenvolveu a sua vida profissional na indústria.

É interessante notar que Keggin, um estudante de doutoramento [39], aparece como único autor na maioria das suas publicações de Manchester [21, 22, 31]. Bragg, o director do laboratório, e seu orientador (assim como de Santos) [39, 40], surge na frase “communicated by W. L. Bragg” no artigo publicado em *Proceedings* [22] e nos agradecimentos. A. J. Bradley, investigador com um papel preponderante na determinação de estruturas pelo método de difracção de raios X de pós [29, 30], também aparece apenas nos agradecimentos [22, 33].

A determinação da estrutura do anião $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [21, 22] e o reconhecimento de que aquela estrutura se mantém noutros heteropoliácidos e seus sais [33] constitui a importante contribuição de Keggin para a química estrutural dos polioxometalatos. Sabe-se que desde meados do século XIX se conheciam compostos com estes aniões e que diversas propostas de estrutura existiam à época do estudo de Keggin, que no seu artigo de 1934 faz uma revisão bibliográfica do que era conhecido. No seu conjunto, as referências [21] e [22] ultrapassam as mil citações, apesar de as designações “anião de Keggin” e “estrutura de Keggin” já terem encontrado o seu caminho para os livros de texto e serem apresentadas frequentemente sem referência ao trabalho original.

É de todo notável que o trabalho de Keggin tenha sido em grande parte confirmado nos estudos mais sofisticados realizado quarenta anos depois [32], e nas inúmeras determinações realizadas desde então [1]. É com toda a justiça que o seu nome é hoje recordado associado à estrutura que determinou. A estrutura secundária dos heteropoliácidos $\text{H}_n[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, associada à variabilidade do grau de hidratação observado, continua a ser tema de estudo até aos dias de hoje [24].

Não deixa de ser curioso que não haja hoje menção de Bragg no campo dos polioxometalatos, apesar de pelo menos a determinação da estrutura primária dos aniões de Keggin e de Dawson (esta última no *Cavendish Laboratory* em Cambridge [41]) terem sido obtidas em laboratórios sob a direcção.

E O TAL J. A. SANTOS?

Ao contrário do que o título deste artigo parece sugerir, o nome de Keggin não aparece ligado ao de Santos na autoria de artigos científicos. Sabe-se que J. A. Santos trabalhou

em Manchester, na mesma época de Keggin, no estudo de estrutura de silicatos (mencionado em [30]), do cloreto de cobalto(II) anidro [42] e dos sais de céσιο de diversos heteropoliácidos [35]. Deste trabalho surgiu ainda a proposta de uso do ácido fosfomolibdico para a determinação gravimétrica de céσιο e potássio [43] e um artigo sobre difracção de raios X de pós a baixa temperatura [44].

No seu artigo sobre os sais de céσιο [35], Santos concluiu que todos os sais estudados tinham 3 catiões céσιο e apresentavam a estrutura cristalina do ácido fosfotúngstico, ou seja, que tinha preparado sais com a fórmula geral $\text{Cs}_3\text{H}_{n-3}\text{XW}_{12}\text{O}_{40}$, onde n é a carga do anião e $\text{X} = \text{Si}, \text{B}, 2\text{H}$. Nas suas palavras:

“An investigation by X-rays into the structure of caesium salts of several heteropolyacids has been carried out. The investigation follows upon earlier work by Keggin on the same structure of the 5-hydrate of phosphotungstic acid published in the “Proceedings of the Royal Society”. It has been found that in the caesium salts the arrangement of the anions is the same of the 5-hydrate of the acid. The caesium atoms occupy the positions previously occupied by 3 of the 5 molecules of water of crystallization. (...) It is interesting to find that the number of caesium atoms in the molecules of silico-, boro-, and metatungstate is also 3. (...) Corresponding salts with rubidium and thallium, in place of caesium, (...) have the same structure.”

Santos talvez tivesse ficado surpreendido se soubesse que ainda hoje se estudam os sais de céσιο do ácido fosfotúngstico, que podem ocorrer com diversas estequiometrias [45], dado o seu interesse e utilização em catálise ácida, e que o seu artigo ainda é ocasionalmente citado [46].

Não foi difícil identificar o investigador com nome português que trabalhou com W. L. Bragg em Manchester no campo da cristalografia de raios X no início da década de 1930 [40, 47-49]. Trata-se de João Rodrigues de Almeida Santos, nascido em Viseu em Março de 1906 e falecido em 1975. Professor da Universidade de Coimbra, foi Director do Departamento de Física a partir de 1948. Hoje, dá nome à Biblioteca do Departamento de Física da Universidade de Coimbra. Santos doutorou-se na Universidade de Manchester em Janeiro de 1935 com a tese intitulada “An X-ray investigation into the structure of anhydrous cobaltous chloride, CoCl_2 – at room and very low temperatures – and caesium, rubidium and thallium salts of certain 12-heteropoly acids” [40, 47-49]. Licenciado em Ciências Físico-Químicas com elevada classificação, Santos possuía as habilitações adequadas à resolução de um problema que envolvia ambas as disciplinas. Após o seu doutoramento regressou à Universidade de Coimbra, onde ainda desenvolveu investigação em estruturas de sólidos, tendo adquirido um aparelho para esse fim [47, 48]. Aquando da prestação de provas para Professor Extraordinário, em 1947, apresentou uma dissertação sobre “Estudo, pelos raios X, do fosfotungstato de prata” [50]. Publicado em português, este trabalho não aparece mencionado nos artigos posteriores sobre o assunto [51]. O estudo do fosfotungstato

de prata ocupou-o durante mais algum tempo, mas os seus interesses seguiram outros rumos, nomeadamente para a Física Nuclear [47, 48]. Mas Almeida Santos providenciou para que outro membro do corpo docente se fosse doutorar a Londres sob a supervisão de Kathleen Lonsdale e todo este trabalho pioneiro poderá estar na origem do actual Centro de raios X da Universidade de Coimbra [49]

COMENTÁRIO FINAL

Uma das autoras (AMVC) foi aluna do Professor Almeida Santos nos anos lectivos de 1962/63 e 63/64. Relembra um professor original, com sentido de humor, que fazia perguntas nas aulas a que só os mais afoitos tentavam responder. No início dos anos 1960, o uso da literatura científica não era muito incentivado na Universidade de Coimbra e os alunos também não estavam geralmente a par dos trabalhos de investigação dos seus professores. Após alguns anos que as autoras já levam de estudos com os aniões do tipo Keggin, não deixou de ser uma surpresa verificar a existência de participação portuguesa nos estudos estruturais iniciais sobre polioxometalatos, que desejamos partilhar. Só podemos especular se o anião de Keggin não poderia ter sido também o anião de Santos.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Universidade de Aveiro e ao CICECO todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [2] M.T. Pope, A. Muller (eds.), "Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity", Kluwer, Dordrecht, 1994
- [3] M.T. Pope, A. Muller (eds.), "Polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications", Kluwer, New York, 2002
- [4] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Muller, M.T. Pope (eds.), "Polyoxometalate Molecular Science", Kluwer, Dordrecht, 2003
- [5] C.L. Hill (ed.), *Chem. Rev.* **98** (1998) fascículo 1 (número temático)
- [6] L. Cronin, A. Muller (eds.), *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) fascículo 22 (número temático)
- [7] C.L. Hill (ed.), *J. Mol. Catal. A: Chem.* **262** (2007) fascículo 1-2 (número temático)
- [8] A.M.V. Cavaleiro, in J.L. Figueiredo, M.M. Pereira, J. Faria (eds.), "Catalysis from theory to applications", Coimbra University Press, Coimbra, 2008, pp. 335-354
- [9] T. Yamase, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 4773-4782
- [10] Y. Song, R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7384-7402
- [11] D. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 1736-1758
- [12] D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **98** (1998) 359-387
- [13] A.M.V. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesus, H.I.S. Nogueira, in P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby (Eds), "Metal Clusters in Chemistry", vol. 1, VCH, Weinheim, 1999, pp. 444-458
- [14] L.E. Briand, G.T. Baronetti, H.J. Thomas, *Appl. Catal. A: General* **256** (2003) 37-50
- [15] H.N. Miras, J. Yan, D. Long, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7403-7430
- [16] Y. Song, D. Long, C. Ritchie, L. Cronin, *The Chemical Record* **11** (2011) 158-171
- [17] D. Fan, J. Hao, Q. Wei, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **22** (2012) 301-306
- [18] J.L.C. Sousa, I.C.M.S. Santos, M.M.Q. Simões, J.A.S. Cavaleiro, H.I.S. Nogueira, A.M.V. Cavaleiro, *Catal. Commun.* **12** (2011) 459-463
- [19] F.M. Santos, P. Brandão, V. Félix, M.R.M. Domingues, J.S. Amaral, V.S. Amaral, H.I. S. Nogueira, A.M.V. Cavaleiro, *Dalton Trans.* **41** (2012) 12145-12155
- [20] R.J.B. Pinto, C.M. Granadeiro, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, A.M.V. Cavaleiro, T. Trindade, H.I.S. Nogueira, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 1890-1896
- [21] J.F. Keggin, *Nature* **131** (1933) 908-909
- [22] J.F. Keggin, *Proc. R. Soc. Lond. A* **144** (1934) 75-100
- [23] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Herve, S. Lauenay, *J. Mater. Chem.* **2** (1992) 971-978
- [24] U.B. Mioc, M.R. Todorovic, M. Davidovic, P. Colombari, I. Holclajtner-Antunovic, *Solid State Ionics* **176** (2005) 3005-3017
- [25] M. Misono, I. Ono, G. Koyano, A. Aoshima, *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 1305-1311
- [26] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **29** (1987) 269-321
- [27] M. Misono, *Chem. Commun.* (2001) 1141-1152
- [28] Trata-se da *Victoria University of Manchester*, conhecida por *University of Manchester* (1903-2004). A actual *The University of Manchester* resultou da fusão da *Victoria University of Manchester* com o *University of Manchester Institute of Science and Technology* (UMIST) em 2004.
- [29] R.W. James in P.P. Ewald (Ed.), "Fifty Years of X-Ray Diffraction", International Union of Crystallography, Utrecht, 1962, 420-429
- [30] W.L. Bragg, *Acta Cryst.* **A26** (1970) 173-177
- [31] J.F. Keggin, *Nature* **132** (1933) 351
- [32] G.M. Brown, M.-R. Noe-Spirlet, W.R. Busing, H.A. Levy, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 1038-1046
- [33] J.W. Illingworth, J.F. Keggin, *J. Chem. Soc.* (1935) 575-580
- [34] R. Signer, H. Gross, *Helv. Chim. Acta* **17** (1934) 1076-1080
- [35] J.A. Santos, *Proc. R. Soc. Lond. A* **150** (1935) 309-322
- [36] A.J. Bradley, J.W. Illingworth, *Proc. R. Soc. Lond. A* **157** (1936) 113-131
- [37] J.F. Keggin, F.D. Miles, *Nature* **137** (1936) 577-578
- [38] J.F. Keggin, G. Morris, A.M. Yuill, *J. Text. Inst.* **40** (1949) T702-T714

- [39] M.T. Pope, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 1561
- [40] A.J.S. Fitas, E.V. Gomes, F. Nunes, J.P. Príncipe, comunicação apresentada na 4th *International Conference of the European Society for the History of Science*, Barcelona, 18-20 Novembro 2010
- [41] B. Dawson, *Acta Cryst.* **A6** (1953) 113–126
- [42] H. Grime, J.A. Santos, *Zeits. Krist.* **88** (1934) 136–141
- [43] J.W. Illingworth, J.A. Santos, *Nature* **134** (1934) 971
- [44] J.A. Santos, J. West, *J. Sci. Instrum.* **10** (1933) 219–221
- [45] V.Z. Sasca, O. Verdes, L. Avram, A. Popa, A. Erdohelyi, A. Oszko, *Appl. Catal. A: General* **451** (2013) 50–57
- [46] M.H. Haider, N.F. Dummer, D. Zhang, P. Miedziak, T.E. Davies, S.H. Taylor, D.J. Willock, D.W. Knight, D. Chadwick, G.J. Hutchings, *J. Catal.* **286** (2012) 206–213
- [47] A.J.F. Leonardo, D.R. Martins, C. Fiolhais, *Gazeta de Física* **34/2** (1991) 9–15
- [48] http://fisica.uc.pt/xt/pessoas/Homenagem_Almeida_Santos.pdf. Acedido em 15-04-2013. Alternativamente consultar o site www.fis.uc.pt/ e seguir os links: [pessoas>emeritae>homenagens](#).
- [49] M.O. Figueiredo, M. Costa, A.M. Damas, M.T. Duarte, M.A. Carrondo, *IUCR Newslett.* **14/2** (2006) 8–13
- [50] J.R. Santos, *Revista da Faculdade de Ciências da UC* **16** (1947) 5–66
- [51] M.A. Parent, J. B. Moffat, *Langmuir* **12** (1996) 3733–3739

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

SUBSTITUIR O INSUBSTITUÍVEL

O Bisfenol A (BFA) é um composto orgânico utilizado como monómero na produção de policarbonatos e de resinas epóxi, entre outros produtos. Os policarbonatos são utilizados na produção de materiais plásticos que contactam com os alimentos (por exemplo garrafas reutilizáveis, biberões e recipientes plásticos de armazenamento), enquanto as resinas epóxi são empregues no revestimento interno de latas e contentores de alimentos e bebidas. Portanto, o BFA presente nos recipientes de armazenamento pode ser transferido para os alimentos, contaminando-os, sendo posteriormente ingerido.

As análises que recorrem a testes de toxicidade padronizados têm provado até ao momento a segurança dos níveis actuais de exposição humana ao BFA, que são relativamente baixos. No entanto, os resultados de estudos toxicológicos recentes, que utilizam novas abordagens para testar os efeitos da toxicidade a longo prazo, levaram a que a *Food and Drug Administration* (FDA) tenha mostrado alguma preocupação sobre os possíveis efeitos do BFA no cérebro e na próstata de fetos, bebés e crianças. Por essa razão, a FDA, em cooperação com o Programa Nacional de Toxicologia americano, tem levado a cabo vários estudos aprofundados para responder a questões fundamentais e esclarecer dúvidas sobre os riscos do BFA para a saúde pública (disponível em <http://www.fda.gov/newsevents/publichealthfocus/ucm064437.htm>).

Em Junho de 2011 a União Europeia proibiu o uso de BFA no fabrico de biberões e copos de plástico infantis e, em Outubro de 2012, a França tornou-se o primeiro país a alargar a proibição (em vigor a partir de 2015) do uso do BFA na produção de quaisquer materiais que estejam em contacto com os alimentos. É, por isso, imprescindível encontrar alternativas aos policarbonatos e resinas epóxi produzidos a partir do BFA. Não se trata, contudo, de uma tarefa simples. Por um lado, a substituição dos policarbonatos em biberões e copos infantis poderá ser uma tarefa relativamente fácil, uma vez que já existem no mercado poliésteres e polipropilenos que estão a ser utilizados em aplicações similares. No entanto, quanto a encontrar-se um produto alternativo às resinas epóxi - especialmente para o revestimento de latas - a questão torna-se mais complicada sob o ponto de vista técnico, constituindo, assim, um desafio para os próximos anos.

(adaptado do artigo *BPA: friend or foe?*, disponível em <http://www.rsc.org/chemistryworld/2012/11/bpa-bisphenol>)

Marcelo Vaz Osório
(dcf20959@ff.up.pt)



SOCIEDADE PORTUGUESA DE

QUÍMICA

SPQ

ENVIE-NOS O SEU CONTRIBUTO PARA: bquimica@quimica.uminho.pt

Made in Europe for the World

ChemPubSoc
Europe

A consortium of 16 European Chemical Societies

2010. 18 issues

ChemPhysChem is a leading journal for chemical physics and physical chemistry. The journal offers an attractive mixture of Communications, Articles & Minireviews
www.chemphyschem.org

2010. 18 Issues.

ChemBioChem is a leading journal for chemical biology and biological chemistry. The journal offers an attractive mixture of Communications, Full Papers, Reviews & Minireviews
www.chembiochem.org



10 years of excellent publishing

*2008 Journal Citation Reports® (Thomson Reuters, 2009)

 WILEY-VCH

For further information and to subscribe
please send an e-mail to:

cs-journals@wiley.com

(Americas, Europe, Middle East and Africa, Asia Pacific)

service@wiley-vch.de (Germany, Austria, Switzerland)

cs-japan@wiley.com (Japan)

ESTUDO DE DOIS POLIMORFOS DA PIRAZINAMIDA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO E ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Ricardo A. E. Castro^{1,*}, Teresa M. R. Maria^{2,*}, António O. L. Évora², João Canotilho¹, M. Ermelinda S. Eusébio²

¹ CEF, Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra – Pólo das Ciências da Saúde,

² CQC, Departamento de Química da Universidade de Coimbra

rcastro@ff.uc.pt, troseiro@ci.uc.pt

O trabalho proposto permite ao professor introduzir o tema do polimorfismo de sólidos cristalinos tomando como exemplo um activo farmacêutico. São evidenciados aspectos fundamentais de natureza físico-química como interacções intra e intermoleculares, estabilidade termodinâmica e cinética das fases. Numa perspectiva Ciência-Tecnologia-Sociedade esta experiência interdisciplinar pode ser realizada tanto em cursos de Termodinâmica Química, como em disciplinas de Métodos Instrumentais de Análise, como ilustração de dois dos métodos leccionados, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

1. INTRODUÇÃO

POLIMORFISMO

O polimorfismo é definido por McCrone [1] como a capacidade de uma substância cristalizar em mais do que uma forma cristalina podendo esta apresentar-se num dos sete sistemas cristalinos fundamentais: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal ou cúbico. Uma vez que as interacções intra e intermoleculares, tais como ligação de hidrogénio e interacções de van der Waals, são diferentes nos diversos arranjos tridimensionais de empacotamento cristalino, os polimorfos apresentam diferentes propriedades físico-químicas no estado sólido: solubilidade, velocidade de dissolução, biodisponibilidade, estabilidade, temperatura de fusão, capacidade calorífica, entre outras. É pois, fundamental caracterizar as várias formas polimórficas de uma dada substância.

O estudo do polimorfismo revela-se de grande importância em domínios onde as diferenças de propriedades resultantes de diferenças de estrutura cristalina afectam a processabilidade e/ou as características do produto acabado sendo de destacar as áreas da produção farmacêutica [2, 3], da indústria agroquímica [4], de pigmentos [5, 6], de explosivos [7] e de alimentos [8-10].

É de salientar o impacto do polimorfismo na indústria farmacêutica, já que cerca de 30-50 % dos activos farmacêuticos com massa molar inferior a 600 g.mol⁻¹ apresentam polimorfismo [2]. A descoberta de uma nova forma polimórfica de um activo farmacêutico pode atrasar a sua comercialização e trazer graves prejuízos à indústria farmacêutica [11, 12], mas pode também ter o efeito inverso [13, 14].

CONSIDERAÇÕES DE NATUREZA TERMODINÂMICA E CINÉTICA

A condição de equilíbrio entre duas fases de uma substância pura, a pressão e temperatura constantes, traduz-se pela

igualdade das respectivas energias de Gibbs molares (potenciais químicos) [15]:

$$G_{m,A} = G_{m,B}$$

A transformação espontânea da fase B para a fase A ocorrerá quando $G_{m,A} < G_{m,B}$.

A regra das fases de Gibbs indica o número de propriedades intensivas, também conhecido como graus de liberdade, F , que podem ser livremente variadas sem perturbar o estado de equilíbrio de um sistema com um número fixo de componentes, C , e um número, também fixo de fases coexistentes, P . De acordo com a regra das fases de Gibbs o número de graus de liberdade de um sistema é dado pela equação que se segue,

$$F = C + 2 - P$$

No caso de uma substância pura ($C = 1$) que apresenta polimorfismo, se existir apenas uma fase sólida, isto é um polimorfo, $P = 1$ pelo que $F = 2$, o que quer dizer que a temperatura e a pressão podem ser variadas sem que ocorra alteração do número de fases. Se existirem duas fases sólidas, isto é, dois polimorfos em equilíbrio então $P = 2$ donde resulta $F = 1$, o que significa que a uma dada pressão a temperatura do sistema é fixa e corresponde à temperatura de transição. Pela regra das fases conclui-se que para um dado valor de pressão e de temperatura apenas pode existir uma fase, isto é, apenas uma forma é termodinamicamente estável sendo as outras metaestáveis, excepto na temperatura de transição onde as duas fases se encontram em equilíbrio.

Os diagramas da energia de Gibbs em função da temperatura, $G = f(T)$, a pressão constante, são correntemente utilizados para representar a estabilidade termodinâmica relativa de polimorfos. A pressão constante,

$$dG = -SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Para uma dada fase de uma substância a representação da energia de Gibbs molar em função da temperatura apresentará declive negativo, igual em valor absoluto à respectiva entropia molar para o valor de temperatura considerado. A segunda derivada da energia de Gibbs em função da temperatura a pressão constante permite tirar conclusões quanto à curvatura da função:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$$

Como C_p é sempre positivo, $-\frac{C_p}{T}$ será sempre negativo, assim a curva $G = f(T)$ terá sempre concavidade negativa como se pode observar na Figura 1.

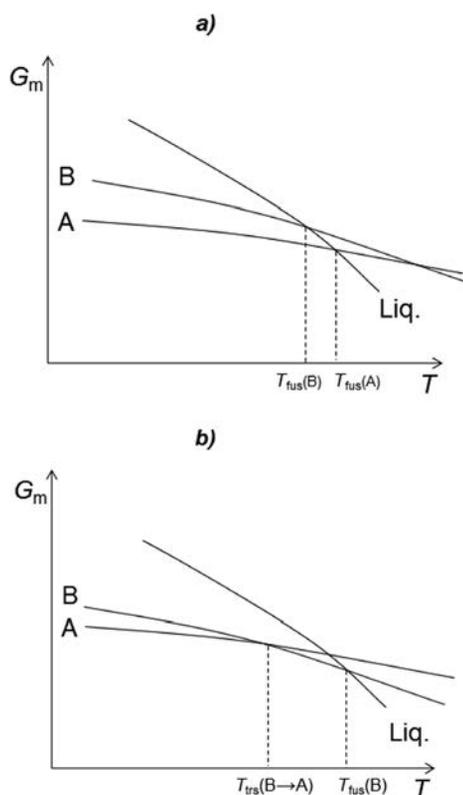


Figura 1 – Diagrama de energia de Gibbs em função de temperatura, a pressão constante, num sistema dimórfico: a) monotrópico; b) enantiotrópico

A relação entre duas formas polimórficas pode ser monotrópica ou enantiotrópica (*vide* Figura 1). Nos sistemas monotrópicos (Figura 1a) apenas um polimorfo é estável abaixo da temperatura de fusão, forma A, ou seja $G_{m,A}$ é sempre inferior a $G_{m,B}$. As curvas de energia de Gibbs das formas A e B em função da temperatura não se cruzam antes da fusão e não se observa a transformação reversível entre as duas formas. A forma B, termodinamicamente metaestável transformar-se-á espontaneamente em A, o polimorfo termodinamicamente estável, ($B \rightarrow A$, porque $G_{m,A} < G_{m,B}$) se a cinética do processo for favorável. A transformação inversa nunca ocorrerá. Nos sistemas enantiotrópicos (Figura 1b) existe um valor de temperatura abaixo do ponto de fusão para o qual ocorre a transformação reversível da forma B na forma A, cruzando-se as curvas de energia de Gibbs ($G_{m,A} = G_{m,B}$). Assim, antes da transição

a forma termodinamicamente estável é a A ($G_{m,A} < G_{m,B}$) e depois da transição é a forma B ($G_{m,B} < G_{m,A}$). No entanto, devido a impedimentos cinéticos decorrentes da nucleação e crescimento de uma fase sólida no seio de outra, a transformação entre formas sólidas poderá não ser observada. Assim, podemos encontrar sistemas em que a transição se observa em todas as situações, e outros em que devido a impedimentos cinéticos a transição não ocorre ou é observada apenas passados alguns dias [16, 17] ou até mesmo anos [18].

Burger e Ramberger estabeleceram algumas regras empíricas que permitem estimar as relações de estabilidade termodinâmica entre formas polimórficas [19, 20]. No contexto da aplicação de calorimetria diferencial de varrimento ao estudo de polimorfismo são de destacar as duas regras que se seguem: *Regra do calor de transição*: (a) Se for observada, a um dado valor de temperatura, uma transição endotérmica entre duas formas sólidas, pode-se supor que existe um ponto de transição abaixo desse valor de temperatura, ou seja, as duas formas serão enantiotrópicas; (b) se a transição de fase entre duas formas sólidas for exotérmica, a um dado valor de temperatura, pode-se supor que não há um ponto de transição abaixo dessa temperatura, isto é, as duas formas serão monotrópicas. *Regra do calor de fusão*: Se a forma que funde a temperatura mais elevada apresentar menor entalpia de fusão as duas formas são geralmente enantiotrópicas; caso contrário são monotrópicas.

2. OBJECTIVO DA AULA

Neste trabalho propõe-se o estudo de dois polimorfos de um activo farmacêutico, o qual permitirá ao professor a introdução do tema polimorfismo e a importância do conhecimento das estabilidades relativas de formas polimórficas, bem como o contacto com os métodos instrumentais de análise espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). O trabalho já foi testado no âmbito das disciplinas de Métodos Instrumentais de Análise, leccionadas na Faculdade de Farmácia e no Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

A espectroscopia de infravermelho é um método de estudo com grande potencialidade para a identificação de grupos funcionais e de compostos orgânicos a partir de bases de dados, sendo de grande utilidade no estudo de compostos cujas moléculas estão envolvidas em ligações de hidrogénio. O estabelecimento de ligações de hidrogénio D–H...A (D e A são os átomos dador e aceitador na ligação de hidrogénio, respectivamente) origina um deslocamento da vibração de alongação D–H para valores de menor frequência, deslocamento este que é proporcional à intensidade da interacção. O perfil e a intensidade da banda são também alterados. O trabalho proposto pretende mostrar a utilidade da espectroscopia de infravermelho na identificação de polimorfos que apresentem redes de ligações de hidrogénio diferentes.

A calorimetria diferencial de varrimento é um dos métodos de análise térmica mais utilizado em investigação de

sólidos orgânicos e, conseqüentemente, no estudo do polimorfismo. Entre os métodos térmicos é, sem dúvida, o mais quantitativo, na medida em que permite determinar os valores das propriedades termodinâmicas das transições de fase com mais rigor. A informação obtida, dos registos de transições de fase no processo de aquecimento e das transições que ocorrem no arrefecimento, é bastante importante para o conhecimento das estruturas envolvidas. Entre a informação possível de retirar dos estudos de análise térmica são de referir a temperatura e a entalpia de transição de fase, e também dados referentes à pureza do composto em análise (pureza química e pureza estrutural-polimorfismo).

O composto escolhido para o trabalho laboratorial proposto é a pirazinamida, pirazina-2-carboxamida (Figura 2). A pirazinamida é um activo farmacêutico de primeira linha para o tratamento da tuberculose, recomendado pela *World Health Organization* [21]. Está referida na literatura a existência de cinco polimorfos (designados α , α' , β , γ e δ) para este composto [22-31]. Os diferentes polimorfos podem ser obtidos por diferentes métodos e condições tais como, cristalização a partir de solventes a várias temperaturas, por arrefecimento do fundido, por sublimação a pressão atmosférica e a pressão reduzida e por liofilização, entre outros [31]. O trabalho laboratorial que propomos tem por objectivo caracterizar os polimorfos α e γ da pirazinamida por DSC e FTIR. A amostra de pirazinamida comercial utilizada encontra-se na forma polimórfica α , obtendo-se a forma γ por cristalização em etanol à temperatura ambiente ou, também, recorrendo à cristalização a partir do fundido.

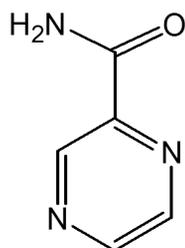


Figura 2 – Estrutura molecular da pirazinamida

3. PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAL E MÉTODOS

A pirazinamida comercial utilizada neste estudo foi adquirida à Fluka, apresentando um grau de pureza superior a 99 %. Para mostrar a preparação de formas polimórficas por cristalização a partir de solventes, 5 mg de pirazinamida comercial foram dissolvidos em 5 cm³ de etanol. A solução resultante foi filtrada por filtro de papel para uma caixa de Petri e deixou-se o solvente evaporar à temperatura ambiente. O sólido resultante desta cristalização e a pirazinamida comercial foram caracterizados por FTIR e DSC.

Os espectros de infravermelho foram registados recorrendo a um espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier da Perkin Elmer, modelo Spectrum-BX.

As pastilhas de amostras sólidas dispersas em brometo de potássio foram preparadas utilizando o conjunto da Specac. Os espectros foram registados com dezasseis acumulações e resolução de 1 cm⁻¹. Deve alertar-se os alunos para o facto da moagem utilizada na preparação das amostras sólidas dispersas em KBr poder induzir transformações polimórficas [32]. Por esta razão é sempre recomendável utilizar também a espectroscopia de infravermelho de reflectância total atenuada (ATR), uma técnica que não implica a moagem da amostra, para verificar o efeito deste processo. No caso da pirazinamida não há alteração da forma polimórfica na preparação da pastilha de KBr [31].

A análise térmica foi efectuada utilizando um calorímetro diferencial de varrimento da Perkin-Elmer, modelo Pyris 6 DSC. Como sistema de arrefecimento utilizou-se um banho de circulação (líquido de refrigeração: água-etilenoglicol 1:1, à temperatura de -10°C). Utilizou-se como gás de purga azoto com elevada pureza e com fluxo de 20 cm³·min⁻¹. A calibração de temperatura do forno de DSC foi efectuada utilizando como padrões o índio (Perkin Elmer, 99,999 %; $T_{fus} = 156,60^\circ\text{C}$), bifênilo (CRMLGC 2610, $T_{fus} = 68,93 \pm 0,03^\circ\text{C}$) e ácido anísico (CRM LGC 2407, $T_{fus} = 183,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$) [33, 34]. A calibração de entalpia foi efectuada utilizando o valor da entalpia de fusão do índio ($H_{fus} = 3286 \pm 13 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$). As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio de 30 μL , hermeticamente seladas, e estudadas no intervalo de temperatura entre 25°C e 200°C com velocidade de varrimento de 10°C·min⁻¹.

4. RESULTADOS

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Na Figura 3 encontram-se os espectros de infravermelho correspondentes à amostra comercial (Figura 3a) e ao sólido resultante da cristalização da pirazinamida em etanol (Figura 3b). Os espectros permitem identificar a amostra comercial como o polimorfo α e o sólido obtido a partir da cristalização em etanol como a forma γ da pirazinamida [31].

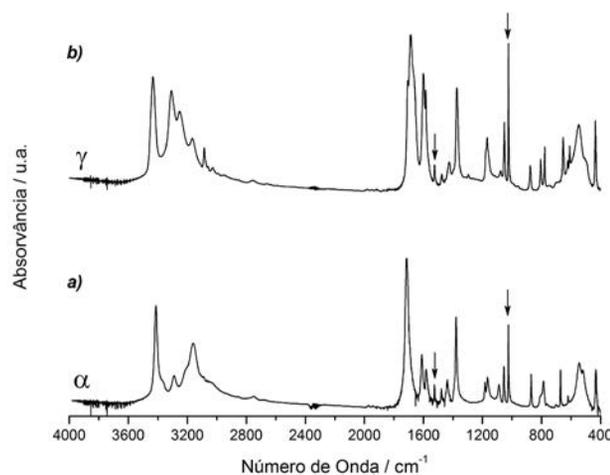


Figura 3 – Espectros de infravermelho: a) amostra comercial, forma α ; b) amostra obtida por recristalização em etanol, forma γ . As setas assinalam algumas bandas que se mantêm inalteradas nos dois espectros

Os espectros das duas formas polimórficas apresentam grandes semelhanças, como seria de esperar, dado que se trata do mesmo composto. No entanto, o posicionamento e a intensidade das bandas está dependente das diferentes interacções intermoleculares existentes em cada um dos polimorfos.

Os polimorfos α e γ da pirazinamida pertencem ambos ao sistema cristalino monoclinico, mas apresentam, naturalmente diferentes parâmetros de célula unitária [22, 31]. Na Figura 4 apresenta-se o sistema de ligações de hidrogénio existente na rede cristalina de cada um dos polimorfos [22, 31]. No polimorfo α as moléculas de pirazinamida encontram-se ligadas através de ligações de hidrogénio, entre os grupos amida, formando dímeros centrossimétricos. Na forma α existem, ainda, ligações de hidrogénio intermoleculares e intramoleculares envolvendo os átomos de nitrogénio do anel em posição *orto* e um hidrogénio do grupo amida. No polimorfo γ há também ligações de hidrogénio entre o grupo carbonilo e o nitrogénio do grupo amida mas não há a formação de dímeros. Existem também ligações de hidrogénio envolvendo o nitrogénio em posição *meta* e um hidrogénio do grupo amida. Esta diferença na rede de ligações de hidrogénio dos dois polimorfos reflecte-se, naturalmente, no perfil da banda correspondente à elongação N–H (NH_2) ($3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) sendo de destacar a elongação assimétrica observada a 3412 cm^{-1} e 3433 cm^{-1} para as formas α e γ , respectivamente. É ainda de salientar a banda correspondente ao modo vibracional amida I (elongação do grupo carbonilo e deformação angular do NH_2), observada a 1715 cm^{-1} na forma α e 1687 cm^{-1} para a forma γ .

Podem ainda observar-se algumas bandas que não são afectadas pelas diferenças na rede de ligações de hidrogé-

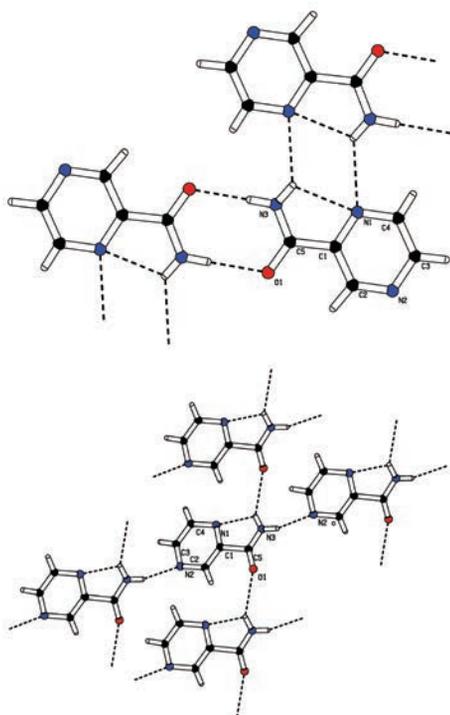


Figura 4 – Ligações de hidrogénio existentes na rede cristalina nas formas α [22] e γ [31]

nio, por exemplo as bandas a 1525 cm^{-1} e a 1024 cm^{-1} que correspondem a modos de vibração do anel de pirazina.

COMPORTAMENTO TÉRMICO

A pirazinamida comercial, polimorfo α , foi sujeita a um programa de aquecimento entre 25°C e 200°C à velocidade de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, encontrando-se a curva de DSC correspondente ilustrada na Figura 5a e os respectivos valores dos parâmetros termodinâmicos na Tabela 1. A análise da curva de DSC revela a existência de duas transições de fase endotérmicas: uma transição sólido-sólido registada a 149°C e fusão a $(188,3 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, envolvendo uma variação de entalpia igual a $(28,1 \pm 0,3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [31].

Num outro conjunto de experiências, uma amostra de pirazinamida comercial foi submetida a ciclos de aquecimento / arrefecimento à velocidade de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: aquecimento até 160°C (Figura 5b) seguido de arrefecimento até 25°C (Figura 5c). O espectro de infravermelho do sólido contido na cápsula de DSC após este processo permitiu identificar que a forma α se transformou na forma γ . A análise das curvas de DSC referidas permite concluir que a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ não ocorre no arrefecimento da forma γ (Figura 5c). O aquecimento da forma γ , assim gerada (Figura 5d), mostra apenas fusão.

A transição de fase registada a cerca de 149°C corresponde, portanto, a uma transformação sólido-sólido: a forma polimórfica α da pirazinamida transforma-se na forma γ e a transição observada a cerca de 188°C corresponde à fusão do polimorfo γ .

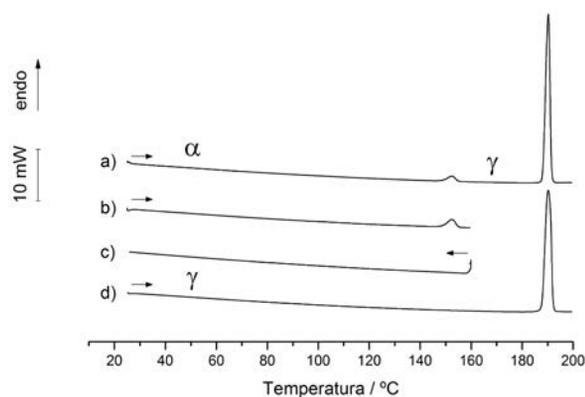


Figura 5 – Curvas de DSC: a) aquecimento de amostra comercial até 200°C , $m = 2,70 \text{ mg}$; b) primeiro aquecimento de amostra comercial até 160°C ; c) arrefecimento da mesma amostra; d) segundo aquecimento da mesma amostra até 200°C ; $m = 1,74 \text{ mg}$, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabela 1 – Valores dos parâmetros termodinâmicos das transições de fase mostradas na Figura 3

Curva	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
a)	148,8	1,6
	188,2	28,2
b)	148,8	1,6
c)	-	-
d)	187,9	28,0

O sólido resultante da cristalização da pirazinamida comercial em etanol foi analisado por DSC sendo a curva idêntica à curva d) representada na Figura 5. Este é o comportamento esperado, uma vez que a cristalização da pirazinamida comercial em etanol origina o polimorfo γ tal como já tinha sido previamente concluído pela análise do espectro de infravermelho registado na figura 3.

O polimorfo γ é também obtido por arrefecimento do fundido a 10°C/min.

ESTABELECIMENTO DO DIAGRAMA DE FASES

O estabelecimento de um diagrama de fases é fundamental para a discriminação do tipo de relação existente entre as diferentes formas polimórficas. O facto de existir uma transição endotérmica da forma α para a forma γ , não havendo mudanças conformacionais significativas, aponta para uma relação enantiotrópica entre as duas fases ($G_{m,\alpha} < G_{m,\gamma}$ abaixo da temperatura de transição e $G_{m,\gamma} < G_{m,\alpha}$ acima desta temperatura) [19, 20, 35]. De acordo com Burger e Ramberger, esta denominada regra do calor de transição permite efectuar previsões correctas em 99 % dos casos [20]. A temperatura à qual a transição é observada nos ensaios de DSC poderá ser superior à temperatura de equilíbrio devido à cinética da transformação. O facto de a transição da forma γ na forma α não se observar no processo de arrefecimento (Figura 5c) resulta também de impedimento cinético. Pela mesma razão a forma γ é estável à temperatura ambiente durante pelo menos um mês [31]. No entanto, foi verificado que este polimorfo se converte na forma α ao fim de uma semana numa estufa à temperatura de 80°C. Os resultados obtidos para as formas α e γ da pirazinamida mostram as características físico-químicas que conjugadas permitem desenhar o diagrama apresentado na Figura 6.

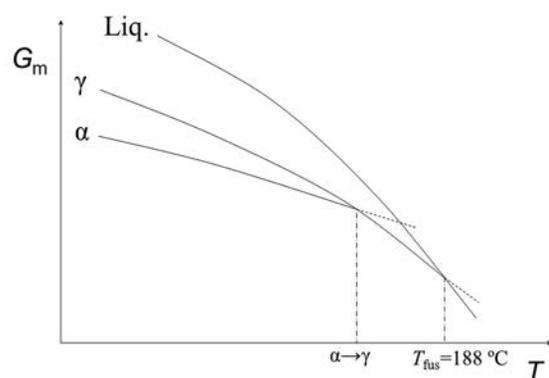


Figura 6 – Diagrama de fases para as formas α e γ da pirazinamida à pressão atmosférica

CONCLUSÃO

Este trabalho permite o contacto dos alunos com dois métodos instrumentais de análise, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e a calorimetria diferencial de varrimento. A introdução simultânea do tema polimorfismo, permite mostrar as capacidades destes métodos na identificação e caracterização de polimorfos, chamar a atenção para a importância do polimorfismo em

ativos farmacêuticos, e discutir os conceitos de estabilidade termodinâmica e estabilidade cinética.

REFERÊNCIAS

- [1] W.C. McCrone, "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", Interscience, Nova Iorque, 1965
- [2] R. Hilfiker, "Polymorphism in the Pharmaceutical Industry", John Wiley and Sons Inc., Weinheim, 2006
- [3] H.G. Brittain, "Polymorphism in Pharmaceutical Solids", Marcel Dekker, Nova Iorque, 1999
- [4] U.J. Griesser, D. Weigand, J.M. Rollinger, M. Haddow, E. Gstrein, *J. Therm. Anal. Calorim.* **77** (2004) 511-522
- [5] E.F. Paulus, F.J.J. Leusen, M.U. Schmidt, *CrystEngComm* **9** (2007) 131-143
- [6] G. Lincke, *Dyes and Pigments* **44** (2000) 101-122
- [7] R.M. Vrcelj, J.N. Sherwood, A.R. Kennedy, H.G. Gallagher, T. Gelbrich, *Cryst. Growth Des.* **3** (2003) 1027-1032
- [8] K. van Malssen, A. van Langevelde, R. Peschar, H. Schenk, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76** (1999) 669-676
- [9] K. vanMalssen, R. Peschar, H. Schenk, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73** (1996) 1209-1215
- [10] R.L. Wille, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **43** (1966) 491-496
- [11] J. Bauer, S. Spanton, R. Henry, J. Quick, W. Dziki, W. Porter, J. Morris, *Pharm. Res.* **18** (2001) 859-866
- [12] S.R. Chemburkar, J. Bauer, K. Deming, H. Spiwek, K. Patel, J. Morris, R. Henry, S. Spanton, W. Dziki, W. Porter, J. Quick, P. Bauer, J. Donaubauber, B.A. Narayanan, M. Soldani, D. Riley, K. McFarland, *Org. Process Res. Dev.* **4** (2000) 413-417
- [13] D. Mangin, F. Puel, S. Veessler, *Org. Process Res. Dev.* **13** (2009) 1241-1253
- [14] N. Blagden, R. Davey, *Chem. Br.* **35** (1999) 44-47
- [15] I.N. Levine, "Physical Chemistry", 6th ed., McGraw-Hill Higher Education, Nova Iorque, 2008.
- [16] C.V. Pabón, P. Frutos, J.L. Lastres, G. Frutos, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **15** (1996) 131-138
- [17] A.G. Mitchell, *J. Pharm. Pharmacol.* **37** (1985) 601-604
- [18] C.B. Aakeroy, A.M. Beatty, B.A. Helfrich, M. Nieuwenhuyzen, *Cryst. Growth Des.* **3** (2003) 159-165
- [19] A. Burger, R. Ramberger, *Mikrochim. Acta* **2** (1979) 259-271
- [20] A. Burger, R. Ramberger, *Mikrochim. Acta* **2** (1979) 273-316
- [21] D. Maher, P. Chaulet, S. Spinaci, A. Harries, "Treatment of tuberculosis: Guidelines for national programmes", 2nd ed. World Health Organization, Geneva, 1997.
- [22] Y. Takaki, Y. Sasada, T. Watanabe, *Acta Crystallographica* **13** (1960) 693-702
- [23] C. Tamura, Y. Sasada, H. Kuwano, *Acta Crystallographica* **14** (1961) 693-694
- [24] G. Ro, H. Sorum, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci B* **28** (1972) 1677-1684
- [25] G. Ro, H. Sorum, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci B* **28** (1972) 991-998

- [26] R.K. Tiwari, T.C. Patel, T.P. Singh, *Indian J. Phys.*, **A 56** (1982) 413-419
- [27] K. Nakata, Y. Takaki, *Mem. Osaka Kyoiku Univ. Ser. III* **36** (1987) 93-97
- [28] A. Nangia, G.R. Desiraju, *Top. Curr. Chem.* **198** (1998) 57-95
- [29] A. Nangia, A. Srinivasulu, *Private Communication CCDC-PYZIN16* (2005)
- [30] A. Nangia, A. Srinivasulu, *Private Communication CCDC-PYZIN15* (2005)
- [31] R.A.E. Castro, T.M.R. Maria, A.O.L. Évora, J.C. Feiteira, M.R. Silva, A.M. Beja, J. Canotilho, M.E.S. Eusébio, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 274-282
- [32] M. Alleso, F. Tian, C. Cornett, J. Rantanen, *J. Pharm. Sci.* **99** (2010) 3711-3718
- [33] R. Sabbah, X.W. An, J.S. Chickos, M.L.P. Leitao, M.V. Roux, L.A. Torres, *Thermochim. Acta* **331** (1999) 93-204
- [34] G. Della Gatta, M.J. Richardson, S.M. Sarge, S. Stolen, *Pure Appl. Chem.* **78** (2006) 1455-1476
- [35] D.D. Wirth, G.A. Stephenson, *Org. Process Res. Dev.* **1** (1997) 55-60

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

PRIMEIRA MEDIÇÃO DIRECTA DA FORÇA DE VAN DER WAALS ENTRE DOIS ÁTOMOS

As forças de van der Waals estão em todo o lado. Embora as consideremos fracas, elas determinam muitas propriedades das moléculas bem como o modo como estas interagem. Apesar das manifestações macroscópicas resultantes de interacções de van der Waals poderem ser facilmente detectadas, a medição da força entre dois átomos é muito mais difícil devido às pequenas dimensões destes. Lucas Béguin e colaboradores do *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS), em Palaiseau (França) desenvolveram, todavia, um método novo de o conseguir.

A equipa usou dois átomos de rubídio irradiados com *lasers* de forma a criar os chamados “átomos de Rydberg”, ou seja, átomos neutros excitados que contêm um electrão de elevado número quântico principal, nos quais os efeitos da força de van der Waals são ampliados de tal forma que quando os dois átomos são movidos, usando pinças ópticas, a força pode ser medida como uma função da distância entre eles. Assim, de acordo com o que a teoria sugere, a força de van der Waals entre os dois átomos mostra uma dependência de $1/R^6$, onde R é a distância entre os dois átomos. A técnica poderá agora ser utilizada para sistemas mais complexos.

(adaptado de <http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/06/measuring-van-der-waals-between-atoms>)

Carla Morais
(cmorais@fc.up.pt)

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

AS POTENCIALIDADES QUÍMICAS DA BIOMASSA

Os microrganismos sempre desempenharam um papel-chave na produção de combustíveis e de compostos químicos de forma renovável. Recentemente, uma empresa de biotecnologia desenvolveu um novo processo de produção de compostos químicos de forma renovável a partir de óleos vegetais, utilizando estirpes de leveduras geneticamente modificadas. O processo parece aplicar-se a qualquer tipo de óleo, no entanto a “matéria-prima de eleição” são os óleos vegetais, cujo processamento permite obter ácidos gordos livres. Os primeiros produtos que esta empresa começou a sintetizar, utilizando o processo desenvolvido, foram três ácidos gordos usados na produção de *nylon* e habitualmente obtidos a partir de derivados do petróleo. Trata-se dos ácidos hexanóico, decanóico e dodecanóico. Se neste processo de produção fossem utilizadas estirpes selvagens (isto é, sem manipulação genética), estas digeririam todos os ácidos gordos presentes no óleo até ao momento em que não houvesse mais fonte de carbono disponível. Assim, torna-se indispensável utilizar estirpes de leveduras geneticamente modificadas pelo que se recorreu à engenharia genética para alterar as vias metabólicas e os processos enzimáticos das leveduras. Desta forma, o metabolismo dos microrganismos termina na etapa de formação dos ácidos gordos com o número requerido de átomos de carbono.

Entretanto, uma outra empresa utilizou microrganismos selvagens que se alimentam de gás para transformar as emissões industriais de monóxido de carbono em combustíveis e em outros compostos químicos como o etanol e o 2,3-butanodiol. Esta empresa conseguiu desenvolver um projecto-piloto para converter gases residuais de uma indústria siderúrgica para a produção de etanol. Além desses microrganismos selvagens, esta empresa desenvolveu também um outro microrganismo capaz de converter o dióxido de carbono na presença de hidrogénio, em ácido acético. Esta nova tecnologia será explorada por uma companhia petrolífera, onde o dióxido de carbono será obtido a partir do gás de resíduos industriais e o hidrogénio a partir de uma indústria química.

(adaptado do artigo *A biomass bonanza* disponível em <http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/02/chemicals-biomass>)

Marcelo Vaz Osório
(dcf20959@ff.up.pt)

O GÁS QUE BEBEMOS ... O DIÓXIDO DE CARBONO EM BEBIDAS CARBONATADAS

“MÓDULO INQUIRY” PARA O ESTUDO DOS GASES E DAS SUAS PROPRIEDADES

Adriano Néry*, Ana Garcês, Sofia Vales

Escola Secundária de Penafiel
adrianojnery@gmail.com

Existem situações do dia-a-dia que podem gerar o interesse imediato dos alunos quando estudam Química. A investigação laboratorial a realizar neste módulo *inquiry* dá aos alunos a oportunidade de, usando 12 latas de refrigerantes, desenvolver a capacidade de “ver” aplicações, na vida real, de conceitos de Química [1]. As latas de refrigerantes quando cheias com uma solução de açúcar, fornecem não apenas a possibilidade de ingestão de líquidos de forma agradável, mas também um meio adequado para o estudo das leis dos gases, da solubilidade e da estequiometria, entre outros. A investigação torna-se mais importante ainda, quando se apresenta como um problema aberto, já que inspira os alunos a pensar criticamente e criativamente sobre a Química que se pode observar nas actividades domésticas do quotidiano.

Neste contexto, este módulo *inquiry* foi aplicado nas aulas de Física e Química dos 9.º e 10.º anos de escolaridade, na componente de Química (dióxido de carbono e suas propriedades). Teve como meta o desenvolvimento de competências transversais a estes dois níveis de escolaridade, extravasando o programa em alguns domínios, de forma a incrementar a literacia científica dos alunos e promover abordagens pedagógicas através do *Inquiry-Based Science Education (IBSE)*, que é o foco do projecto europeu PROFILES [2,3].

O módulo *inquiry* que a seguir se apresenta foi por nós adaptado e optimizado, tendo em conta o contexto português, o *curriculum* escolar nacional e o aspecto inovador das actividades (com base no módulo PARSEL já existente e disponível em http://www.parsel.uni-kiel.de/cms/file-admin/parsel/Material/Ioannina/neu/Carbon_Dioxide), de forma a tentar motivar os alunos para a temática referida, que é de difícil compreensão e que tem subjacente várias concepções alternativas [4].

Foi criado um problema inicial, cuidadosamente escolhido, que permitisse através dele criar outros problemas adjacentes que ajudassem ao desenvolvimento de toda a actividade. O grande problema foi: **Como determinar a pressão que prevalece dentro de uma lata fechada, contendo uma bebida carbonatada?**

Os refrigerantes seriam o contexto ideal, pela sua presença no nosso dia-a-dia, fácil acesso e baixo custo. De facto, uma grande parte dos refrigerantes comercializados actualmente pertence ao chamado grupo das “bebidas carbonatadas”, bebidas a que é adicionado dióxido de carbono, de forma a

conferir-lhes características organolépticas particulares. A libertação de dióxido de carbono dissolvido para a atmosfera, aquando da abertura (despressurização) do recipiente origina a formação de “bolhinhas” no seio do líquido, tornando a bebida mais agradável para a generalidade dos consumidores. A razão pela qual se usa dióxido de carbono, e não outro gás, prende-se com o facto de este ter uma solubilidade em água dezenas de vezes superior à maioria dos gases. Latas de bebidas carbonatadas fornecem aplicações da Ciência na vida real.

Os alunos, trabalhando colaborativamente, em grupos, realizaram uma pesquisa para encontrar métodos laboratoriais que permitissem medir o volume de dióxido de carbono contido numa bebida carbonatada, assim como determinar a pressão que prevalecia dentro da garrafa ou lata fechadas. Os métodos foram testados pelos alunos e discutidos criticamente pelos mesmos. Numa fase final, o professor realizou uma demonstração de uma “fonte de dióxido de carbono” acompanhada de uma explicação detalhada do fenómeno.

Num processo em que as respostas aos problemas que iam surgindo não eram dadas mas conquistadas, os alunos foram-se apercebendo que estavam a construir o seu conhecimento. Foi frequente verificar a mudança de semblantes de estupefacção para defensores de uma determinada explicação ou raciocínio. A título de exemplo, o facto do volume de dióxido de carbono recolhido à pressão ambiente ser várias vezes superior à capacidade da lata do refrigerante, gerou incredulidade, tendo sido desmitificada a ideia alternativa, que os alunos tinham, de que o volume seria inferior, após a realização da actividade experimental e a explicação científica da mesma [5].

Alguns constrangimentos que decorreram do processo de utilização deste módulo *inquiry* foram: a) o facto do *curriculum* da disciplina de Física e Química ser muito extenso, não se compadecendo com actividades mais inovadoras mas exigentes em termos de tempo; b) a integração do módulo na planificação anual prevista; c) as concepções alternativas que os alunos manifestavam relativamente ao tema e d) o equipamento de laboratório, que teve de ser todo reunido e adaptado. Estes obstáculos foram, na sua maioria, ultrapassados com a realização de várias actividades experimentais, repetidas várias vezes, fazendo o controlo de variáveis de forma muito cuidadosa. As questões foram sendo respondidas e os problemas inerentes ultrapassados, usando determinação, espírito crítico, persistência e vontade.

de de ir mais longe. A utilização dos módulos *inquiry* e a abordagem *IBSE* tentam, precisamente, incrementar a motivação do professor e dos seus alunos [6].

As expectativas futuras passam pela adaptação de novos materiais de ensino, combinados com uma intervenção no *curriculum*; a disseminação deste módulo a outros colegas usando diferentes meios de divulgação científica (fóruns interactivos, revistas científicas e cursos de formação contínua) fomentando uma análise mais sistemática da motivação do aluno, incluindo a sua prática reflexiva. O maior objectivo alcançado pelos alunos e professores foi o aumento da literacia científica e prática criativa, através de materiais de ensino inovadores com cenários multidisciplinares e com uma vertente sócio-científica.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Grys, *J. Chem. Educ.* **84** (2007) 1117-1119
- [2] J. Branch, D. Oberg, "Focus on inquiry: a teacher's guide to implementing inquiry-based learning", Alberta Learning, Alberta (2004) 1-5
- [3] PROFILES. FP7 Negotiation Guidance Notes - Coordination and Support Actions - Supporting and coordinating actions on innovative methods in science education: teacher training on inquiry based teaching methods on a large scale in Europe - Annex I - Description of Work (2010).
- [4] R. Driver, E. Guesne, A. Tiberghien, "Children's Ideas in Science", Open University Press, Milton Keynes (1985) 124-144
- [5] C. Kampourakis, G. Tsapralis, *Chem. Educ. Res. Pract.* **4** (2003) 319-333
- [6] D.C. Edelson, D.N. Gordin, R. Pea, *Journal of the Learning Sciences* **8** (1999) 391-450
- [7] S. Kang, E. Ryu, *J. Chem. Educ.* **84** (2007) 1671-1672

ChemistryViews

Videos & Blogs

News & Articles

Alerts & Events

Join - register - benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy - fast - exciting
updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:
www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH

PSB_12_39112_6_09



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

1911-2011
100 ANOS

Sociedade Portuguesa de Química

Morada
Av. da República, 45 - 3ºEsq
1050-187 Lisboa
Portugal

Tel.: 21 793 4637
Horário: 10:00 às 13:00 e das 14:30 às 18:00
Fax: 21 795 2349
e-mail: sede@spq.pt

“Módulo inquiry”

“O gás que bebemos... o dióxido de carbono em bebidas carbonatadas”

Actividades para o aluno

Contextualização/Cenário (Ler, Reflectir, Questionar)

Uma grande parte dos refrigerantes comercializados actualmente pertence ao chamado grupo das “bebidas carbonatadas”, bebidas a que é adicionado dióxido de carbono, de forma a conferir-lhes características organolépticas particulares. A libertação, para a atmosfera, do dióxido de carbono dissolvido, aquando da abertura (despressurização) do recipiente (garrafa ou lata) origina a formação de “bolhinhas” no seio do líquido, tornando a bebida mais agradável para a generalidade dos consumidores. A razão pela qual se usa dióxido de carbono e não outro gás, neste contexto, prende-se com o facto de este ter uma solubilidade em água dezenas de vezes superior à maioria dos gases (é cerca de 70 vezes superior à do nitrogénio), já que o dióxido de carbono reage quimicamente com a água, formando ácido carbónico.

As garrafas ou latas de bebidas carbonatadas fornecem aplicações da ciência na vida real. Conceitos como a solubilidade dos gases em líquidos, a pressão de um gás, as leis dos gases, o equilíbrio físico e químico, as reacções ácido-base, são alguns dos conceitos que podem ser abordados.



Fonte: http://4.bp.blogspot.com/_D1XCgCWzC2s/TN2vBiOqNI/AAAAAAAAABk/yEVD0sx1GX8/s1600/bebidas.jpg

Questão: Como determinar a pressão que prevalece dentro de uma garrafa ou lata fechada, contendo uma bebida carbonatada?

Processo:

Fase 1



- Recorde alguns conhecimentos adquiridos sobre gases: pressão atmosférica; lei dos gases ideais; propriedades dos gases; solubilidades dos gases. Investigue conceitos como: as propriedades físicas e químicas do dióxido de carbono; a solubilidade de gases em líquidos e factores que afectam a solubilidade; métodos experimentais para recolher e medir o volume de um gás.
- Realize pequenas experiências em grupo (sobre através de uma palhinha para um copo que contem água de cal, a fim de detectar a presença de dióxido de carbono; meça o valor do pH de uma água antes e depois da adição de dióxido de carbono; etc.). As garrafas/latas de bebidas carbonatadas são todas iguais (feitas de vidro ou de metal) e, portanto, têm a mesma capacidade.

Fase 2



- Abra as garrafas/latas de bebidas carbonatadas e observe o dióxido de carbono que escapa para a atmosfera e sugira uma explicação para o que observa.
- Posteriormente, utilize duas garrafas/latas com a mesma bebida carbonatada, uma tendo sido mantida no frigorífico e outra num lugar quente (ou aquecendo a primeira). Anexe no gargalo das garrafas uma rolha com um tubo que passa pelo seu interior (ou outra forma alternativa), observe e tente explicar a quantidade de bolhas que escapa no final do tubo que está mergulhado no recipiente com a solução (inicialmente, por exemplo, água). Desta forma, estudará o efeito da temperatura sobre a solubilidade de gases em líquidos.
- Proponha uma estratégia experimental adequada para poder recolher e medir o volume de dióxido de carbono que está contido numa bebida gaseificada. Para este fim, pode usar materiais existentes no laboratório da escola ou outros. Discuta dentro do grupo a melhor estratégia e sugira uma montagem experimental para a executar. Depois do professor aprovar a proposta de montagem experimental, pode começar a realizar a actividade.

Fase 3



- Cada grupo realiza a sua própria experiência, usando a sua própria bebida carbonatada. Registe as medições e posteriormente relate ao resto da turma. Realize mais do que um ensaio para aumentar a fiabilidade dos resultados. Os dados são registados numa tabela que, posteriormente, será projectada com os dados de todos os grupos, para que todos os alunos tenham a oportunidade de comparar e avaliar os mesmos.
- Em grupo responda às questões que se seguem, as quais permitem testar a compreensão das actividades que realizaram: "Quais os factores que afectam a solubilidade de um gás num líquido?"; "Por que razões é o dióxido de carbono adicionado às bebidas carbonatadas?"; "Compare o pH de uma bebida carbonatada imediatamente após a sua abertura e depois de ter recolhido o dióxido de carbono nela contido".

Fase 4



- Trabalhando sempre em grupos, indique uma forma de medir a pressão do gás dentro de uma lata/garrafa de bebida carbonatada fechada. Num período curto (45 minutos) planeie uma estratégia e num longo período (cerca de 75 minutos) complete a investigação em laboratório. Pode usar qualquer equipamento comum a um laboratório convencional ou outro [1] (aconselhável a leitura do artigo referenciado ou a consulta do módulo *inquiry*).

Fase 5



- Nesta fase há uma revisão de todas as actividades. Analise os resultados e faça a sua interpretação. Discuta, em grupo, os erros que encontra nos vários métodos propostos e executados.
- Finalmente, o professor realiza uma demonstração: “fonte de dióxido de carbono[7]”. Em grupo, tente encontrar a explicação para o fenómeno observado.

“Módulo inquiry”
“O gás que bebemos... o dióxido de carbono em bebidas carbonatadas”
Notas complementares para o professor

Introdução

O desenvolvimento e a aplicação dos módulos *inquiry* visa a promoção da **literacia científica** pela **aprendizagem significativa** em dois domínios principais: a) desenvolvimento cognitivo, pessoal e social, b) processo e natureza da Ciência. Com vista a contribuir para a popularidade e relevância das aulas de Ciência, nestes módulos, a abordagem parte, intencionalmente, de um **fenómeno real do quotidiano** e orienta-se para a Ciência, tentando por esta via, aproximar-se das necessidades específicas de aprendizagem dos alunos.

Estrutura

Os módulos *inquiry*:

1. Apresentam o título e o cenário (baseados num assunto social), tendo como suporte o guia do aluno.
2. Colocam a sua ênfase centrada no aluno, na resolução de problemas científicos, interligando a aprendizagem num contexto de objectivos educacionais e científicos.
3. Incluem tomadas de decisão sócio-científicas relacionando os conhecimentos científicos adquiridos com necessidades sociais incluindo a cidadania responsável.

Objectivos/Competências/Metas:

1. Reconhecer que os gases se dissolvem em líquidos.
2. Perceber que as bebidas carbonatadas estão sob alta pressão.
3. Propor e executar um método para determinar a quantidade de dióxido de carbono que está contida numa bebida carbonatada.
4. Delinear métodos para avaliar a pressão existente dentro de uma garrafa ou lata de bebida carbonatada, fechada.
5. Estabelecer uma relação, para uma dada pressão e temperatura, entre o volume de um gás e a quantidade de substância nele contido.
6. Relacionar a densidade de uma substância gasosa com a sua massa molar.
7. Definir gás ideal.
8. Relacionar entre si, pressão, temperatura e volume de um gás: equações dos gases ideais.
9. Definir pressão parcial de um gás numa mistura de gases ideais e relacioná-la com a pressão total.
10. Aplicar a equação dos gases ideais na estimativa da pressão no contexto do ponto 4.
11. Considerar a existência de erros experimentais e tê-los em conta nos vários procedimentos, de forma a avaliar a pressão.
12. Ver uma demonstração de uma "fonte de dióxido de carbono" e explicar o fenómeno, usando o conhecimento adquirido ao longo deste PARSEL.

Procedimento proposto (disponível detalhadamente em: www.profiles.org.pt) - duração: **6 aulas de 45 min ou 3 aulas de 90 min**

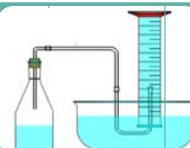
1. Formação de grupos de 4 elementos com dois alunos do 9º ano e dois do 10º ano de escolaridade.
2. Pesquisar na escola e em casa, as propriedades dos gases e as propriedades físicas e químicas do dióxido de carbono.
3. Planificação de um método simples para determinar a quantidade de dióxido de carbono que está contido dentro de uma bebida gaseificada.
4. Elaboração de um método para determinar a pressão que prevalece dentro de uma garrafa ou lata fechada, contendo uma bebida carbonatada.
5. Análise dos resultados observados tendo em conta os erros experimentais envolvidos. Observação de uma demonstração, realizada pelo professor, de uma "fonte de dióxido de carbono" e encontrar a explicação para o funcionamento da mesma.

Guia do professor**Fase 1**

- Os alunos iniciam a actividade com uma discussão, sob a orientação do professor, sobre os conhecimentos adquiridos relativamente aos gases: pressão atmosférica; lei dos gases ideais; propriedades dos gases; solubilidades dos gases. Especial ênfase deverá ser dada ao dióxido de carbono e suas propriedades.
- De seguida os alunos realizam experiências simples, tais como: a) actividade de soprar através de uma palhinha para um copo contendo água de cal, a fim de detectar a presença de dióxido de carbono; b) medição do valor do pH de uma água antes e depois da adição de dióxido de carbono (por sopro) e c) medição do valor de pH de diversas bebidas carbonatadas.

**Fase 2**

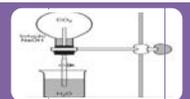
- Os grupos realizam no laboratório uma série de experiências preliminares para visualizarem de forma qualitativa, a quantidade de gás libertado, recolhido através de um balão colocado na abertura de um tubo de ensaio onde se encontra a bebida carbonatada. Fazem, seguidamente, uma apreciação sobre a relação da solubilidade dos gases com a temperatura.
- Posteriormente, cada grupo de alunos terá a tarefa de construir uma montagem experimental adequada para poder recolher e medir o volume de dióxido de carbono que está contido numa bebida gaseificada. Os estudantes vão debater dentro do seu grupo e sugerir uma montagem experimental que entenderem ser a mais adequada. O professor actuará como um orientador, comentando as propostas, sugerindo formas de as melhorar, contudo, não dará aos alunos uma resposta final. Depois de o professor aprovar a proposta de montagem experimental do grupo, os alunos darão início à actividade.

**Fase 3**

- Cada grupo realiza a sua experiência, usando a sua própria bebida engarrafada (havendo pelo menos 5 cinco tipos de bebidas diferentes). Os dados serão registados numa tabela, que será futuramente projectada com os dados de todos os grupos, para que estes tenham a oportunidade de comparar e avaliar os resultados, ficando com a noção que o volume recolhido é muito superior à capacidade da lata e varia de bebida para bebida.
- Será dinamizada pelo professor, uma discussão de possíveis erros nestas medições. São colocadas questões que serão um teste à compreensão das actividades realizadas.

**Fase 4**

- Os grupos indicam uma forma de medir a pressão do gás dentro de uma lata de bebida fechada. Os alunos planeiam a sua estratégia (45 minutos) e completam a sua investigação em laboratório (cerca de 75 minutos). Usam qualquer equipamento comum a um laboratório convencional ou outro [1] (aconselhável a leitura do artigo referenciado ou a consulta do módulo *inquiry*).
- Após este grande obstáculo, como medir a pressão com a lata fechada, os alunos terão de concluir que há várias soluções possíveis, mas que todas, passarão por ter de "abrir" as latas, podendo inferir qual era a pressão quando estas estavam fechadas. (Várias soluções possíveis: pela equação dos gases ideais; capturar o gás.)

**Fase 5**

- Nesta fase haverá uma revisão de todas as actividades, análise dos resultados e sua interpretação. Os alunos irão discutir os erros que encontraram nos vários métodos propostos e executados, discutindo em pormenor os últimos. Finalmente, o professor irá realizar uma demonstração de uma fonte de dióxido de carbono [7].

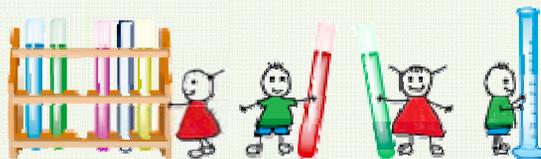
Avaliação

A avaliação do módulo *inquiry* será contínua, integrando-se no processo de ensino/aprendizagem de modo a verificar em que medida os alunos vão atingindo os objectivos definidos quer a nível geral quer específico. A avaliação, essencialmente formativa, será baseada nos conceitos, planeamento, execução, actividades práticas/experimentais realizadas, discussão crítica, atitudes, empenho e interesse face à Ciência.

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
marta.corvo@fct.unl.pt



Introdução

Nesta edição propõe-se, de novo, uma actividade em torno do tema da água. Para ilustrar a importância da água para as plantas iremos fazer uma experiência para observar o processo de absorção de água. Desta forma será possível tomar consciência do modo como as plantas obtêm os seus nutrientes, e também de como podem ser afectadas por contaminantes do solo. Será também uma oportunidade para treinar acções como medir, registar e apresentar os resultados.

1- Como é que as plantas bebem água?

Material:

- 4 Copos de plástico transparentes
 - Água
 - Corantes alimentares (azul e vermelho)
 - 2 Pipetas descartáveis
 - 4 Talos de aipo de tamanho semelhante
 - Faca de cozinha
 - Régua
 - Papel absorvente branco
 - Caneta
 - Temporizador
 - Descascador de vegetais
- (opcional: lupa e lanterna para visualizar melhor a experiência)



(Atenção: Esta experiência necessita da supervisão de um adulto para manusear a faca e o descascador. Não beber ou comer nenhum material utilizado na experiência.)

Procedimento:

1. Adicionar água a cada copo (1/4 de copo).
2. Adicionar 8 gotas de corante vermelho e 8 gotas de corante azul a cada copo, obtendo-se uma solução roxa (atenção: os corantes alimentares poderão variar na concentração com que estão disponíveis para compra. Se estiverem muito diluídos torna-se mais difícil a observação posterior. Os corantes que utilizámos não eram muito concentrados pelo que se utilizou a quantidade referida para $\frac{1}{4}$ de copo (~ 25 mL). Se os corantes a utilizar forem concentrados utilizar $\frac{1}{2}$ copo de água).
3. Colocar 4 talos de aipo lado a lado.
4. Com a ajuda de um adulto utilizar a faca para cortar cada talo para que fique com 20 cm de comprimento.



5. Marcar quatro folhas de papel absorvente com **10 minutos**, **20 minutos**, **30 minutos** e **40 minutos**, respectivamente.
6. Colocar um talo de aipo em cada copo e REGISTAR o tempo (secção *Observações* na tabela dos registos).



7. Após **10 minutos** retirar um talo de aipo do copo e colocar na folha de papel identificada com **10 minutos**.
8. Com a ajuda de um adulto descascar a parte redonda do talo do aipo com o descascador. Observar os filamentos do caule que o percorrem longitudinalmente.
9. Observar a distância que o corante percorreu no filamento, medir e REGISTAR com o auxílio da régua (secção *Observações*). Nota: Os filamentos são muito finos, se necessário utilizar uma lupa para observar.



10. Repetir os passos 7, 8 e 9, após terem passado 20, 30 e 40 minutos, colocando o talo de aipo na folha de papel respectiva. Registrar a distância que a água percorreu no sítio apropriado na tabela.
11. Depois de recolher todos os dados construir um gráfico de barras, mostrando a distância que a água roxa percorreu em cada talo de aipo *versus* o tempo.

Tabela dos registos

Observações

Início da experiência:

Como é que as plantas bebem água?

<i>Tempo (minutos)</i>	<i>0</i>	<i>10</i>	<i>20</i>	<i>30</i>	<i>40</i>
<i>Distância percorrida no aipo (centímetros)</i>					

Gráfico de barras*Distância percorrida pela água roxa em cada talo de aipo (cm)***Explicação:**

O caule do aipo tem unidades (células) ligadas umas às outras de modo a formarem tubos muito finos através dos quais a água pode passar. Quando a água se move em espaços muito pequenos como este dizemos que se move por acção capilar. Nesta actividade as moléculas de corante moveram-se com a água. Na natureza a água que é absorvida pelas plantas traz consigo nutrientes do solo. Estes compostos absorvidos com a água podem ser importantes para a sobrevivência da planta, mas também podem ser prejudiciais para ela, que é o que acontece quando os solos estão contaminados com substâncias nocivas. Nesta actividade a distância percorrida pela água poderá variar, uma vez que depende das características do próprio caule. No entanto será sempre tanto maior quanto mais longo o tempo de contacto. Se o aipo estiver tempo suficiente dentro da água colorida, podemos observar essa coloração, inclusivamente nas folhas.

Bibliografia

Adaptado de "Celery Soaks it up" from *Celebrating Chemistry, Chemists celebrate Earth day, 2008, American Chemical Society*

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

ARTEMISININA – O “NOVO” FÁRMACO ANTI-MALÁRICO DA CHINA

Na África subsariana cerca de 200 milhões de pessoas são infectadas anualmente com o vírus da malária. Destas, mais de um milhão morrem (principalmente crianças com idade inferior a cinco anos). Estes números evidenciam a necessidade premente de novos tratamentos.

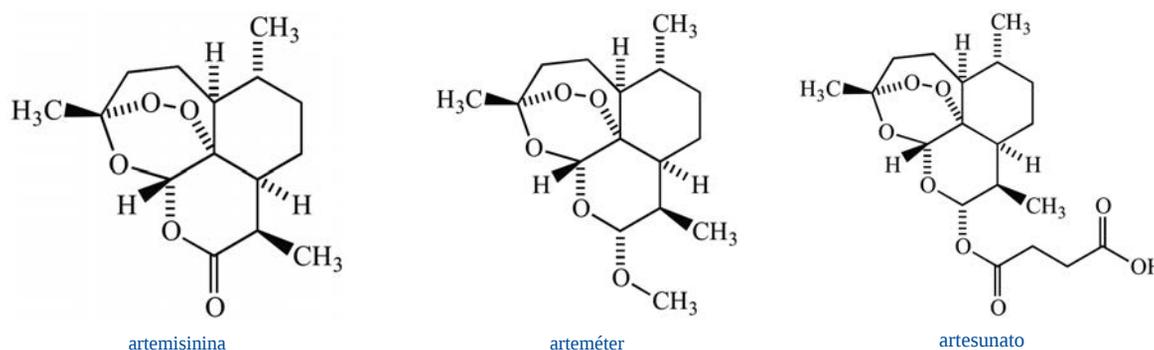
Até aos anos trinta do século XX, a quinina era o fármaco anti-malárico por excelência. Após a eclosão da guerra no Pacífico no final de 1941, as plantações holandesas de quinina nas Índias Orientais tornaram-se inacessíveis pelo que começaram a ser usados fármacos sintéticos, como a cloroquina, que tiveram “sucesso” durante alguns anos. Contudo, o desenvolvimento de resistência pelos parasitas *Plasmodium falciparum* e *Plasmodium vivax* à cloroquina e outros fármacos, determinou a necessidade de novos medicamentos.

A guerra do Vietname conduziu à “redescoberta” da artemisinina, referida numa farmacopeia chinesa com mais de dois mil anos: *The Handbook of Prescriptions for Emergency Treatments*, de Ge Hong. Nesta obra é referido o *qinghaosu*, obtido do absinto doce (*Artemisia annua*), como um remédio para a febre, sendo também descrito o seu modo de extracção e administração: “mergulhe um punhado de *qinghao* em água, esprema o suco e beba”. Nos estudos realizados, o extracto obtido pelos cientistas foi testado com sucesso em animais, seguido por testes na própria equipa de investigação antes de entrar em ensaios clínicos, os quais revelaram que o extracto era melhor que a cloroquina. A artemisinina, a molécula activa, uma lactona sesquiterpénica, foi isolada em 1972 e a sua estrutura elucidada em 1975, mas só foi conhecida no Ocidente em 1981, quando foi revelada numa conferência. A sua actividade farmacológica foi atribuída à ponte endoperóxido presente nesta molécula. Inicialmente pensou-se que o grupo peróxido se combinava com ferro nos glóbulos vermelhos infectados, gerando radicais livres muito reactivos que destruíam moléculas-chave conduzindo à morte do parasita. Contudo, em 2003, o trabalho de investigação coordenado pelo Dr. Sanjeer Krishna do *St. George’s Hospital Medical School* de Londres revelou que a artemisinina inibe a enzima *Plasmodium falciparum* ATP6 (PfATP6) que actua como bomba de transporte de iões cálcio através das paredes celulares do parasita, embora se pense que quer o ferro quer o grupo peróxido são importantes para a sua acção.

Os parasitas da malária têm vindo a tornar-se resistentes a todos os fármacos existentes, tendo sido descoberta, em 2005, a mutação de um aminoácido. Actualmente, a Organização Mundial de Saúde faz pressão para que a artemisinina seja utilizada apenas em combinação com outro fármaco, nomeadamente a mefloquina. Esta estratégia de tratamento baseia-se na hipótese de que um parasita pode ser resistente a um dos fármacos, mas é extremamente improvável que seja resistente a dois ou três. Deste modo, os parasitas resistentes serão eliminados. As terapias de combinação aprovadas envolvem arteméter ou artesunato, os quais apresentam melhores propriedades medicinais que a artemisinina.

Como fármaco, a artemisinina apresenta eficácia limitada devido à sua baixa biodisponibilidade (por ser pouco lipo- e hidrossolúvel) pelo que têm sido desenvolvidos derivados semi-sintéticos da artemisinina, nomeadamente o arteméter e o artesunato. Outro problema prende-se com a escassez de artemisinina, obtida do absinto doce, o qual contém menos de 1% deste composto, o que a torna relativamente cara. A síntese total requer muitos passos sendo também um processo caro. Duas vias promissoras foram entretanto descritas: uma utiliza a levedura *Saccharomyces cerevisiae* para produzir biotecnologicamente o ácido artemisínico, via pirofosfato de farnesilo e amorfa-4,11-dieno; a outra consiste num processo de fluxo contínuo que produz artemisinina a partir do ácido di-hidroartemisínico que, por sua vez, é obtido do ácido artemisínico. É possível que estes processos de síntese possam ser dimensionados para produzir artemisinina industrialmente e em grandes quantidades, reduzindo assim o custo da terapia de combinação para um nível que possa ser suportado pelas economias do Terceiro Mundo.

Embora muitos cientistas tenham estado envolvidos na redescoberta da artemisinina os dois principais “protagonistas” foram Zhenwing Wei e Youyou Tu.



(adaptado de *Molecule Home Page da School of Chemistry da Universidade de Bristol*; “Molécula de Maio” de 2013 por Simon Cotton, <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/artemisinin/artemisininh.htm> acedido em 31 de Julho de 2013)

Ana Paula Esteves
(aesteves@quimica.uminho.pt)



ChemistryViews

**Alerts
& Events**

Videos & Blogs

**News
& Articles**

Join – register – benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy – fast – exciting
updated every day for you and
your work!

Spot your favorite content:

ChemistryViews.org



**ChemPubSoc
Europe**



WILEY-VCH



12th Chemistry Conference for Young Scientists (ChemCYS 2014) 27 – 28 Fevereiro 2014 em Blankenberge, Bélgica

O *ChemCYS 2014* terá lugar nos dias 27 e 28 Fevereiro de 2014, em Blankenberge (Bélgica) e conta com o apoio da IUPAC. Durante o *ChemCYS*, jovens investigadores académicos terão a oportunidade de apresentar em Inglês os resultados dos seus trabalhos através de uma apresentação oral ou em painel. Os temas da conferência são organizados em sessões paralelas com conferências plenárias comuns. As melhores apresentações de cada sessão (oral e em painel) serão premiadas por um júri constituído por especialistas. O âmbito desta conferência é bastante amplo, com o objectivo de abranger todo o espectro da Química: Química Analítica e Ambiental; Bioquímica e Biotecnologia; Química Inorgânica; Química de Materiais Avançados; Química Orgânica e Medicinal; Química Física e Teórica.

chemcys@kvcv.be
<http://chemcys.be/>



15th International Conference on Electroanalysis (ESEAC) 11 – 15 Junho 2014 em Malmö, Suécia

A 15th *International Conference on Electroanalysis* (ESEAC) é a continuação da série de conferências ESEAC iniciadas em 1986 em Dublin. Estas conferências bienais tornaram-se reconhecidas mundialmente como reuniões de destaque no quadro da Sociedade Europeia de Química Electroanalítica. A conferência abrangerá praticamente todos os aspectos da electroanálise clássica bem como da electroanálise moderna, desde as abordagens teóricas às aplicações práticas em diferentes campos. Incluirá tópicos como: modelação teórica, novos métodos, interpretação de sinais; micro e nano electroquímica, dispositivos avançados e *arrays* de sensores; electroanálise farmacêutica e biomédica não-invasiva *in vivo*, *ex vivo*; electroanálise industrial, ambiental e na ciência alimentar; bioelectroquímica e dispositivos bioelectrónicos.

Será dada especial atenção aos investigadores jovens. Neste âmbito, a ESEAC irá atribuir um prémio para o melhor artigo em Química electroanalítica publicado em 2012 ou 2013. Os candidatos terão de ter concluído o seu doutoramento após 1 de Janeiro de 2007.

david@chemsoc.se
<http://www.esac2014.com>



International Conference
*Modern Physical Chemistry
for Advanced Materials*
(MPC '14)

Modern Physical Chemistry for
Advanced Materials (MPC '14)
26 – 30 Junho 2014 em Kharkiv,
Ucrânia

A conferência *Modern Physical Chemistry for Advanced*

Materials (MPC '14) é dedicada ao 150^o aniversário da fundação do Departamento de Química-Física e à leccionação do primeiro curso em Química-Física pelo professor Nikolai Beketov. A conferência será realizada em Kharkiv, Ucrânia, entre 26 e 30 de Junho de 2014. No âmbito da conferência serão abordados os seguintes temas: Novos materiais; Soluções organizadas (Química supramolecular, nanoquímica, micro-reactores, macromoléculas, sensores); Química verde; Electroquímica e Química das soluções (termodinâmica; Química-Física orgânica, electroquímica, métodos espectroscópicos); Aspectos ecotoxicológicos da nanotecnologia; Química teórica.

beketov2014@karazin.ua
<http://www-chemo.univer.kharkov.ua/beketov2014/>



A 23rd *IUPAC International Conference on Chemistry Education* será realizada em Toronto de 13 a 18 de Julho de 2014. A conferência será subordinada ao tema *a comunicação*. O principal objectivo consiste em investigar a melhor forma de estabelecer ligações globais entre o ensino da Química e as comunidades de aprendizagem e serão consideradas as melhores práticas na exploração de avanços tecnológicos nas comunicações, a fim de estabelecer parcerias de aprendizagem inovadoras. Vários simpósios incidirão sobre a comunicação entre profissionais de Química, educadores, estudantes e a comunidade em geral.

A conferência incluirá lições plenárias, apresentações orais e em painel, debates, mesas-redondas, bem como uma exposição. Os laboratórios renovados da Universidade de Toronto vão estar disponíveis para *workshops*.

icce2014@chem.utoronto.ca
<http://www.icce2014.org>



13th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry 10 – 14 Agosto 2014 em S. Francisco, EUA

O 13th *IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry* é um congresso que se tem vindo a realizar de 4 em 4 anos, desde 1964. Em 2014, o 13.º Congresso será promovido pela *American Chemical Society*, Divisão de Agrotóxicos ou AGRO. O evento decorrerá entre 10 e 14 Agosto de 2014 durante o Encontro Nacional da ACS em San Francisco. O Congresso reúne os maiores especialistas do mundo para partilhar descobertas recentes e debater as futuras direcções para o avanço da investigação e regulação da Química agrícola e da ciência de controlo de pragas, promovendo a saúde pública e a preservação da qualidade ambiental, tendo em conta que as práticas de uso de pesticidas estão relacionadas com o comércio internacional e a segurança alimentar. De entre os temas abordados destacam-se os seguintes:

Questões Emergentes e Desafios: mudanças climáticas, crescimento populacional e resposta da agricultura; tecnologia ómica em pesquisa agrícola; *Modo de Acção e Gestão da Resistência:* novos mecanismos de acção dos fungicidas, insecticidas e herbicidas; tecnologias/estratégias para prolongar a utilidade dos pesticidas; *Descoberta e Síntese:* design, isolamento, síntese, relações estrutura-actividade; novas abordagens e orientações para melhoria da saúde/rendimento das culturas, controlo de nematóides, agentes de controlo biológico, produtos naturais; *Impacto Ambiental e Metabolismo:* medição/modelação da degradação,

transporte e biodisponibilidade de pesticidas no solo, água e ar da nanoescala para a macroescala desde o ambiente agrícola ao urbano; destino ambiental e metabolismo; efeitos de compostos/misturas em compartimentos ambientais e sua mitigação; *Exposição Ambiental e Humana e Avaliação do Risco;* *Resíduos em alimentos e rações:* avanços técnicos na metodologia analítica; transferência de tecnologia entre laboratórios em diferentes países; harmonização global dos regulamentos e limites máximos de resíduos (MRLs).

kracke@dow.com

<http://www.iupac2014.org>

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

UMA BIBLIOTECA COM MILHÕES DE PEQUENAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS SINTETIZÁVEIS

Todos os que se dedicam ao desenvolvimento de fármacos podem dispor de uma nova ferramenta para procurar moléculas mais eficazes e novos materiais. Trata-se de um algoritmo computacional que pode modelar e catalogar todo o conjunto de moléculas pequenas, contendo carbono, que os químicos podem criar em laboratório.

O universo destas moléculas compreende mais de 10^{60} estruturas químicas. Actualmente, não existem ferramentas, tempo ou dinheiro para sintetizar todos os 10^{60} compostos desse universo de pequenas moléculas. É um número de dimensões astronómicas onde se poderão encontrar soluções químicas para muitos problemas do mundo. No entanto a grande questão é: qual a melhor direcção a tomar na pesquisa?

Virshup *et al.* desenvolveram um novo algoritmo computacional para mapear o universo das pequenas moléculas, o qual conta com um número inicial de 9 milhões. O mapa indica aos investigadores onde se encontram as regiões inexploradas do espaço químico e como construir estruturas para chegar lá.

Os investigadores já possuem uma biblioteca digital que descreve cerca de um bilião de moléculas encontradas no universo das pequenas moléculas, tendo sido sintetizados cerca de 100 milhões de compostos ao longo da história da Humanidade.

O programa começou por efectuar pequenas mudanças químicas aleatórias na estrutura do benzeno e, em seguida, catalogou as novas moléculas criadas com base no local onde se situam no mapa do universo das pequenas moléculas. As primeiras estruturas propostas pelo algoritmo foram analisadas por químicos sintéticos que determinaram quais as sinteticamente instáveis ou irrealistas. Esta análise deu origem a regras, introduzidas no algoritmo, para que não voltasse a propor esse tipo de compostos. Após dez iterações, o algoritmo finalmente produziu 9 milhões de moléculas sintetizáveis que representam todas as regiões do universo de pequenas moléculas. Também foi produzido um mapa que mostra as regiões do espaço químico em que os cientistas ainda não sintetizaram nenhum composto químico. Isto abre a porta a novos compostos químicos patenteáveis. Para facilitar o trabalho, o código-fonte do algoritmo encontra-se disponível *online*.

(adaptado de *Scientists Map All Possible Drug-Like Chemical Compounds: Library of Millions of Small, Carbon-Based Molecules Chemists Might Synthesize*, http://www.sciencedaily.com/releases/2013/04/130422154945.htm?utm_source=feedburner&utm_medium=email&utm_campaign=Feed%3A+sciencedaily%2Fmatter_energy%2Fchemistry+%28ScienceDaily%3A+Matter+%26+Energy+News+--+Chemistry%29 e de A. M. Virshup, J. Contreras-García, P. Wipf, W. Yang, D. N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 7296-7303)

António Mendonça
(mendonca@ubi.pt)



SOCIEDADE PORTUGUESA DE
QUÍMICA

www.spq.pt

1 – 3 Outubro 2013 em Roma, Itália

4th International Conference on Biodegradable and Bio-based Polymers (BIOPOL 2013)
biopol2013@biopol-conf.org
<http://www.biopol-conf.org>

9 – 11 Outubro 2013 em Nápoles, Itália

Second International Congress on Cocoa, Coffee and Tea
info@cocotea2013.org
<http://www.cocotea2013.org>

12 Outubro 2013 em Braga

Encontro sobre Educação em Ciências através da Aprendizagem Baseada na Resolução de Problemas (ABRP)
encontro-abrp@ie.uminho.pt
<http://webs.ie.uminho.pt/encontro-abrp/>

14 – 18 Outubro 2013 no Funchal

Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (TEMPMEKO 2013)
admin@tempmeko2013.pt
<http://www.tempmeko2013.pt/home.php>

15 – 18 Outubro 2013 em Recife, Brasil

7.º EPOA – Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados / 1.º CIPOA – Congresso Ibero-Americano de Processos Oxidativos Avançados
otidene.rocha@ufpe.br
<http://www.ufpe.br/7epoa1cipoa/>

28 – 30 Outubro 2013 em Almería, Espanha

3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP 3)
eaaop3.contact@psa.es
<http://www.eaaop3.com/>

5 – 8 Novembro 2013 em Praga, República Checa

6th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (RAFA 2013)
RAFA2013@vscht.cz
<http://www.rafa2013.eu/>

10 – 13 Novembro 2013 em Campos do Jordão, Brasil

15th BMOS - Brazilian Meeting on Organic Synthesis
15bmos@iq.usp.br
<http://www.bmos.com.br>

13 – 15 Novembro 2013 em Vigo, Espanha

XIX Encontro Luso-Galego de Química
secretaria@colquiga.org
<http://www.colquiga.org/contenido.php?idpag=13001&idcon=pag20110118203614>

2 – 4 Dezembro 2013 na Covilhã

8.º Encontro Nacional de Cromatografia
enc2013@fcsaude.ubi.pt
<http://www.8enc.eventos.chemistry.pt>

27 – 28 Fevereiro 2014 em Blankenberge, Bélgica

12th Chemistry Conference for Young Scientists (Chem-CYS 2014)
chemcys@kvcv.be
<http://chemcys.be/>

13 – 16 Abril 2014 em Atenas, Grécia

EUROPT(R)ODE XII - XII Conference on Optical Chemical Sensors & Biosensors
secretariat@europtrode2014.eu
<http://www.europtrode2014.eu>

14 – 15 Abril 2014 em Coimbra

Simpósio SPQ-Analítica-2014
analitica14@qui.uc.pt
<http://analytical2014.eventos.chemistry.pt/>

11 – 15 Junho 2014 em Malmö, Suécia

15th International Conference on Electroanalysis (ESEAC)
david@chemsoc.se
<http://www.esec2014.com>

22 – 27 Junho 2014 em Coimbra

20th International Symposium on Surfactants in Solutions (SIS)
sis2014@qui.uc.pt
<http://www.uc.pt/fctuc/dquimica/sis2014>

23 – 28 Junho 2014 em Uppsala, Suécia

18th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence (ISBC 2014)
isbc2014@akademikonferens.uu.se
<http://www-conference.slu.se/isbc2014/>

26 – 30 Junho 2014 em Kharkiv, Ucrânia

Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC '14)
beketov2014@karazin.ua
<http://www-chemo.univer.kharkov.ua/beketov2014/>

13 – 18 Julho 2014 em Toronto, Canadá

23rd International Conference on Chemistry Education (ICCE-23)
icce2014@chem.utoronto.ca
<http://www.icce2014.org/>

10 – 14 Agosto 2014 em S. Francisco, EUA

13th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry
kracke@dow.com
<http://www.iupac2014.org>

31 Agosto – 4 Setembro 2014 em Istambul, Turquia

5th EuCheMS Chemistry Congress
tkd@turchemsoc.org
<http://www.euchems2014.org>

7 – 11 Setembro 2014 em Lisboa

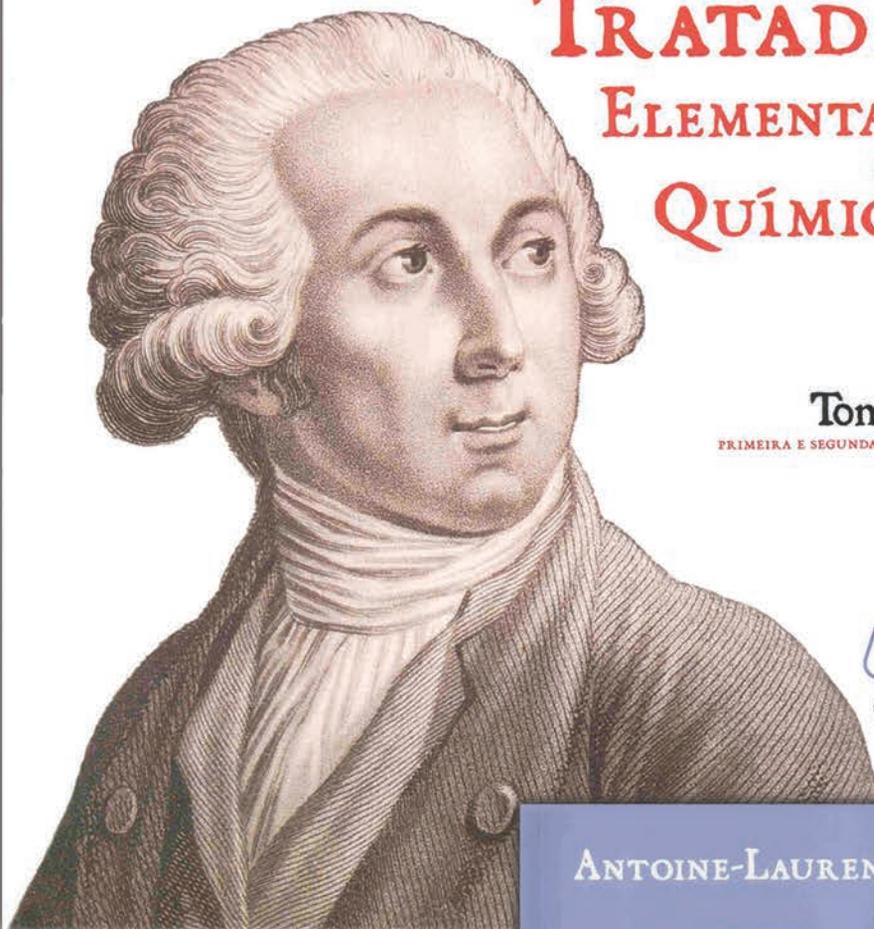
EFMC-ISMIC 2014 - 23rd International Symposium on Medicinal Chemistry
info@LDOrganisation.com
http://www.ldorganisation.com/v2/products.php?langue=english&cle_menu=1238915495

14 – 17 Outubro 2014 em Lima, Perú

31.º Congreso Latinoamericano de Química CLAQ-2014 / XXVII Congreso Peruano de Química
claq2014@gmail.com
<http://www.claq2014.blogspot.pt>

ANTOINE-LAURENT LAVOISIER

TRATADO
ELEMENTAR
DE
QUÍMICA



Tomo I

PRIMEIRA E SEGUNDA PARTES



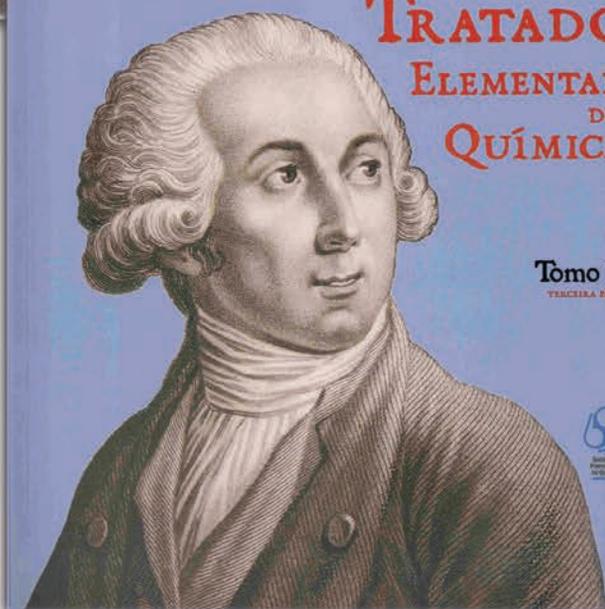
SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

O «Tratado Elementar de Química» de Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), publicado em Paris em 1789, é um dos grandes clássicos da Química. Escrito na nova nomenclatura proposta também por Lavoisier, em conjunto com Morveau, Berthollet e Fourcroy, é a primeira obra de química moderna, abandonando-se as inadequadas designações de raízes alquímicas e a desacreditada teoria do flogisto. No tratado, ilustrado pela mulher do autor, Marie-Anne-Pierrette Paulze Lavoisier, formula-se de forma clara a conservação da matéria e define-se elemento químico de forma operacional.

No centenário da fundação da Sociedade Portuguesa de Química, publica-se finalmente uma cuidada tradução portuguesa do «Traité», modernizada e anotada.

ANTOINE-LAURENT LAVOISIER

TRATADO
ELEMENTAR
DE
QUÍMICA



Tomo II

TERCEIRA PARTE



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

TOMO I e II

P.V.P.: 32 euros

Sócios da SPQ: 20 euros

ENCOMENDAS À SPQ

Av. da República 45, 3º esq - 1050-187 Lisboa

Telefone: 21 793 46 37

email: sede@spq.pt