





EDITORIAL	2
In Memoriam José Mariano Rebelo Pires Gago (1948 – 2015)	3
Robert Joseph Paton Williams (1926 – 2015)	
Noticiário SPQ	9
ENTREVISTA José Luís Figueiredo (Prémio Ferreira da Silva 2014)	13
Outra Química Carlos C. Romão	21
Ano Internacional da Luz	
A Luz ao Serviço da Humanidade – A produção de combustíveis solares	23
Artigos	
Pintar com Luz: O esmalte azul na pintura de vitral	31
A Química e a Caraterização de Argamassas Antigas António Santos Silva	37
A Química Aplicada ao Estudo das Obras de Arte: O passado e os desafios do presente	43
O Kaliapparat	53
O Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar Raquel Gonçalves-Maia	61
Química e Ensino	
Análise Simplificada de Uma Argamassa de Cal	69
Química para os Mais Novos	73
Destaques	77
Agenda	79



sta edição é inteiramente dedicada ao Património, apresentando-se igualmente mais um artigo de celebração do Ano Internacional da Luz (em boa verdade são dois – veja-se "Pintar com Luz"!).

Quando iniciei as funções de editor deste boletim, um amigo aconselhou-me a não privilegiar a ocupação do espaço do editorial com *comptes-rendus* da temporada passada. Disse-me ainda para aproveitar esta coluna para escrever sobre algum tema que tivesse achado interessante e terminou acrescentando que se não tivesse nenhum assunto na manga mais valeria deixá-la vazia. Dou toda a razão ao meu amigo mas mesmo assim tenho resistido, como posso, a deixar a coluna em branco – é uma espécie de horror ao vazio. Tal como a natureza!

Na filosofia, de Aristóteles (séc. IV a.C.) a Descartes (séc. XVII), a ideia de espaço vazio não passava de uma contradição lógica ou de um contra-senso. Para o primeiro, a existir o vácuo este seria logo preenchido – daí os Gregos terem inventado o éter para encher o espaço sideral. Parménides de Eleia (séc. V a.C.), também não acreditando no vazio, defendia que "se o vazio é, então não é nada; portanto não pode ser o vazio". Por sua vez, para Lucrécio (séc. I a.C.), o atomista, onde existia matéria não podia haver vácuo, pelo que imaginou um átomo desprovido de vazio, exactamente ao contrário do que a teoria atómica moderna veio a demonstrar – a experiência de Rutherford de irradiação de uma folha de ouro com partículas alfa, em 1909, e pouco depois, em 1913, os estudos de difracção de raios X por cristais, efectuados pelos Bragg. A grande machadada experimental na crença de que o vácuo não existia tinha, no entanto, já sido dada em 1654 com a célebre demonstração dos hemisférios de Magdeburgo.

A questão da ocupação do espaço, mesmo o celestial, preocupou sempre as mentes mais iluminadas. A mais enternecedora destas inquietações veio de São Tomás de Aquino (séc. XIII), que deu voltas à cabeça para saber se dois anjos podiam ocupar simultaneamente a mesma nuvem — assunto já abordado por Jorge Calado neste boletim (QUÍMICA n.º 60). A resposta encontrada pelo teólogo medieval foi negativa e, indo mais longe, concluiu também que cada anjo seria único: "como os anjos não são compostos de matéria e forma, segue-se que não pode haver dois anjos da mesma espécie, e cada um tem de ser único". Calado, indo também mais além, remata: "Os anjos são como os electrões [...] — parecidos mas únicos, isto é, diferindo no número quântico do spin... Por outras palavras, os anjos seguem o Princípio de Exclusão de Pauli.".

Dei agora conta que já ocupei o espaço todo!

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 137, Abril – Junho 2015

#### 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, Carlos Baleizão, Paulo Mendes

#### Comissão Editorial

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

1 500 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 de Outubro-Dezembro 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



# José Mariano Rebelo Pires Gago (1948 – 2015)

Apercebi-me do talento ímpar de José Mariano Gago (JMG) quando, vindo de Oxford, regressei ao IST no início de 1970, era ele presidente da Associação de Estudantes. Dava-me gosto e esperança ouvi-lo nas RGA (Reuniões Gerais de Alunos). Admirava a sua coragem e eloquência e foi com ele que percebi que, na argumentação, razão e emoção são inseparáveis como duas variáveis conjugadas. Química e electrotecnia eram então universos disjuntos, mas aproximámo-nos quando ele me viu sentado na relva do jardim rodeado de dezenas de estudantes a dar uma aula de Complementos de Química-Física. (Era assim que sazonalmente eu e os meus alunos comemorávamos a chegada da Primavera.) Estava longe de prever o papel que JMG viria a desempenhar no desenvolvimento científico português, mas uma espécie de São João Baptista tinha surgido na pessoa do novo ministro da educação, José Veiga Simão (ex-reitor da Universidade de Lourenço Marques). Com as suas reformas de pendor anglo-saxónico, Veiga Simão ia paulatinamente libertando a universidade dos constrangimentos ancestrais: sangue novo na carreira docente, re--estruturação departamental, financiamento (por projecto) da investigação e respectiva internacionalização. Faltava ainda o Messias. Completada a licenciatura, Mariano Gago emigrara para um doutoramento em Paris, seguido de investigação no CERN. Regressou a Portugal no final da década de 1970 e foi nomeado presidente da JNICT em 1986. A ciência portuguesa nunca mais seria a mesma. Ao contrário do José Régio do "Cântico Negro" ('Não sei por onde vou, / Não sei para onde vou / Sei que não vou por aí!'), JMG sabia o que queria, desenhara a meta, mas não conhecia o ponto de partida. À rebours do pensamento vigente, aproveitou a Europalia '91 na Bélgica para caracterizar o estado da ciência em Portugal – uma iniciativa em que tive a honra de colaborar. (No ano anterior, JMG publicara o "Manifesto para a Ciência em Portugal".) Como o primeiro! – ministro da ciência e da tecnologia entre 1995 e 2002, e mais tarde ministro da ciência, tecnologia e ensino superior de 2005 a 2011, José Mariano Gago teve a oportunidade de implementar as suas políticas científicas e a felicidade de verificar que estavam certas. O notável crescimento científico de Portugal nas duas últimas décadas, tanto quantitativa como qualitativamente, em termos de formação, produção e avaliação, a isso atesta. Tem sido salientado o facto de ter exercido o mais longo mandato de ministro no Portugal democrático. Mais relevante é a afirmação de que foi indubitavelmente o político que mais

e melhor transformou o país. A comparação com Duarte Pacheco, feita recentemente por Peter Villax (presidente do CA da Hovione FarmaCiencia SA), é inteiramente justa. José Mariano Gago teve ainda o engenho e arte de espalhar a ciência por todas as partes de Portugal através desse brinquinho que é a 'Ciência Viva'. A sua partida é uma tragédia para o país, ainda para mais amargurado com a vergonha em que se transformou a Fundação para a Ciência e a Tecnologia durante os últimos anos. *Errare humanum est, perseverare autem diabolicum*. Insistir no erro é que é diabólico. A melhor maneira de homenagear José Mariano Gago é continuar a sua obra e lutar contra os que a ignoram e/ou a desfazem.

Jorge Calado, Professor Emérito de Química-Física do IST

José Mariano Gago teve uma longa história de intervenção na sociedade, desde o tempo de estudante, nos últimos anos sessenta, em que dinamizou a actividade estudantil, em particular como presidente de Associação de Estudantes do IST. É dessa fase que tenho as primeiras recordações dele. Estivémos por vezes nas mesmas reuniões, como a abertura do Ano Internacional da Luz, no IST, em Setembro passado, mas nunca o cheguei a conhecer pessoalmente.

Tudo mudou muito nas últimas décadas. Entre os sectores que mais cresceu de forma visível em Portugal está a Ciência, graças à sua acção que impulsionou o crescimento e a qualidade, a visibilidade externa e a ligação à sociedade. Aqui deixo o meu reconhecimento!

Maria José Calhorda, Universidade de Lisboa, Presidente da SPQ

Portugal conheceu um enorme surto de desenvolvimento em ciência, nomeadamente a partir de 1995, quer no número de investigadores quer notoriamente na respectiva produção. Mudanças tão profundas num corpo social exigem um certo tempo; no caso português cerca de duas gerações. Há três nomes que julgo inquestionáveis nesta caminhada – Veiga Simão, Vítor Crespo, Mariano Gago – infelizmente falecidos no curto lapso de um ano. O primeiro pela cria-

ção de universidades com modelos bem diferentes das três universidades tradicionais e pelo lançamento de um ensino superior dual que quase soçobrou ao 25 de Abril. Vítor Crespo retoma o lançamento do ensino politécnico e legisla um conjunto de medidas em ordem a uma modernização da universidade portuguesa por padrões internacionais: introdução de unidades de crédito para conferir uma maior autonomia e flexibilidade pedagógica às instituições, a criação do grau de mestre, a organização de Faculdades e Escolas em Departamentos, o fomento da investigação científica com a carreira de investigação e a reformulação do INIC, o lançamento de um Conselho Nacional de Educação para zelar pelo desenvolvimento harmonioso, coerente e participado do ensino superior; a concessão de maior autonomia aos Estabelecimentos do ensino superior. Muitas destas medidas tiveram carácter facultativo, o que evitou as tradicionais resistências à mudança. Houve porém um limite à modernização do sistema universitário. Foram criados, também em regime facultativo, os Institutos Coordenadores de Estudos Graduados em todas as universidades, competindo a cada uma solicitar a sua entrada em funcionamento mediante a nomeação de um vice-reitor e de uma comissão instaladora. Nenhuma universidade veio solicitar o respectivo funcionamento!

Mariano Gago é presidente da JNICT e nessa qualidade lança, em 1987, o primeiro "Programa Mobilizador da Ciência e da Tecnologia". Posteriormente ocupa o cargo de Ministro da Ciência e da Tecnologia de 1995 a 2002, e é Ministro da Ciência e do Ensino Superior de 2005 a 2011. Em palavras suas numa entrevista à Análise Social em 2011: «Em 1995, como se sabe, não assumi (em conjunto com a da ciência) a tutela do ensino superior, a qual teria de ter como objectivo, como teve a partir de 2005, a reforma de todo o sistema de ensino superior em Portugal. Nessa altura, a junção da ciência e tecnologia com o ensino superior, teria tornado praticamente impossível desenvolver uma política científica genuína em que se incluía como elemento fundamental a promoção da cultura científica e tecnológica, o ensino experimental das ciências e a aproximação entre os cientistas e as escolas.» Mariano Gago estava consciente da necessidade de se operar uma «ruptura científica em muitas escolas e departamentos universitários». Tal teria de ser operado a partir do exterior das universidades, do lado da ciência. Mas não tão afastado daquelas que se perdesse o estímulo do seu poder de renovação de gerações. O seu, e nosso, sucesso foi o da criação dos Laboratórios Associados que potenciou com fundos comunitários.

Concluo, com os últimos versos do poema *Remembe*r de Christina Georgina Rossetti:

For if the darkness and corruption leave A vestige of the thoughts that once I had, Better by far you should forget and smile Than you should remember and be sad.

Sebastião Formosinho, Universidade de Coimbra

O Prof. Mariano Gago foi um dos poucos políticos da vida portuguesa no pós-25 de Abril que realmente conseguiu

transformar um setor da sociedade portuguesa, a tal ponto que atualmente é consensual que a grande esperança de prosperidade para Portugal passa pelo conhecimento avançado.

#### João Gabriel, Reitor da Universidade de Coimbra

José Mariano Gago foi o obreiro da reforma do sistema científico nacional. De forma determinada conseguiu, ao longo de mais de uma década, efetuar a modernização da Ciência em Portugal. A Ciência em Portugal, como a conhecemos hoje, com o seu grau de internacionalização, democratização – de que o projeto Ciência Viva e a avaliação internacional constituem bons exemplos – e impacto, está intimamente ligada à ação de Mariano Gago. Se há 25 anos atrás alguém perspetivasse qual a área em Portugal que mais custaria tirar do atraso de décadas (quiçá secular) existente certamente a Ciência estaria no topo. Quando se fala em reformas estruturais da sociedade portuguesa (ainda) por efetuar, há uma que lá não figura: a da Ciência. Obra de Mariano Gago!

Um singelo e sincero obrigado de quem foi bolseiro JNICT (Programa Ciência).

João Sérgio Seixas de Melo, Universidade de Coimbra e SPQ

As investigadoras e investigadores do Centro de Investigação em Química do Algarve prestam por este meio singela homenagem ao Professor Mariano Gago, testemunhado que a maioria de nós foi um produto da sua visão para o desenvolvimento da ciência em Portugal, fomos quase todos bolseiros de programas por ele criados e ou geridos. Pudemos, sem que tivesse tido peso a nossa origem social e geográfica, completar os nossos estudos de doutoramento em laboratórios de Portugal, Espanha e Grã-Bretanha. Pudemos fixarmo-nos no Algarve retribuindo à comunidade o apoio que nos deu ao custear a nossa formação. Oxalá as novas gerações de investigadores ainda venham a ter a mesma oportunidade.

José António Moreira, Universidade do Algarve

Mariano Gago deixou-nos.

O Cientista que pôs a Ciência na agenda política e desenvolveu a ciência em Portugal, instituiu avaliações internacionais, tornou o país membro de grandes organizações europeias.

Um dos grandes homens de estado, único no pioneirismo, visão e sentido de servir e lutar pela comunidade científica, que é sem dúvida o motor do desenvolvimento de um país.

Abriu caminho ao emprego científico, projetos que não foram infelizmente continuados pela FCT e Universidades Portuguesas em geral.

Em suma, a Ciência Portuguesa não seria a mesma sem ele (embora atravessando há três anos um período muito difícil).

Os Laboratórios Associados (e a REQUIMTE que me está mais perto) muito lhe devem.

Para a memória do sistema.

Sem passado não haverá futuro...

#### José J. G. Moura, REQUIMTE-DQ-FCT-UNL

José Mariano Gago foi, além de um grande político, um grande Homem da ciência e do ensino superior em Portugal. Conseguiu afirmar a ciência a nível nacional e principalmente afirmar o seu reconhecimento a nível internacional. Mariano Gago fez uma grande aposta no desenvolvimento do ensino superior e da ciência como instrumento essencial para o futuro.

João Queiroz, Universidade da Beira Interior

A comunidade científica nacional reconhece José Mariano Gago como um dos seus mais brilhantes elementos, um visionário que sonhou e construiu o que é hoje um moderno sistema científico, já com visibilidade internacional. Ninguém esquece o papel fundamental do mestre na criação da "Ciência Viva", uma agência ímpar ao nível europeu, que tem contribuído para o fomento de uma cultura científica para o cidadão, e para o aparecimento em Portugal de tantos jovens cientistas de elevado mérito.

Mas em Aveiro nunca esqueceremos o facto do José Mariano ter quebrado todos os preconceitos quando, no virar do século passado, resolveu considerar a proposta de criação de um Laboratório Associado na área da Ciência e Engenharia de Materiais onde alguns viam apenas uma universidade de província. Mais do que isso, aceitou de bom grado discutir este projecto com um jovem professor de 39 anos, fazendo-o com compreensão, rigor e sem qualquer sobranceria. Criado o CICECO, e treze anos volvidos, somos hoje o maior laboratório nacional (380 pessoas) e um dos mais significativos institutos europeus na sua área de especialidade. José Mariano Gago nunca deixou de acompanhar a nossa actividade e várias vezes manifestou o seu apreço pelo caminho trilhado. Enquanto Director do CICECO, pude sempre contar com a sua amizade e o seu conselho esclarecido, mesmo nos últimos tempos (de cólera).

João Rocha, Universidade de Aveiro

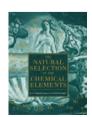


# ROBERT JOSEPH PATON WILLIAMS (1926 — 2015)

## R. J. P. WILLIAMS E A QUÍMICA BIOINORGÂNICA: REFLEXOS EM PORTUGAL

O Professor R.J.P. Williams (Bob, como os seus discípulos e amigos o tratavam carinhosamente) faleceu a 21 de Março deste ano de 2015. Trata-se de uma grande Figura da Ciência Mundial, que deu uma marcante contribuição na área da Química Inorgânica e foi um dos fundadores da Química Bioinorgânica, que não deve ser esquecida, muito menos pelos químicos portugueses, que lhe devem a introdução desta área científica no nosso país. É este o motivo por que escrevo este texto em homenagem à sua memória e em nome dos vários alunos e discípulos portugueses que passaram pelo seu grupo de investigação no *Inorganic Chemistry Laboratory* (ICL) em Oxford. Come-

ço por me referir ao Professor J.J. Fraústo da Silva, colega do Bob nos anos 1950 no grupo do Professor Irving, e que posteriormente passou vários períodos no *Wadham College* colaborando com ele na escrita de quatro livros sobre Química Bioinorgânica que adoptaram conteúdos muito originais (Figura 1).



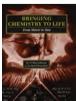






Figura 1 – Alguns livros sobre Química Bioinorgânica publicados por R.J.P. Williams, a maioria deles em colaboração com J.J. Fraústo da Silva

Refiro também os alunos de Doutoramento, o primeiro dos quais foi o saudoso António Xavier que, entre 1968 e 1971, realizou com muito êxito uma Tese de Doutoramento sobre sondas paramagnéticas em RMN para determinação estrutural de moléculas biológicas e, ao regressar a Portugal, desenvolveu a aplicação da técnica de RMN ao estudo de metaloproteínas. Depois do António Xavier, estive eu no grupo do Bob entre 1972 e 1976, continuando o estudo de sondas paramagnéticas e a sua aplicação na elucidação estrutural de biomoléculas por RMN, seguindo-se o António Pinho de Aguiar, cujo trabalho envolveu também o estudo de proteínas por RMN. Refiro também o José Moura, que visitou e interagiu com o Bob durante o seu Doutoramento, tendo usado, tal como os outros alunos portugueses, os equipamentos RMN de campo alto existentes no "Oxford Enzyme Group". Todos os portugueses que conheceram e trabalharam com o Bob foram inspirados pela sua personalidade independente e pelos muitos desafios inovadores que ele lhes colocava. Tendo sido um amigo da Ciência em Portugal, participou em várias conferências no nosso país, entre as quais um curso da NATO sobre "Metal Ions in Biological Systems" em Tomar, em 1981, a 2.ª "International Conference of Bioinorganic Chemistry" (ICBIC -2) e o "FEBS Special Meeting on Metal Ions, Proteins and Membranes" no Algarve, em 1985 (Figura 2).



**Figura 2** – A lição plenária de Bob Williams, com Fraústo da Silva e Carvalho Guerra, no Encontro FEBS no Algarve, em 1995

O seu papel no desenvolvimento da Química Bioinorgânica em Portugal foi reconhecido através da sua eleição como membro estrangeiro da Academia de Ciências de Lisboa e pela atribuição do grau de Doutor *Honoris Causa* pela Universidade de Lisboa, em Maio de 1997 (Figura 3).





**Figura 3** – Bob Williams ao receber o Doutoramento *Honoris Causa* pela Universidade de Lisboa (esquerda); com os antigos alunos de Doutoramento António Xavier, Carlos Geraldes e António Pinho de Aguiar (direita)

Bob Williams foi em muitos aspectos um pioneiro. Entre as suas inúmeras contribuições podemos destacar, em 1961, a sua proposta de formação de ATP mitocondrial como consequência da dissipação de gradientes protónicos como a forca motriz da bioenergética, hipótese que publicou dum modo independente em simultâneo com Peter Mitchell. Foi pioneiro da Química Bioinorgânica como área independente, em especial no que se refere ao papel do ião cálcio como mensageiro biológico, e contribuiu muito significativamente para a compreensão da evolução da vida. Bob Williams foi um dos fundadores do "Oxford Enzyme Group", no qual ele e os seus colegas desenvolveram métodos inovadores para o estudo de sistemas biológicos in vitro e in vivo, particularmente utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Tinha um dom inato e especial como orador, apaixonando audiências e prendendo-as às suas palavras (Figura 4).

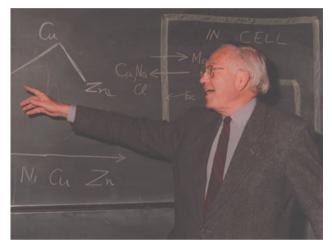


Figura 4 – Bob Williams dando uma aula sobre metais em Biologia

As suas ideias originais sobre catálise bioquímica realizada por metaloenzimas encontram-se bem ilustradas e resumidas numa publicação de 2003 (R.J.P. Williams, Chem. Comm, 1109-13). Nela o autor explica por que razão todos os organismos dependem da acção de metaloenzimas: as cadeias laterais orgânicas dos aminoácidos que constituem as proteínas são incapazes de, só por si, activar moléculas simples como H2, N2, O2, CH4 e CO, e por vezes também funcionam deficientemente na hidrólise de muitos compostos orgânicos simples, tal como muitos péptidos, ésteres fosfóricos e até a ureia. Os centros activos das metaloenzimas foram 'formatados' para serem capazes de ligar selectivamente a determinados iões metálicos e terem assim uma actividade catalítica eficaz. Nesse artigo apresenta vários exemplos que ilustram estes aspectos (Figuras 5 a 7).

Termino referindo o seu lado humano, que transparecia do seu contacto fácil, o sentido de humor, a sua simpatia pessoal, a personalidade rica e independente, que inspirava os amigos e discípulos, bem como a sua originalidade e capacidade de desafiar os outros para olharem mais além. Quando o Bob falava sobre Química ela realmente ganhava "vida".

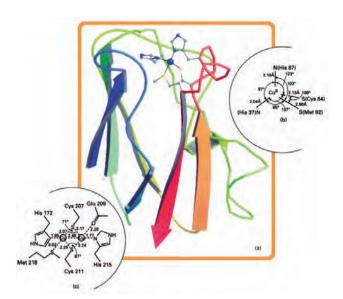
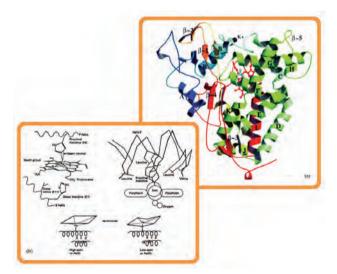


Figura 5 – (a) A estrutura duma proteína azul de cobre mostrando a estrutura em folha  $\beta$  e o local de ligação do ião cobre. Esta estrutura distorcida da esfera de ligação (estado entático) está presente em muitas oxidases e tem o papel de catálise selectiva de transferência electrónica; (b) Detalhe do local de ligação do ião cobre com geometria tetraédrica (ou trigonal) distorcida, por exemplo a ligação longa Cu-S (Met-92); (c) Um local dimérico de cobre nalgumas oxidases que pode actuar como um condensador para passar a carga de dois electrões a outro sistema. A folha  $\beta$  mantém os ligandos em posições fixas. Essa rigidez gera selectividades para a ligação do ião metálico e do substrato A. (reproduzido de A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K.Wieghardt (Eds.), *Metalloproteins* Vol. I e II, John Wiley and Sons, New York, 2001)



**Figura 6** – (a) Imagem da enzima citocromo P-450 (cam). A estrutura do local do Fe(II) está inicialmente aberta. Ao aceitar o dioxigénio o ião contrai-se, diminuindo os comprimentos das ligações envolvidas e força as hélices da proteína a rearranjarem-se espacialmente, tal como na hemoglobina; (b) A alteração da estrutura da hemoglobina resulta da alteração do estado de spin do Fe(II) ao ligar o O<sub>2</sub>. Em todas estas enzimas hémicas o ião metálico está limitado nos seus movimentos por hélices com posições ajustáveis na sua estrutura. Este tipo de movimento das hélices é típico das máquinas moleculares. (reproduzido de A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K.Wieghardt (Eds.), *Metalloproteins* Vol. I e II, John Wiley and Sons, New York, 2001)

#### Nota Biográfica: R. J. P. Williams, DPHIL, FRS, MBE

O Professor Robert Joseph Paton WILLIAMS nasceu a 25 de Fevereiro de 1926. Casou-se em 1952 com Jelly Klara

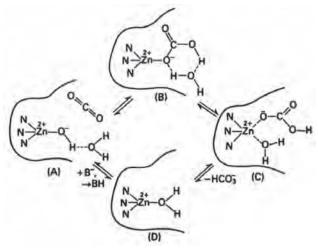


Figura 7 — Neste esquema apresenta-se uma proposta típica para a catálise pelo ião zinco do ataque nucleofílico pela molécula de água, neste caso produzindo bicarbonato a partir do dióxido de carbono na anidrase carbónica. Para poder gerar o ião hidroxilo a pH 7, um agente de ataque nucleofílico muito eficaz, Zn(II) está ligado à proteína num local aberto mas rígido, por três átomos de azoto de resíduos de histidina, deixando espaço para a ligação de uma molécula de água, que origina o ião hidroxilo. O intermediário cíclico e o fluxo de protões através da base B faz parte do local activo cujo efeito não fica restrito ao local activo. Note-se a flexibilidade de coordenação do ião Zn(II) (coordenação 4  $\leftrightarrow$  5) que contrasta com a do Cu(II) (Figura 6). (reproduzido de A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K.Wieghardt (Eds.), *Metalloproteins* Vol. I e II, John Wiley and Sons, New York, 2001)

(Buchli) Williams com a qual teve dois filhos. Estudou na Wallasey Grammar School, Merseyside, e realizou os seus estudos universitários na Universidade de Oxford como membro do Merton College, onde obteve os graus de Master of Arts (M.A.) e de Doutor (D. Phil. em 1948). Teve como orientador de Mestrado e de Doutoramento o Dr. H.M.N.H. Irving, sendo o tema da sua Tese a Química dos iões metálicos em sistemas biológicos, que o interessou ao longo de toda a sua vida. Durante o trabalho de Seminário (Part II) descobriu a série de Irving-Williams relativa à estabilidade de complexos de iões de metais de transição, de importância fundamental em sistemas inorgânicos e em metaloproteínas (um artigo na revista *Nature* com 2740 citações). Recebeu uma bolsa da Fundação Rotária para trabalhar com o Professor A. Tiselius (Universidade de Uppsala, Suécia) em 1950-51, tendo desenvolvido métodos de análise cromatográfica (eluição por gradiente). Regressou a Oxford como "Junior Research Fellow" do Merton College (1951-1954) e iniciou a sua carreira académica no Wadham College como "Tutor" em Química e como "University Demonstrator" ("Lecturer") em Química no "Inorganic Chemistry Laboratory" (1955-1965). Depois de um ano na Universidade de Harvard como "Commonwealth Fellow", a trabalhar com o Professor B.L. Vallee (1965--66), voltou a Oxford onde foi "Tutor" de Bioquímica no seu Colégio (1966-1974), "Lecturer" até 1972 e "Reader" em Química Inorgânica na Universidade (1972-74). Foi "Napier Royal Society Research Professor" na Universidade de Oxford a partir de 1975 até à sua jubilação em 1991. Foi Professor Visitante do Royal Free Hospital na Universidade de Londres a partir de 1991, e continuou a sua actividade em Oxford, como Professor Emérito e "Fellow" Emérito do Wadham College, até ao seu falecimento a 21

de Março de 2015. Entre as suas distinções académicas contam-se: eleição como "Fellow of The Royal Society" (FRS) em 1972, e membro estrangeiro das Academias de Ciências da Suécia, Portugal, Checoslováquia e Bélgica. Recebeu várias medalhas, entre as quais se destacam as da *Bio*chemical Society (Keilin Medal, 1972; Frederick Gowland Hopkins Medal, 1989), Chemical Society (Tilden Medal, 1970), Royal Society (Hughes Medal, 1979; Royal Medal, 1995), European Biochemical Society (Krebs Medal, 1985; Sigillum Magnum Medal), International Union of Biochemistry (Heyrovsky Medal, 1988), a Claire Bmylants Medal, Lovaina (1980) e a Linderstrom-Lang Medal, Carlsberg Foundation, Copenhaga (1986). Recebeu o Grau de Doutor Honoris Causa pelas Universidades de Leuven, Leicester, Keel, Lisboa e East Anglia. Deu um grande número de conferências plenárias e convidadas em todo o mundo. Recebeu o Título de Membro da Ordem do Império Britânico (MBE) em 2010 pelos serviços à comunidade de North Oxford, onde residia.

Entre as suas publicações contam-se vários livros: "Inorganic Chemistry" (com C. S. G. Phillips), 1965; "Nuclear Magnetic Resonance in Biology", 1977 (Editor); "New Trends in BioInorganic Chemistry" (com J. J. R. Fraústo da Silva), 1978; "Biomineralization" (com S. Mann e J. Webb), 1989; "The Biological Chemistry of the Elements"

(com J. J. R. Fraústo da Silva), 1991; "The Natural Selection of the Chemical Elements" (com J. J. R. Fraústo da Silva), 1996; "Chemistry of Evolution" (com J. J. R. Fraústo da Silva) 2006; e "Evolution's Destiny" (com Ros Rickaby) 2012 (Figura 1).

Foi autor de mais de 680 publicações ISI (a ultima em 2015) com 25825 citações (até à data) e um factor h de 81. Foi orientador de Doutoramento e de pós-Doutoramento dum grande número de investigadores (Christopher Dobson, António Xavier, Carlos Geraldes, Geoffrey Moore, Barry Levine, George Rattcliffe, António Aguiar, Nigel Clayden, Glyn Williams, Steve Mann, John Webb, Andrew Thomson, Peter Sadler, Peter Wright, Robert Woodworth, Brian Dumford, Steve Perkins, Muriel Delepierre, etc.) muitos dos quais vieram a contribuir muito significativamente para a área interdisciplinar de Química Bioinorgânica.

O seu principal *hobby* era andar a pé no campo.

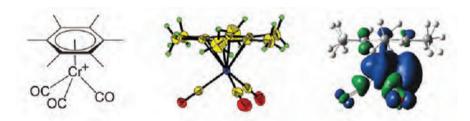
#### Carlos F. G. C. Geraldes

Departamento de Ciências da Vida e Centro de Química de Coimbra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra (geraldes@ci.uc.pt)

#### ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

ISOLADO COMPLEXO "HALF-SANDWICH" DE CARBONILO-CRÓMIO COM 17 ELECTRÕES

Após décadas de tentativas fracassadas, foi finalmente obtido, isolado e caracterizado um complexo "half-sandwich" de carbonilo-crómio com 17 electrões.



Os compostos "half-sandwich" (areno) ${\rm Cr(CO)_3}$  são uma classe de compostos organometálicos extensamente estudados, com importância fundamental em química organometálica e síntese orgânica. Os derivados catiónicos de 17 electrões são importantes intermediários em muitas transformações catalíticas mas são inerentemente instáveis, não tendo sido possível isolá-los, apesar das tentativas realizadas durante os últimos 40 anos.

Recentemente, uma equipa de investigadores liderada por Xinping Wang, da Universidade de Nanjing, China, conseguiu sintetizar e caracterizar com sucesso o catião radicar  $[(C_6Me_6)Cr(CO)_3]^+$ . Cálculos teóricos revelaram que o electrão desemparelhado está predominantemente localizado no átomo de crómio. O radical obtido foi sujeito a uma reacção de substituição de um dos grupos carbonilo por PPh<sub>3</sub>, tendo-se obtido uma espécie de 17 electrões mais estável. Este trabalho sugere que outras espécies catiónicas do tipo  $[(areno)Cr(CO)_3]^+$  e derivados possam vir a ser isoladas e estudadas.

(adaptado de "Chemists snare 17-electron half-sandwich radical, http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/05/17-electron-chromium-half-sandwich-radical"; W. Wang, X. Wang, Z. Zhang, N. Yuan, X. Wang. *Chem. Commun.*, 51 (2015) 8410-8413 - DOI: 10.1039/c5cc01941a)

Paulo Mendes (pjgm@uevora.pt)

#### MEASUREMENT SCIENCE IN CHEMISTRY

A 3.ª cerimónia de entrega de diplomas do programa Euromaster em "Measurement Science in Chemistry" (MSU) teve lugar em Bruxelas, na sede da *Royal Flemish Academy of Belgium for Science and the Arts*, a 12 de Dezembro de 2014, com a participação de 46 alunos das edições de 2011, 2012 e 2013.



Celebrando o Sucesso

As duas anteriores tinham tido lugar em Geel, nas instalações do JRC-IRMM. Desde 2008 graduaram-se cerca de 280 estudantes, que têm encontrado no mercado de trabalho uma taxa de empregabilidade superior a 95%, o que desperta a atenção, particularmente num período em que o cenário geral é muito diferente. Tomando partido desta oportunidade, em que se reuniram as respectivas entidades coordenadoras e promotoras, teve lugar um workshop sobre empregabilidade de graduados em Química, em que foram debatidas várias perspectivas das entidades formadoras e das entidades empregadoras. Pelas primeiras usou da palavra o Professor Reiner Salzer, da Divisão de Química Analítica da EuCheMS, que apresentou os primeiros resultados de um levantamento europeu sobre empregabilidade e, pelas segundas, a Doutora Sophie Wilmet representatante do Conselho Europeu das indústria químicas (CEFIC). Usaram também da palavra, os professores David Cole-Hamilton, Presidente da EuCheMS e Francesco De Angelis, Presidente da European Chemistry Thematic Network (ECTN).

O programa Euromaster em "Measurement Science in Chemistry", www.msc-euromaster.eu/, promovido por um consórcio de nove universidades europeias — Universidade de Lisboa, Universidade Claude Bernard Lyon 1, Universidade de Varsóvia, Universidade Maria Curie-Skłodowska, Universidade Adam Mickiewicz, Universidade de Tartu, Universidade de Oulu, Universidade Livre de Bruxelas e Universidade de Maribor — e pelo JRC-IRMM, usufrui, pelo 2.º período consecutivo desde o início em 2007, da Eurolabel® atribuída pela ECTN.

Associado ao Mestrado nas respectivas universidades, os alunos benificiam de um curso intensivo de duas semanas, entre o 1.º e o 2.º ano — a famosa *Summer School* —, que lhe acrescenta competências que marcam a diferença, entre as quais a componente de internacionalização e desafios da vida real, como sejam reagir a solicitações de projectos de trabalho concretos e gerir um laboratório segundo as orientações da ISO/EN 17025.

A assinatura de um protocolo entre o consórcio MSU, a EuCheMS e a ECTN formalizou a cooperação activa que se tem vindo a verificar e que agora se dispõe a abarcar novas formas de colaboração.



Maria Filomena Camões

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa Coordenadora do EuroMaster em *Measurement Science in Chemistry* 

## Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ 2015

Pelo décimo ano consecutivo, a Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ realizou-se na Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança (IPB), no dia 22 de janeiro. A organização do evento coube, uma vez mais, ao Departamento de Tecnologia Química e Biológica em colaboração com a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ).

As provas decorreram com um total de 65 alunos distribuídos por 22 equipas provenientes de seis escolas do distrito, nomeadamente Colégio Torre Dona Chama, Escola EB2,3/S D. Afonso III de Vinhais, Escola ES/3 Emídio Garcia de Bragança, Escola Secundária Abade de Baçal de Bragança, Escola Secundária Miguel Torga de Bragança e Escola Secundária/3 de Mirandela. Após as provas, os alunos recuperaram forças com o almoço servido na cantina do IPB, seguindo-se a sessão de divulgação de resultados, onde todos os participantes receberam um certificado de participação. Uma vez mais, este evento contou com o já habitual e indispensável patrocínio do Crédito Agrícola, o que permitiu atribuir um prémio monetário às equipas com melhor desempenho. Os alunos das três equipas mais bem classificadas viram o seu empenho recompensado com a atribuição do prémio "Crédito Agrícola", correspondendo à abertura de uma conta bancária no valor de 75€, 50€ e 25€, para cada um dos alunos das equipas que ficaram na 1.ª, 2.ª e 3.ª posições, respetivamente.

As equipas que arrebataram as três primeiras posições foram as seguintes:

#### Medalhas de Ouro

Escola ES/3 Emídio Garcia Professoras acompanhantes: Luísa Fernandes e Célia Bento

Ana Raquel Paulino, Inês Trovisco e Rita Trovisco

#### Medalhas de Prata

Escola EB2,3/S D. Afonso III de Vinhais Professor acompanhante: David Maltez Daniela Pires, Eliana Pires e Luana Nascimento

#### Medalhas de Bronze

Escola Secundária/3 de Mirandela

Professores acompanhantes: Marília Vinhais e José Fernando Martins

Francisco Bobiano, Mafalda Lisboa e Rui Nascimento



Equipa classificada em 1.º lugar

As três escolas mais bem classificadas foram premiadas com o financiamento da sua participação na Semifinal do Porto das Olimpíadas de Química+, financiamento este que inclui os gastos com a deslocação e alojamento das equipas. Novamente, tal só foi possível devido ao apoio monetário do Crédito Agrícola e ao apoio do Instituto Politécnico de Bragança, que assegurou o transporte das equipas à Semifinal que se realiza no Porto. Aos patrocinadores, um agradecimento pela aposta nas futuras gerações de químicos, e aos alunos, votos de sucesso e muito "entusiasmo químico"!

#### Paulo Brito

Coordenador da Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ (paulo@ipb.pt)

#### OLIMPÍADAS DE QUÍMICA JÚNIOR NA UNIVERSIDADE DO MINHO

O Departamento de Química da Universidade do Minho e a Sociedade Portuguesa de Química organizaram no dia 11 de abril de 2015 as "Olimpíadas de Química Júnior". O evento pretendeu dinamizar o estudo e ensino da Química nas escolas básicas, despertar interesse por esta ciência, cativar vocações para carreiras científico-tecnológicas entre os alunos dos 8.º e 9.º anos e, também, aproximar as escolas básicas e as universidades. As "Olimpíadas de Química Júnior-2015" tiveram a participação de 28 equipas de três alunos de diferentes escolas da região. Foi efetuada uma prova teórica com questões sobre imagens, filmes e/ou animações projetadas e uma prova laboratorial com questões baseadas na observação de montagens experimentais. As provas decorreram no anfiteatro de Escola de Ciências e nos laboratórios do Departamento de Química.



1.º lugar: Externato Delfim Ferreira
Os alunos Marco António Oliveira Ribeiro, Beatriz Maria Silva Lisboa e Beatriz Costa Azevedo acompanhados pelo Professor Carlos Folhadela Simões



2.º lugar: Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico de Camilo Castelo Branco

Os alunos Inês Araújo Martins, Afonso Oliveira Magalhães e Beatriz Manuel Domingues Moreira acompanhados pela professora Maria de Fátima da Silva Ferreira



ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2015 – CALL FOR PAPERS

envie os seus manuscritos para bquimica@quimica.uminho.pt



3.º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Caldas das Taipas Os alunos Joana Margarida Silva Ferreira, Pedro Henrique Costa Ferreira e Paulo Jorge da Maia Ferreira acompanhados pelo professor José Inácio da Fonseca

A comissão organizadora Maria Manuela Raposo, Maria Gabriela Botelho, Maria José Medeiros, Maria Manuela Silva, Susana Costa e Sílvia Lima

#### 20 de Maio – Dia Mundial da Metrologia

Em 20 de maio de 1875, há 140 anos, foi assinada a Convenção do Metro, um tratado diplomático que criou o *Bureau Internacional dos Pesos e Medidas* (BIPM) e foi celebrado em Paris entre representantes de dezassete países, entre os quais Portugal. Esta Convenção consagrou o Sistema Métrico decimal, hoje designado por Sistema Internacional de unidades de medida (SI), de utilização universal e adoptado formalmente em Portugal em 1983.

A Convenção do Metro tem agora 55 países membros e 41 outros associados, tendo cada estado a sua própria infraestrutura estabelecida através de um Laboratório Nacional de Metrologia (LNM), eventualmente apoiado por Laboratórios Designados (DI), responsáveis pelos padrões de medição nacionais e efetuando a ligação com o BIPM para garantir a rastreabilidade dos padrões ao SI e a equivalência com os padrões nacionais dos outros países.

Assim, em 1999, foi celebrado um Acordo de Reconhecimento Mútuo (MRA) que consagra o reconhecimento dos padrões nacionais de medida e a equivalência dos certificados de calibração emitidos pelos LNM desses países, desde que participem em comparações interlaboratoriais regulares e tenham sistemas de gestão da qualidade segundo as normas internacionais aplicáveis.

Em Portugal, o Laboratório Nacional de Metrologia do Instituto Português da Qualidade (IPQ) é o responsável pelas grandezas de base comprimento, massa, tempo, corrente

elétrica, temperatura termodinâmica, quantidade de matéria e intensidade luminosa e diversas grandezas derivadas, num total de 32 grandezas. Por sua vez, o Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes do Instituto Superior Técnico/*Campus* Tecnológico e Nuclear (IST/CTN) é o DI responsável pelas grandezas derivadas do domínio das radiações ionizantes. Está atribuída a estes Laboratórios a missão de disseminar aquelas grandezas em todo o território nacional, assegurando o rigor e a rastreabilidade das medições efectuadas em todos os domínios metrológicos.

A exemplo dos anos anteriores, no próximo dia 20 de Maio, será celebrada a assinatura da Convenção do Metro através do "Dia Mundial da Metrologia", uma iniciativa do BIPM e da Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML). Para se associar ao decretado pela UNESCO "2015 Ano Internacional da Luz e das Tecnologias baseadas na Luz", o tema do "Dia Mundial da Metrologia 2015" é "As medições e a Luz".

Representante de Portugal no BIPM e na OIML, o IPQ associa-se a esta iniciativa através de comemorações com palestras e visitas aos Laboratórios e ao Museu da Metrologia. Mais informações estão disponíveis no sítio internet: http://www.ipq.pt.

Olivier Pellegrino (OPellegrino@ipq.pt)



SPO

envie-nos o seu contributo para: bquimica@quimica.uminho.pt

#### Grupo de Químicos Jovens da SPQ

O panorama científico português atravessa um período desafiante, no que concerne ao financiamento das Universidades e ao respectivo modelo de governação, mas também na identificação do papel da Universidade na sociedade civil. O Grupo de Químicos Jovens da SPQ acredita que a disseminação e aproximação da Universidade à sua base de recrutamento pode ajudar a diminuir o impacto deste problema.

Nesse sentido lançámos uma campanha de divulgação da Química, em várias escolas do ensino secundário do distrito de Coimbra, Leiria e Lisboa, através do *workshop* – "A Química em Portugal – o que é e o que podem ser". Realizaram-se dez *workshops*, em diversas escolas públicas e privadas, sendo que conseguimos comunicar a nossa mensagem a mais de 500 alunos.





O *workshop* "A Química em Portugal – o que é e o que podem ser" na escola secundária Pinhal do Rei, na Marinha Grande e no Colégio São Teotónio, em Coimbra

O GQJ considera esta iniciativa replicável por todo o país e altamente impactante na definição das escolhas universitárias dos jovens estudantes do ensino secundário. Através destes *workshops*, o GQJ conseguiu aumentar em 50%, a participação no seu concurso anual **chemRus**, o que revela que os professores e alunos aderem a iniciativas que os coloquem no centro da disseminação científica, em Portugal.

Outro dos pontos mais relevantes da nossa actividade prendeu-se com a representação dos jovens químicos portugue-ses na 10<sup>a</sup> assembleia de Delegados (10<sup>th</sup> DA) do EYCN (*European Young Chemists Network*), em Berlim, onde se decidiu que Guimarães acolherá a próxima DA, durante o 5PYCheM/1EYCheM. Decorreram também as eleições



10.ª Assembleia de Delegados da European Young Chemists Network – Berlim, 2015

para a actual direcção do EYCN e algumas alterações nas tarefas a realizar por cada equipa de trabalho.

Nesta assembleia, o GQJ assumiu um papel importante na equipa de Comunicações Externas responsável pela ligação com as empresas e indústrias na área da Química. Foi também preparada a respectiva sessão do EYCN num dos maiores congressos de química — 6<sup>th</sup> EuCHeMS — a realizar em Setembro de 2016, em Sevilha.

Finalmente, a nova revista digital do GQJ, *Young Chem*, será lançada em Maio e irá conter textos de Sebastião Formosinho e Sérgio Melo, vários artigos científicos e entrevistas exclusivas a Nuno Maulide e Rui Nunes, dois químicos jovens portugueses que demonstram diariamente a sua qualidade a nível internacional.

A direcção do GQJ

#### POSIÇÃO DA SPQ E SPF SOBRE A PACC

A avaliação da capacidade para se ser professor é uma tarefa exigente, mas necessária. Diversos são os aspetos que devem ser considerados numa avaliação, nomeadamente o conhecimento científico e técnico, os conhecimentos pedagógicos, a empatia e o respeito para com os alunos, a capacidade de motivação, o envolvimento com a escola de uma forma lata, etc. A Prova de Avaliação de Conhecimentos e Capacidades (PACC) nos moldes em que foi aplicada apenas avalia o conhecimento científico e técnico e mesmo esse, apenas de modo parcial. Dito isto, a prova apresentada pelo IAVE para avaliação da Componente específica – Física e Química (8100) e que foi efetuada pelos candidatos no dia 26 de Março é uma prova sem incorreções científicas e sem gralhas. É adequada para avaliar os conhecimentos científicos mínimos exigidos a um candidato a professor de físico-química. O facto do número de candidatos que efetuou a prova ser relativamente reduzido (68) não permite um tratamento estatístico sem que sejam conhecidos mais detalhes. A SPQ e a SPF mostram-se preocupadas com o nível de não aprovações (63,2%) numa prova desta natureza e procurarão entender quais os fatores que possam estar na base de tal resultado.

> A direção da SPQ A direção da SPF



ANO
INTERNACIONAL
DA LUZ 2015

## José Luís Figueiredo

Prémio Ferreira da Silva 2014

### ENTREVISTA CONDUZIDA POR CARLOS BALEIZÃO E JOÃO PAULO ANDRÉ

O Professor José Luís Figueiredo foi o galardoado com o Prémio Ferreira da Silva 2014. Este prémio, sob a égide da Sociedade Portuguesa de Química e atribuído pela primeira vez em 1981, tem como objectivo o reconhecimento de químicos portugueses que, pela obra científica produzida em Portugal, tenham contribuído significativamente para o avanço da Química em qualquer das suas áreas. Em particular, o Prof. José Luís Figueiredo possui um currículo notável nas áreas da Catálise Heterogénea, Materiais de Carbono e Engenharia das Reacções Químicas. Esta entrevista tentará viajar um pouco pelo seu percurso académico e científico.

Parabéns pela obtenção do Prémio Ferreira da Silva 2014, atribuído pela SPQ como reconhecimento da sua carreira científica. Como recebeu esta notícia?

Com grande satisfação, como seria de esperar. É um Prémio com um significado muito especial para mim, que sou membro da SPQ há quase 40 anos. E muito obrigado pelas felicitações!

É licenciado em Engenharia Químico-Industrial pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Em que ponto do seu percurso no liceu tomou a decisão de optar por uma ligação à Química?

Eu já tinha decidido seguir Engenharia, mas foi apenas no último ano do Liceu que optei pela Eng<sup>a</sup> Química, depois de estudar Química Orgânica. Naquela época também havia aulas práticas, com trabalhos laboratoriais bastante apelativos; o "Guia de trabalhos práticos" adoptado era da autoria do Dr. Rómulo de Carvalho, um excelente pedagogo. Além disso, os meus colegas mais chegados fizeram



Curso de Eng<sup>a</sup> Química – FEUP Queima das Fitas – Maio de 1968

idêntica opção. Finalmente, a classificação que obtive no exame de Ciências Físico-Químicas (19 valores) ajudou a confirmar a escolha.

Após concluir a licenciatura, ingressa como Assistente na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e parte para o *Imperial College* e Universidade de Londres para realizar o doutoramento. Que estrutura universitária e de grupo de investigação encontrou em Londres?

Fui contratado como Assistente da FEUP em Outubro de 1969, e em Setembro do ano seguinte fui para Londres fazer o Doutoramento. Foi uma decisão pessoal, mas tive luz verde por parte do meu superior hierárquico. O Imperial College (IC) era (e continua a ser) uma escola de referência em Engenharia Química. No 1.º semestre tive que frequentar o Curso de Mestrado, pois a nossa Licenciatura não dava acesso directo ao PhD. O exame foi uma revelação: havia três examination papers (cada um com dez questões, sobre todas as matérias), em dias seguidos. Tínhamos que responder a dez questões, no total. Ficava tudo resolvido em três dias; que maravilha! Se vos disser que raramente havia reprovações, mesmo ao nível do Bacharelato (BSc), fica tudo esclarecido, tanto no que respeita à adequação dos métodos, como no que se refere à qualidade e desempenho dos estudantes (que aliás eram "profissionais", tinham até sindicato próprio). A escolha da Catálise Heterogénea como tema de doutoramento foi muito feliz, pois tive a sorte de me integrar numa equipa excelente. O meu orientador (David Trimm) tinha um grupo de investigação numeroso, com estudantes de várias nacionalidades, onde fui encontrar dois portugueses vindos da Universidade de Lourenço Marques. Um deles era o Luís Sousa Lobo, que me ajudou muito no 1.º ano, uma vez que fui continuar o trabalho dele. Encontrei no IC uma excelente infra-estrutura de apoio, com oficinas de mecânica e electrónica, soprador de vidro, laboratório de análises químicas, microscopia electrónica,

laboratório fotográfico, centro de computação, e sobretudo uma magnífica biblioteca, onde não faltava nada. Não havia comparação possível com a situação na FEUP, onde faltava quase tudo...

Concluiu o Doutoramento em 1975, e regressa à Universidade do Porto como Professor Assistente, para coordenar a linha de investigação em "Catálise Heterogénea" do Centro de Engenharia Química da Universidade do Porto. Como se despoletou este processo e como foi a adaptação à nova realidade, quando comparada com a situação britânica?

Quando parti para Londres passei a ser considerado colaborador (não remunerado) do "Centro de Estudos de Química Nuclear" (CEQN), que era então o Projecto de Investigação do Professor Rodrigo Guedes Carvalho, financiado pelo Instituto de Alta Cultura (IAC). Ao regressar, em Janeiro de 1975, fui naturalmente integrado no Centro. Foi nessa altura que propus a criação de uma linha de investigação em Catálise Heterogénea. Normalmente, só obteria financiamento após aprovação da linha por parte do IAC (o que veio a ocorrer em Outubro desse ano). No entanto, o Director do Centro decidiu adiantar-me a considerável quantia (à época) de 300 contos, para compra de equipamento. Foi-me também atribuído um espaço (17 m²) para investigação, e o apoio de um funcionário auxiliar (a 50%). Consegui adquirir uma microbalança (por importação directa), um cromatógrafo, e outros equipamentos acessórios. O forno tubular foi home-made, e a linha de vácuo foi construída pelo Sr. Morais, que era soprador de vidro na Universidade de Aveiro. O Centro e o Departamento de Eng<sup>a</sup> Química (DEQ) assinavam um conjunto de revistas, mas nada havia na área da Catálise, pelo que tive que alocar parte da minha verba de investigação para assinar o Journal of Catalysis. O Centro tinha então um edifício próprio e pessoal contratado, incluindo investigadores, técnicos, pessoal administrativo e auxiliar, cujo apoio foi importante nessa fase de instalação. Mas não havia comparação possível com a realidade do IC. Só ao fim de dois anos consegui ter o equipamento instalado e operacional, à custa de uma grande dose de improviso. E para ter um grupo de investigação ainda me faltava o essencial, nomeadamente "a mão-de-obra", o que só viria a acontecer em 1977, quando dois assistentes do DEQ se tornaram meus colaboradores e vieram a ser os meus primeiros doutorandos.

O seu regresso deu-se numa altura conturbada em Portugal, com grandes alterações políticas e sociais, e com os primeiros passos da investigação nas Universidades a despontarem. Que memória guarda desses tempos?

Em 1975 estávamos em pleno PREC ("Processo Revolucionário em Curso"). Democratizar era a palavra de ordem. Havia "Assembleias Gerais" da Faculdade, do Departamento e do Centro. Discutiam-se Regulamentos, e elegiam-se Comissões "Paritárias" e outras aberrações. Os alunos, que estavam obviamente em maioria, achavam-se no direito de impor "democraticamente" os seus pontos de vista, mesmo em matérias para as quais não eram compe-

tentes (como por exemplo, o ensino e a investigação). Os docentes, sobretudo os mais antigos, eram "umas feras", que era preciso "abater", ou pelo menos, domesticar. Se fosse necessário, recorria-se às "Comissões de Saneamento"... Ao fim de alguns meses, e depois de ter presenciado muitas cenas caricatas, decidi que não valia a pena perder tempo com fantasias e idealismos. Concentrei os meus esforços no Centro, onde os alunos não tinham interferência. Entretanto o IAC foi extinto, e em seu lugar surgiu o INIC (Instituto Nacional de Investigação Científica). Foi aprovado um novo Regulamento para o Centro, que passou a chamar-se Centro de Engenharia Química (CEQ). Recordo--me que a decisão sobre o novo nome foi aprovada, ao fim de muitas horas de discussão, em Assembleia, com um argumento bastante pragmático: é que para converter CEQN em CEQ, bastava retirar o "N" da fachada do edifício! E não havia orçamento para implementar outras designações alternativas que tinham sido sugeridas... Finalmente, o Decreto-Lei 781/76, publicado em 26 de Outubro de 1976, veio pôr fim ao descalabro. Mas em termos de investigação, 1975 e 1976 foram anos perdidos.



No gabinete, Novembro 2012

E que dificuldades encontrou nessa altura no acesso a financiamento para a investigação?

Apesar de tudo, o Centro proporcionava-nos um financiamento de base que era suficiente para as despesas correntes da linha de investigação e permitia manter as coisas a funcionar. Como já disse atrás, tive a sorte de beneficiar de um adiantamento para a aquisição de equipamento, que me permitiu reproduzir na FEUP a instalação experimental com que trabalhara em Londres. As verbas do INIC eram atribuídas com base num Relatório de Actividades (anual), e num Plano de Trabalho para o ano seguinte. Para participação em Congressos podia-se solicitar no máximo uma deslocação por ano. Usávamos essa possibilidade para os Congressos Internacionais mais importantes. Para outras deslocações, por exemplo visitas de estudo ou encontros científicos de menores dimensões, nomeadamente em Espanha, onde queríamos estabelecer algumas colaborações, era preciso encontrar outras fontes de financiamento. Mas a necessidade aguça o engenho, e foi então que eu e o Alírio Rodrigues lançámos a ideia dos Cursos de Aperfeiçoamento do CEQ (fomos os precursores da Formação

Contínua...). Começámos com um Curso de Cromatografia, em 1977, que foi um enorme sucesso, com mais de 70 participantes. As verbas que conseguimos angariar financiaram a nossa participação na "3.ª Reunião dos Grupos de Trabalho em Adsorção" (da RSEQ), que se realizou em Oviedo em 1978, onde estabelecemos colaborações com colegas espanhóis que foram essenciais para o arranque dos nossos trabalhos de investigação, e que mais tarde nos abriram outras portas (por exemplo, o Programa CYTED, nos anos 90). Seguiram-se outros cursos sobre temas variados, sempre muito participados, nomeadamente por parte do pessoal de empresas e indústria. A aprovação de novas linhas de investigação pelo INIC não era fácil; lembro-me de ter proposto um projecto sobre catalisadores para os gases de escape dos automóveis que não foi aprovado com o argumento de não ter interesse para o País, uma vez que havia a intenção de desenvolver o transporte ferroviário, em detrimento do transporte rodoviário. As intenções até eram boas, mas alguns anos mais tarde foi o que se viu... Entretanto, a partir de 1978 surgiu a possibilidade de financiamento adicional por projectos, através da JNICT (Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica). Esta situação manteve-se até ao início dos anos 90, altura em que o INIC foi extinto. Logo a seguir surgiu o Programa Ciência, que nos permitiu passar para um nível superior, no que se refere à investigação. Além de um programa de reequipamento, foi particularmente importante o Programa de Bolsas de Doutoramento e Pós-Doutoramento. Há uma diferença abissal entre o antes e o depois do Programa Ciência. Mas houve também danos colaterais: em 1990, apesar de algumas divergências pessoais, tínhamos praticamente todo o Departamento a fazer investigação sob o chapéu do CEQ. Com o Programa Ciência, cada grupo tentou a sua sorte através de candidaturas independentes, e o CEQ finou-se.

#### E como se fazia investigação sem internet e sem ISI?

Fazia-se muito devagarinho... Fazíamos o que era possível fazer. No entanto devo fazer uma correcção: já existia então o ISI, que publicava semanalmente um folheto (*Current Contents*) com os índices de todas revistas de uma dada área científica. Assinalávamos o que nos interessava, e o nosso eficiente bibliotecário (Eng. Castro) fazia o resto.



Com os co-autores do artigo mais citado, em 9 de Maio de 2014

Ou pedia *reprints* directamente aos autores, ou encomendava uma fotocópia através da *British Lending Library*.

O sistema funcionava bem, embora com grande lentidão. Nessa altura havia menos revistas científicas, e publicava-se menos. Aliás, publicar um artigo era uma verdadeira odisseia. Não havia processador de texto; os trabalhos eram dactilografados (a grande inovação foi a máquina de escrever IBM *golf ball*, que era então a tecnologia topo de gama), e as figuras eram desenhadas a tinta-da-China em papel vegetal, usando régua e tira-linhas, com as legendas feitas a *stencil*.

Toda a sua carreira académica e científica foi realizada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Como viu a evolução desta instituição ao longo dos últimos 40 anos?

Foi uma evolução notável, não só do DEQ, mas também de toda a FEUP. Recordo-me de um estudo bibliométrico apresentado por um colega no final dos anos 90. Havia nessa altura apenas doze docentes da FEUP com pelo menos cinco artigos publicados em revistas ISI num período de três anos (1995-1997): sete eram de Engenharia Química, três de Materiais, um de Electrotecnia e outro de Mecânica. Esses "doze magníficos", como foram designados, eram responsáveis por mais de 95% da produção científica da FEUP! Desde então houve um progresso assinalável, em todos os Departamentos. Em 2013, o número de publicações por doutorado ETI na FEUP foi de 1,66, mas este indicador sobe para 5,5 se considerarmos apenas o DEQ. Entre 2008 e 2012, o DEQ (cujo corpo docente corresponde a 10% do total) publicou 1215 artigos ISI, o que representa 38% da produção científica total da FEUP nesse período. No que se refere ao ensino da Engenharia Química, devo referir que depois da extensa reforma curricular que fizemos nos anos 80, o nosso curso ficou a par do que então se ensinava nas melhores escolas da Europa e dos EUA. A nível de investigação surgiram alguns grupos de excelência, que posteriormente vieram a obter reconhecimento internacional. Actualmente, a Engenharia Química da FEUP surge em 1.º lugar a nível nacional, e está entre as 20 melhores da Europa e entre as 100 melhores do mundo, de acordo com o Ranking NTU (National Taiwan University Ranking).



Com a ministra da Ciência, o Presidente da FCT e o colega Alírio Rodrigues: Assinatura do contrato de Laboratório Associado LSRE – LCM em 3/12/2004

É Director do Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), unidade de investigação integrada no Laboratório Associado LSRE-LCM. Quais os principais desafios que encontrou na coordenação de uma unidade de investigação?

O LCM é herdeiro da "Linha 3 – Catálise Heterogénea" do CEQ. No final dos anos 90 o LCM era um grupo relativamente pequeno, com cinco docentes, e uma meia dúzia de doutorandos e pós-docs. Apesar disso, era um grupo muito activo e coeso, com uma produtividade bastante razoável. Foi nesse período que publicámos o trabalho Modification of the surface chemistry of activated carbons [Carbon 37 (1999) 1379-1389], que em 2014 nos permitiu ingressar no "clube dos 1000+" (mais de 1000 citações). Nunca houve dificuldades de financiamento, pois as verbas do Financiamento Plurianual eram complementadas com projectos nacionais e internacionais. Também tivemos bastante sucesso em candidaturas a programas de reequipamento. Talvez por sermos poucos (docentes), nunca houve crises "no balneário", para usar uma analogia futebolística. Não sei se terá havido aí algum mérito meu, o que é facto é que a liderança nunca foi contestada. A minha maior dor de cabeça era manter a contabilidade em dia e fazer a gestão adequada das verbas, pois nesses primórdios as Unidades de Investigação tinham pouco apoio administrativo por parte da FEUP. Em Dezembro de 2004 obtivemos o estatuto de Laboratório Associado, em parceria com o LSRE, e a partir daí entrámos em velocidade de cruzeiro. O LCM tem actualmente cerca de 40 investigadores, dos quais quatro docentes do DEQ/FEUP, um docente do Instituto Politécnico de Bragança, dois Investigadores Principais FCT, dois Investigadores Auxiliares FCT, onze pós-doutorados, onze doutorandos, e mais seis investigadores (além de alunos de Mestrado), representando cerca de 30% do Laboratório Associado LSRE--LCM. Orgulho-me particularmente dos nossos resultados nos dois últimos concursos Investigador-FCT, em que conseguimos uma elevada taxa de sucesso, comprovando que o LCM proporciona aos seus investigadores condições excelentes para a realização plena do seu potencial.



Grupo LCM em 9/5/2014

Foi delegado nacional e pertenceu a vários comités de organizações internacionais, como a EUCHEM, FISOCAT, INTAS, EFCATS. Como avalia o papel de Portugal nessas organizações internacionais e o que é que se pode fazer para ter uma presença mais forte nesses fóruns?

Creio que é muito importante ter uma presença activa em organizações internacionais deste tipo, já que daí se podem colher dividendos significativos para o Sistema Científico Nacional. Os benefícios podem ser enormes, pois é fundamental que a ciência de boa qualidade que fazemos seja conhecida. Só assim conseguiremos entrar nos grandes consórcios europeus e obter financiamentos de forma mais consistente. No entanto, temos que investir nesta área com mais profissionalismo. Até aqui, temos sido muito amadores na nossa abordagem. Note que os delegados da SPQ (ou da Divisão de Catálise e Materiais Porosos) naqueles comités não são financiados especificamente para essas actividades, e normalmente têm que recorrer a verbas dos seus próprios projectos. O caso da INTAS foi diferente, já que eu era delegado à Assembleia Geral em representação da Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia, que financiou as minhas deslocações.

Nos últimos anos temos assistido a uma revolução no sistema científico nacional. A implementação de novas iniciativas como o "Investigador FCT", os "Programas Doutorais FCT", o "Roteiro Nacional de Infraestruturas de Investigação de Interesse Estratégico", a avaliação de todas as unidades de investigação, têm agitado a comunidade científica nacional. Como vê o actual estado da ciência em Portugal e como perspectiva o seu futuro?

Tenho mixed feelings a este respeito. Se por um lado algumas destas iniciativas são positivas e dignas de louvor, já a forma como foram implementadas merece fortes críticas. O mesmo se passou com a avaliação das unidades. A equipa que actualmente está à frente da FCT tem incorrido sistematicamente em trapalhadas, e não deixará certamente saudades. Além disso, é notório que houve não só um retrocesso relativamente aos financiamentos globais para a investigação, mas também uma distorção no que respeita à distribuição de verbas por área científica. Por exemplo, a área das Ciências da Saúde tem sido claramente beneficiada, em detrimento das Ciências Exactas e Engenharias. Entretanto, é lamentável que muitos dos nossos melhores investigadores tenham sido forçados a emigrar. Mas como sou um optimista, acredito que este ciclo terminará em breve. O que vier a seguir só poderá ser melhor!

Sendo a Engenharia Química uma área com expressão no tecido empresarial português, como vê a ligação da Universidade à Industria?

Ora aqui está um tema que figura na "ordem do dia" desde os meus tempos de estudante. Mas agora creio que há finalmente condições para avanços significativos. Vou listar alguns exemplos, socorrendo-me, quando for oportuno, de dados concretos referentes à FEUP. Vejamos: a maioria dos nossos alunos do Mestrado Integrado em Engenharia Química (foram 78% no ano lectivo de 2013/14) realiza a sua dissertação em ambiente empresarial, seja no País ou no estrangeiro; a FCT tem um programa específico de bolsas para doutoramento em empresa; há também um Programa Doutoral que envolve várias Universidades e empresas do sector da Refinação, Petroquímica e Química; as escolas

mais importantes apostaram forte na criação de Parques de Ciência e Tecnologia, como é o caso do UPTEC; o número de patentes registadas pelas universidades está em franco crescimento; os melhores grupos de investigação têm vindo a originar *spin-offs* com bastante sucesso (no caso do DEQ, foram 8, desde 2004); e os projectos desenvolvidos em parceria com empresas industriais têm vindo a aumentar. Estamos portanto no bom caminho. Há no entanto um parâmetro que me parece que ainda não atingiu a dimensão desejável, nomeadamente o número de doutorados contratados pelas empresas.

Desde 2014 que é Membro Correspondente da Academia das Ciências de Lisboa, 3.ª Secção — Química. Como se processou o início dessa actividade e no que consiste?

Ser Membro da Academia das Ciências de Lisboa é uma honrosa distinção. Confesso que nunca me tinha ocorrido a possibilidade de vir a ser Académico, até que, em finais de 2013, um colega (e agora, "confrade") me pediu o Currículo a fim de me propor como membro correspondente da Academia. Apanhou-me completamente de surpresa, mas depois quase esqueci o assunto, até que, em 15 de Maio de 2014, recebi a notícia da minha eleição. O ano de 2014, como se vê, proporcionou-me muitas alegrias! Além de outras actividades, a Academia tem um programa de sessões, ou actos académicos, todas as quintas--feiras, alternadamente da Classe de Ciências e da Classe de Letras, havendo por vezes sessões conjuntas. Nessas sessões são apresentadas e discutidas comunicações científicas. A minha estreia ocorreu no dia 5 de Março, quando apresentei a comunicação "Modificação da química superficial dos materiais de carbono para aplicações em catálise".

Conta no seu percurso académico com 18 teses de doutoramento e mais de 30 investigadores de pós-doutoramento orientados. Que mensagem quer deixar aos jovens investigadores que estão a realizar ou tenham terminado recentemente os seus doutoramentos, e queiram continuar ligados ao mundo da Ciência?

Considero a actividade de investigação muito gratificante, mas também muito exigente. Quem faz investigação com gosto dificilmente quer outra coisa. Mas nestes tempos de crise é preciso muito boa vontade, e uma grande dose de paciência, pois as oportunidades de emprego no País são escassas. Quem for realmente bom não terá dificuldades em encontrar emprego fora do País, quer na Universidade quer na Indústria. Há uma grande procura de pessoal altamente qualificado, e não nos podemos esquecer que a Europa é líder mundial na Indústria Química. E uma experiência no estrangeiro, ainda que temporária, é francamente positiva. Mas em todo o caso, os jovens investigadores têm sempre a possibilidade de "abanar o presente para moldar o futuro" (este é o lema do Laboratório Associado LSRE--LCM). O futuro pertence-lhes!

Chegámos ao fim da entrevista. Muito obrigado pela sua disponibilidade e mais uma vez parabéns pelo Prémio.

Agradeço a oportunidade que me proporcionaram de recordar o meu percurso académico e algumas histórias de outros tempos, e faço votos para que o QUÍMICA continue a cumprir a sua missão de informar os membros da SPQ com o rigor a que nos habituou.

#### Nota Biográfica do Professor José Luís C.C. Figueiredo

Nascido no Porto, no ano de 1945, concluiu a licenciatura em Engenharia Químico-Industrial pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto em 1968. É doutorado pela Universidade de Londres, UK (1975), com base nos trabalhos realizados na área da engenharia química no *Imperial College of Science and Technology*, Londres, UK. Obteve a agregação pela Universidade do Porto, sendo Professor Catedrático no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia daquela universidade desde 1979.

A sua carreira como investigador teve início em 1970, onde como bolseiro do Instituto de Alta Cultura realizou os primeiros trabalhos de investigação em Catálise no atrás referido *Imperial College of Science and Technology*, sob orientação do Prof. David L. Trimm. O título da sua tese de Doutoramento foi "Carbon Formation on Steam Reforming Catalysts" cujas provas tiveram lugar em Janeiro de 1975.

Após a conclusão do seu doutoramento regressou à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), onde criou uma Linha de Investigação em Catálise Heterogénea, integrada no Centro de Engenharia Química (CEQ), sob os auspícios do INIC — Instituto Nacional de Investigação Científica. Com a extinção do INIC, coordenou em 1991 o Núcleo FEUP do IMAT — Instituto de Materiais, financiado no âmbito do Programa CIÊNCIA. Criou então o Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), Unidade de Investigação financiada pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, que em 2004 seria integrada no Laboratório Associado LSRE-LCM.

A sua área principal de investigação esteve inicialmente focada em dois temas: i) Formação de carbono filamentar em superfícies metálicas, e sua gasificação, tendo em vista o estudo da desativação e regeneração de catalisadores; ii) Conversão termoquímica da biomassa (pirólise/gasificação), incluindo a produção de carvões ativados para aplicações em adsorção e catálise. Posteriormente, os estudos foram evoluindo no sentido da síntese, desenvolvimento e caracterização de materiais de carbono mais sofisticados recorrendo por exemplo a métodos catalíticos de deposição de carbono em fase de vapor (CVD): Nanofibras de carbono (CNFs), Fibras de carbono vapour-grown (VGCFs) e whiskers de SiC para aplicação em materiais compósitos.

Atualmente a sua investigação desenvolvida no LCM está centrada em três vetores principais: a) Materiais de carbono para catálise (suportes e catalisadores); b) Catálise ambiental; c) Catalisadores seletivos para processos de química-fina, energia e conversão de matérias-primas derivadas da biomassa.

A sua obra científica nos domínios da Catálise Heterogénea, Materiais de Carbono e Engenharia das Reações Químicas está espelhada nas 18 teses de Doutoramento, 9 teses de Mestrado e orientação de 30 investigadores a nível pós--doutoral. Foi responsável por mais de 30 projetos financiados, incluindo 4 projetos europeus. Publicou 8 livros, mais de 230 trabalhos científicos em revista, e mais de 40 capítulos em livro. É ainda coautor de uma patente internacional. Encontra-se referenciado no ISI Web of Science, com mais de 7000 citações, a que corresponde um índice de Hirsch h = 43 (dados de Março de 2015). O seu artigo de 1999, intitulado Modification of the surface chemistry of activated carbons, publicado na prestigiada revista CARBON (Elsevier) é um dos trabalhos portugueses mais citados na área da Química tendo já ultrapassado as 1000 citações (1129 citações na Web of Science Core Collection; 1182 citações totais; 1202 na Scopus - dados de 20 de Março de 2015). É de salientar que se trata de um trabalho ímpar que reflete simultaneamente três aspectos que foram fundamentais na atribuição do Prémio Ferreira da Silva – 2014: foi exclusivamente realizado no Laboratório de Catálise e Materiais, unidade de investigação fundada pelo autor; é um trabalho reconhecido internacionalmente, como atesta o número de citações; finalmente, os três coautores representam duas gerações distintas de estudantes de doutoramento, que evidenciam a existência clara de uma escola no tema.

No plano pedagógico, como Professor Catedrático esteve intimamente ligado às reestruturações curriculares dos cursos de Engenharia Química da FEUP. Em 1975, introduziu o ensino da Catálise Heterogénea no currículo do Curso de Engenharia Química. Esteve na génese do Curso de Mestrado em Engenharia dos Processos Químicos em 1984, no qual se incluía também uma disciplina de Catálise, para a qual escreveu em parceria com o saudoso colega Fernando Ramôa Ribeiro o livro "Catálise Heterogénea" (Fundação Calouste Gulbenkian, 1989), do qual está no prelo a terceira edição, sendo extremamente popular em diversas Instituições de Ensino Superior em Portugal e no Brasil.

A nível pós-graduado, foi responsável pela Unidade Curricular "Desativação de Catalisadores", no Curso de Mestrado em Química dos Processos Catalíticos, do Instituto Superior Técnico (Universidade Técnica de Lisboa), de 1982 a 1986. É atualmente Diretor do Programa de Doutoramento FCT em Engenharia Química e Biológica da FEUP. A marca indelével que deixa nos seus alunos, pelo uso de demonstrações práticas e por levar para a sala de aula exemplos variados tirados da sua experiência, faz com que seja procurado para orientar vários tipos de pós-graduações, como atestam as teses de Doutoramento, Mestrado e a orientação de investigadores a nível pós-doutoral atrás referidas.

No plano de gestão científica é Diretor do LCM – Laboratório de Catálise e Materiais (Unidade de Investigação integrada no Laboratório Associado LSRE-LCM), membro do Conselho Coordenador do Centro de Materiais da Universidade do Porto (ao qual presidiu no período de 2006 a

2012), membro Conselheiro da Ordem dos Engenheiros, e a nível internacional membro do Grupo Especializado de Adsorção da Real Sociedade Espanhola de Química. Além dos cargos atuais exerceu vários outros destacando-se, os serviços prestados à Sociedade Portuguesa de Química (à qual presidiu entre 2007 e 2009), ser membro fundador da Sociedade Portuguesa de Materiais, bem como representações em órgãos internacionais, como a EUCHEM, ERA-Net ACENET, FISOCAT, INTAS e CYTED. A sua preocupação com a divulgação científica está patente na participação em comissões organizadoras e científicas de vários congressos, simpósios, encontros e cursos nacionais e internacionais. Atualmente é Membro da Comissão Diretiva dos Encontros Luso-Galegos de Química. Organizou e dirigiu três cursos NATO, um Curso Integrado de Catálise, vários cursos de especialização em Portugal e no Brasil, e mantém ligações com várias universidades estrangeiras.

A sua atividade científica e pedagógica tem sido amplamente reconhecida, tendo consistentemente recebido da FEUP o Prémio de Reconhecimento Científico desde a sua instituição, além do Prémio de Excelência Científica em 2012. Já havia anteriormente recebido o Prémio Estímulo à Excelência, pelo Ministério da Ciência e Ensino Superior e o Prémio Científico APDF (Associação Portuguesa dos Doutorados em França). O reconhecimento culminou com a nomeação para Membro Correspondente da Academia das Ciências de Lisboa, 3.ª Secção – Química. Finalmente, em 2014 foi simultaneamente agraciado com o *Lee Hsun Research Award on Materials Science*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2014 e o *Prémio Ferreira da Silva* – 2014.

(Contribuição de Joaquim Luís Faria, José Joaquim de Melo Órfão e Manuel Fernando R. Pereira)

## José Luís Figueiredo – 70 anos Homenagem

Conheci o José Luís em Outubro de 1974, há pouco mais de 40 anos. Tinha acabado de chegar a Londres, ao Imperial College, vindo de umas curtas férias em Lisboa, que se seguiram a uma saída pouco organizada de Lourenço Marques, então a viver o início da implosão da presença portuguesa. Depois do quase pânico de Moçambique e do caos revolucionário de Lisboa, a calma, a organização e o "tudo como dantes" de Inglaterra pareciam-me um oásis tranquilo, onde poderia continuar a minha vida profissional sem sobressaltos. Mas a calma durou pouco, porque mergulhei imediatamente no mestrado em engenharia química, cheio de disciplinas exigentes. Foram tempos difíceis esses primeiros meses em Londres, até porque os problemas agudizaram-se em Moçambique e, no início de 1975, os vencimentos de quase todos os bolseiros de Universidade de Lourenço Marques foram cortados, com tudo o que isso significou de dificuldades para o dia-a-dia em Inglaterra. Pouco depois acontecia em Portugal o 11 de Março, com as suas inenarráveis sequelas. Como se tudo isso não bastasse, nas duas primeiras semanas de Abril tinham lugar os exames das oito disciplinas do mestrado, sendo necessário ter aprovação a todas para poder continuar no *Imperial*.

Referi todos estes pormenores para que se perceba o contexto em que conheci o José Luís, no qual a nossa amizade se estruturou e ganhou uma solidez que a faz permanecer mesmo quando estamos muito tempo afastados, como tem acontecido nos últimos anos. Nesse contexto, a minha "boia de salvação" foi a comunidade dos estudantes portugueses no Imperial e na Universidade de Londres, chegados alguns anos antes, já adaptados ao país, à cidade e à vida académica. Encontrei nessa altura algumas pessoas inesquecíveis. Lembro-me, em particular, do Manuel Jerónimo, do José Romão de Sousa e, é claro, do José Luís. Foi com eles que aprendi o "manual de sobrevivência" do Imperial: como se tinha acesso aos diferentes serviços, como se lidava com os técnicos, cada um deles uma personalidade e uma fortaleza de privilégios, como se ultrapassava o snobismo intelectual dos ingleses. Acima de tudo, para mim, esses colegas mais velhos foram verdadeiros mentores, orientando o meu percurso académico de uma forma que o tutor oficial nunca fez, por falta de tempo ou interesse. Foi, em grande medida, devido a eles que, chegado o mês de Abril, consegui ultrapassar com sucesso a barreira dos exames.

Na fase seguinte de doutoramento trabalhei no mesmo laboratório e no tema que tinha sido o dele, a preparação e caracterização de catalisadores, em particular o estudo da sua desactivação. Para além dos múltiplos conselhos, aproveitei parte das instalações e equipamentos com que trabalhou e que conhecia bem. Isto apesar do José Luís me ter acompanhado por menos de um ano. Depois, com ele já regressado a Portugal e à FEUP e comigo ainda em Londres, continuámos a interagir, em particular no período em que redigi a minha tese. Também nessa fase não foi pouco o que recebi do José Luís.

Regressei a Portugal no início de 1978, para a Universidade do Minho, uma das novas universidades criadas pela reforma do ensino de Veiga Simão. Eram universidades no nome, na ambição e em pouco mais, já que a organização, as infra-estruturas e os equipamentos não permitiam ainda desenvolver uma verdadeira actividade de investigação. E continuar essa actividade era essencial para quem vinha de Inglaterra com um razoável percurso científico, como era o meu caso. Felizmente a Universidade do Minho distava

pouco mais de 50 quilómetros do Porto e da FEUP, então ainda na rua dos Bragas. Nos pouco mais de três anos após o seu regresso à Faculdade, o José Luís tinha construído, no então CEQ, Centro de Engenharia Química do INIC, um laboratório onde continuou os seus estudos de catálise. E foi a esse laboratório que me acolhi e trabalhei durante alguns anos até que consegui desenvolver investigação autónoma.

Nos 25 anos seguintes, até ao fim da primeira década deste século, estruturou-se e desenvolveu-se o ensino e a investigação em engenharia de polímeros em Portugal. Nesse período, trabalhando já com o meu grupo na Universidade do Minho, quase só acompanhei à distância o percurso e os sucessos científicos do José Luís, que se tornou indiscutivelmente uma referência nos seus vários domínios de actuação, com elevada produtividade, inúmeros projectos e diversos prémios nacionais e internacionais.

Fazendo hoje uma análise retrospectiva sintética sobre estes 40 anos e a minha relação com o José Luís, creio ser evidente que tenho para com ele uma dívida de gratidão que nunca vou conseguir pagar, centrada sobretudo em dois períodos, a minha chegada a Inglaterra e os anos imediatamente após o regresso a Portugal. Foram períodos relativamente curtos num tão longo quadro temporal. Mas foram também períodos extremamente importantes, que marcaram irreversivelmente a minha carreira. Foi também nesses anos que o sistema científico e tecnológico nacional cresceu e se consolidou, atingindo um verdadeiro patamar internacional, embora, obviamente, sempre condicionado pelo grau de desenvolvimento económico e social do país. Olhando para trás, não tenho dúvida que, em diferentes proporções, quer o José Luís, quer eu, contribuímos para esse crescimento e, ajudando-nos mutuamente, crescemos com ele. Mas também não tenho dúvida que, no processo de entreajuda, fui eu quem mais recebeu.

Termino desejando ao Prof. José Luís Cabral da Conceição Figueiredo neste dia especial, em que vai entrar num novo ciclo da sua carreira, as maiores felicidades para o futuro, na companhia da família, colegas e amigos e fazendo votos que continue com a mesma produtividade científica, que o tornou num caso singular no panorama nacional.

Guimarães, 9 de Março de 2015

Carlos A. Bernardo

## Sociedade Portuguesa de Química

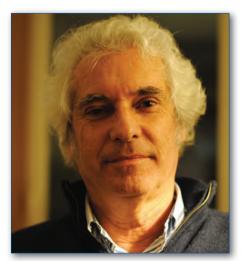








## ALÉM DA ÓBVIA, EXISTIRÁ OUTRA QUÍMICA QUE A COMPLEMENTA, NEM QUE SEJA PELA ATRACÇÃO OU PELA REACÇÃO ÀS COISAS MAIS PROSAICAS E MUNDANAS DA VIDA



Carlos C. Romão

arlos C. Romão (n. Lisboa, 1948) licenciou-se em Engenharia Química no Instituto Superior Técnico, ex-Universidade Técnica de Lisboa (1971) onde se doutorou sob a supervisão do Professor A. Romão Dias (1979) e foi, sucessivamente, Professor Auxiliar e Professor Associado e obteve a sua Agregação (1993). Em 1989 foi convidado para Investigador do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa, Oeiras, onde se tornou Professor Catedrático (1998). Fez investigação na Universidade de Oxford com o Professor M. L. H. Green, FRS (1974) e foi bolseiro de pós-graduação da Fundação Alexander von Humboldt, no Max-Planck Institut für Kohlenforschung (MPI para a Pesquisa do Carvão), Mülheim an der Ruhr, Alemanha, com o Professor P. W. Jolly (1982/84) e na Universidade Técnica de Munique, Alemanha, com o Professor W. A. Herrmann (1990-91).

Os seus interesses científicos centram-se na Química Organometálica e suas aplicações em Catálise e em Medicina (http://www.itqb.unl.pt/research/chemistry/organometallic-chemistry).

É co-fundador da Alfama Inc. (www.alfama.com.pt), uma *start-up* dedicada ao desenvolvimento de compostos do-adores de CO (monóxido de carbono) para tratamento de doenças inflamatórias.

É co-autor de 188 publicações científicas (ISI) e de 18 patentes e pedidos de patentes portuguesas e internacionais, todas na área farmacêutica.

#### **ENTREVISTA**

Escolha um livro, um filme e um lugar a não perder. Quais são os seus gostos musicais? O fado de Alfama está nas suas escolhas? Um livro: Memórias de Adriano. Como é possível escrever assim aos 25 anos? A reflexão dum mundo só do Homem e da luminosidade mediterrânica tocou-me para sempre.

Um filme: dos recentes não tenho memória. Dos antigos não consigo escolher um porque o cinema tem muitas leituras justapostas: a beleza de "Barry Lindon", o esplendor de "O Leopardo", o pós-guerra de "O Terceiro Homem" (tinha eu feito um ano), a candura humana de Chaplin em tudo quanto fez.

Um lugar: O *Kruger Park* onde a paisagem mineral, vegetal e animal se cosem numa harmonia primordial de vida em estado puro.

Em música, a minha abertura é grande, excepto para o que não alcanço (p. ex. electrónica, *free jazz*, música chinesa) ou o que me parece de mau gosto. A primeira vez que a música me fez "pele de galinha" foi com o Ray Charles e o meu iPod ainda é maioritariamente *afro-american* (*blues, jazz* e derivados) mesmo quando interpretado por divindades louras como a Diana Krall. Apesar da minha Alfama ser muito americana, o fado também está no meu iPod pois, de vez em quando, tenho saudades das minhas raízes portuguesas. Aí, escuto o Paredes, a Amália, e a nova geração fadista que mostra que ainda estamos vivos e não somos só memória: ainda temos o Desfado e os Búzios da Ana Moura.

Gosta de desporto? Pratica? Qual o clube e desportista pelos quais sente uma química especial?

Sim, mas não me falem de ginásios. Pratiquei muito mas sempre amador e sem treinadores. Agora é só passear o cão. O clube é o Sporting, desde sempre e para sempre. De momento não tenho químicas especiais por atletas, mas tempos houve onde as estrelas eram muitas e variadas: Carlos Lopes, Joaquim Agostinho, Edwin Moses, Bjorn Borg, Zidane. Ah!: não posso esquecer de mencionar a minha veneração pelo Prof. Moniz Pereira que conseguiu fazer crescer "monstros" do atletismo no deserto da nossa política desportiva.

Quais as suas tarefas do dia-a-dia para as quais a energia de activação é baixa? E aquelas para as quais precisa de usar uma catalisador bem eficiente?

Discutir e planear trabalho com colaboradores e colegas é logo ali, já está. Se for preciso refaz-se outra e outra vez, até dar. Catalisadores são mesmo precisos para tratar das inúmeras e inúteis "papeladas e e-papeladas" com que, crescentemente, nos obrigam a desbaratar o nosso bem mais precioso: o tempo.

Mais vale CO que mal acompanhado?

COm certeza. O CO é do Edgar Allen Poe e o mal acompanhado é o "L'enfer c'est les autres" de Sarte.

No que à gastronomia diz respeito, que prato(s) e vinhos prefere? Neste contexto, qual a sua interacção com a cozinha? Será do tipo ligante, antiligante ou não-ligante?

Os meus preferidos são os pratos de grelhados bem portugueses, cuja qualidade depende essencialmente da matéria-prima. A isto adiciona-se o bacalhau (de tudo quanto é maneira) e a cozinha alentejana com a sua bela dose de coentros. E para terminar, os milagres de doçaria que se fazem com gemas, açúcar e, por vezes, amêndoas ou nozes. Os zénites atingem-se com o salmonete, o cabrito, as trouxas-de-ovos e o indescritível D. Rodrigo. Quanto a vinhos, devem ser tintos e há muito por onde escolher. As preferências máximas vão para o Douro e para o alentejano Reynolds. Quanto a cozinhar, a minha interacção sempre foi do tipo não-ligante, excepto no que toca a grelhar. Aí sigo o mote dum vendedor de salsichas que vi em Jena: Born to grill! Sempre a assar...

Qual a melhor notícia que gostaria de receber? E aquela que gostaria de dar?

Receber. Do meu CEO da Alfama Lda: Eh pá, acabamos de fechar o acordo com os novos investidores! Podemos voltar a trabalhar a toda a força.

Dar. Jornal, Secção de Economia, Press Release: "A Alfama Lda (start-up portuguesa) obteve ontem autorização do

FDA para iniciar testes clínicos com o seu novo medicamento baseado no monóxido de carbono (CO)."

Para lá da actividade científica, a que situações da vida é que gostaria de aplicar os seguintes termos: substituir, reduzir, catalisar, libertar.

Substituir: os políticos que gerem a Educação e a Ciência em Portugal por outros que saibam (e queiram) efectivamente gerir a Educação e a Ciência colaborando com os seus actores.

Reduzir: o desperdício de recursos humanos, materiais e energéticos.

Catalisar: a produção nacional de energias renováveis e sustentáveis.

Libertar: os portugueses dum Estado que desconfia deles e os envolve numa estúpida rede de burocracia inútil e desmobilizadora.

> Paulo Mendes (pjgm@uevora.pt)

#### ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

#### ESTRUTURAS RÍGIDAS A PARTIR DE POLÍMEROS FLEXÍVEIS

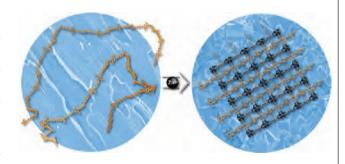
Investigadores nos EUA partiram de polímeros lineares, flexíveis, para obterem uma estrutura rígida, cristalina e tridimensional de uma rede metalo-orgânica (*Metal Organic Framework*, MOF).

Para construir uma estrutura rígida, característica de um MOF, tem-se partido de moléculas orgânicas relativamente pequenas e rígidas (ligandos), contendo pelo menos dois grupos funcionais em posições *exo*, capazes de se coordenar a iões metálicos de forma a promover a polimerização. Assim, a interligação de centros metálicos (nós) através dos ligandos orgânicos (pontes) conduz à formação de redes de dimensionalidade variável (1D-3D).

Agora, o dogma da necessidade de se usarem ligandos pequenos e rígidos na obtenção de MOFs parece estar prestes a mudar com os trabalhos realizados pela equipa de Seth Cohen da Universidade de Califórnia, San Diego. Num artigo recente, os investigadores mostraram ser possível usar estruturas poliméricas (grandes e flexíveis) como ligandos na obtenção deste tipo de estruturas. De facto, polímeros contendo unidades de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (tipicamente usado na obtenção de MOFs), na presença de zinco(II), geraram, surpreendentemente, sólidos cristalinos tridimensionais altamente porosos.

Estes polyMOFs (*polymer-Metal-Organic Frameworks*), além de contrariarem o dogma estabelecido de que os MOFs deverão ser preparados a partir de ligandos pequenos e rígidos, demonstram também que polímeros lineares e amorfos podem ser transformados numa estrutura cristalina, porosa e tridimensional utilizando a química de coordenação.

Os investigadores referem que este trabalho pode ser o ponto de partida para os químicos experimentarem uma elevada gama de polímeros contendo uma grande varie-



dade de grupos funcionais no sentido de conferirem novas e úteis propriedades e aplicações aos MOFs.

(adaptado de "Floppy polymer defies convention to form rigid framework", http://www.rsc.org/chemistry-world/2015/04/floppy-polymer-defies-convention-form-rigid-mof; Z. Zhang, H.T.H. Nguyen, S.A. Miller, S.M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (**2015**) 6152-6157)

**Paulo Mendes** (pjgm@uevora.pt)

## A Luz ao Serviço da Humanidade — A produção de combustíveis solares

#### Patrícia Raleiras\* e Anders Thapper

Photochemistry and Molecular Science, Department of Chemistry – Ångström Laboratory, Uppsala University, Suécia patricia.raleiras@kemi.uu.se

No âmbito das celebrações do Ano Internacional da Luz, não poderia faltar uma discussão sobre como melhor utilizar a nossa maior fonte natural de energia — a luz solar — na mudança para uma sociedade pós-combustíveis fósseis. Apresentamos aqui uma visão geral sobre a conversão directa de matérias-primas abundantes (água, dióxido de carbono) a combustíveis solares utilizando duas aproximações: a produção fotobiológica utilizando microorganismos fotossintéticos e a fotossíntese artificial.

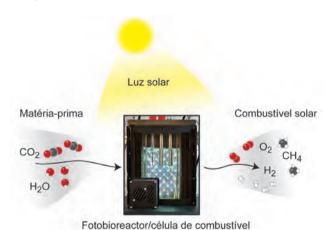
#### O QUE SÃO COMBUSTÍVEIS SOLARES? O PROBLEMA ENERGÉTICO

O consenso científico é claro: as mudanças climáticas são provocadas em grande parte pela actividade humana em consequência da utilização de combustíveis fósseis [1]. A natureza finita deste tipo de combustível é também inegável — mais cedo ou mais tarde, não existirá mais petróleo ou gás natural a extrair. Estes argumentos apoiam a necessária mudança de paradigma nas tecnologias de produção de energia para a sustentação do desenvolvimento humano.

O investimento na produção de energia eléctrica a partir de energia eólica e solar é visto como uma peça fundamental nesta mudança. Existe no entanto alguma confusão entre os termos "energia" e "electricidade": muitas vezes são utilizados de forma intercambiável, dando a noção de que a solução para o problema energético passa pela instalação de equipamentos produtores de electricidade. Na realidade, a energia eléctrica é uma parte minoritária do total da energia consumida pela actividade humana à escala planetária – muito mais é utilizada sob a forma de combustíveis para, por exemplo, transporte e aquecimento. Os dados mais recentes da Agência Internacional de Energia indicam que apenas 18,1% da energia total consumida no mundo é energia eléctrica (dados de 2012) [2]; em Portugal, o número projectado para 2020 é cerca de 24,6% [3]. Existe claramente necessidade de combustíveis que sejam possíveis de armazenar, algo difícil de fazer com a electricidade. Além da dificuldade de armazenamento, a manutenção de redes de distribuição, aliada às perdas de energia ao longo das mesmas, diminui de forma apreciável o apelo da energia eléctrica.

Não seria antes ideal produzir de forma directa um combustível armazenável a partir de fontes sustentáveis e de energia renovável?

O conceito de combustível solar surge como uma resposta viável a esta questão. Um combustível solar é produzido a partir de materiais abundantes (água, dióxido de carbono) e energia solar utilizando um processo directo. O combustível solar mais simples é o hidrogénio molecular  $(H_2)$ : a oxidação da água produz oxigénio, protões e electrões; os protões e os electrões podem ser combinados para a produção de hidrogénio. A redução química de  $CO_2$  produz também compostos com valor energético, como o metano  $(CH_4)$  (Figura 1).



**Figura 1** – Produção de combustível solar. A luz solar age como fonte de energia para a conversão directa de matérias-primas abundantes ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) a combustíveis ( $H_2$ ,  $CH_4$ ). O sistema utiliza um fotobioreactor (aqui exemplificado com um dispositivo de escala laboratorial) ou uma célula de combustível utilizando fotossíntese artificial.

A utilização do termo "processo directo" aqui é importante. Não é novidade que é possível utilizar a energia solar de diversas formas, a mais conhecida sendo a utilização de painéis solares para a conversão a energia térmica ou electricidade. Estas formas de energia são contudo difíceis de armazenar e a eficiência de conversão é baixa. O  $\rm H_2$  é actualmente produzido à escala industrial em processos que exigem grandes quantidades de energia e matéria-prima fóssil. Por sua vez, a principal fonte actual de  $\rm CH_4$  é o gás natural. Nenhuma destas vias é sustentável a longo prazo. A busca de uma fonte de energia inesgotável tem uma resposta óbvia: o sol envia-nos cerca de 122 000 TW de energia, dos quais cerca de 600 TW poderiam ser aproveitáveis na prática [4]. Esta é uma quantidade de energia

ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2015 - CALL FOR PAPERS (envie os seus manuscritos para bquimica@quimica.uminho.pt)

que ultrapassa largamente os cerca de 12 TW utilizados pela totalidade da actividade humana (dados de 2012) [2].

#### FOTOSSÍNTESE - A CENTRAL ENERGÉTICA DO MUNDO

A inspiração para a produção de combustíveis solares vem da conversão de energia solar a energia química que ocorre durante a fotossíntese. A fotossíntese é um processo no qual parte do espectro solar é absorvido e utilizado para criar um potencial suficientemente oxidante para oxidar uma molécula de água a  $O_2$ . Este processo ocorre num centro multinuclear de cálcio-manganês no complexo fotossistema II. Durante a fotossíntese, não só ocorre produção de  $O_2$  como também a produção de NADPH e a criação de um potencial electroquímico que possibilita a produção de ATP. Os detalhes deste processo foram descritos numa recente edição do Química [5]. A fotossíntese é o processo que possibilita a fixação de carbono, na qual o  $OO_2$  é convertido a açúcares. Calcula-se que a fotossíntese global produz cerca de 130 TW de energia [4].

São os açúcares, ou compostos provenientes destes, que nós aproveitamos para a produção de (bio)combustíveis. Todos os biocombustíveis actualmente no mercado são, de uma forma ou outra, produto da biodegradação de biomassa; o exemplo mais conhecido é o etanol. Estes processos constituem a produção indirecta de combustíveis a partir da luz solar: a fotossíntese conduz à produção de biomassa, que pode então ser convertida a produtos úteis. Mas mesmo sendo processos industrialmente bem estabelecidos, dois problemas fundamentais subsistem. Primeiro, a fixação fotossintética de CO2 é um processo intrinsecamente pouco efectivo em termos energéticos; acrescentando-se um passo fermentativo, o rendimento de produto útil por fotão absorvido é baixo. Segundo, uma parte significativa da biomassa utilizada para produção de combustíveis ou utiliza terras aráveis, que poderiam ser utilizadas para produzir alimentos, ou coloca pressão em ecossistemas frágeis. Estes não são apenas problemas académicos, mas também sociais, políticos e éticos.

## Produção fotobiológica directa de combustíveis solares

A utilização de microorganismos fotossintéticos, em particular cianobactérias e algas verdes, contorna os problemas acima referidos. Ferramentas moleculares que permitem a manipulação destes organismos impulsionam o desenvolvimento de estirpes robustas que expressam as enzimas necessárias à síntese de produtos úteis. A utilização de microorganismos que utilizam a energia solar sem a necessidade de ocupar área útil para a produção de alimentos, e com necessidades mínimas de nutrição, é apelativa do ponto de vista ambiental. É por isso natural que haja um grande interesse na área da produção fotobiológica de combustíveis.

O combustível mais simples produzido por microorganismos fotossintéticos é o  $H_2$ . Esforços têm sido feitos no sentido de aumentar o rendimento de produção de  $H_2$  utilizando a sobre-expressão de hidrogenases produtoras de

hidrogénio ou a inactivação de hidrogenases que o oxidam [6,7]. Mais recente é a inserção de enzimas e vias metabólicas que desviam compostos provindos da fixação fotossintética de  $CO_2$  para a produção de compostos reduzidos de carbono de interesse, como o etanol, isobutanol e diversos terpenóides [8-10].

#### CIANOBACTÉRIAS E MICROALGAS VERDES — FÁBRICAS DE COM-BUSTÍVEIS SOLARES

As cianobactérias são os mais antigos organismos fotossintéticos no nosso planeta, e as grandes responsáveis pelo aparecimento do  $\rm O_2$  na atmosfera terrestre. Existem diversas estirpes inócuas, sem capacidade de invasão ou de produção de toxinas, as quais podem ser geneticamente manipuladas. Em particular, o advento e expansão da biologia sintética têm ajudado a propulsionar a manipulação de cianobactérias na optimização da sua capacidade em acoplar a actividade fotossintética à produção directa de um combustível útil [11].

Destas, destacamos a estirpe unicelular *Synechocystis* PCC 6803, a primeira cianobactéria cujo genoma foi determinado [12]; e a estirpe multicelular filamentosa *Nostoc punctiforme* ATCC 29133, que desenvolve células especializadas denominadas heterocistos onde ocorrem condições microaerofílicas propícias à fixação de nitrogénio atmosférico (N<sub>2</sub>) e produção de H<sub>2</sub> (Figura 2).

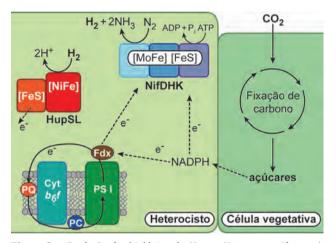


Figura 2 – Cultura de *Nostoc punctiforme* em frasco

Synechocystis PCC 6803 produz H, graças à presença da enzima hidrogenase de Ni-Fe HoxEFHUY. Hidrogenases são enzimas capazes de produzir ou consumir H<sub>2</sub>, dependendo de condições fisiológicas particulares. Em Synechocystis, a hidrogenase Hox usa NADPH (provindo do catabolismo de açúcares produzidos fotossinteticamente) para produzir H2 durante as horas de escuridão; devido à sua grande sensibilidade ao O2, a Hox é rapidamente desactivada na presença de fotossíntese. Synechocystis é desta forma capaz de separar temporalmente a fotossíntese e a produção de H<sub>2</sub>. Sendo uma cianobactéria relativamente bem caracterizada e para a qual existem ferramentas moleculares bem desenvolvidas, Synechocystis é também alvo para a introdução ou alteração de vias metabólicas produtoras de compostos de carbono. Um exemplo recente consiste na inactivação da enzima esqualeno-hopeno ciclase, que resultou na acumulação intracelular de esqualeno, um

produto com interesse comercial e potencial precursor de hidrocarbonetos de cadeia longa [13].

Em contraste, N. punctiforme utiliza uma estratégia envolvendo a separação espacial da produção de H, e da fotossíntese (Figura 3). Sob condições em que a fixação de N<sub>2</sub> é essencial para a sobrevivência do organismo, N. punctiforme diferencia algumas das células constituintes dos seus filamentos (células vegetativas) a heterocistos. O heterocisto não apresenta actividade do fotossistema II, mas mantém o fotossistema I para fotofosforilação cíclica, produzindo ATP e equivalentes redutores que podem ser utilizados pela enzima nitrogenase. O heterocisto possui um ambiente microaerofílico intracelular, propício à fixação de N<sub>2</sub>. A nitrogenase (NifDHK), enzima funcional apenas na total ausência de O2, é então capaz de reduzir N2 a amoníaco (NH<sub>3</sub>), necessário para diversas funções celulares; é nesta reacção que existe a produção concomitante de H<sub>2</sub>. A reacção de fixação de  $\mathrm{N_2}$  é energeticamente dispendiosa, sendo que cerca de 25% dos electrões utilizados pela hidrogenase acabam "perdidos" para o H2; por esta razão, a célula aparenta tentar recuperar estes electrões reoxidando o H<sub>2</sub> através da hidrogenase de Ni-Fe HupSL, um tipo de hidrogenase mais simples que a Hox por não depender de NADPH para a sua actividade.



**Figura 3** — Produção fotobiológica de  $H_2$  em *Nostoc punctiforme.* A enzima nitrogenase (NifDHK) reduz  $H^*$  e  $N_2$  a  $NH_3$  e  $H_2$  no heterocisto, numa reacção dependente de ATP e poder redutor provindo do catabolismo de açúcares e da fotofosforilação cíclica. A hidrogenase HupSL reoxida  $H_2$ , "reciclando" electrões utilizados pela nitrogenase

Estudos de inactivação da HupSL em N. punctiforme tornaram esta cianobactéria numa produtora líquida de  $H_2$  em condições fixadoras de  $N_2$ , por ausência da reacção de reoxidação do  $H_2$  [14]. A presença de heterocistos torna estas cianobactérias valiosas como "fábricas celulares", pois possibilitam a introdução de vias metabólicas que não toleram  $O_2$ .

A microalga verde *Chlamydomonas reinhardtii* possui uma hidrogenase de Fe-Fe (isto é, contendo um centro bimetálico de ferro no centro activo; ver também Figura 6) que apresenta uma alta actividade produtora de H<sub>2</sub>. Neste organismo, os electrões necessários para a actividade da hidrogenase provêm ou directamente do processo fotossintético, ou indirectamente da via glicolítica após fixação fotossin-

tética de  $\mathrm{CO}_2$  [15]. Desenvolvem-se actualmente métodos para maximizar a produção de  $\mathrm{H}_2$  a partir desta alga, em particular manipulando as condições de crescimento. A forma mais eficaz consiste na remoção de enxofre do meio de cultura, seguindo-se uma fase anaeróbia sob luz; este método promove de forma significativa a acumulação de amido, que pode então ser usado como fonte de electrões para suster a actividade da hidrogenase, junto com electrões provindos da actividade do fotossistema I [15].

#### A FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL - UMA PERSPECTIVA HISTÓRICA

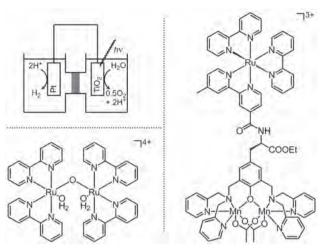
A fotossíntese artificial tenta mimetizar as características mais importantes da fotossíntese natural de modo a produzir combustíveis solares num processo fotoquímico directo. Uma destas características é, naturalmente, a capacidade de utilizar a energia contida na luz solar para conduzir reacções químicas energeticamente desfavoráveis. Desta forma, a energia solar pode ser armazenada nas ligações químicas de um combustível solar. Outra característica é a utilização da água como uma das matérias-primas para o combustível solar, algo essencial para a aplicação da fotossíntese artificial à escala global. Tal como na produção fotobiológica de combustíveis solares, a cisão da molécula de água é a forma menos complicada de produzir um combustível solar utilizando fotossíntese artificial.

Um dos primeiros relatos da cisão da molécula de água induzida pela luz surgiu nos anos 70 [16], utilizando uma célula fotoelectroquímica com um ânodo do semicondutor óxido de titânio (TiO2) e um cátodo de negro de platina. Nesta célula, o fotoânodo efectua a cisão da água a O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> quando iluminado por luz UV (Figura 4). A banda proibida (band gap) das partículas do semicondutor é suficientemente elevada e possui a magnitude correcta para poder efectuar tanto a oxidação da água como a redução de protões. Por outro lado, esta banda proibida é demasiado elevada para usar luz visível na excitação de electrões e sua injecção na banda de condução do TiO2, tornando a reacção possível apenas sob luz UV. Apesar disto, este trabalho abriu o caminho para a investigação actual em materiais usados para a captação da luz, separação de carga e catálise na fotossíntese artificial.

No início dos anos 80 do século XX, Meyer e colaboradores demonstraram que catalisadores homogéneos podem também ser utilizados para a oxidação da água [17]. O chamado *blue dimer*, um complexo bimetálico de ruténio, foi durante muito tempo o melhor exemplo existente, e um dos mais bem estudados, de um catalisador molecular de oxidação de água (Figura 4).

Durante os anos 90 o Consórcio Sueco para a Fotossíntese Artificial desenvolveu díades moleculares para estudar a separação de carga induzida pela luz [18]. Um exemplo consiste na díade constituída por um complexo polipiridilo de ruténio, usado como molécula fotossensível, ligado covalentemente a um complexo de manganês funcionando como doador de electrões. Na presença de um aceitador sacrificial de electrões, o complexo de manganês sofre oxi-

dação multielectrónica induzida pela luz (Figura 4). Desenvolveram-se subsequentemente tríades em que a componente aceitadora de electrões foi incluída neste arranjo molecular.



**Figura 4** — Esquerda, topo: Representação esquemática da célula fotolítica de água de Fujishima e Honda. Esquerda, baixo: O *blue dimer*, um catalisador molecular para oxidação de água. Direita: Uma díade ruténio-manganês para separação de carga induzida pela luz

O campo de investigação na fotossíntese artificial sofreu forte expansão em anos recentes e continua a crescer rapidamente. Uma parte significativa desta expansão é proveniente do trabalho de Daniel Nocera e colaboradores sobre a utilização de óxidos de cobalto electrodepositados para oxidar água [19]; Nocera introduziu também o conceito da "folha artificial" para produção de combustíveis solares [20]. Embora este tipo de dispositivo tenha sido comunicado anteriormente, Nocera melhorou a "folha artificial" em termos de estabilidade e simplicidade de montagem [21], dois importantes aspectos a ter em conta para a sua possível comercialização.

A investigação no campo da fotossíntese artificial encontra-se actualmente num ponto em que diversos dispositivos, ou partes de dispositivos, existem à escala laboratorial. Urge agora desenvolver dispositivos para larga escala, assim como testar a usabilidade por períodos longos. Existe também espaço para melhorar o desempenho de dispositivos ao nível da investigação fundamental. Como mencionado mais abaixo, os materiais usados hoje em dia para catalisadores e para a captação de luz são frequentemente demasiado dispendiosos para possibilitar o seu emprego em larga escala.

#### CONCEITOS PARA DISPOSITIVOS DE FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL

Diversos grupos de investigação em todo o mundo exploram actualmente diferentes conceitos para a montagem de dispositivos completos [21,22]. Uma aproximação, que inclui a "folha artificial" de Nocera, baseia-se na utilização de uma célula solar multi-junção que capta luz e produz tanto um potencial de oxidação suficientemente elevado para activar um catalisador de oxidação de água como um potencial de redução suficientemente baixo para possibilitar a catálise de redução de protões (Figura 5).

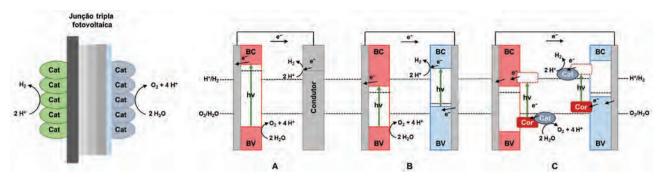
Um segundo conceito utiliza semicondutores para captar luz e actuar como catalisadores, de forma semelhante ao trabalho pioneiro de Fujishima e Honda. Para poder utilizar a luz visível para a cisão da molécula de água, é potencialmente vantajoso utilizar dois semicondutores diferentes num arranjo em *tandem* (Figura 5). Possibilita-se assim o uso de dois semicondutores com bandas proibidas menores que possam absorver diferentes partes do espectro solar. Além disto, cada semicondutor necessita apenas de possuir os níveis de energia adequados a cada uma das reacções catalíticas (oxidação de água ou redução de protões). Os semicondutores usados incluem BiVO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> e mais recentemente perovskitas e nitretos de carbono grafítico [22,23].

É também possível construir dispositivos híbridos, em que se acopla um semicondutor fotocatalítico a uma célula solar. Este arranjo possibilita uma configuração mais simples da célula solar (com uma ou duas junções apenas) e tem o potencial de melhorar a sua eficiência [21].

Um terceiro conceito consiste na produção de fotoeléctrodos semelhantes a células solares sensibilizadas por corante (*dye-sensitized solar cells*). Nesta configuração, um corante é ligado à superfície semicondutora de um eléctrodo. Para construir um fotoânodo, escolhem-se corantes e semicondutores que propiciem a injecção de electrões do estado excitado do corante ao semicondutor. Num fotocátodo, o estado excitado do corante deve, ao invés, receber electrões do semicondutor. Para possibilitar a cisão da água, os catalisadores têm também de se encontrar ligados à superfície dos eléctrodos, por co-adsorção de corantes e catalisadores ou através da ligação covalente do catalisador ao corante [21,24].

Este sistema tem a vantagem de não requerer a equiparação dos níveis de energia do semicondutor com os níveis de energia da catálise. Apenas o corante (oxidado ou reduzido) precisa ser suficientemente oxidante ou redutor para activar o catalisador. Neste tipo de configuração pode ser também vantajoso construir células em *tandem*, usando dois corantes e dois semicondutores. Desta forma, os requisitos para cada um dos componentes podem ser menos exigentes, ao mesmo tempo que se abre a possibilidade de afinar o sistema; por outro lado, adicionam-se mais componentes ao dispositivo, aumentando a sua complexidade.

Em qualquer destes dispositivos para fotossíntese artificial, são necessários catalisadores eficientes. Nas "folhas artificiais" e nos semicondutores catalíticos têm sido predominantemente utilizados óxidos metálicos (Co ou Ir para oxidação da água), sulfuretos metálicos (MoS<sub>2</sub> para redução de protões), ligas metálicas (como NiMoZn para redução de protões) ou metais puros (como Pt e Pd para reacções de oxidação e redução, Ni para redução de protões) [25]. O emprego de metais raros e dispendiosos deve ser evitado tanto quanto possível para manter um baixo custo da produção de combustíveis solares, especialmente considerando-se a produção à escala global. Apesar de a platina ser um dos melhores catalisadores heterogéneos tanto para a



**Figura** 5 — Esquemas de diferentes configurações de dispositivos para fotossíntese artificial. Esquerda: A "folha artificial". Direita: Diagramas de energia para dispositivos fotocatalíticos de cisão da água baseados em excitação em um passo único num fotoânodo (A), excitação em dois passos num fotoânodo e num fotocátodo numa configuração em *tandem* (B) e excitação em dois passos numa célula fotolítica sensibilizada por corante (C). BV = banda de valência, BC = banda de condução, Cor = corante, Cat = catalisador

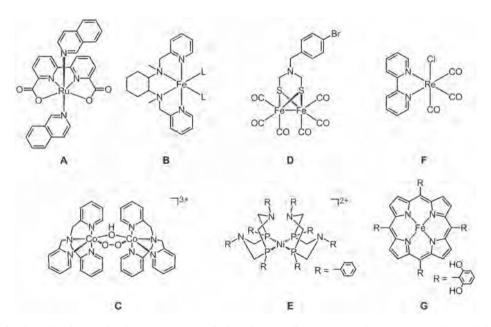
redução de protões como para a oxidação da água, existe uma marcada pressão para evitar o uso deste e de outros elementos raros na construção de dispositivos completos.

Na construção de semicondutores sensibilizados por corantes, tanto o corante como o catalisador possuem normalmente uma natureza molecular; exploram-se, no entanto, também pontos quânticos (*quantum dots*) para este fim, em especial para a captação de luz, e nanopartículas de óxidos metálicos como catalisadores de oxidação de água. A utilização de catalisadores moleculares oferece a vantagem de se poder estudar em detalhe o mecanismo da catálise, o que por sua vez possibilita o desenvolvimento racional do catalisador. A principal desvantagem deste tipo de catalisadores tem sido, até agora, a sua menor estabilidade.

#### CATALISADORES MOLECULARES PARA REACÇÕES DE FOTOS-SÍNTESE ARTIFICIAL

Os catalisadores moleculares mais eficientes para a oxidação da água são complexos de ruténio e de irídio [26]; como referido acima, isto é em si problemático. Existem no entanto também complexos de metais da primeira série de transição, especialmente cobalto ou ferro [26]. Os catalisadores desenvolvidos até à data possuem um a quatro iões metálicos, desde complexos com ligandos orgânicos curtos a complexos polioxometalato (Figura 6). A existência de centros multinucleares possibilita a distribuição dos quatro equivalentes oxidantes pelos iões metálicos, embora adicione complexidade à configuração do catalisador. O único catalisador natural conhecido que oxida água, o centro CaMn do fotossistema II, possui quatro iões de manganês; todavia, tem sido até à data difícil de produzir catalisadores sintéticos de manganês.

Têm sido desenvolvidos diversos complexos biomiméticos de ferro baseados em hidrogenases de Fe-Fe para redução de protões [34]. Estes complexos são relativamente simples de sintetizar e podem possuir uma estrutura muito semelhante ao centro activo da enzima (Figura 6). No entanto, a sua actividade é muito mais baixa que a actividade da enzima. Outro tipo de moléculas utilizadas para a redução de protões e oxidação de  $\rm H_2$  consiste em complexos de Ni com ligandos fosfina e amina. As fosfinas coordenam o metal e as aminas agem como base e local de ligação de protões. Existem também complexos de outros metais, tais como Co e Mo, com este tipo de actividade catalítica [34].



**Figura 6** – Exemplos de catalisadores moleculares para reacções de fotossíntese artificial. **A-C**: Catalisadores para oxidação da água [27-29]. **D-E**: Catalisadores para redução de protões [30,31]. **F-G**: Catalisadores para redução de CO<sub>2</sub> [32,33]

Os catalisadores moleculares para a redução de CO2 encontram-se menos desenvolvidos que os catalisadores de redução de protões [35,36]. Os produtos mais comuns da redução de CO, são o monóxido de carbono e o ácido fórmico, mas os produtos mais desejados são o metanol e, em particular, o metano. A produção fotoquímica de CO a partir de CO<sub>2</sub> é relativamente interessante, devido à existência de química desenvolvida a partir de, por exemplo, CO e H<sub>2</sub> (gás de síntese). A redução de protões é problemática para muitos dos catalisadores de redução de CO<sub>2</sub>: o potencial necessário para reduzir CO, é, de modo geral, suficientemente redutor para também produzir H<sub>2</sub>. É por isso necessária uma alta especificidade para a redução de CO<sub>2</sub>. Os mais bem estudados catalisadores moleculares para a redução de CO2 são complexos de rénio (Figura 6). Estes complexos são capazes tanto de captar luz como de efectuar catálise, o que os torna interessantes alvos de investigação. Complexos contendo outros metais têm sido descritos, incluindo Ru, Fe, Mn e Ni, entre outros.

#### Considerações finais

O interesse na produção de combustíveis solares utilizando tanto vias fotobiológicas como fotossíntese artificial tem vindo a crescer rapidamente, em particular nos últimos 10-15 anos. Um reflexo deste crescimento é o estabelecimento de uma conferência sobre combustíveis solares no prestigiado ciclo das *Gordon Research Conferences* [37]. O Ano Internacional da Luz vê também nascer a primeira conferência internacional exclusivamente dedicada aos combustíveis solares, ISF-1, em Uppsala, Suécia, nos finais de Abril [38].

Os conceitos para fotossíntese artificial aqui apresentados necessitam de demonstração a larga escala. Ainda não nos encontramos perto da comercialização de combustíveis solares através da fotossíntese artificial baseada nestas ou noutras configurações. Em contraste, existem interesses comerciais no presente desenvolvendo produção fotobiológica (por exemplo, Joule Unlimited nos E.U.A. [39]). O potencial para a fotossíntese artificial é no entanto talvez maior que a produção fotobiológica. O futuro dirá se esta linha de investigação corresponderá às expectativas.

#### **A**GRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Consórcio Sueco para a Fotossíntese Artificial (CAP) e o apoio financeiro da Fundação Knut e Alice Wallenberg e da Agência Sueca de Energia.

#### REFERÊNCIAS

- [1] "Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change" [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Suíça, 151 pp. Disponível em http://www. ipcc.ch/report/ar5/syr/.
- [2] "Key World Energy Statistics". Agência Internacional de

- Energia, 2014, Paris, França, 82 pp. Disponível em http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf.
- [3] "Energy Policies of IEA Countries. Portugal: 2009 Review". Agência Internacional de Energia, 2009, Paris, França, 182 pp. Disponível em http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Portugal2009.pdf.
- [4] U. Steger, W. Achterberg, K. Blok, H. Bode, W. Frenz, C. Gather, G. Hanekamp, D. Imboden, M. Jahnke, M. Kost, R. Kurz, H. G. Nutzinger, T. Ziesemer, *Terminological and Conceptional Foundations, in* "Sustainable Development and Innovation in the Energy Sector", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Alemanha, 2005, 32–33
- [5] J.J.G. Moura, L.B. Maia, S.R. Pauleta, I. Moura, *QUÍMICA* 136 (2015) 17–19
- [6] C. Schwarz, Z. Poss, D. Hoffmann, J. Appel, Adv. Exp. Med. Biol. 675 (2010) 305–348
- P. Tamagnini, E. Leitão, P. Oliveira, D. Ferreira, F. Pinto,
   D.J. Harris, T. Heidorn, P. Lindblad, *FEMS Microbiol. Rev.* 31 (2007) 692–720
- [8] M. Deng, J.R. Coleman, Appl. Environ. Microbiol. 65 (1999) 523–528
- [9] B. Pattanaik, P. Lindberg, Life 5 (2015) 269–293
- [10] D.C. Ducat, J.C. Way, P.A. Silver, *Trends Biotechnol.* 29 (2011) 95–103
- [11] T. Heidorn, D. Camsund, H.H. Huang, P. Lindberg, P. Oliveira, K. Stensjö, P. Lindblad, *Methods Enzymol.* 497 (2011) 539–79
- [12] T. Kaneko, S. Sato, H. Kotani, DNA Res. 3 (1996) 185–209
- [13] E. Englund, B. Pattanaik, S.J. Ubhayasekera, K. Stensjö, J. Bergquist, P. Lindberg, *PLoS One* **9** (2014) e90270
- [14] P. Lindberg, K. Schütz, T. Happe, P. Lindblad, *Int. J. Hyd. Energy* 27 (2002) 1291–1296
- [15] G. Torzillo, A. Scoma, C. Faraloni, L. Giannelli, *Crit. Rev. Biotechnol.* (2014) 1–12
- [16] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37–38
- [17] S.W. Gersten, G.J. Samuels, T.J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 4029–4030
- [18] A. Magnuson, M. Anderlund, O. Johansson, P. Lindblad, R. Lomoth, T. Polivka, S. Ott, K. Stensjö, S. Styring, V. Sundström, L. Hammarström, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1899–1909
- [19] M.W. Kanan, D.G. Nocera, Science 321 (2008) 1072–1075
- [20] D.G. Nocera, Acc. Chem. Res. 45 (2012) 767-776
- [21] K.S. Joya, Y.F. Joya, K. Ocakoglu, R. van de Krol, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52** (2013) 10426–10437
- [22] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 7520–7535
- [23] Y. Gong, M. Li, Y. Wang, ChemSusChem 8 (2015) 931–946
- [24] S. Styring, Faraday Discuss. 155 (2012) 357-376
- [25] S. Das, W.M.A. Wan Daud, RSC Advances 4 (2014) 20856
- [26] M.D. Kärkäs, O. Verho, E.V. Johnston, B. Åkermark, Chem. Rev. 114 (2014) 11863–12001

- [27] L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov,
   A. Llobet, L. Sun, *Nat. Chem.* 4 (2012) 418–423
- [28] J. Lloret-Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J.J. Pla, M. Costas, *Nat. Chem.* 3 (2011) 807–813
- [29] H.Y. Wang, E. Mijangos, S. Ott, A. Thapper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 53 (2014) 14499–14502
- [30] S. Ott, M. Kritikos, B. Åkermark, L. Sun, R. Lomoth, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 43 (2004) 1006–1009
- [31] A.D. Wilson, R.H. Newell, M.J. McNevin, J.T. Muckerman, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 358–366
- [32] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* (1983) 536
- [33] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.M. Saveant, *Science* 338 (2012) 90–94

- [34] W.T. Eckenhoff, R. Eisenberg, *Dalton Trans.* 41 (2012) 13004–13021
- [35] A.J. Morris, G.J. Meyer, E. Fujita, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1983–1994
- [36] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 631–675
- [37] Gordon Research Conferences Conference portfolio (Renewable Energy: Solar Fuels): https://www.grc.org/conferences.aspx?id=0000556 (Gordon Research Conferences, acedido a 09/04/2015)
- [38] Solar Fuels Conference 2015: http://www.solarfuel.se/meetings/ (Swedish Consortium for Artificial Photosynthesis, acedido a 09/04/2015)
- [39] Joule Unlimited: http://www.jouleunlimited.com/ (Joule Unlimited, acedido a 09/04/2015)

#### ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

#### LIGAÇÃO QUÍMICA NÃO USUAL ENTRE ELEMENTOS DO GRUPO 12

Investigadores no Reino Unido obtiveram o complexo trimetálico  $\{(^{Ar'}NacNac)Zn\}_2Hg(^{Ar'}NacNac = HC\{C(Me)N(2,6-C_6H_3^iPr_2)\}_2)$  que possui uma unidade Zn-Hg-Zn, o primeiro exemplo de catenação envolvendo metais diferentes exclusivamente do grupo 12.

O composto foi obtido pelo grupo de Philip Moutford da Universidade de Oxford, através da redução de ( $^{Ar}$ NacNac) ZnI com amálgama de mercúrio/zinco. Cálculos teóricos sugerem que a unidade Zn-Hg-Zn é descrita mais correctamente como Zn(I)-Hg(0)-Zn(I), tratando-se também de um caso raro em que o zinco se encontra no estado de oxidação formal +1. A equipa explorou também a química deste composto promovendo reacções com  $I_2$ , FpI ou Fp $_2$  (Fp = CpFe(CO) $_2$ ) tendo obtido ( $^{Ar}$ NacNac)ZnX (X = I, Fp) e Hg. Estudos adicionais estão a ser realizados neste composto e seus análogos intermetálicos por esta equipa de investigadores.

(adaptado de "Group 12 members unite in unusual bonding situation, http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/03/group-12-zinc-mercury-unusual-bonding-situation"; M.P. Blake, N. Kaltsoyannis, P. Mountford. *Chem. Commun.*, 51 (2015) 5743-5746 - DOI: 10.1039/C5CC00637F)

Paulo Mendes (pjgm@uevora.pt)



# **Essential reading for** multidisciplinary chemists





**Editorial Team** 

Editor: Neville Compton Deputy Editor: Marisa Spiniello

ChemPlusChem presents multidisciplinary research in a variety of formats:

- Minireviews
- Reviews
- **Full Papers**
- Communications



## www.chemeurj.org

**Editorial Team** 

Editor: Neville Compton

Deputy Editors: Anne Deveson and Elisabeth Roedern

\*2013 Release of Journal Citation Reports® Source: Thomson Reuters, 2012 Citation Data

ChemPlusChem succeeds the Collection of Czechoslovak Chemical Communications

Articles in ChemPlusChem cover at least two different field of chemistry or one of chemistry and one of another scientific discipline:

- general chemistry
- biotechnology
- organic chemistry
- inorganic chemistry
- physical chemistry
- macromolecular chemistry
- analytical chemistry
  - biological chemistry
- organometallic chemistry
- polymer chemistry
- computational chemistry
- environmental chemistry
- materials chemistry
- nanochemistry
- medicinal chemistry

- coordination chemistry

manuscript press

A journal of:



an organization

Published by:





## PINTAR COM LUZ: O ESMALTE AZUL NA PINTURA DE VITRAL

#### Márcia Vilarigues\* e Andreia Machado

Departamento de Conservação e Restauro — Unidade de Investigação VICARTE — Vidro e Cerâmica para as Artes Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa mgv@fct.unl.pt

**Painting with light: blue enamels in stained glass painting** — The painting applied on stained glass presents a challenge for conservation-restoration due to its fragility. Modern materials used for stained glass painting do not reflect the old technologies and raw materials and therefore cannot be used as reference materials in studies of mechanisms of degradation and implementation of conservation measures. In this context, knowledge of historical painting techniques is fundamental for a better understanding of the different mechanisms that lead to their degradation and an opportunity to better understand the history of this artistic discipline.

A pintura sobre vitral apresenta um desafio para a conservação-restauro dada a sua fragilidade. Os materiais modernos utilizados para a pintura do vitral não reflectem as antigas tecnologias e matérias primas e por esse motivo não podem ser utilizados como materiais de referência em estudos de mecanismos de degradação e de implementação de medidas de conservação. Neste contexto, o conhecimento das técnicas de pintura histórica revela-se fundamental para uma melhor compreensão dos diferentes mecanismos que levam à sua degradação e constitui ainda uma oportunidade de melhor compreender a história desta disciplina artística.

#### Introdução

Um conhecimento detalhado dos métodos e materiais utilizados pelos artistas é essencial para desvendar técnicas de produção artística e para colocar obras no seu contexto histórico. Estes estudos abrem ainda a possibilidade da redescoberta de diversos materiais e técnicas quer por conservadores e historiadores, quer por artistas.

O estudo das técnicas de produção artística tem várias fontes possíveis, sendo uma delas a reconstrução seguindo receitas e procedimentos descritos em documentos históricos sobre técnicas artísticas. As reconstruções permitem-nos ter uma maior compreensão do objecto original e do contexto em que foi criado, e são de grande importância no estudo dos mecanismos de degradação dos materiais, sendo este conhecimento essencial para definir procedimentos de conservação mais adequados.

Para desvendar as técnicas de produção utilizadas por artistas e fabricantes de vidro medievais é necessário uma ligação estreita entre as fontes escritas e a experimentação laboratorial. Neste contexto pretendemos neste estudo reconstruir esmalte azul de acordo com as receitas e indicações de Antonio Neri publicadas na sua obra *l'Arte Vetraria* (1612), obra de referência para quase todas as publicações dos séculos XVII e XVIII relativas a este tema [1]. O esmalte azul histórico aplicado sobre vidro na produção de vitrais apresenta diversos sinais de degradação e espera-se assim um maior entendimento sobre estes sinais de forma a projectar medidas de conservação apropriadas.

#### O VITRAL

"A sala resplandece iluminada ao centro. Resplandece de facto o que está distintamente unido àquilo que ilumina e eis que uma luz nova inunda, brilha como nobre obra."

Suger, "De rebus in adm. sua gestis", PL 186, col.1229 [2]

O vidro, como meio que estabelece a união entre a luz e o espaço interior, tem o seu expoente máximo no vitral, onde é explorada a vivacidade da cor ligada ao fulgor da luz que a atravessa. Desta interacção resultam jogos de cores elementares, com regiões de claro-escuro, que geram luminosidade a partir da composição de conjunto.

O primeiro passo de idealização do vitral era realizado sobre uma prancha de madeira: a tábua de vitralista, a qual foi posteriormente substituída por cartão. Aí, são marcados os limites do vitral, as linhas de corte da composição e, por fim, delineados os elementos para o posterior trabalho de pintura. O vidro é então cortado em pedaços com as formas e cores indicadas no desenho original, sendo depois pintado em diferentes fases dependendo dos detalhes, tonalidades e cores definidos. Por fim, os elementos de vidro (pintados ou não) são montados, tradicionalmente, em calha do chumbo [3].

#### MATERIAIS DE PINTURA DO VITRAL

A substância mais amplamente utilizada para a pintura do vitral, sendo também a primeira, é a grisalha, composta por

Sociedade Portuguesa de Química | Tel.: 21 793 4637 Fax: 21 795 2349 / 21 131 66 39 | E-mail: sede@spq.pt

uma mistura de óxidos metálicos (ferro e/ou cobre) e fundente (vidro e óxido de chumbo) a qual era aglutinada com goma-arábica, vinho ou urina. É então aplicada, por regra no anverso do painel (i.e. na superfície do painel virada para o interior do edifício). Depois de seca, a grisalha é levada a cozer em pequenos fornos a temperaturas entre 600 °C e 750 °C. Deste modo é obtida a adesão do fundente com os pigmentos em suspensão e a superfície do vidro, formando-se uma camada de tinta [3,4].

A partir de princípios do séc. XIV, passou também a ser possível pintar com amarelo, fazendo uso de sais de prata. O processo de obtenção e aplicação do amarelo de prata, foi descrito pela primeira vez por Antonio de Pisa [5]. Este é aplicado no reverso (a superfície virada para o exterior do edifício) de vidros incolores para realce de pormenores anatómicos, adereços, etc. O amarelo de prata era preparado com sais de prata frequentemente misturados com ocre ou argilas. O vidro pintado com esta mistura é levado ao forno e cozido a uma temperatura inferior àquela a que eram submetidas as grisalhas, motivo pelo qual era cozido separadamente e depois destas, evitando o risco de sobrecozedura. Durante a cozedura, opera-se a redução do sal de prata a prata metálica, dispersando-se esta na superfície do vidro sob a forma de colóides [6].

O uso de esmaltes (pigmentos feitos de vidro colorido moído) só passou a ser prática no vitral a partir do início do século XVI [1]. A introdução dos esmaltes na arte do vitral constituiu uma inovação artística, permitindo um aumento na gama cromática utilizada para colorir os painéis, assim como a existência de diversas cores numa única peça de vidro. A paleta completa de cores foi sendo progressivamente introduzida ao longo de meio século, primeiro o azul, seguido do violeta, castanho, vermelho carnação e por último o verde [7].

O esmalte é composto por um vidro base com um agente colorante (óxidos de iões metálicos), fundindo a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de fusão do vidro sobre o qual é aplicado [1,7].

#### OS TRATADOS DE PINTURA SOBRE VIDRO

Durante a Idade Média e o Renascimento foi publicado um número significativo de textos de carácter técnico relativos à produção artística. O interesse por estes textos remonta ao final do século XIII, quando foi pela primeira vez traduzido o tratado do monge Theophilus, intitulado *De Diversis Artibus*, escrito durante o século XII [8].

O tratado *De Diversis Artibus*, assim como *A Memória* de António de Pisa são, os tratados mais significativos acerca da arte e da técnica do vitral no século XIV. Nos séculos seguintes muitos outros manuscritos foram publicados e traduzidos, salientando-se o tratado de António Neri, *L'Arte Vetraria* (1612) e o de André Felibien, *Les principles de l'Architecture*, *de la Sculpture*, *de la Peinture et dês Autres Arts qui en dependant* (1676). O tratado original de Neri foi traduzido para o latim pelo inglês Christopher Merret

(1662) e para o alemão pelo químico Johann Friedrich Kunckel (1679) [9].

Durante o século XVIII surgiram diversas traduções, com anotações e novas receitas, de acordo com as novas tecnologias disponíveis. Um exemplo importante é o tratado de Pierre Le Vieil, L'Art de la Peinture sur verre et de la Vitrerie (1774). O tratado é dividido em várias partes, sendo a primeira dedicada à origem do vidro, sua antiguidade e utilidade desde tempos antigos, incluindo a pintura e os vidros das igrejas, entre outros temas similares. A segunda parte do tratado é dedicada às receitas tanto para a fabricação da pasta do vidro, como também à forma de fazer esmaltes e pintura sobre vidro. Pierre Le Vieil acrescenta comentários à edição inglesa de Robert Dossie The handmaid to the Arts (1758), obra não traduzida para o francês, na qual são discutidos os trabalhos de Neri e as traduções destes tratados, Merret e Kunckel. O tratado de Pierre Le Vieil inclui também traduções para francês desses mesmos autores, assim como de Andre Felibien.

Já no século XIX destaca-se o *Nouveau Manuel complet de la peinture sur verre sur porcelaine et sur émail*, escrito por Reboulleau (1825).

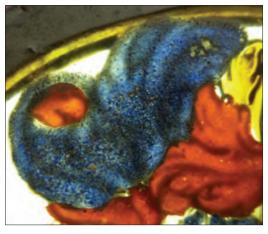
#### O Esmalte Azul no tratado de António Neri: matérias--primas e receitas

Tal como descrito anteriormente o esmalte é um vidro colorido que funde a uma temperatura inferior à do vidro que constitui o substrato no qual é aplicado. O vidro fundido é arrefecido rapidamente e reduzido a um pó fino por moagem. Este pó é então misturado com um aglutinante, geralmente aquoso, para se obter uma tinta que possa ser aplicada sobre o vidro. Após a secagem, o painel de vidro pintado é recozido e o pó funde, formando uma fina camada colorida sobre o substrato de vidro.

Os esmaltes podem apresentar diversos problemas de conservação, observando-se frequentemente microfissuras, má adesão ao substrato e destacamentos, sendo que o esmalte azul, parece ser aquele mais susceptível à degradação [1,9] (ver Figura 1). Neste sentido, torna-se de grande relevância estudar as formas de preparação do esmalte azul e sua aplicação, de forma a poder planear medidas que apoiem medidas de preservação.

Os esmaltes azuis devem a sua cor à presença de cobalto na sua composição. De acordo com a literatura o cobalto utilizado era exportado das minas de Schneeberg na Saxónia, que detinham o monopólio do comércio do cobalto durante o século XVII [10].

A produção do esmalte azul descrita nos diversos tratados tem como base as receitas do tratado original de António Neri [11]. No livro sexto do seu tratado, António Neri divide a produção dos esmaltes em duas etapas: a produção do esmalte base (*Materia com la quale si fanno tutti li Smalti, Cap. XCIII*) e a produção de cada uma das cores. Para o esmalte azul existem três receitas, associadas a diferentes



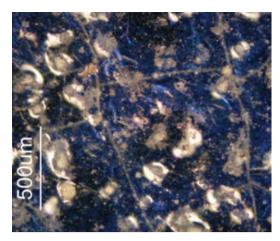


Figura 1 – Fotografia de detalhe (a) e imagem de microscopia óptica (b) de um fragmento de esmalte azul aplicado num vitral datado do século XVII, apresentando sinais de degradação (Créditos fotográficos: Fernanda Barroso)

tonalidades: dois turquesa (*Smalto Turchino, Cap. XCV*) e um "outro azul" (*Altro Smalto azzurro, Cap. XCVI*).

Na tabela 1 apresentam-se as matérias-primas indicadas por Antonio Neri, assim como a sua fórmula química correspondente.

**Tabela 1** — Matérias-primas e fórmula química correspondente dos compostos necessários para a produção de um esmalte azul de acordo com as receitas de António Neri para a produção de um *Altro Smalto azzurro* 

		Matéria-Prima	Fórmula química
Esmalte base	Frita de Cristallo	Tarso (Seixos do Rio Ticino)	$SiO_2$
		Sal de Polverino (cinzas de plantas costeiras)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		Sal di Tártaro (cinzas de borras de vinho)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		chumbo e estanho calcinados	Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
		Zaffera	CoO
Esmalte Azul		Ramina di tre cotte	CuO
		Manganês de Piemonte	MnO

Os seixos do Rio Ticino escolhidos por Neri para a produção da *frita de cristallo* são muito puros em quartzo, – "sem veios e que não apresente a aparência amarela da ferrugem" – tal como se pode verificar das análises realizadas por ICP-MS (ver tabela 2) de amostras destes seixos fornecidas pelo Departamento de Ambiente e Ciências da Terra da Universidade de Pavia.

**Tabela 2** – Análise por ICP-MS dos seixos do rio Ticino (%m/m)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	TiO <sub>2</sub>
99,9	0,03	0,04	0,003	0,003

As cinzas de plantas costeiras para a produção do sal de polverino utilizadas provinham da região do Levante, ou

da Síria, e eram consideradas por Neri como sendo melhores do que a "Soda di Spagna". No seu tratado Neri descreve ainda a preparação e purificação destas cinzas de forma a obter o sal que será depois misturado com o *tarso* moído finamente – "moagem tem de ser muito bem feita, de maneira que fique como farinha". O processo da fusão desta

mistura, num forno, deveria ser feito de forma muito cuidadosa de forma a obter uma frita "branca como a neve do céu".

A calcinação dos metais chumbo e estanho deveria ser feita num forno não muito quente, aproximadamente à temperatura de fusão dos dois metais (327,4 °C para o chumbo e 232 °C para o Sn) [12], obtendo-se no final do processo um pó amarelo.

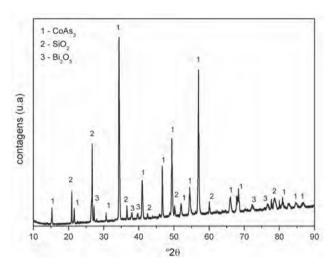
Entre os séculos XV e XVIII a fonte de cobalto utilizada no fabrico do esmalte azul eram minérios provenientes das minas de Schneeberg (Erzgebirge), em particular a Skutterudite, um arseniato de

cobalto com níquel e bismuto e com quantidades variáveis de impurezas [13].

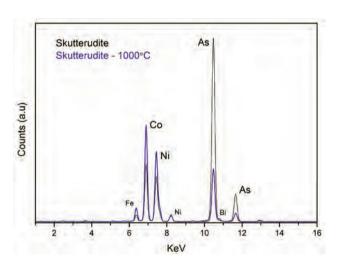
Neste trabalho amostras do minério *skutterudite*, cedidas pela Universidade de Freiberg, foram analisadas pelas técnicas de difracção de raios-X e fluorescência de raios-X de energia dispersiva (Figuras 2 e 3). No difractograma apresentado na Figura 2 é bem visível a presença do arseniato de cobalto, assim como a presença de quartzo e óxido de bismuto. Já no espectro de fluorescência de raios-X é visível a presença de níquel e de ferro.

No seu tratado, Antonio Neri refere a também preparação deste minério, com o objectivo de purificá-lo. O procedimento inclui a sua calcinação e lavagem com vinagre e

água quente, seguidas de decantação e secagem. O processo de calcinação do minério leva a uma diminuição acentuada do conteúdo de arsénio, como é visível no espectro de fluorescência de raios-X (Figura 3).



**Figura 2** – Espectro de difracção de raios-X do minério *skutterudite* proveniente das minas de Schneeberg (Erzgebirge), Alemanha



**Figura 3** – Espectro de fluorescência de raios-X do minério *skutterudite* antes e após calcinação a  $1000~^{\circ}\text{C}$ 

A produção do esmalte azul consistia então na mistura do esmalte base com o *zaffre* e ainda com adição de manganês ou cobre calcinados permitindo a obtenção de diferentes tonalidades do azul.

#### As reproduções das receitas

A informação obtida do estudo do tratado de António Neri serviu de base para a experimentação da produção de reproduções de esmaltes azuis. Os esmaltes foram produzidos com ingredientes puros e fundidos em fornos eléctricos modernos. É por isso importante ter em mente que as matérias-primas e condições de produção utilizadas são diferentes da realidade histórica.

Tendo como ponto de partida as receitas descritas por António Neri, foi concebida uma receita teórica simplificada, da qual foram retiradas todas as "impurezas" associadas às matérias-primas originais (Tabela 3).

A mistura dos ingredientes puros foi colocada num cadinho de alumina e levada a uma temperatura de 1200 °C durante 10 horas. O vidro fundido foi vertido para água fria, levando a que devido ao arrefecimento rápido se quebrasse em pedaços. O vidro obtido foi então seco e moído em moinho de pilão de ágata. Obteve-se assim um fino pó pronto a ser aplicado sobre o vidro.

#### A APLICAÇÃO DO ESMALTE AZUL SOBRE VIDRO

António Neri não descreve no seu tratado a forma de aplicação dos esmaltes sobre o vidro. Para obtermos essa informação foi necessário explorar tratados posteriores, em particular The handmaid to the Arts de Robert Dossie [14]. Neste tratado o autor refere que o pó de esmalte pode ser aplicado sobre uma superfície (vidro ou outra) de duas formas. Na primeira o pigmento é misturado com um ligante, de preferência óleo essencial de lavanda, formando-se uma pasta a ser aplicada com pincel. No entanto, desta forma pode ser difícil obter uma camada homogénea. A melhor forma de se obter esta camada será aplicando o óleo sobre a superfície a ser pintada, dispersando depois o pó sobre o óleo, retirando-se finalmente todo o esmalte que não fique bem agarrado à superfície. Em ambos os casos, o autor chama a atenção para que o tempo de secagem antes do recozimento do esmalte deve ser curto.

Na Figura 4 apresentam-se os resultados obtidos após a aplicação do esmalte sobre vidro utilizando as duas técnicas e posterior recozimento a 700 °C durante 10 minutos. Como se pode observar o segundo método permite obter uma camada muito mais homogénea e semelhante ao que podemos encontrar em vitrais históricos.





**Figura 4** – Fotografia de detalhe da aplicação (a) com pincel de esmalte misturado com óleo de lavanda (b) de esmalte disperso sobre óleo de lavanda aplicado sobre vidro

#### EM JEITO DE CONCLUSÃO

Não podemos esquecer que receitas escritas num dado período, num dado local, podem não ser representativas das práticas desse período e desse local, sendo por isso fundamental confrontar os resultados das reproduções com o das obras de arte. As reconstruções históricas realizadas são um material de grande importância para os futuros estudos de degradação dos esmaltes azuis e para comparação com casos reais de pintura em vitral. Esperamos deste modo contribuir para a preservação deste património para esta geração e para as gerações futuras.

**Tabela 3** – Matérias-primas e compostos químicos associados utilizados para a produção de um esmalte azul de acordo com as receitas de António Neri para a produção de um *Altro Smalto azzurro* 

		Tarso	SiO <sub>2</sub> (% m/m)
Esmalte base	Frita de Cristallo	50 lb	28,6
		Sal de Polverino	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (% m/m)
		130 lb	18,6
		Sal di Tártaro	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (% m/m)
		8 oz	0,6
		Chumbo calcinado	PbO (% m/m)
		30 lb	22,5
		Estanho calcinado	$SnO_2$ (% m/m)
		33 lb	24,7
Esmalte Azul		Zaffera	CoO (% m/m)
		2 oz (1,16 lb)	4,8
		Ramina di tre cotte	CuO (% m/m)
		2 pwt (0,006 lb)	0,2

#### **A**GRADECIMENTOS

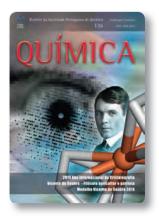
Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projecto de investigação: A colecção de vitrais de D. Fernando II – Montando o puzzle (PTDC/EPH-PAT/3579/2012 – ), e do projecto de doutoramento com a referência SFRH/BD/78882/2011

#### REFERÊNCIAS

- [1] O. Schalm et al., Spectrochimica Acta B **64** (2009) 812--820
- [2] U. Eco, "Arte e Beleza na Estética Medieval", Editorial Presença, 2000
- [3] P. Redol, "O Mosteiro da Batalha e o vitral em Portugal nos séculos XV e XVI", Câmara Municipal da Batalha, 2003
- [4] M. Verità, Grisaille, Jaune d'argent, Sanguine, Émail e Peinture à Froid (1996) 61-68
- [5] C. Lautier, D. Sandron, «Antoine de Pise L'art du vitrail

vers 1400», Editions CTHS, 2008

- [6] D. Jembrih-Simburger et al., J. Anal. Atom. Spectrom. 17 (2002) 321-328
- [7] L. Cannon, "Stained Glass in the Burrell Collection", Chambers, 1991
- [8] K. Boulanger, *Bibliothèque de l'École des chartes* **162** (2004) 9-33
- [9] J. Caen, "The Production of Stained Glass in the country of Flanders and the duchy of Brabant from the XV<sup>th</sup> to the XVIII<sup>th</sup> centuries: materials and techniques" Brepols, Antuérpia 2009
- [10] Holbach, «Art de la Verrerie, de Neri, Merret et Kunckel», Paris, 1752
- [11] A. Neri, "L'Arte Vetraria", Florença, 1612
- [12] N. Glinka, "Química Geral", Editora Mir, Moscovo, 1988
- [13] B. Gratuze et al., Revue d'Archéometrie 20 (1996) 97-108
- [14] R. Dossie, «Handmaid to the Arts», Londres, 1758



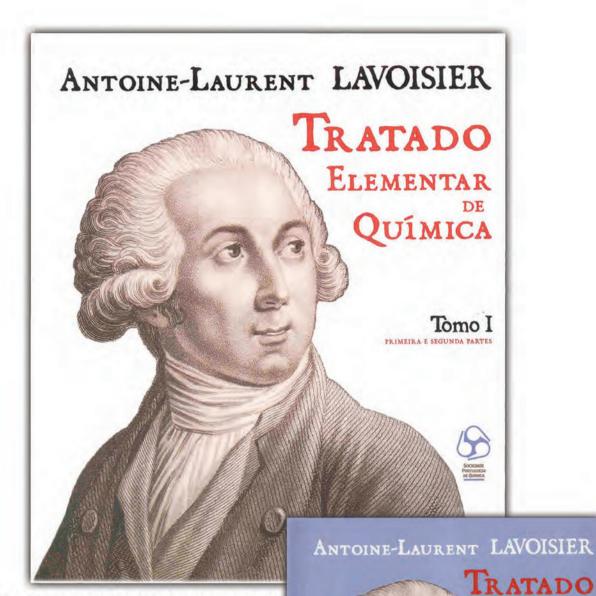
## Publique no boletim QUÍMICA (bquimica@quimica.uminho.pt)





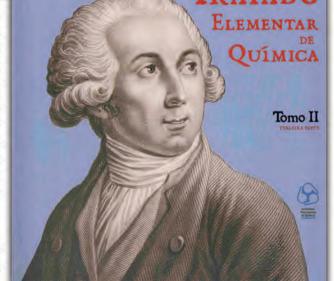






O «Tratado Elementar de Química» de Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), publicado em Paris em 1789, é um dos grandes clássicos da Química. Escrito na nova nomenclatura proposta também por Lavoisier, em conjunto com Morveau, Berthollet e Fourcroy, é a primeira obra de química moderna, abandonando-se 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.



P.V.P.: 32 euros Sócios da SPQ: 20 euros Av. da República 45, 3° esq - 1050-187 Lisboa Telefone: 21 793 46 37 email: sede@spq.pt

## A Química e a Caraterização de Argamassas Antigas

#### António Santos Silva

Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Departamento de Materiais ssilva@lnec.pt

**Chemistry and the characterization of old mortars** – The development of mankind and, in general, of the society has been closely associated with the use of the available mineral resources. Part of this development is embodied in the use of materials, natural or processed, namely in the construction of large structures, some considered landmarks of a particular era or civilization. Many of these structures have stood over the years and are, in terms of its longevity and durability, a challenge to the current constructions.

It is in this context that compositional studies of old building materials have gained increasing recognition, since they allow to cover in an appropriate manner their conservation and restoration, but also can enhance the performance of new materials. These two objectives, different but that interlock, require knowledge of chemistry and the use of physicochemical methods of materials characterization.

This article presents two case studies of old mortars characterization from ancient monuments in Portugal, which highlight the importance of chemistry in the study of these materials, but also for the history of these monuments and the architectural heritage in general.

O desenvolvimento do Homem e, em geral, da Sociedade tem estado intimamente associado ao uso que tem sabido fazer dos recursos minerais disponíveis. Parte desse desenvolvimento consubstanciou-se na utilização de materiais, naturais ou processados, nomeadamente na construção de grandes estruturas, algumas consideradas marcos duma determinada época ou civilização. Muitas dessas estruturas têm resistido ao passar dos anos e são, em termos da sua longevidade e durabilidade, um desafio para as construções atuais.

É neste contexto que os estudos composicionais dos materiais de construção antigos têm ganho um reconhecimento crescente, pois por um lado possibilitam obter informação que permita de uma forma adequada a sua conservação e restauro, mas também potenciar a melhoria do desempenho de novos materiais. Estes dois objetivos, diferentes mas que se interligam, necessitam de conhecimentos de química e o recurso a métodos de análise físico-químicos de caraterização de materiais.

Neste artigo descrevem-se dois exemplos de casos de estudo de caraterização de argamassas de monumentos antigos em Portugal, que evidenciam a importância da química quer no estudo de materiais, como para a história desses monumentos e do património histórico e arquitetónico em geral.

#### Introdução

Foi só a partir de 1931, com a aprovação em Atenas [1] dos princípios orientadores da conservação e restauro de monumentos, que se passou a reconhecer a responsabilidade coletiva de proteger os monumentos e os sítios monumentais de avultado interesse histórico e arqueológico. Esse documento (Carta de Atenas) veio durante o século XX impulsionar outros manifestos relativos ao estudo e salvaguarda do património cultural, artístico e edificado histórico, nomeadamente com a Carta de Veneza em 1964 [2] que estabeleceu as boas práticas de atuação no que concerne à valorização e conservação dos monumentos e sítios monumentais. No articulado deste documento é referido que "a conservação e o restauro dos monumentos devem recorrer à colaboração de todas as ciências e técnicas que possam contribuir para o estudo e a proteção do património monumental", sendo que o restauro deve também preservar os "valores estéticos e históricos do monumento, devendo ser baseado no respeito pelos materiais originais e pela documentação autêntica" [2].

É neste contexto que se insere a caracterização dos materiais constituintes de monumentos históricos e arquitetónicos, como são exemplo as argamassas antigas. Os estudos envolvendo este material podem ser relevantes a vários níveis, nomeadamente pela necessidade de caracterizar globalmente os materiais utilizados, e posteriormente relacionar com os recursos existentes no local, na identificação da existência de várias fases construtivas no monumento em questão, na obtenção de informação acerca das técnicas construtivas empregues, e que foram sendo relegadas para segundo plano com o avanço da industrialização, e finalmente apoiar na avaliação do seu estado de conservação.

Importa referir que as argamassas históricas são materiais constituídos por um ligante, aéreo (ex: gesso ou cal) ou hidráulico (ex: cal hidráulica ou cimento), misturado com a ajuda de água com um agregado (ex: areia natural, fragmentos de rocha ou de cerâmica). Para além de diferenças composicionais, uma das características que distingue os ligantes hidráulicos dos aéreos prende-se com a capacidade dos primeiros endurecerem em presença de água, além





Figura 1 – Vistas do Forte de S. Julião da Barra

de produzirem argamassas com maior resistência mecânica e à água [3].

Neste artigo apresentam-se exemplos de estudos de caraterização de argamassas de monumentos portugueses, em que se irá procurar demonstrar a importância da química para a interpretação dos resultados obtidos por aplicação de diferentes métodos de análise.

#### CASOS DE ESTUDO

Os dois casos de estudo selecionados referem-se a dois Fortes, um situado junto à costa atlântica a norte da cidade de Lisboa, enquanto o outro está situado no interior Alentejano a norte da cidade de Elvas.

O Forte de S. Julião da Barra (Figura 1), magnífico exemplo da arquitetura barroca militar, está classificado como Imóvel de Interesse Público desde 1957. Situa-se em Oeiras na margem direita da foz do rio Tejo e é também a maior fortificação marítima em Portugal. A sua construção remonta a 1580, embora tenha decorrido durante quase um século. Ao longo domínio espanhol (1580-1640) foi usado como uma prisão estadual. Por ordem de D. João IV, em 1650, foram realizadas obras para aumentar o seu poder defensivo. No início do

século XIX, durante a ocupação francesa, as forças militares de Napoleão instalaram-se em S. Julião da Barra para defender Lisboa da frota Inglesa que bloqueara a entrada do Tejo. A mais recente ação militar envolvendo este Forte ocorreu no contexto das guerras civis em 1831 [3].

O Forte de Nossa Senhora da Graça, oficialmente denominado como Forte Conde de Lippe (Figura 2), classificado como Património Nacional em 1910 e como Património Mundial, pela UNESCO, em 2012, localiza-se no Monte de Nossa Senhora da Graça, a norte da cidade de Elvas, em Portugal [4].

Tendo a cidade de Elvas sido palco de inúmeras invasões territoriais, constituindo uma das principais vias de entrada no território português, motivou que fosse decretado por D. José I e pelo seu Ministro, o Marquês de Pombal, que aí se instalasse uma fortaleza. Foi então edificada uma obra-prima da arquitetura militar europeia e um dos símbolos máximos das fortalezas abaluartadas em zonas fronteiriças. No âmbito da sua nomeação pela UNESCO, em 2012, em conjunto com as restantes fortificações de Elvas, como Património Mundial, foi implementado um plano de conservação e restauro do Forte que se encontra a decorrer [4].





Figura 2 – Vistas do Forte de Nossa Senhora da Graça

#### **M**ETODOLOGIA

A metodologia para recolha e análise adotada foi desenvolvida no LNEC [5,6] para argamassas antigas e compreende uma vasta gama de técnicas de ensaio que se complementam.

Neste artigo são apresentados apenas resultados de ensaios químicos e mineralógicos, incluindo análises químicas, a difratometria de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG-DTA) de amostras de argamassa de reboco dos dois Fortes descritos na secção anterior. No entanto, importa referir que além destas recorre-se normalmente a mais tipos de análises que visam obter dados microestruturais, físicos e mecânicos.

Antes de ensaios, as amostras são observadas e fotografadas registando-se os principais aspetos que as caraterizam e que incluem a forma, tipo e cor dos agregados, a presença de nódulos de cal no ligante, a consistência e cor da argamassa, entre outros.

A amostra de reboco do Forte de S. Julião da Barra (FSJ), com uma espessura de cerca de 20 mm (Figura 3a), apresentava a presença de várias camadas de argamassa. Uma vez que as camadas exteriores eram argamassas de ligante hidráulico (coloração cinzenta), distinguindo-se entre si pela diferente compactação, apenas foi analisada a camada mais interior de coloração clara, onde se observaram os característicos nódulos brancos que frequentemente ocorrem nas argamassas antigas de cal aérea. Os agregados têm aparência siliciosa e forma rolada.

A argamassa de reboco do Forte de Nossa Senhora da Graça (FSG), de espessura entre 15 e 20 mm, é composta, por duas camadas de argamassa e várias camadas de tinta (Figura 3b). São visíveis na amostra, nódulos de cal e partículas de carvão. Os agregados são maioritariamente siliciosos e de forma rolada a sub-rolada.

Para caracterização das argamassas por difração de raios-X (DRX) preparam-se, em geral, dois tipos de amostras ou

frações. Uma das frações, que corresponde à argamassa tal qual, é denominada de global e é obtida pela moagem da argamassa até uma granulometria inferior a 106 µm. A outra fração, que é mais concentrada no ligante, é denominada de fração fina e resulta do material fino que se solta da argamassa durante a desagregação. Esta técnica permite a identificação do tipo de ligante e agregados usados, além de eventuais compostos cristalinos de neoformação ou de degradação.

Para a análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG-DTA) e análise química são utilizadas as frações globais da amostra. A análise TG-DTA visa essencialmente determinar o teor de carbonatos presentes nas argamassas de cal antigas.

Já a análise química inclui um vasto conjunto de análises que têm como objetivos a determinação do teor de agregado e dos principais teores de sais solúveis nas argamassas (cloretos, sulfatos, sódio, potássio e sílica).

#### RESULTADOS E ANÁLISE

O registo DRX da argamassa FSJ (Figura 4) evidencia uma composição rica em minerais de areia (quart-(SiO<sub>2</sub>), feldspatos ((K,Na,Ca)AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)), mica  $(KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2)$ , caulinite  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ ) e hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)) e calcite (CaCO<sub>2</sub>), denunciando uma argamassa de cal aérea. Os minerais da areia identificados indicam tratar-se duma areia de natureza siliciosa. A registar a presenca dos compostos carbonatados magnesite (MgCO<sub>2</sub>) e aragonite (CaCO<sub>2</sub>), que indicam a ação de um meio rico em iões magnésio, como é a água do mar. Este meio terá originado um processo de dissolução da calcite e sua posterior recristalização na forma de aragonite, além de reações de troca catiónica entre iões Ca<sup>2+</sup> por Mg<sup>2+</sup> para formar o composto magnesite. De salientar ainda a presença de vestígios dum composto zeolítico ((Ca, Na<sub>2</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.3SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), que pode ter resultado do desenvolvimento de reações químicas da cal com os minerais da areia, ou de uma eventual incorporação de materiais

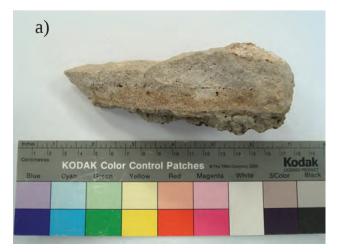
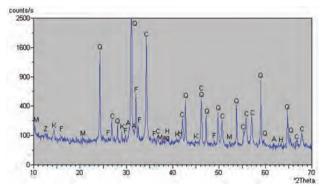
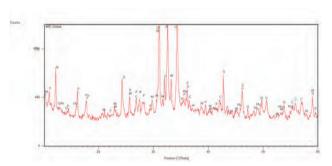




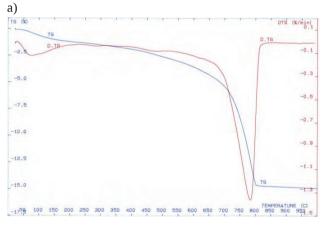
Figura 3 – Aspetos macroscópicos de amostras de argamassa de reboco dos Fortes de S. Julião da Barra (a) e de Nossa Senhora da Graça (b)



**Figura 4** – Registo DRX da argamassa FSJ. Notação utilizada: Q-quartzo; F – feldspatos; M – mica; K – caulinite; C – calcite; A – aragonite, H – hematite; Mag – magnesite; Z - zeólito



**Figura** 5 – Registo DRX da amostra FSG. Notação: M – mica; T – talco; Af – anfibolas; CAh – aluminato de cálcio hidratado; CI – Clorite; K – caulinite; Hy – hidromagnesite; F – feldspatos; Q – quartzo; C – calcite; D – dolomite



os compostos detetados (calcite, dolomite, hidromagnesite (4MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) e aluminato de cálcio hidratado (Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>7</sub>.6,5H<sub>2</sub>O)) indiciam estar-se em presença dum ligante aéreo de composição dolomítica.

Na Figura 6 apresentam-se os registos térmicos obtidos (TG-DTA) para as duas argamassas em análise. Comprova-se os resultados da DRX, isto é, as duas argamassas são de composição diferente. Na amostra FSJ a perda de massa mais intensa ocorre entre 500 e cerca de 900° C, que é a zona de descarbonatação dos carbonatos (magnesite, aragonite e calcite). As outras zonas de perda de massa ocorrem entre 20 e cerca de 250° C, e entre 400 e cerca de 500° C, correspondentes a perdas de água de humidade, de cristalização e zeolítica e à desidroxilação dos minerais de argila. A principal diferença nos registos TG-DTA da amostra FSG concentram-se na gama entre 200 e cerca de 430 °C, que corresponde essencialmente à decomposição da hidromagnesite. As outras perdas de massa correspondem no essencial às reações de decomposição que foram identificadas na amostra FSJ.

Na Tabela 1 apresentam-se os valores das perdas de massa, expressas em percentagem em relação à massa inicial de cada amostra ensaiada, correspondentes às gamas de temperatura referidas.

A partir da perda de massa obtida no intervalo de temperatura 310-430°C, correspondente à reação de decomposição

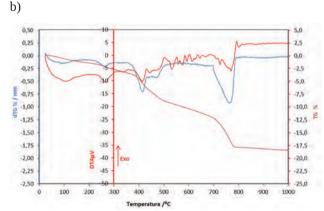


Figura 6 – Registos TG-DTA das amostras FSJ (a) e FSG (b)

com características pozolânicas¹ nestas argamassas. Como se depreende do registo DRX da argamassa FSG (Figura 5), está-se em presença de uma argamassa com composição diferente da apresentada pela amostra FSJ. Neste caso os minerais do agregado (quartzo, feldspatos, anfíbolas (Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.4</sub>Ca<sub>1.6</sub>Mg<sub>2.9</sub>Fe<sub>1.4</sub>Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>2.4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>), mica, talco (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), clorite (Mg<sub>3.75</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>1.25</sub>Si<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>) e caulinite) indiciam uma areia proveniente de rochas metamórficas, possivelmente xistos. Relativamente ao ligante,

da hidromagnesite (equação 1) é possível determinar o seu teor na amostra de acordo com a equação 2, contabilizando as massas moleculares (MM) dos compostos envolvidos nessa reação:

$$4 MgCO_3. Mg(OH)_2. 4 H_2O \rightarrow 4 MgCO_3 + MgO + 5 H_2O \label{eq:mgCO3}$$
 (equação 1)

Teor de hidromagnesite = 
$$pm_{310-430} \frac{MM_{5H_2O}}{MM_{4MgCO_3.Mg(OH)_2.4H_2O}}$$
 (equação 2)

De forma análoga, mas agora para a perda de massa no intervalo 550-900°C, correspondente à reação de decom-

Materiais siliciosos ou sílico-aluminosos amorfos que só por si não apresentam qualquer tipo de propriedades aglomerantes, mas quando misturadas com ligantes hidráulicos e/ou aéreos, juntamente com água, vão originar compostos de grande estabilidade e com propriedades aglomerantes.

posição dos carbonatos (equação 3), é possível determinar o teor de CaCO<sub>3</sub> nas argamassas (equação 4):

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
 (equação 3)

Teor de calcite = 
$$pm_{550-900} \frac{MM_{CO_2}}{MM_{CaCO_3}}$$
 (equação 4)

Com base nos cálculos atrás enunciados, e contabilizando o valor de resíduo insolúvel obtido por ataque ácido na análise química, obtém-se os dados de composição que se apresentam na Tabela 2, os quais permitem obter o traço de cada argamassa (razão ligante/agregado).

#### **C**ONCLUSÕES

Os estudos de revestimentos antigos, incluindo argamassas e pinturas, acompanhados da caracterização e mapeamento das suas patologias, são trabalhos de extrema importância para se garantir a conservação dos monumentos antigos, além de poderem dar informações valiosas sobre a sua história e intervenções anteriores. Igualmente, na formulação de novas argamassas, com compatibilidade funcional e estética, é necessário um conhecimento detalhado da composição das argamassas antigas a que se deve associar a definição das funções a serem desempenhadas pelas novas argamassas.

Os dois casos de estudo selecionados, argamassas de reboco dos Fortes de S. Julião da Barra e Nossa Senhora da Graça, demonstraram que as argamassas embora sejam materiais complexos é possível usar a química, conjuntamente com a aplicação de métodos físico-químicos de análise, para a obtenção de informações acerca da sua

composição (agregados, ligantes, produtos de alteração ou de neoformação) que poderão ser usadas nos trabalhos de conservação e restauro desses monumentos.

#### AGRADECIMENTO

O autor agradece ao LNEC o apoio ao abrigo do projeto DURHERITAGE.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Carta Atenas Web:http://www.patrimoniocultural.pt/media/uploads/cc/CartadeAtenas.pdf (Direcção-Geral do Património Cultural, acedido em 27-12-2014)
- [2] Carta Veneza Web:http://www.patrimoniocultural.pt/media/uploads/cc/CartadeVeneza.pdf (Direcção-Geral do Património Cultural, acedido em 27-12-2014)
- [3] A. Santos Silva, T. Cruz, M.J. Paiva, P. Adriano, A. Candeias, N. Schiavon, J. Mirão, *Environ. Earth Sci.*, **63** (2011) 1641-1650
- [4] A. Santos Silva, A.R. Santos, M.R. Veiga, A.I. Marques, "A caracterização mineralógica e microestrutural dos revestimentos do Forte de Nossa Senhora da Graça, em Elvas (Portugal)", 1º Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto Armado, Salvador, Bahia, Brasil, 6 a 9 de agosto de 2014
- [5] R. Veiga, J. Aguiar, A. Santos Silva, F. Carvalho, "Methodologies for Characterization and Repair of Mortars of Ancient Buildings", in 3<sup>rd</sup> International Seminar Historical Constructions, 2001, pp. 353-362
- [6] A. Santos Silva, "Caracterização de Argamassas Antigas: Casos Paradigmáticos", Caderno de Edifícios nº 2: Revestimentos de paredes em edifícios antigos, 2002, pp. 87-101

Tabela 1 – Perdas de massa (%) em diferentes gamas de temperatura das amostras de argamassa dos Fortes de S. Julião da Barra e de Nossa Senhora da Graça

Amastuas		Davida da Dubus					
Amostras	25-200	200-310	310-430	430-550	550-900	Perda ao Rubro	
FSJ	1,4	0,6		0,7	12,4	15,1	
FSG	1,4	1,4	3,5	3,3	8,3	18,4	

Tabela 2 – Composição (%, em massa) das amostras de argamassa dos Fortes de S. Julião da Barra e de Nossa Senhora da Graça

Amostras	Resíduo insolúvel	Calcite	Hidromagnesite	Traço ponderal
FSJ	67	28	-	1 cal calcítica : 3 areia
FSG	59	19	15	1 cal dolomítica : 4 areia



# Highly attractive 2015 Rates\*

# for members of **ChemPubSoc Europe societies**

\*(without local VAT)









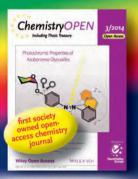
IF 2013: 3.154



IF 2013: 2.965



IF 2013: 3.242



IF 2013: 2.938



IF 2013: 3.060



IF 2013: 3.046



IF 2013: 7.117



IF 2013: 5.044



IF 2013: 3.360

# Online ordering:

Simply visit the journal's homepage at

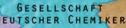
www.onlinelibrary.wiley.com

Choose Subscribe / Renew on the left-hand menu and complete your order.













**NEW** to the family













# A Química Aplicada ao Estudo das Obras de Arte: O passado e os desafios do presente

#### António João Cruz

Instituto Politécnico de Tomar; Centro Hércules, Évora ajcruz@ipt.pt

Chemistry applied to the study of works of art: the past and the current challenges — The first applications of chemistry to the study of works of art emerged in the late eighteenth century in the context of archaeology. From then on such studies have been performed in a more or less isolated way and only in 1888 the first laboratory has been established in a museum, still with the emphasis on archaeological problems. Considerable changes occurred after the discovery of X-rays, in 1895, with the use of radiography to study paintings, and, after the 1920s, with the creation of laboratories in museums interested in the conservation of works of art in which research also involved the identification of pigments through micro-chemical tests. Nevertheless, the situation only changed significantly from the 1970s on, first with the appearance of non-invasive equipment and later with the advent of portable equipment that allows non-invasive in situ analysis. The huge technological developments and the important studies already performed, however have not solved certain problems that, in essence, are related to the collaboration between different areas with different cultures.

As primeiras aplicações da Química ao estudo das obras de arte surgiram em finais do século XVIII ligadas a contextos arqueológicos. Os estudos foram-se repetindo em grande número, mas de forma mais ou menos isolada, e só em 1888 surgiu o primeiro laboratório num museu, ainda que interessado sobretudo em problemas arqueológicos. Verificaram-se alterações consideráveis depois da descoberta dos raios-X, em 1895, e do uso da radiografia para o estudo de pinturas e, a partir da década de 1920, com a criação de laboratórios em museus especialmente interessados na conservação das obras de arte, nos quais a investigação, além de recorrer a estes métodos, envolvia também a identificação de pigmentos através de testes microquímicos. Contudo, a situação só mudou de forma significativa a partir da década de 1970, em primeiro lugar com o aparecimento de equipamentos não invasivos e, depois, com o aparecimento de equipamentos portáteis que permitiam a análise não invasiva *in situ*. Os enormes desenvolvimentos tecnológicos e os importantes estudos que estes possibilitaram não resolveram, no entanto, determinados problemas que, no fundo, estão relacionados com a colaboração entre áreas diferentes com culturas diferentes.

Os importantes desenvolvimentos tecnológicos dos últimos tempos, e as possibilidades analíticas que abriram, em combinação com algum esquecimento da história, estão na origem da ideia generalizada de que o estudo laboratorial das obras de arte é algo relativamente recente e que a simples análise química dos materiais constituintes das obras de arte é algo de muito importante para a conservação dessas mesmas obras. No entanto, como se pretende dar conta a seguir, esses estudos já têm uma longa história e, por outro lado, a sua relevância para a conservação das obras não é proporcional aos recursos analíticos utilizados, havendo outros aspectos não menos importantes a condicionar o resultado final.

#### As primeiras aplicações da Química ao estudo do património arqueológico

Foi no último quartel do século XVIII que, no contexto de laboratórios tal como os concebemos hoje, se realizaram as primeiras análises químicas de obras de arte e outros bens culturais. Para isso contribuíram, por um lado, os desenvolvimentos da História da Arte e da Arqueologia que levaram a considerar que a História não se constrói apenas com documentos escritos mas também com as obras [1] e, por outro lado, o grande desenvolvimento que a Química

teve nessa ocasião. No entanto, já muitos séculos antes, semelhantes preocupações com a composição das ligas metálicas utilizadas nalgumas obras tinham sido esclarecidas através de procedimentos simples. São exemplos o caso relatado por Vitrúvio, no século I a. C., da determinação por Arquimedes da composição da coroa do rei de Siracusa, a partir da diferente densidade do ouro e da prata [2], e as determinações da pureza de diversos metais, com base nas reacções que apresentam durante o aquecimento, efectuadas segundo as instruções do designado *Papiro X* de Leyden, do século III [3].

No século XVIII, já no ambiente laboratorial moderno, uma das primeiras análises foi realizada por Alchorn em 1774 (Figura 1) e incidiu sobre duas espadas pré-históricas sobre as quais concluiu:

"It appears to be chiefly copper, interspersed with particles of iron, and perhaps some zinc, but without containing either gold or silver: it seems probable that the metal was cast in its present state, and afterwards reduced to its proper figure by filing. The iron might either have been obtained with the copper from the ore, or added afterwards in the fusion, to give the necessary rigidity of a weapon. But I confess myself unable to determine anything with certainty." [4]

[ 555 ]

XLI. An Account of some Irish Antiquities. By Governor Pownall.

Read at the Society of Antiquaries, February 10, 1774.

IN the course of last year I exhibited to the Society two swords, and some other fragments said to have been parts of an image found in a bog at Cullen, in the country of Tipperary, in Ireland, on the lands of Lord Milton. These are now in the possession of that noble lord; and his politeness gave me an opportunity of communicating them.

For the descriptions of their forms I refer to the drawings [a] which I then laid before the Society. The swords were of that metal which, in our common translations of the ancients, we call brass. They are not however of that temperament which we now express by that word. That the Society might have a precise and philosophic description of the metal, I applied to the master of the mint; and by his direction Mr. Alchorn, his Majesty's assay-master, made an accurate assay of the metal. "It appears," he says, "to be chiefly copper, interspersed with particles of iron, and perhaps some zinck, but without containing titles of iron, and perhaps some zinck, but without containing cither gold or silver: it seems probable, that the metal was cast

**Figura 1** – Primeira página da publicação onde é apresentado o estudo de Alchorn realizado na 2.ª metade do século XVIII [4]

Pouco depois, Johann Friedrich Gmelin analisou mosaicos romanos, identificando, ainda que erradamente, o responsável pela cor azul [1,5]. Em 1795, M. H. Klaproth, que teve um papel de relevo na descoberta de diversos elementos químicos, procedeu à determinação da composição química de algumas moedas gregas e romanas o que, três anos depois [6], originou a primeira de numerosas publicações que dedicou ao estudo analítico de obras da Antiguidade [7]. Por essa ocasião, George Pearson analisou diversos objectos pré-históricos de metal, que, para isso, foi necessário "sacrificar" [8]. A partir de finais do século XVIII, de forma irregular mas sustentada, sobretudo em França, Alemanha e Reino Unido, estudos semelhantes de achados arqueológicos em metal e vidro foram realizados por diversos cientistas [9,10]. Não tiveram apenas a intenção de identificar os materiais e as técnicas, mas nalguns casos pretenderam esclarecer questões mais complexas, designadamente de proveniência [11] e de datação.

Em Portugal, estudos análogos parecem terem surgido só em finais do século XIX. Entre esses primeiros trabalhos, contam-se os de Alfredo Bensaúde dedicados à identificação dos materiais usados em diversos objectos pré-históricos, quer através de análise mineralógica (que teve em conta a "impossibilidade de mutilar os objectos preciosos e por vezes únicos") [12], quer através de análise química propriamente dita (Figura 2) [13], e os de caracterização química de tecidos históricos (fibras, fios metálicos e corantes) por Charles Lepierre [14] – que, pouco depois, estudou a cerâmica portuguesa, não a antiga, mas a da sua época [15].

	N.º 4	N.º 2	N.º 3	N.º 4	N.º 5	N.º 6	N.º 7
Guivre	96,16	97,97	96,16	92,86	88,87	92,03	96,87
Étain	0,49	0,25	0,67	0,64	0,50	6,75	
Plomb	0,35	0,06	0,30	0,22	0,33	0,51	0.5
Zinc	0,19	0,47	0,34	0,27	0,21	0,34	3,10
Fer	0,43	0,27	0,31	1,53	1,22	1.9	, i
Insoluble	0,53	0,04	0,04	2,24	7,313	-	10
Différence et éléments					1.0		
non dosés	1,702	1,24	2,21	2,27	4,56	0,27	0,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

**Figura 2** — Resultados das análises químicas efectuadas por Alfredo Bensaúde, em finais do século XIX, a sete objectos pré-históricos de metal encontrados em Portugal [13]

#### Os primeiros estudos analíticos de obras de arte

O estudo analítico das obras de arte teve início praticamente na mesma ocasião que o estudo dos bens arqueológicos e, nalguns casos, incidiu precisamente sobre obras da Antiguidade reveladas através de trabalhos arqueológicos. O primeiro estudo conhecido em que foi seguida uma abordagem química parece ter sido o de Johann Friedrich Gmelin, em 1781, dedicado à identificação de pigmentos e aglutinante usados na pintura de um sarcófago egípcio [16], ainda que, imediatamente antes, testes simples de solubilidade tenham sido usados com o objectivo de identificar o aglutinante utilizado noutras pinturas [1]. Pretendia-se então mostrar que o uso da pintura a óleo era bem mais antigo do que o registado pelas fontes documentais que atribuíam a sua descoberta a Jan van Eyck, no século XV. O interesse pelo aglutinante de pinturas medievais esteve na origem de diversos estudos que se realizaram até finais do século XVIII, uns com base em análise química, outros com base apenas nos referidos testes de solubilidade efectuados na superfície das obras [1]. No século XIX estes estudos sobre os pigmentos aumentaram em número e profundidade. Entre os que tiveram maior divulgação e impacto contam-se os de Jean-Antoine Chaptal e, sobretudo, os de Humphry Davy [17,18], ambos químicos de renome, sobre os pigmentos utilizados na pintura mural romana, publicados logo no início do século [19,20]. O estudo de Davy é particularmente notável uma vez que, tendo encontrado um pigmento azul desconhecido na sua época, conseguiu identificá-lo como sendo um dos referidos nas fontes documentais da Antiguidade (o azul egípcio).

Até finais do século XIX foram realizados muitos estudos nesta área alguns dos quais por nomes de relevo nas Ciências ou nas Técnicas como, além dos já citados, Louis Nicolas Vauquelin, Michael Faraday ou Michael Eugène Chevreul [1]. No essencial, os métodos de análise usados foram os testes baseados em reacções químicas que se mantiveram em uso até à segunda metade do século XX.

Em Portugal, a primeira identificação dos materiais de uma pintura parece ter sido efectuada em 1923 por Herculano

de Carvalho, discípulo de Charles Lepierre, por solicitação do conservador Carlos Bonvalot. No entanto, o trabalho ficou inédito várias décadas [21].

De uma forma geral, as investigações orientaram-se para a identificação dos materiais usados nas obras e não para os seus problemas de alteração e de conservação. Contudo, estes também foram abordados durante o século XIX, ainda que tais estudos sejam menos conhecidos por geralmente não terem sido publicados. Um destes estudos foi realizado em meados do século por Michael Faraday com o objectivo de esclarecer a razão de as pinturas da National Gallery, em Londres, se alterarem mais rapidamente do que as de outras colecções, a forma de evitar o problema e o modo de tratar essas obras [22]. Após esse trabalho, afirmou:

I have not the smallest doubt that a person of competent chemical knowledge, and a little acquainted also with the practice of painting in ancient and modern times might be valuably employed in ascertaining such points [the preservation of pictures by means of varnishes or other things]; and I wonder that it should be left, as it were to accident, when accurate knowledge upon the subject might be so easily acquired [22].

Um outro caso relacionado com questões de conservação, este com impacto bem maior, foi o do tratamento com vapores de etanol apresentado em 1870 por Max von Pettenkofer para vernizes com perda de transparência devido à humidade — segundo o mesmo, um problema de "descontinuidade da coesão molecular" [23].

No final do século, o conhecimento já alcançado através da análise química de pinturas antigas, do estudo de problemas de conservação e da produção de materiais para artistas permitiram a A. H. Church publicar, em 1890, um volumoso livro sobre *The Chemistry of Paints and Painting* [24]. Um dos capítulos é dedicado à apresentação dos materiais e das técnicas de pintura empregues em numerosas obras, ainda que não seja claro o que resultou de análise química ou de outros métodos de investigação. O livro teve grande procura, até 1915 conheceu mais três edições e durante vários anos continuou a ser uma referência sobre o assunto.

#### OS PRIMEIROS LABORATÓRIOS EM MUSEUS E OS NOVOS MÉTO-DOS DE EXAME DE OBRAS DE ARTE

Foi também em finais do século XIX que surgiu o primeiro laboratório num museu — o *Chemisches Laboratorium Staahche Museum*, criado em Berlim em 1888, o qual, durante vários anos, teve como primeiro responsável Friedrich Rathgen [25]. Mais do que o estudo das obras, tinha como objectivo evitar a sua degradação, especialmente os objectos recuperados em escavações arqueológicas no Oriente, como se pode verificar através do manual que publicou sobre os tratamentos efectuados durante os primeiros dez anos de actividade [26,27]. O segundo laboratório, que também teve o mesmo objectivo de conservação, surgiu apenas em

1920, em Londres, no *The British Museum*, graças ao empenhamento de Alexander Scott, presidente da *Chemical Society* [28].

Pelo meio, ocorreu a descoberta dos raios-X, em 1895, por Wilhelm Conrad Röntgen, que rapidamente foram usados para a realização de radiografias de pinturas que se mostraram essenciais quer para o diagnóstico do estado de conservação, quer para os estudos relacionados com a autoria e a autenticidade [29]. Depois de um abrandamento destes estudos, os mesmos tornaram-se frequentes após o final da primeira Guerra Mundial, quando o equipamento móvel de radiografia médica começou a ser aproveitado para o exame de obras de arte em vários países da Europa, especialmente em França. A iniciativa alargou-se rapidamente e na década de 1920 surgiram projectos de vulto como o do Fogg Art Museum que tinha como objectivo, entre outros, a constituição de um arquivo de radiografias que pudesse ser útil para a História da Arte [30]. No âmbito deste projecto, Alan Burroughs deslocou-se a alguns dos mais importantes museus europeus, radiografou muitas dezenas de pinturas e, mais tarde, publicou um livro que constitui um marco desta história [31]. Em Portugal, um projecto semelhante foi empreendido, a expensas próprias, pelos médicos Roberto de Carvalho e Pedro Vitorino de 1928 a cerca de 1936, quando foram proibidos de radiografar obras de museus do Estado [29]. Antes, apenas a pintura que tinha sido objecto de análise química por iniciativa de Carlos Bonvalot, em 1923, tinha sido igualmente radiografada [21].

Todos estes trabalhos, realizados um pouco por todo a parte, mostraram a contribuição que a radiografia podia dar ao conhecimento da pintura antiga e, por isso, os museus começaram a adquirir equipamento especializado que foi integrado nos laboratórios criados na mesma ocasião — estes, sim, já especialmente voltados para o estudo das obras de arte. A aquisição do equipamento de radiografia aconteceu no *Bayerische Staatsgemäldesammlungen*, em Munique, em 1924, no Museu do Louvre e no *Fogg Art Museum*, em Harvard, em 1926, no *Kunsthistorisches Museum*, em Viena, em 1930, na *National Gallery*, em Londres, em 1934, e no Museu Nacional de Arte Antiga, em Lisboa, em 1936, entre outros [29,32].

Enquanto decorreu este processo, ficaram também disponíveis outros métodos de exame que, de uma forma geral, passaram também a equipar tais museus. O primeiro foi a fotografia do trabalho plástico dos pincéis, umas vezes designada como microfotografia (devido à área fotografada), outras como macrofotografia (devido à lente usada), utilizada, pelo menos, desde 1914 por A. P. Laurie como o objectivo de pôr em evidência marcas características de cada artista [33,34], que originou a variante mais geral da fotografia com luz rasante [35]. Outro foi a fotografia de ultravioleta, pela primeira vez aplicada ao estudo de obras de arte por James Rorimer no Metropolitan Museum of Art, em Nova Iorque, em 1929, que mostrou grande utilidade para a distinção de materiais visualmente semelhantes, nomeadamente os usados em restauros [36,37]. Um terceiro método foi a fotografia de infravermelho, usada no estudo

de pinturas, pelo menos desde 1934, para a visualização de repintes sob vernizes opacos e escurecidos, aproveitando a transparência destes materiais no infravermelho próximo [38]. Depois o método foi usado para observação do desenho subjacente existente nalgumas pinturas [39] e para a identificação de pigmentos [40].

Estes métodos fotográficos e a radiografia, pela informação única que proporcionam, são fundamentais para a compreensão das obras de arte — com a vantagem de serem não invasivos, ou seja, não causarem qualquer dano às obras. Durante várias décadas constituíram o principal recurso analítico de muitos laboratórios associados a museus — nalguns casos praticamente o único, como aconteceu no Museu Nacional de Arte Antiga e no Instituto José de Figueiredo, em Lisboa, até cerca de 1970 [41] —, mas, mesmo assim, possibilitaram a obtenção de resultados muito interessantes, inclusivamente para um público geral (Figura 3) [32,42].

#### X-RAYS DETECT ART FAKES BY REVEALING AGE



Studying a Painting before Subjecting It to X-Rays, to Test Its Genuineness

Spurious paintings are sometimes detected by X-rays which show a difference in the structure of new and old materials. For instance, an old painting has been retouched by a modern artist to make it resemble the work of a recognized master, or some other method has been followed to disguise a subject. If materials of widely varying age have been employed, the difference is likely to be detected by the penetrating rays and the photograph that is taken with their aid. If a recent painting is reputed to be old, the fraud can often be discovered by the X-ray comparison with a genuine ancient painting.

**Figura 3** – Notícia publicada na revista de divulgação *Popular Mechanics*, de Março de 1929, que ilustra a difusão que o estudo das obras de arte teve em parte do século XX. Na fotografia, à direita, encontra-se Alan Burroughs

# À IDENTIFICAÇÃO SISTEMÁTICA DOS PIGMENTOS E OS ESTUDOS INTEGRADOS

Simultaneamente com o desenvolvimento e aplicação regular dos métodos de análise citados, no início do século XX a identificação dos pigmentos tornou-se uma actividade mais comum e rigorosa. Para isso muito contribuiu a

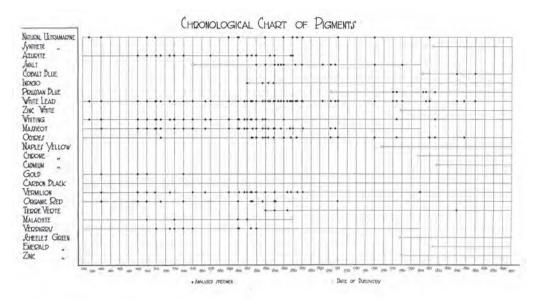
tese de doutoramento de A. Martin de Wild, publicada em 1929, que pretendeu estabelecer os períodos de utilização de cada pigmento (Figura 4) e, assim, obter uma forma de datação das pinturas [43]. A identificação dos pigmentos foi realizada através de testes conduzidos no microscópio óptico com amostras de dimensão muito pequena recolhidas num grande número de pinturas e a importância dos resultados contribuiu para a adopção do método nos laboratórios dos museus. Até meados da segunda metade do século, este método, dito microquímico, foi o único empregue com tal objectivo em muitos museus. Além dos baixos custos, tem a vantagem de facilmente se poder associar à análise estratigráfica – que é indispensável para o estudo de uma pintura por esta ser constituída por diferentes camadas que, como se vê num corte transversal observado ao microscópio, vão do suporte ao verniz, passando, entre outras, pela camada de preparação e por um número variável de estratos cromáticos com características igualmente diversificadas. A associação entre a análise microquímica e a caracterização da estratigrafia é tão natural que frequentemente se confundem por usarem as mesmas amostras e o mesmo microscópio.

A análise microquímica foi posteriormente aperfeiçoada por Joyce Plesters, da *National Gallery*, em 1956, que estabeleceu o conjunto de testes que passaram a ser universalmente usados [44] — nalguns laboratórios até há muito pouco tempo. Para os aglutinantes também foram criados testes semelhantes, mas assim caracterizados por Plesters:

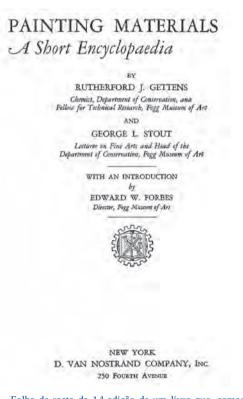
The term 'analysis' can hardly be applied to the rather rough and ready tests which are available. The most that can be done is to attempt to classify the medium as glue, egg tempera, oil, or oil/resin mixture [44].

Foi neste contexto de expansão dos métodos de exame e análise que em 1930 se realizou em Roma a Conférence Internationale pour l'Étude des Méthodes Scientifiques Appliquées à l'Examen et à la Conservation des Oeuvres d'Art, organizada pelo então Office International des Musées, em que a colaboração entre cientistas, conservadores e historiadores foi o lema. Dentro deste espírito, surgiu em 1932 a revista Technical Studies in the Field of the Fine Arts, do Fogg Art Museum, de Harvard, publicada até 1942, que muito contribuiu para que a Ciência da Conservação se instituísse como disciplina académica nos Estados Unidos [45].

A acumulação destes estudos analíticos, em paralelo com o estudo das fontes documentais, permitiu a Rutherford J. Gettens e George L. Stout iniciarem nos *Technical Studies* um conjunto de notas sobre os materiais usados em pintura ao longo da história que, pouco depois, originou um livro (Figura 5) que, durante muitas décadas, constituiu a principal obra de referência sobre o assunto e que, hoje, graças à notável integração de um conjunto muito diversificado de conhecimentos provenientes de diferentes áreas e às sucessivas reedições que tem conhecido, ainda se lê com muito interesse e proveito [46]. (Como curiosidade, pode referirse que Stout serviu de inspiração para a personagem Frank Stokes do filme *The Monuments Men*, de George Clooney, interpretada pelo próprio.)



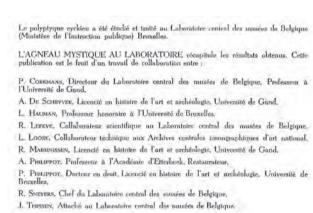
**Figura 4** – Esquema com a síntese dos resultados obtidos, em 1929, por A. Martin de Wild relativamente ao período de utilização em pintura dos principais pigmentos [43]



**Figura** 5 – Folha de rosto da 1.ª edição de um livro que, começado a publicar na forma de notas em 1936, ainda hoje constitui uma referência incontornável sobre os materiais usados em pintura ao longo da história [46]

A combinação da análise microquímica e estratigráfica com os referidos métodos de exame permitiu o aparecimento de estudos integrados de pinturas, entre os quais o mais conhecido e que mais contribuiu para o desenvolvimento dos institutos de conservação e restauro e respectivos laboratórios provavelmente foi o efectuado por Paul Coremans, em finais da década de 1940, com o objectivo de esclarecer um importantíssimo caso de falsificação [47]. Esta abordagem foi levada ainda mais longe no estudo de uma pintura do século XV com lugar de relevo na História da Arte ocidental, a *Adoração do Cordeiro Místico*, de Hubert e Jan Van

Eyck, realizado por um conjunto de pessoas com diferentes formações (Figura 6) [48]. Então, pela primeira vez, uma obra foi estudada segundo os aspectos fundamentais da sua história material, do seu estado de conservação, do seu estilo e da sua técnica e a publicação resultante tornou-se a obra de referência metodológica deste tipo de estudos [49].



**Figura 6** – Ficha técnica sobre a autoria do estudo do políptico da catedral de Gand que instituiu um modelo que continua a ser perseguido [48]

Estes desenvolvimentos vieram a estar na origem da criação do *The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works* (IIC), em Londres, em 1950, e da sua revista *Studies in Conservation*, em 1952, que deu continuidade aos objectivos dos *Technical Studies*.

#### OS MÉTODOS ABSOLUTOS DE DATAÇÃO E A ARQUEOMETRIA

Também a aplicação dos métodos científicos à Arqueologia teve em meados do século XX importantes progressos que igualmente beneficiaram o estudo das obras de arte.

O principal foi o desenvolvimento do método da datação por radiocarbono, em 1949, por W. F. Libby [50] — que por isso recebeu o Prémio Nobel da Química em 1960. Através da análise de materiais orgânicos, o método permitiu, pela

primeira vez, obter cronologias absolutas e originou uma revolução na Arqueologia [51,52]. As implicações para o estudo das obras de arte, contudo, foram bem mais modestas uma vez que é demasiado grande a incerteza associada a datas recentes.

Pelo contrário, a dendrocronologia, ou seja, o método de datação de madeiras a partir dos seus anéis de crescimento, utilizada para a resolução de problemas arqueológicos no continente americano a partir de 1921 - nessa ocasião através do estabelecimento de cronologias relativas [53] e em 1929 de cronologias absolutas [54] -, teve menos importância nessa área, pelo menos na Europa, devido à inexistência para épocas mais antigas das indispensáveis curvas de referência, mas a partir de 1970 revelou-se como um muito importante método de datação de pinturas sobre suporte de madeira [55]. Além disso, a dendrocronologia permitiu calibrar as datas de radiocarbono, mesmo as mais antigas, a partir do momento em que se descobriu que não se verificava um dos pressupostos necessários para que o método isoladamente pudesse ser empregue de forma absoluta [51].

Um terceiro método de datação que surgiu, este igualmente importante para a datação de cerâmicas arqueológicas e de colecções de artes decorativas, foi a termoluminescência, proposto em 1953 [56] e aplicado a peças históricas em 1968 [57].

Os métodos de datação e a expansão dos métodos espectroscópicos de análise levaram à proliferação das aplicações da Química e da Física à Arqueologia em meados do século XX [58]. Daqui resultou a criação da revista *Archaeometry*, em 1958, pelo *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art*, de Oxford, que, por sua vez, originou uma nova disciplina – a Arqueometria – que também integra o estudo das obras de arte.

# Os métodos instrumentais de análise e o seu uso no estudo das obras de arte

O desenvolvimento geral dos métodos instrumentais de análise que ocorreu ao longo do século XX foi, sem problemas de maior, rapidamente aproveitado pela Arqueologia, mas relativamente às obras de arte a situação foi bem diferente. Por um lado, o acesso a estas é muito mais limitado do que o acesso à generalidade dos bens arqueológicos, não sendo fácil deslocar as obras aos laboratórios onde se encontram os equipamentos analíticos. Por outro lado, a remoção de amostras para análise é no caso das obras de arte extremamente limitada, quer em número, quer em dimensão. Por isso, enquanto os métodos instrumentais eram essencialmente métodos destrutivos ou, não o sendo, requeriam amostras de dimensões relativamente grandes ou envolviam equipamentos não portáteis, o seu uso em obras de arte foi pouco significativo, sobretudo nos casos em que os métodos clássicos eram uma alternativa adequada.

A situação só mudou com o aparecimento de equipamentos que, baseados em métodos não destrutivos, isto é, que não

alteram a porção de matéria analisada, permitem fazer a análise directamente sobre a obra, sem remoção de amostra e, assim, sem causar qualquer dano. Ou seja, quando, mais do que usar métodos não destrutivos, foi possível fazer análise não invasiva. Isto aconteceu cerca de 1970 quando surgiu um modelo de espectrómetro de fluorescência de raios-X, pensado para museus, em que o objecto a analisar simplesmente era colocado à frente do equipamento que, por isso, foi designado como "o instrumento de sonho do conservador" [59]. No entanto, devido à natureza elementar do método (que limita os materiais para os quais é adequado) e à reduzida resolução espacial do equipamento, este não substituiu os testes microquímicos na identificação dos pigmentos em pinturas, mas apenas os complementou.

No início da década de 1980 já era relativamente comum o uso de métodos instrumentais de análise no estudo das obras de arte [60]. Porém, devido ao seu elevado custo e à especialização que o seu uso requeria, muito provavelmente na maior parte dos casos esses equipamentos não eram de laboratórios especializados, mas sim de laboratórios de investigação com os quais os museus e os conservadores estabeleceram colaborações. Além disso, estes equipamentos eram usados sobretudo em situações de investigação e não em trabalho de rotina. Obviamente que houve excepções, sendo a mais notória a do *Laboratoire de Recherches des Musées de France*, em Paris, com o seu acelerador de partículas que ficou operacional em 1988 [32,61].

Só os brutais desenvolvimentos tecnológicos ocorridos recentemente alteraram significativamente a situação, em primeiro lugar, devido à considerável descida de preço dos equipamentos e, em segundo lugar, à miniaturização e à consequente disponibilização de equipamentos portáteis que permitem análises não invasivas *in situ* (Figura 7). Neste momento, há equipamentos portáteis para grande parte dos métodos de análise relevantes, nalguns casos literalmente equipamentos de mão, ainda que os mesmos, naturalmente, tenham especificações técnicas inferiores às dos equipamentos de bancada. Os métodos actualmente disponíveis e as suas utilizações no estudo das obras de arte são o assunto de um conjunto de manuais que têm surgido nos últimos anos [62-68].



**Figura 7** – Análise do *Políptico de São Vicente*, de Nuno Gonçalves, com equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X portátil

Por outro lado, as colaborações entre museus e centros de investigação têm-se multiplicado e, assim, as obras de arte têm estado envolvidas em numerosos projectos de investigação — alguns dos quais mudaram completamente o panorama pelo número de pessoas e instituições envolvidas, os recursos empregues e a profundidade dos estudos. O exemplo mais notável é, sem dúvida, o projecto Molart, devido à iniciativa de Jaap J. Boon, que decorreu entre 1995 e 2002 e teve como objectivo abordar ao nível molecular os problemas de conservação das pinturas [69].

#### **DESAFIOS ACTUAIS**

Não obstante os estudos que têm proporcionado, os desenvolvimentos tecnológicos recentes não só não resolveram alguns problemas antigos da aplicação da Química ao estudo das obras de arte como criaram novos problemas [70]. De uma forma geral, os principais resultam do contexto multidisciplinar: por um lado, as obras tradicionalmente são estudadas e apreciadas no contexto da História da Arte; por outro lado, os métodos analíticos são desenvolvidos e usados no contexto das Ciências.

Um dos problemas que daí deriva tem que ver com as dificuldades de comunicação e colaboração que resultam de as duas áreas terem culturas muito diferentes, por vezes quase opostas [71]. Essa diferente forma de ver o mundo, a que se junta o geral desconhecimento que uma área tem da outra, leva a que ocorram dificuldades de comunicação que, por vezes, originam situações delicadas e põem em causa a colaboração e os próprios estudos. Os conservadores-restauradores estão melhor posicionados, entre as duas áreas, para liderar esse diálogo, mas, conforme o perfil da sua formação, mais marcado pelas Ciências ou mais marcado pelas Humanidades, acabam também por se confrontarem com a outra área. Sobre este problema são claras as palavras de J. R. J. van Asperen de Boer – que na década de 1960 inventou a reflectografia de infravermelho, um avanço relativamente à fotografia de infravermelho –, que em 1998 fazia assim um balanço sobre o impacto das Ciências na História da Arte:

The "Oxford Dictionary" defines 'impact' as 'striking (on, against), collision, effect, influence'. The author has held a chair of 'scientific examination of works of art', being a physicist by training but operated professionally for more than twenty years within an institute for Art History, and would obviously prefer 'effect' or at least 'influence' as the accepted connotation. Unfortunately endeavours to use — or even better — integrate methods of scientific examination in art history are not infrequently seen as 'striking against' art historical views or traditions and may thus well lead to 'collisions' [72].

Os novos desenvolvimentos tecnológicos só aumentaram essas dificuldades de comunicação, pois, como o mesmo van Asperen de Boer referiu no balanço do já citado projecto Molart.

the specialized language used by the participating scientists is not easily grasped by restorers and art histori-

ans, not even by the present writer trained as an experimental physicist [73].

Outro problema resulta da aplicação da Química ao estudo das obras de arte por vezes se inserir em projectos desenvolvidos na área das Ciências que, além de pretenderem alargar as possibilidades de financiamento através de outras áreas, pretendem mostrar as possibilidades dos equipamentos analíticos. Ou seja, o estudo das obras não parece ser um fim, mas sim um meio. Além disso, por regra estes estudos originam apenas publicações em revistas de Química, Física ou Materiais que colocam a tónica na novidade da abordagem ou dos equipamentos e deixam pouco espaço para o estudo detalhado das obras. A este respeito é elucidativa a profusão de artigos com títulos que enumeram os métodos analíticos empregues, mas não identificam a obra estudada ou os seus problemas. Acresce ainda que muitas das pinturas que interessa estudar, seja do ponto de vista da História da Arte ou da Conservação, colocam problemas que podem ser respondidos com análises de rotina que dificilmente originam artigos susceptíveis de serem aceites nas revistas que são valorizadas no momento da avaliação de um projecto. Aliás, muita da informação analítica sobre obras de arte, com interesse significativo para o conhecimento destas, não tem sido publicada, também devido ao reduzido hábito de publicação dos conservadores, e faz parte da enorme massa da literatura cinzenta da Conservação e Restauro. Em contrapartida, há muitos artigos em excelentes revistas sem qualquer impacto directo nas obras a que se dedicam.

Os principais desafios que actualmente se colocam à aplicação da Química ao estudo das obras de arte passam, portanto, pela verdadeira conciliação dos diferentes conhecimentos, competências e interesses.

#### REFERÊNCIAS

- [1] J. Nadolny, Rev. Conserv. 4 (2003) 39-51
- [2] Vitrúvio, "Tratado de Arquitectura", IST Press, Lisboa, 2006, 327
- [3] R. Carvalho, "A Ciência Hermética", Relógio de Água, Lisboa, 1996
- [4] T. Pownall, Archaeologia 3 (1775) 355-370
- [5] J.F. Gmelin, Commentationes Societatis Regiae Scientiarum Gottingensis 2 (1779) 41-64
- [6] M. Klaproth, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences* et Belles-Lettres **45** (1798) 97-113
- [7] E.R. Caley, J. Chem. Educ. 26 (1949) 242-268
- [8] G. Pearson, Philos. T. R. Soc. Lond. 86 (1796) 396-451
- [9] E.R. Caley, J. Chem. Educ. 28 (1951) 64-66
- [10] E.R. Caley, J. Chem. Educ. 44 (1967) 120-123
- [11] E. Pernicka, Provenance Determination of Archaeological Metal Objects, in B.W. Roberts, C.P. Thornton (ed.), "Archaeometallurgy in Global Perspective", Springer, New York, 2014, 239-268
- [12] A. Ben-Saude, Note sur la nature minéralogique de quelques instruments de pierre trouvés en Portugal, in

- «Congrès International d'Anthropologie et d'Archéologie Préhistoriques», Lisbonne, 1884, 682-697
- [13] A. Ben-Saude, Communicações da Comissão dos Trabalhos Geológicos de Portugal 2 (1892) 119-124
- [14] C. Lepierre, O Instituto 42 (1895) 17-22
- [15] C. Lepierre, "Estudo Chimico e Technologico sobre a Ceramica Portugueza Moderna", Imprensa Nacional, Lisboa, 1899
- [16] J.F. Gmelin, Commentationes Societatis Regiae Scientiarum Gottingensis 4 (1781) 3-25
- [17] S.G. Rees-Jones, Stud. Conserv. 35 (1990) 93-101
- [18] M.H.R. Beltran, Quím. Nova 31 (2008) 181-186
- [19] J.-A. Chaptal, Ann. Chim. 70 (1809) 22-31
- [20] H. Davy, Philos. T. R. Soc. Lond. 105 (1815) 97-104
- [21] C. Bonvalot, Arquivo de Cascais 3 (1982) 19-42
- [22] N.S. Brommelle, Stud. Conserv. 2 (1956) 176-188
- [23] M. Pettenkofer, «Über Ölfarbe und Conservirung der Gemälde-Gallerien Durch das Regenerations-Verfahren», Braunschweig, 1870
- [24] A.H. Church, "The Chemistry of Paints and Painting", Seeley and Co., London, 1890
- [25] M. Gilberg, J. Am. Inst. Conserv. 26 (1987) 105-120
- [26] F. Rathgen, «Die Konservirung von Alterthumsfunden», Berlin, 1898
- [27] F. Rathgen, "The Preservation of Antiquities", Cambridge University Press, 1905
- [28] A.E. Werner, R.M. Organ, Stud. Conserv. 7 (1962) 75-87
- [29] A.J. Cruz, Conservar Património 11 (2010) 13-32
- [30] F.G. Bewer, "A Laboratory for Art. Harvard's Fogg Museum and the Emergence of Conservation in America, 1900--1950", Harvard Art Museum, Cambridge, 2010
- [31] A. Burroughs, "Art Criticism from a Laboratory", Little, Brown and Co., Boston, 1938
- [32] J.-P. Mohen, «Les Sciences du Patrimoine», Éditions Odile Jacob, Paris, 1999
- [33] A.P. Laurie, "The Pigments and Mediums of the Old Masters", Macmillan, London, 1914
- [34] A.P. Laurie, Nature 92 (1914) 558-560
- [35] J.F. Cellerier, Mouseion 13-14 (1931) 3-20
- [36] J.J. Rorimer, *The Metropolitan Museum of Art Bulletin* **24** (1929) 185-186
- [37] J.J. Rorimer, "Ultra-violet Rays and their Use in the Examination of Works of Art", The Metropolitan Museum of Art, New York, 1931
- [38] R.A. Lyon, *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* **2** (1934) 203-212
- [39] S. Keck, *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* **9** (1941) 145
- [40] W. Clark, "Photography by Infrared", John Wiley & Sons, New York, 1946

- [41] A.J. Cruz, Do certo ao incerto: o estudo laboratorial e os materiais do políptico de S. Vicente, in J.A.S. Carvalho, I. Cordeiro (ed.), "Nuno Gonçalves. Novos Documentos", IPM, Lisboa, 1994, 41-45
- [42] M. Hours, "Les Secrets des Chefs-d'Oeuvre", Robert Laffont, Paris, 1964
- [43] A.M. Wild, "The Scientific Examination of Pictures", G. Bell & Sons, Ltd., London, 1929
- [44] J. Plesters, Stud. Conserv. 2 (1956) 110-157
- [45] M.A. Ainsworth, Conservation The Getty Conservation Institute Newsletter 20 (2005) 4-10
- [46] R.J. Gettens, G.L. Stout, "Painting Materials", D. Van Nostrand Company, New York, 1942
- [47] P.B. Coremans, "van Meegeren's Faked Vermeers and de Hooghs. A scientific examination", J. M. Meulenhoff, Amsterdam, 1949
- [48] P. Coremans (ed.), "L'Agneau Mystique au Laboratoire", De Sikkel, Anvers, 1953
- [49] C. Périer d'Ieteren, "La Restauration en Belgique de 1830 à nos Jours", Mardaga, Liège, 1991
- [50] J.R. Arnold, W.F. Libby, Science 110 (1949) 678-680
- [51] J.M.P. Cabral, *Química e Pré-história: datação pelo ra-diocarbono*, in A.R. Dias, J.J.M. Ramos (ed.), "Química e Sociedade", SPQ Escolar Editora, Lisboa, 1990, 89-144
- [52] J.M.P. Cabral, "A Radioactividade. Contributos para a História da Arte", IST Press, Lisboa, 2011
- [53] A.E. Douglass, Natural History 21 (1921) 27-30
- [54] A.E. Douglass, National Geographic Magazine 56 (1929) 736-770
- [55] J. Bauch, D. Eckstein, Stud. Conserv. 15 (1970) 45-50
- [56] F. Daniels, C.A. Boyd, D.F. Saunders, *Science* 117 (1953) 343-349
- [57] M.J. Aitken, D.W. Zimmerman, S.J. Fleming, *Nature* 219 (1968) 442-445
- [58] A.M. Pollard, C. Heron, "Archaeological Chemistry", RSC Publishing, Cambridge, 2008
- [59] V.F. Hanson, *The curator's dream instrument*, in W.J. Young (ed.), "Applications of Science in Examination of Works of Art", Museum of Fine Arts, Boston, 1973, 18-30
- [60] N.S. Baer, M.J. Low, Advances in scientific instrumentation for conservation: an overview, in N.S. Brommelle, G. Thomson (ed.), "Science and Technology in the Service of Conservation", IIC, London, 1982, 1-4
- [61] M. Menu, Nucl. Instrum. Meth. B 45 (1990) 597-603
- [62] J. Janssens, R. Van Grieken (ed.), "Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials", Elsevier, Amsterdam, 2004
- [63] B. Stuart, "Analytical Techniques in Materials Conservation", John Wiley & Sons, Chichester, 2007
- [64] P. Craddock, "Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries", Butterworth-Heinemann, Oxford, 2009
- [65] D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo (ed.), "Scientific Exami-

- nation for the Investigation of Paintings", Centro Di, Firenze, 2009
- [66] G. Artioli, "Scientific Methods and Cultural Heritage", Oxford University Press, Oxford, 2010
- [67] H. Edwards, P. Vandenabeele (ed.), "Analytical Archaeometry. Selected Topics", RSC Publishing, Cambridge, 2012
- [68] E.A. Varella (ed.), "Conservation Science for the Cultural Heritage", Springer, Heidelberg, 2013
- [69] M. Clarke, J. Boon (ed.), "MOLART. A multidisciplinary NWO PRIORITEIT project on Molecular Aspects of Ageing in Painted Works of Art. Final Report and Highlights. 1995-2002", FOM Institute, Amsterdam, 2003
- [70] A.J. Cruz, Ciência e Conservação: alguns problemas de uma relação frequentemente conflituosa, mas necessária,

- in G.V.e. Sousa, E. Vieira (ed.), "Actas do I Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro", CITAR, Porto, 2012, 15-24
- [71] C.P. Snow, "The Two Cultures and the Scientific Revolution", Cambridge University Press, New York, 1961
- [72] J.R.J.A. Boer, Some reflections upon the impact of scientific examination on art historical research, in E. Hermens (ed.), "Looking Through Paintings", de Prom Publications-Archetype Publications, Baarn-London, 1998, 13-17
- [73] J.R.J.A. Boer, Reflections on MOLART, in M. Clarke, J. Boon (ed.), "MOLART. A multidisciplinary NWO PRIOR-ITEIT project on Molecular Aspects of Ageing in Painted Works of Art. Final Report and Highlights. 1995-2002", FOM Institute, Amsterdam, 2003, 9-10

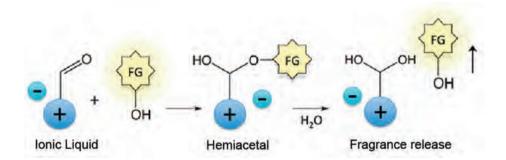
#### ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

#### LIBERTAÇÃO DE FRAGÂNCIAS A PARTIR DE MATRIZES DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Químicos no Reino Unido desenvolveram um novo sistema de libertação de fragrâncias que permite manter o aroma no ar durante mais tempo.

Os compostos das fragâncias, naturais e sintéticas, possuem uma multiplicidade de grupos funcionais, tais como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, lactonas, éteres e nitrilos. As fragrâncias da família dos álcoois são tipicamente bastante voláteis, e o seu aroma desaparece rapidamente após a aplicação do perfume. Muitas pesquisas têm sido dedicadas a encontrar formas de manter o aroma perfumado durante muito mais tempo, tipicamente através da encapsulação dos compostos activos em matrizes adequadas.

Num estudo recentemente publicado, liderado por Nimal Gunaratne da *Queen's University Ionic Liquid Laboratories* (QUILL) em Belfast, Irlanda do Norte, foi desenvolvida uma via alternativa que passa pela ligação química entre a fragrância (no estudo foram usados dois álcoois, um deles o 2-feniletanol, que tem aroma a rosas) a uma matriz de líquidos iónicos com formação de um hemicetal. Nesta forma, o sistema pode ser visto como uma pró-fragrância, sem aroma. No contacto com a água, o hemicetal é hidrolisado e a fragrância é libertada.



Os estudos cinéticos realizados mostraram que a fragrância é libertada quantitativamente e que a velocidade de libertação é dependente da quantidade de água presente. Uma aplicação potencial deste sistema é nos desodorizantes, onde o suor poderá fornecer a água necessária para a reacção. O grupo também descobriu que tióis (componentes do suor responsáveis pelo seu odor) também podem desencadear a libertação da fragrância. Isto significa que este sistema pode funcionar como uma espécie de 'dois em um' contra os odores corporais, através da remoção simultânea do aroma desagradável do suor e libertação dos aromas agradáveis da fragrância.

(adaptado de "Ionic liquids come up smelling of roses", http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/04/ionic-liquid-water-trigger-perfume; H.Q. N. Gunaratne, P. Nockemann, K.R. Seddon. *Chem. Commun.*, 51 (2015) 4455-4457 - DOI: 10.1039/c5cc00099h)

Paulo Mendes (pjgm@uevora.pt)

# New Journa

#### ChemElectroChem is a sister journal of:





## Co-Chairs of the **Editorial Advisory Board:**



Bing-Wei Mao (Xiamen University, China)



Wolfgang Schuhmann (Ruhr-Universität Bochum, Germany)



Jean-Marie Tarascon (Université de Picardie, France)

# FUNDAMENTALS & APPLICATIONS CHEMELECTROCHEM ANALYSIS & CATALYSIS, BIO & NANO, ENERGY & MORE



Analysis & Catalysis, Bio & Nano **Energy & More** 



WILEY-VCH

# Free Online Access

In 2014 for all users from institutions that have registered



Ask your librarian to register for complimentary online access TODAY www.wileyonlinelibrary.com/newjournals-optin

#### ChemElectroChem

is a journal of ChemPubSoc Europe an organization comprising 16 European chemical societies.

www.chempubsoc.eu



www.chemelectrochem.org

WILEY-VCH

#### O KALIAPPARAT

#### Raquel Gonçalves-Maia\*

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa rmcgonc@gmail.com

**The Kaliapparat** – The Kaliapparat is a small instrument that belongs to the History of Chemistry. Small, yes, now forgotten, and yet so fundamental for a period of several decades in the nineteenth century in organic analysis with the purpose to establish correct empirical formulas of compounds. The great German chemist Justus von Liebiq was the author and the technical innovation he introduced is unquestionable.

Pictures of Liebig, laboratory drawings of the Giessen School designed by Wilhelm von Trautschold, the American Chemical Society and the Sterling Chemistry Laboratory honor us with its presence.

At Porto, Portugal, the Medical Laboratory Prof. Alberto de Aquiar, most likely the first private clinical analysis laboratory of the Iberian Peninsula also paid the deserved tribute to the Kaliapparat.

O Kaliapparat é um pequeno instrumento que faz parte da História da Química. Pequeno, sim, hoje esquecido, e, no entanto, tão fundamental durante um período de várias décadas no século XIX, na análise orgânica com vista ao correto estabelecimento das fórmulas empíricas dos compostos. O grande químico alemão Justus von Liebig foi o seu autor e a inovação técnica por ele introduzida é inquestionável.

Retratos de Liebig, desenhos do laboratório da Escola de Giessen, da autoria de Wilhelm von Trautschold, a American Chemical Society e o Sterling Chemistry Laboratory honram-no com a sua presença.

Em Portugal, o Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar, muito provavelmente o primeiro laboratório de análises clínicas particular da Península Ibérica, sediado no Porto, também prestou a merecida homenagem ao Kaliapparat.

#### 1. ANÁLISE ELEMENTAR

Desde os tempos de Antoine Laurent de Lavoisier (1743--1794) que a análise quantitativa de compostos orgânicos, a análise por combustão, foi considerada indispensável para a sua caracterização. Para cada novo composto seria necessário conhecer a quantidade de carbono, hidrogénio, oxigénio e, eventualmente, de nitrogénio, que o compunham, de forma a estabelecer a sua fórmula empírica [1].

A combustão de uma amostra, de pelo menos 50 g, conduzia à formação de vapor de água e de dióxido de carbono; o primeiro condensava e era coletado num frasco e o segundo era absorvido por uma solução de hidróxido de potássio, sob agitação. A medição do aumento de peso de ambas as partes do sistema permitia a determinação da quantidade de hidrogénio e de carbono, respetivamente. Como se depreende, tratava-se de uma análise "em grande escala" e sujeita a grande erro. Para mais, obrigava à existência de vários operadores simultaneamente, um para introduzir o ar, outro a amostra, um terceiro para acender o pavio de combustão, um quarto para agitar a solução recetora do dióxido de carbono, ... Um verdadeiro "quebra-cabeças".

plificar" o sistema e torná-lo mais preciso [2,3]. Para isso, misturava a amostra a ser analisada com óxido de cobre (CuO) num tubo de vidro colocado na horizontal entre dois

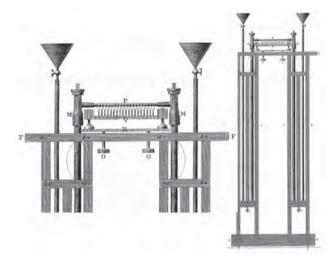
Figura 1 – Dispositivo de análise orgânica elementar (1789) - Traité élémentaire de chimie de Antoine Laurent de Lavoisier; desenho de Marie-Anne Paulze Lavoisier [1]

tubos em U contendo oxigénio sobre mercúrio. A chama múltipla de uma lamparina de álcool provocava a oxidação da amostra pelo óxido. O produto formado, Cu<sub>2</sub>O, era então reoxidado a CuO com oxigénio passado várias vezes para frente e para trás sobre a amostra, por escoamento do mercúrio nos tubos em U. Arrefecida a mistura, media-se a diferença gasosa volumetricamente o que, segundo Prout, permitia conhecer a razão hidrogénio/oxigénio no composto orgânico. Numa experiência adicional, sem oxigénio, o aumento de volume de CO2 indicava a quantidade de carbono na amostra. Embora as amostras em estudo pudessem ser de muito menor dimensão (≈0,5 g) do que as utilizadas

O britânico William Prout (1785-1850) bem tentou "sim-

<sup>\*</sup> Professora Catedrática aposentada.

pela técnica proposta por Lavoisier, seria impossível obter, por medições de volume, dados precisos.



**Figura 2** – Dispositivo de análise elementar de William Prout [2]

A tal "simplificação", como bem se depreende, redundou numa considerável complicação; e a precisão obtida não era superior. O aparelho de Prout foi altamente criticado pelos seus contemporâneos.

A determinação de nitrogénio numa amostra era um problema ainda mais difícil de resolver, uma vez que era praticamente impossível excluir traços deste elemento atmosférico e coletar o nitrogénio puro, sem misturas de óxidos, proveniente da combustão.

No contexto dos primórdios da análise orgânica elementar, dois cientistas sobressaem pela qualidade das suas intervenções: o sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), em Estocolmo, e o francês Louis Joseph Gay-Lussac (1778--1850), em Paris [4-6]. Foram dois marcos na análise orgânica elementar. Mas, não se depreenda que isso correspondesse a um metodologia muito mais eficaz ou a uma técnica superior. Facto é que, ao longo dos anos 1820, Berzelius e Gay-Lussac foram os únicos que, sistematicamente, publicaram resultados sobre a natureza de moléculas orgânicas que pouco se afastam dos resultados que as tecnologias atuais nos oferecem (difração de raios-X, espetroscopia estrutural ou mecânica quântica química, por exemplo). Nos seus artigos, porém, não se especifica a combustão das amostras em pormenor, referindo-se apenas como sendo "o método usual" ou "o procedimento habitual", isto é, assumindo que os leitores já com ela estavam familiarizados. Era a extraordinária perícia dos dois investigadores, aliada a uma intuição e prática intensas, que permitiam a elevada qualidade das análises obtidas. No entanto, certas particularidades denotam o enorme cuidado com que tudo era executado, desde a purificação dos compostos em estudo, à perfeita secagem das amostras antes da combustão, à combustão em vácuo para eliminar o nitrogénio atmosférico e à forma expedita de coletar e medir os gases libertados.

A análise elementar de compostos orgânicos era um verdadeiro desafio. Por um lado, a utilização de pequenas amostras na combustão podia conduzir a resultados com erro significativo; por outro, o uso de amostras de grande porte provocava a libertação de uma quantidade de gás de difícil controle. Se o composto em estudo tinha pequena massa molecular, o problema estava razoavelmente solucionado. Todavia, se a massa molecular fosse elevada, como é comum em tantos compostos orgânicos, e para mais se voláteis, as limitações da técnica podiam ser muito importantes e a análise elementar subsequente muito imprecisa.

Em resumo, pode afirmar-se que, salvo raras exceções, atingiu-se os anos 30 do século XIX sem que fosse possível generalizar uma análise orgânica elementar que conduzisse a resultados de indiscutível precisão.

#### 2. LIEBIG E O APARELHO DAS CINCO ESFERAS

Justus von Liebig (1803-1873) nasceu em Darmstadt, na Alemanha [5-8]. Terá iniciado o seu interesse pela Química no pequeno laboratório onde o pai, comerciante de produtos de drogaria e de materiais de pintura, preparava alguns dos seus produtos de venda. Após frequentar com êxito as Universidades de Bona e de Erlanger, tinha então 20 anos, rumou a Paris, ao encontro da Química de melhor qualidade a nível mundial; para isso, dispunha de uma bolsa por seis meses, que ele se encarregou de transformar em dezassete. Trabalha, então, com Louis Jacques Thénard (1777-1857) primeiro e, depois, com Gay-Lussac.

De regresso à Alemanha, entra na Universidade de Giessen e, logo no ano seguinte, é promovido a "full professor". Segue-se a criação de um laboratório de investigação, privado, a Escola (Laboratório) de Giessen [9], com ênfase nos procedimentos da análise química orgânica. Ao contrário dos primeiros laboratórios existentes, dirigidos à preparação de fármaços e ao auxílio medicinal, a grande novidade desta escola vai residir no ensino da investigação em Química. Era um local de trabalho pouco estruturado, mas com um ambiente aprazível, informal e, indubitavelmente, criativo. Trabalhava-se muito e muitas horas. Abria as portas pelas seis da manhã e só as fechava pelas vinte e duas e trinta; com dois intervalos diários e descanso ao domingo. Todo o material de vidro utilizado na escola de Liebig era produzido pelos próprios investigadores que a integravam, com o apoio do instrutor laboratorial Karl (ou Carl) Jacob Ettling (1806-1856); Ettling doutorou-se em 1846.

Em 19 de dezembro de 1830, Friedrich Wöhler (1800-1882), o químico alemão com quem Liebig mantinha uma sólida amizade, escreve ao seu mentor Berzelius. Na carta, pode ler-se a seguinte passagem: *Estou ansioso por apreender o novo método de análise orgânica* [de Liebig] [5,10]. Novo método? A que se refere Wöhler?

Pouco tempo passado, é o próprio Liebig quem elucida Berzelius, em carta datada de 8 de janeiro de 1831. Adicionemos a sua descrição, logo publicada na revista científica *Annalen der Physik* [11], e de pronto arquitetaremos... o *Kaliapparat*.

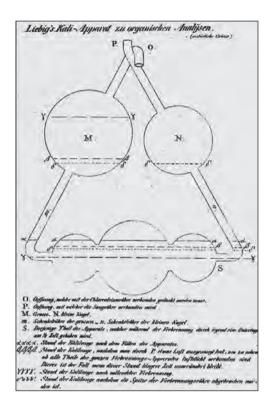




Figura 3 - O Kaliapparat

O pequeno e delicado aparelho que dá pelo nome de Kaliapparat [12-15], da autoria de Liebig em parceria com Ettling, é uma peça tubular em vidro, de aspeto triangular, composta por cinco bolas, ou bolbos, em sucessão. Três das bolas dispõem-se segundo um eixo em posição horizontal, a base do triângulo, enquanto que as outras duas se encontram, uma de cada lado, num plano superior. Uma solução de hidróxido de potássio capturava o dióxido de carbono proveniente da combustão da amostra, o qual era fixado sob a forma de carbonato de potássio. As bolas superiores preveniam o transbordo da solução borbulhante no decurso da combustão. O aparelho era cuidadosamente pesado – Liebig dispunha de uma balança analítica de grande precisão [16] – antes e depois da total combustão. A queima de uma amostra que produzisse 1 g de dióxido de carbono podia ser pesada com um erro inferior a 0,1 %. O vapor de água, por seu turno, era absorvido num tubo contendo cloreto de cálcio, higroscópico, e a alteração do peso cuidadosamente registada.

Acresce que a determinação gravimétrica rigorosa do carbono existente numa amostra servia ainda de controle no que respeita à exatidão dos resultados da determinação, volumétrica, do nitrogénio.

O aumento de precisão dos resultados das análises elementares subiu em flecha; e a simplificação do manuseamento da aparelhagem também. Liebig não se cansou de demonstrar a superioridade do seu método, o que facilmente evidenciou através da elevada qualidade das análises assim efetuadas.

Em 1832, Berzelius mostrou-se encantado com a utilização do "seu" *Kaliapparat*, expedido por Liebig nove meses antes; dois tinham seguido viagem, um chegara intacto. Jean-Baptiste Dumas, o famoso químico e político francês, abraçou a descoberta, após introduzir-lhe alguns refinamentos [3,17].

Durante várias décadas, o *Kaliapparat* e a balança de precisão foram os instrumentos fundamentais no laboratório de Química. A sua utilização começou a dissipar-se nos primórdios do século XX quando os métodos microanalíticos entraram em ação; envolviam amostra de muito menor porte, balanças de muito maior precisão e a fixação do carbono em fase sólida ao invés de em solução.

#### 3. A NOTORIEDADE DO KALIAPPARAT

O Kaliapparat de Liebig foi peça fundamental na análise elementar de compostos orgânicos durante três quartos de século. Tornou-se um símbolo da Química Orgânica. O tempo e os avanços tecnológicos, em conjunção, relegaram-no para o esquecimento. Marcos significativos, porém, permitem refrescar a nossa memória que deve ser preservada.

Justus von Liebig teve plena consciência da importância da sua descoberta. Foi um dos cientistas mais retratados ao longo da vida e, como não podia deixar de ser, num dos seus retratos, datado de 1852, surge, sentado, exibindo um pequeno caderno onde simula escrever os resultados extraídos do seu aparelho, em posição de destaque [18]. Num esboço de perfil, de corpo inteiro, Liebig inclina a cabeça por sobre a bancada do seu laboratório onde o *Kaliapparat* desempenha a sua função.

Em 1840, o laboratório de análise da Escola de Giessen, em plena atividade de pesquisa, foi desenhado por Wilhelm von Trautschold; foram treze os investigadores re-

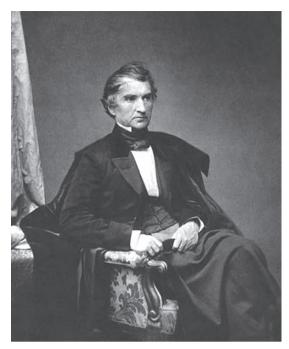




Figura 4 – Retrato (autor: Franz Hanfstaengl) e gravura de Justus von Liebig frente ao Kaliapparat

presentados. O primeiro esboço foi feito a preto e branco e a versão final a cores. À esquerda, o mexicano Vicente Ortigosa (1817-1877) sustém o *Kaliapparat* na sua mão direita (voltado para cima na versão inicial e, para baixo, na versão final) [19].

Iorque na *University of the City of New York* (depois de 1896, *New York University*). A seu ver, os avanços da Química justificavam a instituição de uma sociedade própria, à margem da *American Association for the Advancement of Science*. Tinham razão. Foi um dos seus fundadores, John



Figura 5 – Laboratório de Análise da Escola de Gissen; desenho de Wilhelm Trautschold (1815-1877)

Liebig não se fez representar entre os seus discípulos, mas terá, porventura, permitido ser Ortigosa o detentor do elegante aparelho de vidro. Das mãos de Ortigosa, dizia-se, saíam as melhores análises elementares, que, por vezes, corrigia o mestre...

Muito significativo da importância que o *Kaliapparat* chegou a deter é o facto de ter sido adotado como parte fundamental no logotipo da *American Chemical Society* [20].

A *American Chemical Society* (ACS), uma das mais reputadas sociedades científicas de Química em todo o mundo, foi fundada em 6 de Abril de 1876, durante uma reunião de 35 químicos do *College of Pharmacy* da Cidade de Nova

Lawrence Smith (1818-1883), antigo discípulo de Liebig em 1842, quem propôs a introdução de um estilizado *Kaliapparat* no logotipo da nova sociedade.



**Figura 6** – Logotipo da *American Chemical Society* 

Na Rússia Imperial foi publicado, entre 1890 e 1907, o dicionário enciclopédico *Brockhaus and Efron* em 35 volumes, na sua versão de grande formato (e 86 volumes, na de pequeno formato). No equipamento de laboratório, entre cadinhos, almofarizes e pinças, um *Kaliapparat*, algo reformulado, marca a sua presença.

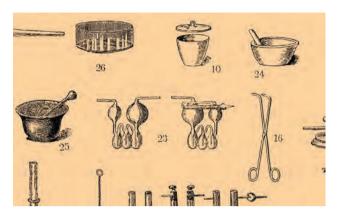


Figura 7 – Pormenor de uma ilustração do Dicionário Enciclopédico Brockhaus & Efron (1890-1907)

Na Universidade de Yale (New Haven, Connecticut), uma das mais antigas e mais reputadas universidades dos EUA, fundada em 1701, no *Sterling Chemistry Laboratory* (SCL) construído em 1923 segundo projeto do arquiteto William Adams Delano, o *Kaliapparat* ocupa lugar de destaque [21]. Edifício de três andares, atualmente em renovação, tem instruído, ao longo dos anos, inúmeros estudantes de Química e de ciências afins. No exterior do imóvel, de

estilo gótico, são várias as placas alusivas à História da Química. De entre elas destaca-se aquela onde tão bem se visualiza o *Kaliapparat* [3].

A Biblioteca de Química do *Sterling Chemistry Laboratory* também nos brinda com um escudo em cuja madeira gravada sobressai o *Kaliapparat*.

Em 2003 comemorou-se a passagem de duzentos anos sobre o nascimento de Justus von Liebig. Na ocasião, foram muitas as manifestações de apreço pela obra do ilustre químico. O correio alemão editou um selo comemorativo onde, a par com o busto do cientista, surge inevitavelmente o *Kaliapparat*.

# 4. O Kaliapparat no Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

O Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar é uma verdadeira joia do património cultural português, quer científico, quer artístico. Uma peça rara de inestimável valor. Fundado no Porto em 1897 pelo Professor Alberto Pereira Pinto de Aguiar foi, muito provavelmente, o primeiro laboratório de análises clínicas particular da Península Ibérica; mudou-se para a Rua da Restauração em 1904. Aqui teve as suas portas abertas desde aquela data até 2009, tendo sofrido várias ampliações nas primeiras décadas do seu funcionamento. Ocupava cerca de 400 m², divididos por 14 secções de serviços [22,23]. O laboratório era especializado em análises clínicas (urologia, bacteriologia, serologia,





Figura 8 – Fachada do Sterling Chemistry Laboratory, fotografia de Nick Allen; placa alusiva ao Kaliapparat [3]



**Figura 9** – Escudo em talha com o *Kaliapparat* - Biblioteca de Química do *Sterling Chemistry Laboratory* [3]



Figura 10 – Selo comemorativo do bicentenário do nascimento de Liebig

hematologia, etc.), embora também realizasse exames de outra natureza (higiénicos, toxicológicos, hidrominerais, etc.), numa combinação perfeita entre clínica e laboratório.

Alberto de Aguiar era um homem de ciência invulgar. Ao seu estudo e prática químico-médica, associava um grande conhecimento de Arte. O Laboratório Médico é, em si mesmo, o exemplo desta inter-relação. Painéis de azulejos e frisos decorativos percorrem as diferentes salas e extasiam o nosso olhar. É grande o seu valor artístico e quase solene o encantamento que nos transmite.

Referimos, em particular, os medalhões que representam os mestres da Medicina portuense, da autoria do pintor cerâmico Pedro Figueiredo [24], e o friso onde vasos de combustão, retortas, cápsulas, cadinhos... e o *Kaliapparat*, criação muito provável do professor de desenho Van Krieck, estão presentes. Difícil encontrar lugar mais primoroso para homenagear tão delicada peça, herança magnífica da História da Química.





**Figura 11** – Painel decorativo em azulejo do Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar, fotografia de Ângelo Sande; pormenor do friso

Os descendentes, e atuais proprietários, do Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar procuram assegurar que alguma instituição/fundação nacional assuma e preserve o inestimável património histórico que o Laboratório proclama.

A importância deste valioso monumento nacional, e mesmo internacional, bem justifica que a ele regressemos num próximo artigo.

#### **A**GRADECIMENTO

A José Pedro Aguiar Côrte-Real, neto do Prof. Alberto de Aguiar e filho dos Drs. Eugénio Côrte-Real e Alda Aguiar, muito agradeço a disponibilidade do acesso ao edifício "Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar", as preciosas informações prestadas e a oferta de publicação das correspondentes fotografias que ilustram este artigo.

#### REFERÊNCIAS

- [1] A.L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, vol. II, Cap. VII, Librairie Cuchet, Paris 1789.
- [2] W. Prout, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **117** (1827) 355-388. http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/117/355.full. pdf+html (acedido em 16-05-2015)
- [3] *Combustion Analysis*, Liebiganal https://webspace.yale.edu/chem125/125/history99/4RadicalsTypes/Analysis/Liebiganal.html (acedido em 16-05-2015)
- [4] A.J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Dover Publications, Nova Iorque, 2012.
- [5] A.J. Rocke, *Nationalizing Science: Adolphe Wurtz and the Battle for French Chemistry*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 2001.
- [6] A.J. Rocke, em *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, cap. 11, ed. F.L. Holmes e T.H. Levere, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 2000.
- [6] R. Gonçalves-Maia, O Legado de Prometeu Uma Viagem na História das Ciências, Escolar Editora, Lisboa, 2006.
- [7] W.J. Brock, *Justus von Liebig: The Chemical Gatekeeper*, Cambridge University Press, Cambridge (RU), 2002.
- [8] J.H. Maar, Quim. Nova 29 (2006) 1129-1137.
- [9] A Escola-Laboratório de Giessen foi transformada em museu científico, o Museu Liebig. Fundado em 1920, conserva em excelente estado salas e instrumentos de trabalho da época (1824-1852) em que Justus von LIebig aí viveu e investigou. É considerado Local Histórico da Química. http:// www.liebig-museum.de/ (acedido em 16-05-2015)
- [10] Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler, ed. O. Wallach, Engelmann, Leipzig, 1901. https://archive.org/details/briefwechselzwis02berzuoft (acedido em 16-05-2015)
- [11] J. Liebig, *Annalen der Physik* [2] **21** (1831) 1-43.http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015065410733;view=1 up;seq=10 (acedido em 16-05-2015)
- [12] *Fünf-Kugel-Apparat*, no original alemão. Não se conhece a sua designação em português. É algumas vezes mencionado como o aparelho das "cinco esferas" ou dos "cinco bolbos".
- [13] *Kali* provém da palavra árabe *qalay*, que significa calcinar; *al-qalay* refere-se à substância que é calcinada. *Al-kali* era o resíduo (cinzas) que certas plantas originavam quando eram queimadas, após ser passado por água seguida da sua evaporação. Em geral constituído por carbonatos de metais alcalinos, deram o símbolo K ao potássio (*Kalium*; Berzelius).
- [14] J. Liebig, *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1837. https://archive.org/details/anleitungzuranal00lieb (acedido em 16-05-2015)
- [15] A.J. Rocke, em *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, cap. 11, ed. F.L. Holmes e T.H. Levere, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 2000.
- [16] A balança analítica de Justus von Liebig, feita por um artífice local de nome Hess, conseguia pesar 100 g com a precisão de 0,3 mg, um grande feito para a época.

SPQ – Sociedade Portuguesa de Química | www.spq.pt

- [17] J. Dumas, J.S. Stafs, Justus Liebig Annalen der Chemie 38 (1841) 141-195.
- [18] *The Edgar Fahs Smith Memorial Collection*, direitos de reprodução do Deutsches Museum, Alemanha. http://sceti. library.upenn.edu/sceti/smith/Apparatus.cfm?PictureID=2 69&ApparatusID=104&MaterialID=&FunctionID=&Era ID= (acedido em 16-05-2015)
- [19] Depois da sua estada em Giessen, Ortigosa regressou ao país de origem, onde durante algum tempo exerceu o cargo de consultor científico junto do Imperador. A instabilidade governativa ditou a sua curta duração; dedicou-se ao comércio [8].
- [20] ACS Chemistry for Life, The First 100 Years. http://www.acs.org/content/acs/en/about/history.html (acedido em 16-05-2015)
- [21] O *Sterling Chemistry Laboratory* foi o primeiro edifício da Universidade de Yale a ser construído por doação do

- benfeitor John William Sterling, advogado apaixonado por História, antigo aluno de Yale.
- [22] A. de Aguiar, *O "Laboratório Médico" do Prof. Alberto de Aguiar*, tip. Mendonça, Porto, 1922.
- [23] F.C. Pacheco, Um Século de Medicina Laboratorial. O Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar, Ordem dos Médicos – Conselho Regional do Norte, Porto, 1998.
- [24] O pintor Pedro de Figueiredo (Ferreira) (1880-1972) era natural de Tondela, mas exerceu quase toda a sua atividade no Porto, onde foi professor da Escola Industrial Faria Guimarães, hoje Escola Secundária Artística de Soares dos Reis. Foi discípulo de Jorge Colaço, o grande mestre dos admiráveis painéis que converteram a Estação Ferroviária de Porto-São Bento numa das mais belas estações do Mundo.

#### ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

#### SENSORES PARA DETECÇÃO DA DETERIORAÇÃO DE ALIMENTOS

Há muitos anos foi sugerido o uso de sensores químicos baratos para detecção de compostos libertados no processo da deterioração de alimentos e, assim, monitorizar de forma mais eficaz a sua frescura para consumo humano. Recentemente, um grupo de investigadores nos EUA deu um passo na direcção desse objectivo através do estudo de nanotubos de carbono contendo complexos de cobalto-porfirina.

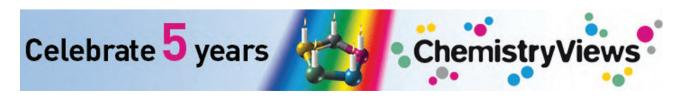
As datas de validade dos alimentos garantem-nos a devida segurança para o seu consumo mas, quando se seguem à risca, geram muito desperdício pois frequentemente são descartados muitos alimentos em perfeito estado de conservação. Estes desperdícios poderiam ser significativamente reduzidos caso fosse possível monitorizar em tempo real o estado de conservação dos alimentos através do controlo dos gases libertados durante o processo da sua deterioração, em particular as aminas biogénicas, tais como a putrescina e cadaverina. Com esta ideia em mente, Timothy Swager e o seu grupo no MIT em Boston, EUA, estudaram um conjunto de potenciais sensores para aminas baseados em nanotubos de carbono funcionalizados com vários complexos de cobalto contendo ligandos porfirina.

Os sensores estudados mostraram um limite de detecção inferior a 0,5 ppm para o amoníaco e excelentes respostas para a putrescina e cadaverina. Fizeram, então, medições dos gases azotados libertados em amostras de bacalhau, salmão, frango e carne de porco durante quatro dias e os resultados obtidos revelaram boa correspondência com a deterioração esperada para estes alimentos.

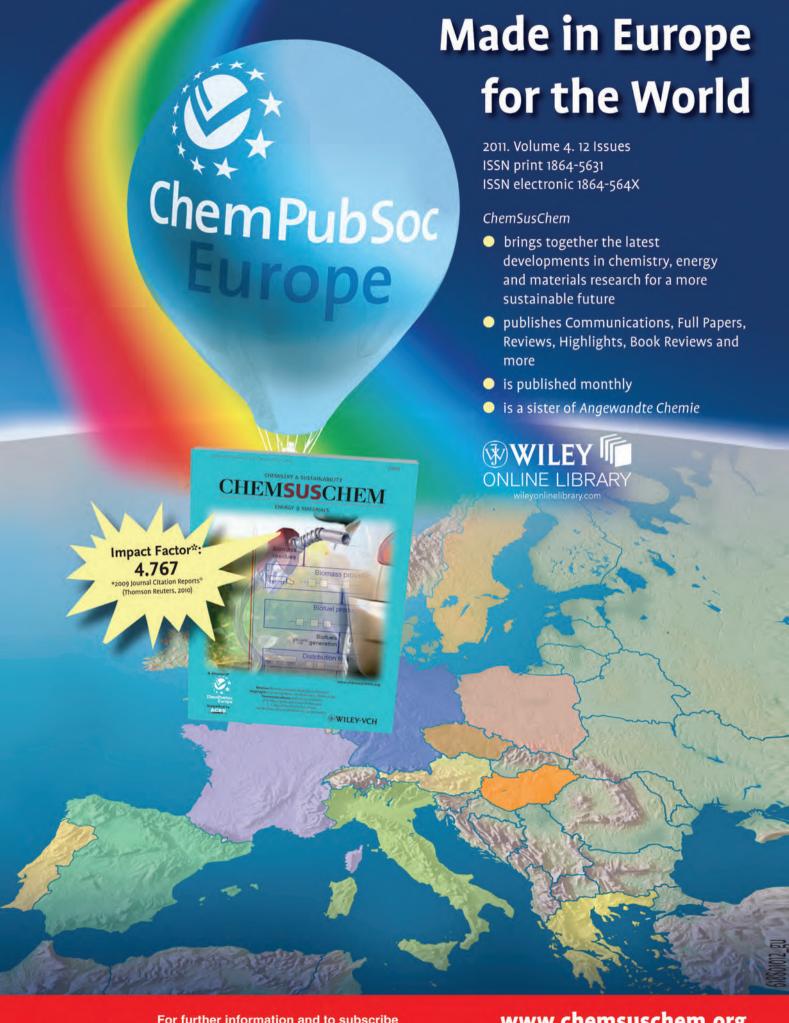
Timothy Swager referiu que o desafio central em sensores químicos é a selectividade e que o seu grupo criou sistemas que são altamente selectivos para aminas através de uma abordagem mais química em contraponto a outros investigadores na área, que têm tido uma abordagem mais orientada para a implementação de instrumentos/dispositivos. O passo seguinte será implementar a inclusão destes sensores em embalagens de alimentos para que possam fornecer dados em tempo real.

(adaptado de "Carbon nanotube-based sensor detects meat spoilage", http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/04/carbon-nanotube-sensor-detects-meat-spoilage e S.F. Liu, A.R. Petty, G.T. Sazama, T.M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015 - DOI: 10.1002/anie.201501434)

Paulo Mendes (pjgm@uevora.pt)



SPQ – Sociedade Portuguesa de Química | www.spq.pt



Supported by



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



#### O LABORATÓRIO MÉDICO PROF. ALBERTO DE AGUIAR

#### Raquel Gonçalves-Maia\*

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa  ${
m rmcgonc@gmail.com}$ 

**The Medical Laboratory Alberto de Aguiar** – The Medical Laboratory Alberto de Aguiar is in Portugal a unique piece of its kind. Under a scientific point of view, its long history is exemplary for the quality of its research and services. But also exemplary since its foundation is the excellence of the interconnection between Science and Art it hosts - in stained glass and, especially, in friezes and panels shaped by the noblest Portuguese tile work. Regarded as a tribute, key figures of the world history of chemistry and medicine, and also professors of the Porto Faculty of Medicine (1886-1919), parade as tile medallions.

Alberto de Aguiar was a different man, he performed a remarkable enterprise conjuring immortality. In its own right the Medical Laboratory Alberto de Aguiar belongs to the cultural heritage of Humanity.

O Laboratório Médico Alberto de Aguiar é uma peça única do seu género em Portugal. A sua longa história do ponto de vista científico, pela qualidade da investigação e dos serviços prestados, é exemplar. Mas exemplar é, também, desde a sua fundação, a excelência da interligação entre Ciência e Arte que acolhe – em vitrais e, principalmente, em frisos e painéis da mais nobre azulejaria portuguesa. A título de homenagem, desfilam em medalhões de azulejos figuras incontornáveis da história universal da Química e da Medicina, e mestres da Faculdade de Medicina do Porto (1886-1919).

Alberto de Aguiar foi um homem diferente, executou obra notável e desejou-a imortal. O Laboratório Médico Alberto de Aguiar insere-se, por mérito próprio, no património cultural da humanidade.

#### 1. Introdução

Foi em 1897 que nasceu o Instituto de Análises Clínicas, obra do Professor Alberto Pereira Pinto de Aguiar, em colaboração com o Dr. Joaquim Arantes Pereira. Funcionou até 1904 na antiga residência do primeiro, na Rua Elias Garcia ou D. Pedro IV, no Porto. Nesse mesmo ano, o Professor Alberto de Aguiar inaugura o Laboratório Médico (do Prof. Alberto de Aguiar), sito na Rua da Restauração, igualmente no Porto [1].

O mentor foi o grande químico português Professor António Joaquim Ferreira da Silva; e os patronos, os cientistas mundialmente famosos Antoine-Laurent de Lavoisier e Louis Pasteur.

Durante muitas décadas, mais de um século, o Laboratório Médico, primeiro sob a direção do próprio Professor Alberto de Aguiar, depois de sua filha e genro, os Drs. Alda Aguiar Côrte-Real e Eugénio Côrte-Real e, finalmente, dos Drs. Francisco do Carmo Pacheco e João Castro e Melo, tendo sido este posteriormente substituído pelo Dr. Augusto Machado, ofereceu pela qualidade e amplitude dos seus serviços, pela organização e funcionamento exemplares, pelo valor intrínseco dos seus diagnósticos, pela dedicação e entusiasmo sem limite dos seus membros, médicos e colaboradores, um serviço de excelência [1,2].

E de excelência foi, também, desde os primórdios da sua fundação, a disposição primorosa das suas instalações e a profusa, delicada e harmoniosa ornamentação, tanto das salas como, inclusive, dos boletins de análise. Em realce permanece a notável coleção de azulejos artísticos em frisos e painéis, na sua maioria da autoria do mestre pintor cerâmico Pedro de Figueiredo. A aliança entre Ciência e Arte que o Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar transpira é única e notável. A ela prestaremos toda a atenção que indubitavelmente merece.



**Figura 1** – Alberto de Aguiar, painel de azulejos de Pedro de Figueiredo, fotografia de Ângelo Sande - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

<sup>\*</sup> Professora Catedrática aposentada

#### 2. O BERÇO FOI A QUÍMICA

Natural de Cucujães, Oliveira de Azeméis, o Professor António Joaquim Ferreira da Silva (1853-1923) é figura incontornável no panorama científico português. Professor de Química na originariamente designada Academia Politécnica do Porto, depois Faculdade de Ciências (e Faculdade de Engenharia) da Universidade do Porto (1911), por muitos tem sido considerado "o maior químico português nas décadas de transição do séc. XIX para o séc. XX"; e, para outros, "o patriarca da Bioquímica portuguesa".

A Ferreira da Silva se deve, entre múltiplos legados, numerosos trabalhos saídos de dias e noites de intenso trabalho no Laboratório da Academia [3], a direção comunicada ao Laboratório Municipal de Química do Porto (1883), a fundação partilhada da Academia das Ciências de Portugal (1907) [4] e a presidência, a primeira, da Sociedade Portuguesa de Química — SPQ (1911) [5,6]. Surge a publicação regular "Revista de Química Pura e Aplicada" em 1905; a "Revista Portuguesa de Química" e o "Boletim SPQ", agora designado "Química", são seus naturais sucessores.



**Figura 2** – Ferreira da Silva, medalhão de azulejos de Pedro de Figueiredo (1914), fotografia de Ângelo Sande - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

Ferreira da Silva publica com regularidade. Da sua vocação de docente e investigador surgem tratados versando Química Analítica, Química Mineral, Química Orgânica, ... Interessa-se pela aplicação da Química à Medicina.

Facilmente se depreende que o apogeu da Química em Portugal se tenha centralizado no Porto, na figura de Ferreira da Silva, por pelo menos três décadas.

Data do mesmo período o apogeu de outra figura portuense, esta no campo de Medicina: Ricardo de Almeida Jorge (1858-1939).

O Dr. Ricardo Jorge foi professor de Medicina, investigador e higienista de ideias modernas – grande influenciador das modernas práticas de preservação da saúde pública. Era invulgar o seu talento multifacetado. Desvendava os segredos da Arte pictórica, da História, da Política e da Literatura – *rival de Camilo no trabalho artístico da língua pátria*, escreve Alberto de Aguiar [1].

Alberto de Aguiar foi, de tudo isto, testemunha e dinâmico interveniente, como veremos.

#### 3. A Fundação do Laboratório Médico

Alberto Pereira Pinto de Aguiar nasceu no Porto, em 1868. Em 1893 obtinha o seu grau de licenciado na Escola Médico-Cirúrgica do Porto e, três anos mais tarde, o de doutor. Entre 1896 e 1935, ano em que jubilou, leccionou na Universidade do Porto, na Faculdade de Medicina e na Faculdade de Farmácia, disciplinas de Bacteriologia, Parasitologia, Patologia Geral, Química Biológica e Fisiologia [6]. Tempos conturbados conduziram-no à fundação de um laboratório de análises particular, que veio a ser, ao longo de muitas décadas, um dos laboratórios de maior prestígio em Portugal; também aí a investigação teve o seu lugar [1,2,7].

É o próprio Alberto de Aguiar que nos diz, no seu livro "Laboratório Médico" do Prof. Alberto de Aguiar — curiosamente uma extensão do texto sobre o Laboratório feito propositadamente para a Exposição Internacional do Centenário da Independência do Brasil, que teve lugar no Rio de Janeiro em 1922 — que deve a orientação científica da sua vida profissional ao seu grande mestre Conc.º Dr. António Joaquim Ferreira da Silva [1,7]. E mais afirma, em jeito de explicação, que foi a sua prática no Laboratório Municipal de Química do Porto, desde o seu 4.º ano universitário (1891) até 1907, data em que o dito Laboratório foi extinto, que realizou trabalhos com vista à sua tese de licenciatura e candidatura ao professorado na Escola Médico-Cirúrgica do Porto.

Esta ligação mestre-discípulo, perdurará através de uma profunda amizade e admiração mútua. Que melhor testemunho poderíamos ter do que a oferta que Ferreira da Silva fez a Alberto de Aguiar de um apurado desenho de Louis Pasteur, assinado Édouard Lèon [8], com dedicatória escrita escassos seis dias antes de falecer?



**Figura 3** – Ricardo Jorge, ladeado por outros professores da Faculdade de Medicina da Universidade do Porto – período 1896-1916, painel de azulejos de Pedro de Figueiredo (≈1921), fotografia de Ângelo Sande - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

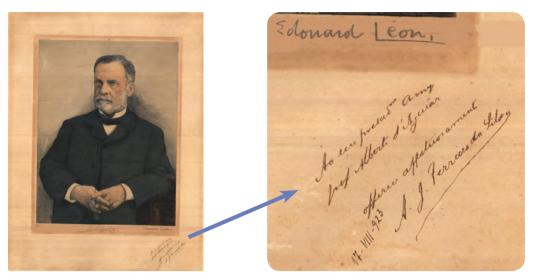


Figura 4 – Desenho de Louis Pasteur; pormenor da dedicatória

O desempenho de Alberto de Aguiar no Laboratório Nobre [9], vocacionado este para a execução de análises médicas, solidificaram a sua especialização. Assim, em conjunção com o Dr. Joaquim Arantes Pereira, criou o Instituto de Análises Clínicas. Depois, em 1904, Alberto de Aguiar inaugura o Laboratório Médico (do Prof. Alberto de Aguiar), sito na Rua da Restauração, igualmente no Porto [1,2].

Se o mentor da obra foi, nas próprias palavras de Alberto de Aguiar, Ferreira da Silva, os patronos do Laboratório Médico irão ser as figuras exemplares dos cientistas Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) e Louis Pasteur (1822-1895). Os seus bustos em bronze, colocados em destaque, velam pelas boas práticas dos profissionais. Não suficiente, mais tarde, o pincel e a arte cerâmica de azulejaria de Pedro de Figueiredo darão forma a dois grandes painéis decorativos, 1,55 m de altura por 1,94 m de largura, um representando Lavoisier no seu laboratório realizando a experiência típica sobre a composição do ar e, o outro, reproduzindo Pasteur a observar o resultado que o conduziu à descoberta da vacina antirrábica.





**Figura 5** — Bustos de Lavoisier e de Pasteur - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

#### 4. REFORMAS E AMPLIAÇÕES

Nas mãos de Alberto de Aguiar, a pequena área inicial do Laboratório Médico foi sendo sucessivamente alargada e



**Figura 6** – *Lavoisier, Experimentum Crucis*, painel de azulejos de Pedro de Figueiredo (1918), fotografia de Ângelo Sande - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar



**Figura 7** – *Pasteur, Virus Rabico*, painel de azulejos de Pedro de Figueiredo (1918), fotografia de Ângelo Sande - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

reestruturada, principalmente em 1908, 1914 e 1921; sofreu igualmente alterações de cariz artístico de grande relevância. Após 1914, a área ocupada pelo Laboratório Médico foi de cerca de 400 m², dispostos em três pisos e um anexo. Para além de salas de recepção e de consulta, gabinete, biblioteca e depósitos, dispunha de laboratórios de Química, Bacteriologia, Serologia, Microscopia e Microfotografia, coadjuvados por um gabinete de balanças, estufas, zona de lavagem de material e um quarto escuro.

Uma fotografia datada de 1914, Figura 8, mostra-nos Alberto de Aguiar e os seus colaboradores na área laboratorial, propriamente dita [10]. Repare-se nos dois frisos de azulejos que ornamentam as paredes, um quase tocando o teto e outro, mais estreito, a meia altura na parede. Reproduzimos neste artigo parcelas de ambos.

No primeiro é visível uma mescla de algas, cadinhos e vasos florentinos entrelaçados numa fita que expõe, cronologicamente, nomes e datas de nascimento e morte de vinte e oito personagens que muito se distinguiram na história na



**Figura 8** – Alberto de Aguiar e seus colaboradores - 1914 (António Guimarães, Martins Barbosa, Rocha Pereira, Carlos Ramalhão e pessoal auxiliar) - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

Alquimia/Química — desde Zósimo de Panópolis e Sinésio de Cirene (séc. IV) até aos galardoados com o Prémio Nobel Henri Moissan e van't Hoff, passando por Antoine Lavoisier, Justus von Liebig, Adolphe Wurtz, Sainte-Claire Deville e Victor Meyer entre outros. Diz-nos Alberto de Aguiar, que o desenho deste friso se deve ao *notável professor de desenho artístico van Krieck*, artista que não conseguimos identificar.

No segundo friso reina o material de laboratório – retorta, forno de combustão, cadinho, cápsula e o *Kaliapparat* – num arabesco pictórico de enorme graciosidade, muito ao gosto da época; a ele nos referimos com pormenor em artigo publicado no Boletim da SPQ, *Química* [11].

A qualidade e quantidade dos serviços analíticos prestados nos primeiros anos de funcionamento do Laboratório Médico podem ver-se no arquivo organizado no Boletim Trimestral do Laboratório (até 1909) e na Revista de Semiótica Laboratorial (1910-1917).

O detalhe a que Alberto de Aguiar tudo submetia mostra uma organização notável: o pessoal de laboratório, médicos, auxiliares e escriturários, com a competência indispensável nas diferentes secções científicas, os registos de entradas, os verbetes para arquivo de resultados analíticos, os impressos analíticos, o preçário, as instruções, os boletins médicos...

Um exemplo de modelo de vinheta dos boletins analíticos, destinado a análise de urina, apresenta-se na Figura 11. Assinado "Hugo" e datado "1905" é uma amostra raríssima onde a profusão de material e de experiências químicas de laboratório — reagentes, buretas, balanças, fornalhas, alambiques, destilações, ... inundam um desenho minucioso, onde a surpresa e a admiração exigem contemplação demorada.



Figura 9 – Parcela do friso contendo os nomes de grandes vultos da Química (reconstituição) - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar



Figura 10 – Parcela do friso contendo desenhos de material de laboratório, fotografia de Ângelo Sande - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

Para além do indiscutível valor científico que o Laboratório sempre apresentou, o valor artístico adicional que lhe foi conferido, tornou-o único em Portugal, senão no Mundo.

PROFESSOR ABERTO D'AGUAR

A FACELABRE DE RESIDENT E EL DE SCOLA SE FARRACIA

UTITA

AMOSTE

Análise quantitative

Análise (7)

Apresentada palo Es.\*\*\* Sr.

Clínico - Ex.\*\*\* Sr. Dr.

Clinico - Ex.\*\*\* Sr. Dr.

Inter (normal ou anomal state)

Total international control ou anomal state of the state of th

**Figura 11** – Modelo de vinheta de boletim analítico (1ª página) - análise de urina - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

#### 5. Arte e Ciência

Quando a Ciência encontra a Arte, assim ou ao inverso, estabelece-se uma simbiose interdisciplinar cujo resultado suplanta a soma das partes.

Referimos já os painéis de azulejos que reproduzem, em pintura cerâmica, as experiências cruciais de Lavoisier e de Pasteur (Figuras 6 e 7); e os elegantes e ornamentais frisos, igualmente em azulejo que bordejam o teto e separam a parte superior das paredes, em estuque, da parte in-



Figura 12 – Recanto do Laboratório mostrando fragmentos dos diversos frisos redo (Ferreira) nasceu em Tondela em 1880. Cursou a

ferior, em azulejo branco, onde material de laboratório e a evocação do nome de cientistas que deram voz à Química/Medicina têm relevo (Figuras 9, 10 e 12).

No grande laboratório, um grupo de azulejos policromados, da autoria do artista Pedro de Figueiredo, desenha ainda um outro friso em grinalda, ornamentada de folhagem, de onde pendem dezanove medalhões com os retratos de vários químicos e médicos de renome, nacionais e estrangeiros (Figura 12): Ferreira da Silva (Figura 2), Vicente Lourenço, Câmara Pestana, Justus von Liebig (Figura 13), Friedrich Wöhler, Jean-Baptiste Dumas, August Kekulé e Alfred Nobel, por exemplo [12].

E acrescente-se à riqueza da azulejaria, os vitrais policromados que difundem em colorido irresistível a luz filtrada no laboratório.



**Figura 13** – Justus von Liebig, medalhão de azulejos de Pedro de Figueiredo ( $\approx$ 1914), fotografia de Ângelo Sande - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar



Figura 14 – Vitral da Biblioteca do Laboratório Médico

Em 1921, Alberto de Aguiar, com uma larga assistência composta, principalmente, por colegas e amigos convidados, inaugura um novo friso, em seis segmentos, uma homenagem sentida à Faculdade de Medicina do Porto, aos seus mestres e companheiros de estudo. São trinta e nove os professores e clínicos retratados em medalhões magnificamente decorados — onde as serpentes médicas e os mochos sábios têm particular destaque; um dos segmentos (Figura 1) retrata, em exclusivo, o Professor Alberto de Aguiar. É, no seu conjunto, uma obra admirável. À sua inegável importância científica e artística, passado que foi mais de um século sobre a sua execução, deve juntar-se a relevância para a História da Ciência em Portugal (da Medicina Laboratorial e da Química, em particular).

Algumas palavras biográficas são devidas ao pintor e retratista cerâmico Pedro de Figueiredo. Pedro de Figueiredo (Ferreira) nasceu em Tondela em 1880. Cursou a



**Figura 15** – Professores da Faculdade de Medicina da Universidade do Porto – período 1896-1916, painel de azulejos de Pedro de Figueiredo (≈1921), fotografia de Ângelo Sande - Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar

Academia Portuense de Belas Artes e, depois, rumando a Paris, a *Académie de la Grande Chaumière*; mas foi Jorge Colaço, um dos maiores vultos da azulejaria portuguesa, a influência mais significativa na sua formação.

Foi professor na Escola Faria Guimarães, a atual Escola Secundária Artística de Soares dos Reis, no Porto. Deixou uma vasta obra, onde se destacam os painéis decorativos do átrio da Câmara Municipal de Tondela e, sem dúvida, os painéis e frisos que adornam o Laboratório Médico. Veio a falecer no Porto em 1972.

#### 6. A PASSAGEM DE TESTEMUNHO

Alberto de Aguiar, pioneiro da Medicina Laboratorial, foi um profissional de perfil irrepreensível, sempre a par da evolução do conhecimento teórico, prático e técnico-científico. Um dia, porém, foi tempo de "passar o testemunho". Corria o ano de 1938.

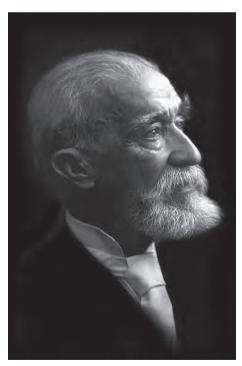
Sua filha Alda Borges de Aguiar licenciara-se em Medicina em 1936 e casara com o seu colega de curso Eugénio Saraiva Côrte-Real [13]. Serão eles os continuadores da obra.

O Laboratório Médico, sob a direção do Doutor Eugénio Côrte-Real, manterá um elevado padrão de qualidade de serviços.

Tal como o seu sogro, Côrte-Real era um homem austero, exigente com todo o pessoal de laboratório e, muito mais ainda, consigo próprio. Mas, para quem o conheceu de perto, sabe que era possuidor de uma forte sensibilidade e vocação artística [2,13]. Pintava e a sua pintura é obra de uma vocação iniludivel. Não admira, pois, que a preservação do Laboratório Médico, também do ponto de vista artístico-patrimonial, tenha sido uma sua constante preocupação. Preocupação exemplar que transitou para os diretores que se seguiram, até ao fecho do Laboratório, em 2009.

O edifício, que ostenta na sua face os dizeres "LABORA-TÓRIO MÉDICO" em pedra corrida sobre a tripla porta de entrada e, em ferro forjado, numa das portas "PROF. A. AGUIAR", ainda está de pé. E o seu espólio, de talento e arte feito, em grande parte conservado.

O sol da foz do Douro invade o varandim, abre as grandes janelas do espaço laboratorial e inunda de luz uma preciosidade que Portugal teima em desconhecer. Há uma sublimidade que não pode ser ignorada, que não se pode esconder da História. A homenagem justa e perene tem de surgir em muito mais do que um livro ou um simples artigo. Há uma exigência moral na conservação deste património único da Humanidade.



**Figura 16** – Professor Alberto de Aguiar (≈1940)

#### **A**GRADECIMENTOS

A feitura deste artigo só foi possível graças à prestimosa colaboração de José Pedro Aguiar Côrte-Real, neto do Professor Alberto Pereira Pinto de Aguiar e de D. Isabel Maria de Carvalho Borges, sua mulher, e filho dos Drs. Eugénio Saraiva Côrte-Real e Alda Borges de Aguiar Côrte-Real,

que facultou o nosso acesso às instalações do Laboratório Médico e nos ofereceu depoimentos e muitas das fotografias, originais, que ilustram este artigo.

O nosso agradecimento vai também para Eduardo Alberto Aguiar Botelho de Souza (Rio de Janeiro) e Maria Cristina Aguiar de Albuquerque Cardoso Trigueiros (Porto), ambos netos do Professor Alberto de Aguiar, pelas úteis informações prestadas e cedência de algumas fotografias.

A Francisco do Carmo Pacheco muito agradeço a primeira visita guiada ao fascinante património científico e artístico do Laboratório Médico.

A Jorge Teixeira (Portojo) e Alice Santos (Biblioteca Central, FMUP) desejo agradecer a prontidão de resposta às minhas solicitações.

#### REFERÊNCIAS

- [1] A. de Aguiar, O "Laboratório Médico" do Prof. Alberto de Aguiar, tip. Mendonça, Porto, 1922
- [2] F.C. Pacheco, Um Século de Medicina Laboratorial. O Laboratório Médico Prof. Alberto de Aguiar, Ordem dos Médicos – Conselho Regional do Norte, Porto, 1998
- [3] O "Laboratório Químico da Escola Politécnica do Porto" dará lugar ao "Laboratório Químico da Faculdade de Ciências do Porto" e, mais tarde, em homenagem, ao "Laboratório Ferreira da Silva" da Universidade do Porto
- [4] A Academia das Ciências de Portugal foi uma instituição académica, de cariz republicano, com existência entre 1907 e 1925, visando estimular a ciência e a divulgação científica; era constituída essencialmente por intelectuais que se sentiam excluídos da Academia (Real) das Ciências de Lisboa
- [5] J.F. Alves e R.C. Alves, "A.J. Ferreira da Silva Nos Caminhos da Química", U. Porto Editorial, Porto, 2013
- [6] Em "Antigos Estudantes Ilustres da Universidade do Porto". http://sigarra.up.pt/up/pt/web\_base.gera\_pagina?P\_pagina=1006517 (acedido a 16-05-2015)
- [7] Na majestosa Exposição Internacional do Centenário da Independência do Brasil, Portugal foi o único pais "estrangei-

- ro", a dispor de dois pavilhões, estando um deles, o mais pequeno, situado na zona dos pavilhões nacionais. O grande Pavilhão de Portugal (um dos poucos sobreviventes) foi reconstruído no Parque Eduardo VII, em Lisboa, e constitui o atual Pavilhão Carlos Lopes, cuja profunda degradação tem sido alvo de acesas discussões na Câmara Municipal de Lisboa; recentemente, foi prevista a sua requalificação como centro de congressos (Novembro, 2014).http://www.cm-lisboa.pt/noticias/detalhe/article/orcamento-2015-mantem-baixa-carga-fiscal
- [8] O desenho primoroso é, quase certo, obra do reconhecido botânico francês Philippe Édouard Léon Van Tieghem (1839-1914) que trabalhou durante algum tempo no laboratório de Pasteur
- [9] O nome do "Laboratório Nobre" honra o benemérito Bruno Alves Nobre que, em testamento, doou "[...] 80 contos, com a obrigação da dita Escóla [Escola Médico-Cirúrgica do Porto] custear, com doze mil reis mensaes, a educação, até completa formatura, de doze pensionistas pobres" (1891). http://sigarra.up.pt/fmup/pt/uni\_geral.unidade\_view?pv\_unidade=189 http://gisaweb.cm-porto.pt/units-of-description/documents/10346/ (acedido a 16-05-2015)
- [10] Alguns dos filhos de Alberto de Aguiar foram seus colaboradores: Álvaro de Aguiar, o filho mais velho, que teria sido o seu natural sucessor na direção do laboratório, não fosse o facto de ter falecido, tragicamente, vítima de febre tifoide contraída durante uma análise efetuada a um doente portador da doença [2]; Maria Isabel de Aguiar (escriturária); Ilda Borges de Aguiar (diplomada em Farmácia); e, ainda, Alda Borges de Aguiar, médica, sobre quem recaiu, conjuntamente com o marido, os destinos do Laboratório Médico
- [11] R. Gonçalves-Maia, *Química* **137** (2015) 53-59
- [12] Existe outro painel de azulejos, há muito retirado do laboratório, onde foram representados os principais animais utilizados como cobaias no laboratório; escreve Francisco do Carmo Pacheco que tal painel está conservado e que foi mesmo presente a público "numa mostra sobre azulejaria do Porto, no Pavilhão do Mercado Ferreira Borges" [2]
- [13] F.C. Pacheco, *Doutor Eugénio Côrte-Real*, Figuras da Medicina, *Medicina Interna* **4(2)** (1997) 137-140. http://www.spmi.pt/revista/vol04/vol04\_n2\_1997\_137-140.pdf (acedido a 16-05-2015)



# Submit Now!

### **ChemistryOPEN**

is one of 11 journals of ChemPubSoc Europe — an organisation comprising 16 European chemical societies. www.chempubsoc.eu

# Editorial Advisory Board Chairmen:



Ramón Martínez-Máñez, Polytechnic University of Valencia, Spain

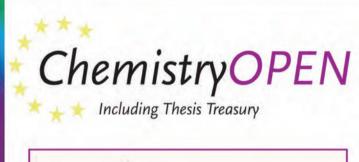


Thomas Wirth, Cardiff University, UK

# Editorial Advisory Board Honorary Chairman:



Jean-Marie Lehn, Nobel Prize winner in chemistry in 1987, Collège de France, Paris / Univ. L. Pasteur, Strasbourg, France



1/2012
Open Access



Call for Papers

- **WILEY-VCH**
- **WILEY** Open Access



# www.chemistryopen.org

A journal of



**WILEY Open Access** 



#### Análise Simplificada de Uma Argamassa de Cal

#### João Pires

Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa jpsilva@ciencias.ulisboa.pt

**Simple Analysis of Historical Lime Mortars** – This laboratory experiment describes a simple characterization of an historical lime mortar by the determination of its approximate composition by a gravimetric method. FTIR spectroscopy and X-ray diffraction are also used for the qualitative characterization of the mortar components. These types of experiments are particularly suitable to teach aspects of general chemistry, and to present techniques such as FTIR or X-ray diffraction, at an introductory laboratory level to students that have their major in courses that are related with the cultural heritage, but also have science disciplines, such as Chemistry.

Descreve-se uma experiência laboratorial na qual é empregue um método gravimétrico para a determinação da composição aproximada de uma argamassa de cal. A espectroscopia de infravermelho e a difracção de raios-X são também utilizadas para a análise qualitativa dos constituintes principais da argamassa. Este tipo de experiências são particularmente adequadas para o ensino de vários aspectos de química geral bem como para apresentar a espectroscopia de infravermelho e a difracção de raios-X a um nível laboratorial introdutório a alunos que, embora tendo a parte principal das disciplinas do seu curso noutras áreas de estudo, como por exemplo áreas relacionadas com as artes e o património, frequentam também disciplinas de áreas científicas como a Química.

#### Introdução

O interesse dos alunos por cursos da área das ciências tem vindo a declinar nos últimos anos, facto que é conhecido e que também é matéria de debate em vários países [1-3]. De entre estas áreas científicas a química tem sido particularmente atingida. As causas para esta situação são múltiplas e complexas [3] e as soluções não são fáceis de encontrar. Todas as contribuições para que haja uma percepção mais correcta da química por um conjunto o mais amplo possível de cidadãos são relevantes neste contexto. Uma via para isto, ainda que não tenha sido obviamente inventada agora, é a relação entre a química e as ciências ligadas à conservação ou, num âmbito mais geral, à temática do património cultural. Esta relação pode ser feita, por exemplo, através de aplicações instrumentais [4] ou através de cursos em que escolas de ciências e escolas de artes colaboram. Este último aspecto permite o ensino da química a nível universitário mas a estudantes que têm um nível de conhecimentos de química pré-universitário por vezes reduzido. Assim, e porque a química é uma ciência experimental, a selecção de experiências relativamente simples mas motivantes para ensinar questões básicas de química é particularmente importante neste contexto.

Existem na literatura várias propostas e descrições de experiências laboratoriais que têm relação com as artes e com o património cultural mas, a maioria, relaciona-se com corantes e pigmentos [5]. Curiosamente, poucas referências têm sido feitas, neste contexto, a experiências laboratoriais com argamassas históricas, nomeadamente argamassas de cal. A principal razão para este facto é, muito provavelmente, porque amostras de argamassas históricas para estudar poderão não ser muito acessíveis. Porém, esta limitação

também é uma oportunidade para que uma escola ou departamento de química possa interagir com a comunidade que os rodeia e, assim, contribuir para uma melhor percepção da química fora do meio universitário. Dependendo da situação específica, vários procedimentos podem ser adoptados, por exemplo, protocolos para o estudo de amostras podem ser feitos com museus ou outras instituições ligadas à conservação. A análise de argamassas históricas é uma temática interessante uma vez que a sua composição, entre outros aspectos que podem ser estudados, pode fornecer informação com propósitos de estudos arqueológicos e de conservação [6]. Uma lista de publicações em que a análise de argamassas históricas foi realizada com objectivos arqueológicos ou de conservação está reunida na Informação de Suporte. No presente texto descreve-se um exemplo de uma análise simplificada de uma argamassa de cal com o objectivo principal de poder ser realizada por estudantes com relativamente poucos conhecimentos pré-universitários de química. Algumas potencialidades de expandir esta actividade laboratorial são também discutidas.

#### DESCRIÇÃO GLOBAL DA EXPERIÊNCIA

As argamassas de cal são constituídas por três constituintes principais. Dois deles são as fracções que estão presentes em maior quantidade: o ligante (essencialmente carbonato de cálcio) e os agregados (ou areias) que são essencialmente sílica. O terceiro componente existe em pequena quantidade, podendo denominar-se por "finos" e é composto por exemplo por minerais de argila. Vários procedimentos experimentais têm sido propostos para a análise de argamassas de cal [7] e a comparação de resultados obtidos utilizando diferentes procedimentos foi também já discutida na literatura [8] mas o método mais comum envolve o ataque

ácido da argamassa com ácido clorídrico para provocar a dissolução do ligante, permitindo determinar a percentagem mássica de ligante na argamassa total, bem como a percentagem mássica de agregados e de "finos".

As técnicas experimentais a utilizar são simples mas importantes em química (pesagem rigorosa, decantação, filtração, preparação de soluções) e podem ser efectuadas por estudantes de cursos com pouca prática de química laboratorial. Numa fase mais avançada dos cursos, ou em estreita relação com disciplinas mais focadas na instrumentação, as argamassas históricas podem voltar a ser utilizadas como objecto de estudo. Por exemplo, aplicações relacionadas com a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ou a difracção de raios-X (DRX) podem ser exemplificadas através da identificação das bandas de infravermelho ou dos picos de difracção do ligante e dos agregados [7,8].

#### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### ANÁLISE QUÍMICA

São necessários cerca de 25 cm³ de uma solução de HCl 3 ou 4 M por análise. Dependendo dos objectivos do curso, e do grau de preparação anterior dos alunos, esta solução pode já estar preparada ou pode ser dada aos alunos a oportunidade de a preparar a partir de uma solução de HCl concentrado, ilustrando as precauções necessárias para o efeito. A concentração da solução não é absolutamente crítica pelo que uma diluição de um volume de HCl concentrado (usualmente 37%) em 3 volumes de água destilada é suficiente.

Previamente à análise, os estudantes efectuam uma observação cuidadosa das características da amostra de argamassa, tomando nota da cor, forma, grau de homogeneidade, etc. Nesta fase, é importante sensibilizar os alunos para a importância de uma correcta amostragem. No caso de a amostra não estar desagregada pode necessitar de ser partida (eventualmente com um martelo) e seguidamente moída num almofariz por forma a obter um pó mais finamente dividido. Uma vez desagregada, a amostra deverá ser colocada numa estufa a 100 °C e posteriormente arrefecida em exsicador. Cerca de 1 g de amostra é então rigorosamente pesado (w1) num copo de 25 cm³ cuja massa foi também registada (w2). Adicionam-se 3 cm³ de água destilada ao copo e coloca-se num agitador magnético com uma barra de agitação. Enquanto a agitação prossegue, adiciona-se o HCl preparado, gota a gota, até que a efervescência termine.

Neste ponto, o ligante (CaCO<sub>3</sub>) reagiu com o HCl, tendo-se libertado CO<sub>2</sub>, permanecendo em solução os iões cálcio. Assim, a fase sólida é agora composta pelos agregados e pela fracção de "finos". O objectivo neste ponto é efectuar uma decantação para que os agregados (partículas maiores) permaneçam no copo mas os "finos" sejam transferidos com a fase líquida, sendo separados por filtração. Para o efeito, começa por se remover o agitador magnético e pesa-se uma folha de papel de filtro (w3) colocando-a num

funil. Agita-se a mistura que está no copo com uma vareta de vidro e decanta-se, vertendo o líquido para o papel de filtro. Este passo é repetido várias vezes, adicionando pequenas quantidades de água em cada passo. Como as dimensões dos agregados e dos finos são muito diferentes, este tipo de decantação/filtração permite a sua separação. Depois de seco, o papel de filtro é pesado (w4) bem como o copo com os agregados (w5). A composição percentual abreviada da argamassa pode ser calculada conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1 – Cálculo dos constituintes principais da argamassa

% de agregados	((w5-w2)/w1) x 100
% de finos	((w4-w3)/w1) x 100
% de ligante	100 - % de agregados - % de finos

## EXTENSÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL: CARACTERIZAÇÃO POR FTIR E DRX

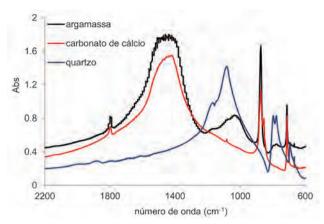
Para a obtenção dos espectros de infravermelho, o método da pastilha, por diluição em KBr, é preferível (exemplo na Figura 1). O difractograma de raios-X pode ser obtido pelo método dos pós (exemplo na Figura 2). Em ambas as análises, de FTIR e de DRX, podem surgir algumas dificuldades relacionadas com a heterogeneidade de algumas amostras, em particular pode observar-se heterogeneidade nas dimensões das partículas dos agregados. Assim, pode ser requerida uma moagem adicional antes de efectuar as pastilhas para o FTIR. Adicionalmente, no caso das partículas dos agregados serem demasiado grandes, mesmo para análise por DRX pode ser aconselhável efectuar pastilhas, de uma forma semelhante ao que se faz para o FTIR mas sem diluir com KBr.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudantes deverão começar por interpretar, do ponto de vista químico, o que sucede na parte experimental, nomeadamente escrevendo o esquema químico que traduz a reacção entre o HCl e o CaCO<sub>3</sub>. Com os valores das massas, w1 a w5, e conforme a Tabela 1, a composição percentual da argamassa pode ser calculada. Dependendo do número de estudantes (ou grupos) e da quantidade de amostra disponível, as análises poderão ser replicadas. Em qualquer caso, a comparação de resultados entre os vários alunos ou grupos de alunos é importante. Com efeito, pode antecipar-se alguma variação nas composições determinadas dada a possível heterogeneidade das amostras. Este aspecto deve ser enfatizado na discussão dos resultados uma vez que ajuda a ilustrar a importância do passo de amostragem.

A Figura 1 exemplifica um espectro FTIR de uma argamassa de cal. É instrutivo obterem-se os espectros de uma sílica (ex. quartzo) e do carbonato de cálcio puros, os quais são os constituintes principais da argamassa para que se possa efectuar uma comparação das principais bandas de absorção dos componentes puros e da amostra de argamassa. No caso do carbonato de cálcio as bandas próximo de

1500 e de 875 cm<sup>-1</sup> são atribuíveis às vibrações das ligações O-C-O do grupo carbonato. As bandas mais intensas da sílica surgem a cerca de 1080 and 780 cm<sup>-1</sup>. Conforme esperado, as bandas mais intensas da sílica e do carbonato de cálcio também aparecem no espectro FTIR da amostra de argamassa.



**Figura 1** – Espectro FTIR de uma argamassa de cal, e de amostras de quartzo e de carbonato de cálcio. Adaptado com permissão de *J. Chem. Educ.* 2015, 92, 521–523. (*Copyright 2015 American Chemical Society*)

A Figura 2 ilustra um exemplo de um difractograma de raios-X de uma argamassa de cal em que os picos correspondentes aos constituintes principais da amostra foram atribuídos de acordo com os respectivos ficheiros ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Uma listagem sumária dos picos de difracção para alguns componentes relevantes de argamassas históricas está presentada na Informação de Suporte.

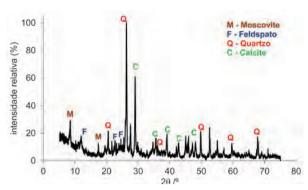
Conforme se pode verificar, a Figura 2 apresenta os picos relativos ao quartzo e à calcite, bem como picos relativos a outros componentes minoritários como minerais de argila (muscovite) e feldspatos.

#### **C**ONCLUSÕES

As experiências descritas ilustram os aspectos principais de uma caracterização abreviada de uma amostra de argamassa histórica. Trata-se de um trabalho adequado para ensinar um conjunto de assuntos de química a estudantes que frequentam cursos em que o maior número de disciplinas está centrado em assuntos relacionados com as artes e o património mas que também têm uma componente de disciplinas de química, uma vez que as experiências propostas permitem relacionar as diferentes vertentes dos seus cursos.

#### INFORMAÇÃO DE SUPORTE

Procedimentos experimentais detalhados; folha de registo para a análise química; resumo dos picos de difracção de



**Figura 2** – Difractograma de raios-X de uma argamassa de cal, com a identificação dos picos relativos aos principais componentes. Adaptado com permissão de *J. Chem. Educ.* 2015, 92, 521–523. (*Copyright 2015 American Chemical Society*)

raios-X para as principais substâncias encontradas. Este material pode ser acedido via Internet em http://www.spq.pt.

#### **A**GRADECIMENTOS

Agradeço ao Editor do QUÍMICA o convite para a escrita deste artigo, bem como ao DQB-FCUL pela oportunidade de realizar trabalhos do tipo dos que aqui foram descritos.

#### REFERÊNCIAS

- [1] J. Mullich, "Rising to the Challenge America's Math and Science Curriculum Is Key to Future Competitiveness", *The Wall Street Journal* 18 de Maio (2009)
- [2] J. Vasagar, "Royal Society Calls for A-Level Overhaul to Tackle Decline in Science Students", *The Guardian*, 15 de Fevereiro (2011)
- [3] T. Lyons, F. Quinn, Choosing Science: Understanding the Declines in Senior High School Science Enrolments. University of New England, 2010
- [4] E.A. Varella, Conservation Science for the Cultural Heritage Applications of Instrumental Analysis. Springer, Heidelberg, 2013
- [5] (a) M.V. Orna, J. Chem. Ed. 57 (1980) 267-269; (b) F.W. Billmeyer, R. Kumar, M. Saltzman, J. Chem. Ed. 58 (1981) 307-313; (c) I.S. Butler, R.J. Furbacher, J. Chem. Ed. 62 (1985) 334-336; (d) M. Ware, J. Chem. Ed. 85 (2008) 612; (e) S.D. Solomon, S.A. Rutkowsky, M.L. Mahon, E. M. Halpern, J. Chem. Ed. 88 (2011) 1694-1697; (f) I.M.V. Leitão, J.S.S. de Melo, J. Chem. Ed. 90 (2013) 1493-1497; (g) T. Ferreira, R. Cristovão, A.E. Candeias, Química (Boletim da SPQ) 90 (2003) 61-64
- [6] T.D. Price, J. H. Burton, An Introduction to Archaeological Chemistry, Springer, 2011
- [7] F. Casadio, G. Chiari, S. Simon, Archaeometry 47 (2005) 671-89
- [8] J. Miranda, A.P. Carvalho, J. Pires, Archaeometry 54 (2012) 267-277



WILEY-VCH



Presents top quality information from ChemPubSoc Europe

an organization of 14 chemical societies in continental Europe, publishing world leading journals like *Chemistry – A European Journal* 

Gateway to WILEY's unique chemistry program including

Angewandte Chemie, the flagship journal of CDCh

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Free to view magazine



Spot your favorite content at

www.ChemistryViews.org





# 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

A actividade desta edição propõe experiências com substâncias líquidas para melhor entender uma propriedade bastante comum, a viscosidade. Utilizando líquidos comuns do nosso quotidiano testaremos a viscosidade tentando perceber como esta pode variar. Desta feita, o trabalho em equipa será essencial para a execução experimental – o ideal será quatro ou mesmo seis mãos!

#### A corrida dos berlindes



#### Material:

- 4 Copos de plástico, direitos e transparentes
- 4 Berlindes de igual tamanho
- 3 Berlindes de tamanhos diferentes (de preferência do mesmo tipo de material)
- Marcador
- Régua
- Cronómetro
- Água (350 mL)
- Mel (350 mL)
- Gel de banho (1L)
- Óleo alimentar (350 mL)
- 4 Colheres compridas
- Papel absorvente



#### Procedimento:

- 1. Com o auxílio da régua e do marcador, marcar uma distância de 2 cm do topo de cada copo.
- 2. Identificar os copos com água, gel de banho, óleo e mel.
- 3. Colocar cada um dos líquidos no copo respectivo, enchendo até à marca.
- **4.** Consoante as idades, esta experiência poderá ser feita de um modo mais qualitativo, ou quantitativo. Dos passos 5 a 7 exemplifica-se a opção qualitativa.
- **5.** Com os quatro berlindes iguais, segurar cada berlinde imediatamente acima e no centro de cada um dos copos. Precisaremos de quatro mãos!
- Largar os berlindes ao mesmo tempo e verificar qual a ordem de chegada. Registar as observações.





- 7. Recuperar os berlindes com o auxílio da colher. Se houver dúvidas na ordem de chegada, corrigir o nível dos líquidos enchendo novamente até à marca e repetir o processo somente com os líquidos em dúvida.
- 8. Para efectuar a experiência de um modo mais quantitativo, verificar com um copo de cada vez, qual o tempo que demora até o berlinde chegar ao fundo do copo, utilizando o cronómetro. Registar as observações no quadro abaixo.

#### Observações:

Líquido	água	mel	óleo	gel de banho
Tempo que o				
berlinde demorou a				
chegar ao fundo do				
copo (segundos)				

- 9. Colocar o copo com mel no frigorífico durante uma hora.
- **10.** Verificar com o mel arrefecido qual o tempo que um berlinde demora a chegar ao fundo.
- 11. Recuperar o berlinde com o auxílio da colher e corrigir o volume de líquido se necessário.

**12.** Deixar o copo atingir a temperatura ambiente e, seguidamente, colocá-lo dentro de um recipiente com água bem quente durante uma hora.

MEL

**13.** Verificar novamente o tempo que o mesmo berlinde demora a chegar ao fundo. Registar estas observações no quadro abaixo.

#### Observações:

Mel fr	rio Mel quente
Tempo que o	<u> </u>
berlinde demorou a	
chegar ao fundo do	
copo (segundos)	

- **14.** Lavar os copos e encher três deles com gel de banho até à marca.
- 15. Com os três berlindes de tamanhos diferentes verificar o tempo que cada um demora a chegar ao fundo do copo, efectuando de novo a experiência da largada dos berlindes. Registar os tempos observados no quadro abaixo.





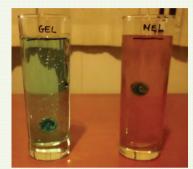
#### Observações:

Berlinde	<b>Ø</b>	<b>@</b>	
Tempo que o			
berlinde demorou a			
chegar ao fundo do			
copo (segundos)			

#### Explicação:

A viscosidade é uma propriedade das substâncias que mede a resistência ao escoamento, ou seja uma substância mais viscosa move-se mais lentamente do que uma menos viscosa, que por seu lado se diz mais fluida. Nesta actividade testámos a viscosidade de vários líquidos de uso corrente. Alguns

líquidos como a água têm baixa viscosidade, se os entornar-mos eles escoam rapidamente. Outros, como o mel, têm viscosidade elevada e demoram mais tempo a mexer-se. Quando deixamos cair um berlinde dentro de cada uma das amostras, este movimentou-se mais rápido nos líquidos menos viscosos e mais devagar nos mais viscosos, por isso os tempos foram menores para a água e maiores para o mel. A viscosidade depende de vários factores como a



natureza ou composição da substância, a temperatura e a pressão a que estão sujeitas. Neste caso testámos o que acontecia com a temperatura - ao arrefecermos o mel o berlinde ficou mais lento e ao aquecermos ficou mais rápido, ou seja a viscosidade diminuiu com o aumento de temperatura. Isto acontece porque quando aumentamos a temperatura de uma substância, as particulas que a constituem movimentam-se mais rapido, ou seja, a substância fica mais fluida, de modo semelhante ao que acontece nas transições entre os estados físicos, sólido/líquido/gasoso. O berlinde cai mais rápido no mel quente. Por último quando testámos berlindes de diferentes dimensões (atenção que o diâmetro do berlinde maior deve ser inferior a metade do diâmetro do copo, para que as paredes não interfiram) obtivemos tempos diferentes. A velocidade com que o berlinde cai vai depender da sua densidade, da sua dimensão, e da viscosidade do líquido. Sendo a viscosidade idêntica, porque é a mesma substância, e assumindo que os berlindes são feitos do mesmo material, a sua velocidade vai depender do seu tamanho, quanto maior, mais veloz.

### Bibliografia

[1] Adaptado de *Science Buddies Staff* (22 Janeiro de 2015), "Race Your Marbles to Discover a Liquid's Viscosity", http://www.sciencebuddies.org/science-fair-projects/project\_ideas/Chem\_p055.shtml (acedido a 27-04-2015)



## 11<sup>th</sup> International Meeting of the Portuguese Carbohydrate Chemistry Group / 6<sup>th</sup> Iberian Carbohydrate Meeting

O Grupo da Química dos Glúcidos da Sociedade Portuguesa de Química em parceria com o Grupo de Glúcidos da Real Sociedade Espanhola de Química (RSEQ) promove o 11.º Encontro Internacional do Grupo da Química dos Glúcidos (GLUPOR 11) e 6.º Encontro Ibérico dos Glúcidos, que decorrerá em Viseu entre 6 e 10 de Setembro. O simpósio será uma oportunidade para os participantes estabelecerem cooperações frutíferas na área dos glúcidos, contribuindo para a partilha de conhecimento, experiências e perspectivas em diversos domínios de base e de aplicação da ciência dos glúcidos.

No simpósio serão abordados diferentes campos da glicociência: Síntese, estrutura e análise; Biotecnologia e glicómica; Glicobiologia da doença e da patogénese; Química medicinal e biomolecular; Hidratos de carbono na alimentação e na agricultura; Outras aplicações de hidratos de carbono. O simpósio incluirá lições plenárias e convidadas, assim como comunicações orais selecionadas de entre os trabalhos submetidos e comunicações em *poster*. A Comissão Científica atribuirá prémios aos melhores *posters*.

glupor11@chemistry.pt http://glupor11.eventos.chemistry.pt





# 5<sup>th</sup> International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers (BIOPOL-2015)

A 5<sup>th</sup> International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers (BIOPOL-2015) terá lugar em Donostia-San Sebastian (Espanha). Todas as conferências anteriores desta série, que se iniciaram em Alicante em 2007, contaram sempre com mais de 250 investigadores de todo o mundo. A BIOPOL-2015 tem como objectivo proporcionar um fórum para que investigadores, estudantes e empresas de todo o mundo possam trocar ideias e opiniões sobre a investigação actual e novas aplicações de biopolímeros e biocompósitos.

Os tópicos da conferência incluem: Os bioplásticos a partir de polímeros naturais, extraídos directamente a partir da biomassa (polissacarídeos, proteínas, polímeros bacterianos); Bioplásticos termoplásticos e termofixos produzidos indirectamente a partir de biomassa; Bioprodução, biotecnologia e biodegradabilidade; Sistemas multifásicos; Aplicações industriais; Valorização dos agro-resíduos e águas residuais para a síntese de monómeros e produtos químicos.

Números especiais das revistas *Polymer, Degradation & Stability* (Elsevier), *Polymer International* (Wiley) e *Journal of Renewable Materials* (Scrivener Publishers) publicarão artigos de trabalhos seleccionados submetidos ao BIO-POL-2015.

www.biopol-conf.org biopol2015@biopol-conf.org



#### Conferência EPNOE (International Polysaccharide Conferences)

A conferência EPNOE (*International Polysaccharide Conferences*) tem periodicidade bienal e, desde 2013, tem sido organizada conjuntamente pela Rede de Excelência Europeia de Polissacarídeos (EPNOE) e pela divisão de Celulose e Materiais Renováveis da Sociedade Americana de Química (ACS). A 4.ª Conferência EPNOE que terá lugar de 19 a 22 de Outubro, em Varsóvia, tem como tema "Polissacarídeos e materiais avançados baseados em polissacarídeos: da ciência para a Indústria".

O objetivo da conferência EPNOE 2015 é reunir estudantes, cientistas e especialistas que trabalham na indústria, universidades e institutos de investigação para a troca de experiências, apresentação dos resultados da investigação, desenvolver uma plataforma de contactos científicos e intensificar a cooperação academia / indústria.

Nas várias sessões científicas serão abordados os seguintes temas: Biossíntese de polissacarídeos: Aspectos estruturais e químicos; Desmontagem, extracção e isolamento de polissacarídeos; Caracterização física, estrutural, superficial e química de polissacarídeos; Degradação química e enzimática, funcionalização e modificação de polissacarídeos; Produção, caracterização e usos de nanopolissacarídeos incluindo nanocelulose; Polissacarídeos em alimentos; Polissacarídeos em cuidados de saúde, cuidados pessoais e cosméticos; Materiais para engenharia verde e construção civil; Biorrefinaria (polpa e papel, uso de co-produtos e resíduos); Bioplásticos e compósitos reforçados com fibra; Engenharia de bio-recursos e bio-produtos; Bioeconomia; bio têxteis: *design* e tecnologia "amiga" do ambiente.

http://epnoe2015.ibwch.lodz.pl epnoe2015@ibwch.lodz.pl



#### 7<sup>th</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis

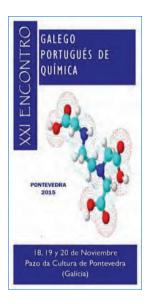
O 7<sup>th</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis decorrerá em Praga, de 3 a 6 de Novembro, numa organização da University of Chemistry and Technology de Praga, e da Universidade de Wageningen e do seu centro de investigação, além do Laboratório de Referência Nacional Holandês (NRL) para a monitorização de resíduos e contaminantes em alimentos e rações (RIKILT).

Este simpósio é dirigido a investigadores da área alimentar, quer da academia quer da indústria, para além de representantes de agências nacionais ou internacionais, de autoridades governamentais de controlo, e de laboratórios comerciais.

Em linha com o conceito de eventos anteriores, RAFA 2015 irá fornecer uma visão geral do estado da arte sobre estratégias analíticas e bioanalíticas de controlo da segu-

rança e qualidade alimentar e apresentar os desafios para novas abordagens neste domínio. Serão abordadas questões actuais e questões emergentes tais como: Alergénios, contaminantes industriais; Metais e metalóides; Resíduos de pesticidas; Nanopartículas; Contaminantes de embalagem; Determinações de bioactividade; Análise sensorial; Autenticação e fraude; Micro e nanossensores para alimentos; Alimentos orgânicos.

www.rafa2015.eu/ RAFA2015@vscht.cz



# XXI Encontro Galego-Português de Química

Desde a sua criação em 1985 que a série "Encontro Luso--Galego de Química" tem como objectivo proporcionar uma ligação entre a investigação e a indústria, em todos os aspectos fundamentais e aplicados da Ciência e Tecnologia Química, servindo como um veículo para a sua divulgação. Como nas edições anteriores, o Encontro será realizado sob a égide do Colegio Oficial de Químicos de Galicia (COL-QUIGA), a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ)

através da sua delegação do Porto, e com a colaboração da *Asociación de Químicos de Galic*ia-ANQUE.

Esta edição mantém a sua estrutura habitual com cinco conferências plenárias sobre temas actuais apresentados por cientistas de prestígio e sessões paralelas para as contribuições restantes: comunicações orais com um máximo de dez + cinco minutos, e comunicações em forma de painel. Em ambos os casos, procura-se facilitar o intercâmbio científico e tecnológico entre todos os participantes e manter o objectivo de realizar uma reunião com a mais elevada qualidade científica. Os tópicos abrangem: Bioquímica e biotecnologia; Fotoquímica; Química analítica; Catálise; Engenharia química e industrial; Química-física; Nanoquímica e nanotecnologia; Química orgânica; Química inorgânica; Química agro-mar-alimentar; Química dos solos; Química e sustentabilidade; Química e ambiente; Química e saúde; Educação e ensino de química.

encontro@colquiga.org http://www.colquiga.org/contenido.php?idpag=40&idcon =pag20110118203614



78

11º Encontro Nacional de Química Orgânica / 4º Encontro Nacional de Química Terapêutica

As divisões de Química Orgânica e Química Medicinal da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) organizam este evento conjunto entre 1 e 3 de Dezembro, no Porto. Pela primeira vez, sob os auspícios da SPQ, as competências destas duas áreas importantes da Química são reunidas num único evento, permitindo assim destacar as complementaridades e promover novas sinergias.

O programa científico inclui palestras plenárias e *keynotes* de cientistas de renome internacional, cujo trabalho tem sido importante nestas duas áreas. As comunicações orais incidirão sobre temas das principais linhas de investigação que incluem: Síntese orgânica; Métodos espectroscópicos (em Química orgânica); Compostos orgânicos naturais; Metabolismo e biodisponibilidade de fármacos; *Beyond small molecules*; Métodos computacionais e concepção de fármacos; Fármacos antitumorais e anti-infecciosos; Aplicações industriais.

Esta reunião permitirá o encontro de cientistas conhecimentos e perspectivas diferentes, desde os seniores aos jovens cientistas, possibilitando a discussão e a partilha das suas mais recentes "conquistas" num ambiente estimulante.

11enqo@chemistry.pt http://11enqo.eventos.chemistry.pt/



# 1<sup>st</sup> International Caparica Christmas Congress on Translational Chemistry

O 1<sup>st</sup> International Caparica Christmas Congress on Translational Chemistry (IC3TC-2015), que decorrerá entre 7 e 10 de Dezembro na Caparica, pretende ser um fórum internacional para partilhar os conhecimentos mais recentes em Química Translacional, para ajudar a defender o nome da Química em todo o mundo e reconhecer o valor da Química, uma ciência indispensável para atingir melhores condições de vida.

Os temas da conferência incluem: Química inorgânica; Química orgânica; Química analítica; Química-física; Engenharia química; Nanoquímica; Química de materiais; Bioquímica; Química educacional; Química medicinal; Estudos químicos de conservação cultural e patrimonial; Química marinha; Desenvolvimento químico de drogas.

Para além de lições plenárias convidadas haverá sessões de apresentação de trabalhos na forma de comunicação oral e em painel.

clodeiro@bioscopegroup.org http://www.ic3tc2015.com



#### 1 - 3 Julho 2015 em Coimbra

XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

xxivenspq@chemistry.pt xxivenspq.eventos.chemistry.pt

#### 4 - 9 Julho 2015 em Lille, França

Congrès de la Société Chimique de France (SCF'15) scf15@societechimiquedefrance.fr

www.societechimiquedefrance.fr/congres/scf-15/?lang=fr

#### 5 - 9 Julho 2015 em Bratislava, Eslováguia

21st International Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXI) eucomcxxi@guarant.eu www.eucomcxxi.eu

#### 5 - 10 Julho 2015 em Bordéus, França

11<sup>th</sup> International Symposium on Ionic Polymerization (IP'15)

ip15bordeaux@enscbp.fr
ip15.sciencesconf.org/

#### 14 - 17 Julho 2015 em Mezzocorona, Itália

9<sup>th</sup> In Vino Analytica Scientia Symposium (IVAS2015) ivas2015@fmach.it eventi.fmach.it/IVAS2015

#### 9 - 14 Agosto 2015 em Buxan, Coreia

45<sup>th</sup> World Chemistry Congress (IUPAC-2015) office@iupac2015.org www.iupac2015.org

#### 23 - 26 Agosto 2015 em Viena, Áustria

 $15^{th}$  European Conference on Solid State Chemistry ( $15^{th}$  ECSSC)

ecssc15@univie.ac.at ecssc15.univie.ac.at/

#### 2 - 4 Setembro 2015 em Évora

International Symposium on Synthesis and Catalysis 2015 (ISySyCat2015) isysycat@chemistry.pt isysycat.eventos.chemistry.pt/

#### 6 - 10 Setembro 2015 em Viseu

11<sup>th</sup> International Meeting of the Portuguese Carbohydrate Group (Glupor 11) / 6<sup>th</sup> Iberian Carbohydrate Meeting glupor11@chemistry.pt glupor11.eventos.chemistry.pt/

#### 6 - 10 Setembro 2015 em Bordéus, França

EUROANALYSIS 2015 p.garrigues@ism.u-bordeaux1.fr www.euroanalysis2015.com

#### 6 - 11 Setembro 2015 em Quioto, Japão

XVIII International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2015) solgel2015@kuchem.kyoto-u.ac.jp kuchem.kyoto-u.ac.jp/solgel2015/

#### 9 - 12 Setembro 2015 em Aveiro

International Conference on the History of Chemistry (10<sup>th</sup> ICHC)

FIS-10ICHC@ua.pt 10ichc-2015.web.ua.pt/

#### 20 - 24 Setembro 2015 em Kalamata, Grécia

9<sup>th</sup> International Conference on Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications (IMA 2015) ima2015@teikal.gr www.ima2015.teikal.gr/

#### 20 - 25 Setembro 2015 em Leipzig, Alemanha

15<sup>th</sup> EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2015) icce2015@fu-confirm.de www.icce2015.org/

#### 26 Setembro - 01 Outubro 2015 em Nice, França

10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE) Clementine.NICOLLET@GL-events.com www.ecce2015.eu/

#### 6 - 9 Outubro 2015 em San Sebastian, Espanha

5<sup>th</sup> International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers (BIOPOL-2015) biopol2015@biopol-conf.org www.biopol-conf.org/

#### 13 - 16 Outubro 2015 em Madrid, Espanha

Euro Food Chem XVIII eurofoodchemxviiimadrid2015@mastercongresos.com www.eurofoodchemxviiimadrid2015.com

#### 19 – 22 Outubro 2015 em Varsóvia, Polónia

4<sup>th</sup> International Polysaccharide Conference (EPNOE 2015) epnoe2015@ibwch.lodz.pl epnoe2015.ibwch.lodz.pl

#### 2 - 4 Novembro 2015 na Caparica

1st International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules (PTIM 2015) clodeiro@bioscopegroup.org www.pti2015.com

#### 3 - 6 Novembro 2015 em Praga, República Checa

7<sup>th</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (RAFA 2015) RAFA2015@vscht.cz www.rafa2015.eu

#### 18 – 20 Novembro 2015 em Pontevedra, Espanha

XXI Encontro Galego-Portugués de Quimica encontro@colquiga.org www.colquiga.org/contenido.php?idpag=40&idcon=p ag20110118203614

#### 1 – 3 Dezembro 2015 no Porto

11º Encontro Nacional de Química Orgânica / 4º Encontro Nacional de Química Terapêutica 11enqo@chemistry.pt 11enqo.eventos.chemistry.pt/









