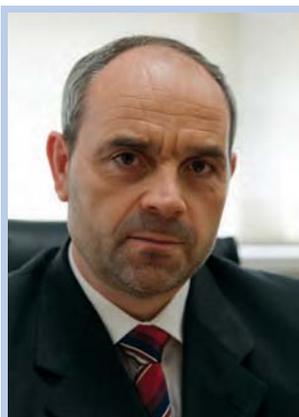


Índice

Editorial	2
Noticiário SPQ	3
Delegações e Divisões da SPQ	5
Artigos	
Onomástica organometálica. 4. Robert H. Grubbs: o cientista empreendedor <i>Carlos C. Romão</i>	13
Dicetopirrolpirróis – pigmentos e corantes versáteis <i>Vítor A. S. Almodôvar e Augusto C. Tomé</i>	23
Síntese e aplicações do autoindutor-2 e análogos <i>Vanessa Miranda, Inês M. Torcato e M. Rita Ventura</i>	27
Excertos da História do Laboratorio Chymico da Universidade de Coimbra. Parte II: Período 1860–1930 <i>Augusto Correia Cardoso</i>	33
Química e Ensino	
O quilograma e a mole: redefinição e rastreabilidade metrológica <i>Maria Filomena Camões</i>	45
Os princípios da Química Verde e a segurança laboratorial <i>Adélio A. S. C. Machado</i>	47
Química para os Mais Novos <i>Marta C. Corvo</i>	59
Destaques	61
Agenda	62



A metátese de olefinas é já uma reação “clássica” em síntese orgânica. Embora tenha sido descoberta nos anos 1950, foi a atribuição do Prémio Nobel da Química de 2005 a Yves Chauvin, Robert Grubbs e Richard Schrock pelo “desenvolvimento do método de metátese em síntese orgânica” que veio dar visibilidade a esta reação. Atualmente é usada na indústria química na síntese de compostos com estruturas muito diversas, desde produtos naturais, medicamentos, fibras sintéticas ou combustíveis.

Olefina é uma antiga designação, muito usada na indústria, para compostos com ligações duplas carbono-carbono (alcenos) e metátese significa transposição (mudar de um lugar para outro). Numa reação de metátese de olefinas ocorre a clivagem de ligações duplas C–C e a formação de novas ligações duplas C–C, mas agora os alcenos formados têm os grupos “CR¹R²” trocados. Esta reação, que é catalisada por complexos de metais de transição, tipicamente de ruténio ou molibdénio, é absolutamente invulgar e o mecanismo pela qual ela ocorre não é nada óbvio. Aliás, foram sendo apresentados mecanismos para esta reação mas, em geral, aquilo que era previsto por esses mecanismos não correspondia ao que era obtido experimentalmente. O mecanismo atualmente considerado como o mais provável foi proposto por Chauvin em 1971 e envolve a formação de complexos reativos metal-carbeno (M=CR¹R²). Aquando da divulgação do Prémio Nobel da Química de 2005, a Academia Real das Ciências da Suécia divulgou um *cartoon* que ilustra a metátese de olefinas como um baile onde, a meio da dança, os pares (os alcenos) trocam de parceiros (os grupos “CR¹R²”). Essa troca é promovida por um bailarino muito (re)ativo (o catalisador) que, no meio do salão, colide com os outros pares e forma novos pares. Na capa deste número do QUÍMICA recria-se esse *cartoon*. O contributo de Robert Grubbs para o desenvolvimento da metátese de olefinas é magistralmente descrito no artigo “Onomástica organometálica. 4. Robert H. Grubbs: o cientista empreendedor” (página 13).

Neste número salientam-se também dois artigos sobre a história da Química na Universidade de Coimbra e um sobre a relação entre os princípios da Química Verde e a segurança laboratorial, com especial atenção à sua implementação em trabalhos práticos nos ensinos secundário e superior.

Augusto Tomé

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 148, janeiro-março 2018

Redação e Administração

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

Editor

Augusto Tomé

Editores-Adjuntos

Ana Paula Esteves, Carlos Serpa, Paulo Mendes,
Sérgio M. Santos, Vasco D.B. Bonifácio

Comissão de Aconselhamento Editorial

A.M. Nunes dos Santos, Helder T. Gomes, Hugh D.
Burrows, João Paulo R. F. André, Joaquim L. Faria,
Jorge Morgado, Mário N. Berberan-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

1 250 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 Direção 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



Reunião anual da *Division of Food Chemistry* – EuCheMS

Por ocasião do XIX EuroFoodChem, realizado de 4 a 6 de outubro de 2017, em Budapeste, decorreu a reunião anual da *Division of Food Chemistry* da EuCheMS, na qual se fizeram representar sociedades de diversos países, entre as quais a Sociedade Portuguesa de Química. No âmbito desta reunião anual, tiveram lugar as eleições para diferentes cargos dentro da Divisão. Assim, Marco Arlorio, representante da Sociedade Italiana de Química, foi reeleito presidente da Divisão, Joana Amaral, da Sociedade Portuguesa de Química, foi eleita secretária geral e Michael Murkovic, da Sociedade Austríaca de Química, foi eleito tesoureiro.

Relativamente a congressos relevantes no âmbito da Divisão, ficaram agendados os seguintes: o CoCoTea 2018 Asia (data e local a anunciar), o XX EuroFoodChem (em 2019, Porto, Portugal) e o 9th International Congress on Pigments in Foods (agosto de 2019, Oldenburg, Alemanha).

Durante a reunião, e também na sessão de abertura do congresso, foi recordado o Prof. José Empis, secretário da FCD-EuCheMS entre 2001 e 2005, falecido a 29 de setembro de 2017.

Joana Amaral

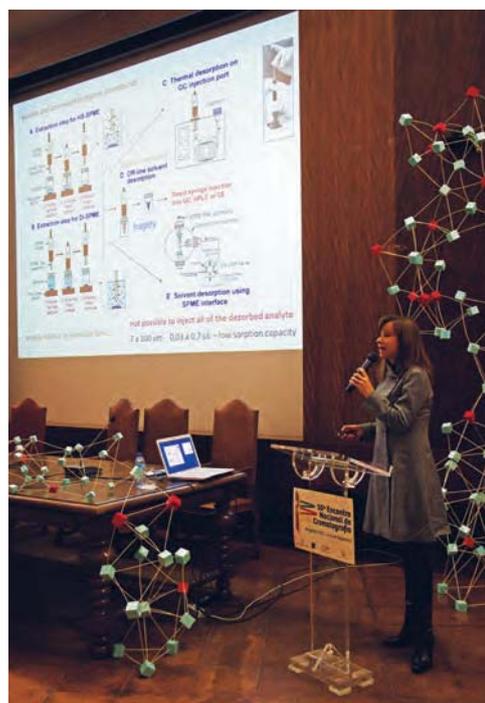
Representante da SPQ na *Division of Food Chemistry* - EuCheMS



10.º Encontro Nacional de Cromatografia

Decorreu em Bragança, de 4 a 6 de dezembro, o 10.º Encontro Nacional de Cromatografia, realizado sob os auspícios do Grupo de Cromatografia da SPQ. Coube ao Instituto Politécnico de Bragança o prazer de receber e organizar este evento, em colaboração com o Centro de Investigação de Montanha (CIMO) e a SPQ. À semelhança dos anteriores, este encontro, que pretende ser um destacado fórum de discussão dos mais recentes avanços em cromatografia, privilegiou a divulgação de trabalhos sobre os fundamentos, desenvolvimentos e aplicações de técnicas cromatográficas nas mais variadas áreas do conhecimento científico. Este Encontro teve 184 participantes provenientes de seis países (Portugal, Brasil, Itália, Espanha, Rússia e Cazaquistão).

Participaram na sessão de abertura a Prof. Doutora Isabel C.F.R. Ferreira (Presidente do grupo de Cromatografia da SPQ), o Prof. Doutor Sobrinho Teixeira (Presidente do Instituto Politécnico de Bragança), o Dr. Hernâni Dias (Presidente da Câmara Municipal de Bragança), o Prof. Doutor



Sessão plenária do 10.º ENC - Maria Eugênia Queiroz (Universidade de São Paulo, Brasil).

Vítor Freitas (em representação do Presidente da SPQ) e o Prof. Doutor Miguel Vilas-Boas (Diretor da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança). O programa científico incluiu três lições plenárias, cinco comunicações convidadas, 48 comunicações orais, organizadas em duas sessões paralelas, e 131 comunicações em painel. Foram ainda organizadas cinco comunicações orais a cargo de empresas patrocinadoras do encontro (Bruker, Izasa Scientific, MT Brandão Lda., Thermo Unicam Sistemas Analíticos e Waters) e a realização dos seguintes cursos: “Aspectos úteis da técnica de UHPLC-DAD-ESI-MSN na identificação de compostos bioativos de origem vegetal”, ministrado pela Dra. Susana Cardoso (QOPNA, Universidade de Aveiro), e o curso “GC-MS aplicada à análise de metabolitos secundários: aspectos teóricos e práticos”, ministrado pela Dra. Sónia Santos (CICECO, Universidade de Aveiro).

Com a colaboração de patrocinadores, foram atribuídos os seguintes prémios: “Prémio Tecnocroma de Cromatografia” para a melhor comunicação oral, consistindo numa Coluna de HPLC, GC ou cartuchos SPE até ao montante de 1.000,00€ + IVA, atribuído a Cátia Martins; “Prémio Bruker de Cromatografia” para a melhor comunicação em painel, consistindo em material de Cromatografia da Bruker, no valor de 250€, atribuído a Cátia Magro; e “Prémio Solítica, Soluções analíticas, Lda” para a melhor comunicação em painel, consistindo numa coluna de HPLC Universal C18, atribuído a João Ribeiro.

A organização do encontro contou com o Alto Patrocínio de Sua Excelência o Presidente da República e com o apoio dos seguintes patrocinadores: Bruker, UNICAM, Waters, Izasa Scientific, MT Brandão Lda., SCIEEX, Tecnocroma, Maldral, Soquímica, Paralab, I.L.C. – Instrumentos de Laboratório e Científicos, Lda., Solítica, Soluções analíticas, Lda., Frilabo, Câmara Municipal de Bragança e Fundação Caixa CA.

Durante o encontro teve lugar a reunião do Grupo de Cromatografia, na qual o Dr. Marco Gomes da Silva, da Universidade Nova de Lisboa, foi nomeado como próximo presidente. Na sessão de encerramento do encontro foi anunciado que o 11.º Encontro Nacional de Cromatografia decorrerá em 2019 em Lisboa.

Isabel Ferreira, Lillian Barros e Joana Amaral
Comissão Organizadora



12.º Encontro Nacional de Química Orgânica (12ENQO) e 5.º Encontro Nacional de Química Terapêutica (5ENQT)

O 12.º Encontro Nacional de Química Orgânica (12ENQO) / 5.º Encontro Nacional de Química Terapêutica (5ENQT) decorreu entre 17 e 19 de janeiro de 2018 em Coimbra. A organização deste encontro científico foi da responsabilidade das Divisões de Química Orgânica e Química Terapêutica da SPQ.

A cerimónia de abertura contou com a presença do Prof. Amílcar Falcão, Vice-Reitor da Universidade de Coimbra, do Prof. Artur Silva, Presidente da SPQ e das Presidentes das Divisões de Química Orgânica e de Química Terapêutica da SPQ, Prof. Teresa Pinho e Melo e Prof. Matilde Marques, respetivamente.

A natureza interdisciplinar do congresso refletiu-se num programa científico com excelentes conferencistas. As conferências plenárias contaram com a contribuição de Artur Silva (Univ. Aveiro), Janine Cossy (ESPCI ParisTech, França), Luis G. Arnaut (Univ. Coimbra), Maria Laura Bolognesi (Univ. Bolonha, Itália), Stephen Hashmi, (Univ. Heidelberg, Alemanha) e Stuart Conway (Univ. Oxford, Inglaterra). O programa científico incluiu igualmente oito *keynotes* apresentadas por cientistas portugueses e seis comunicações orais convidadas. Foram ainda selecionadas 14 comunicações orais e cerca de 120 comunicações em painel.

O Encontro caracterizou-se por uma atmosfera propícia à discussão científica com a participação ativa dos conferencistas em todas as sessões científicas, incluindo sessões de *posters* muito concorridas.

É já uma tradição que o ENQO incluía uma cerimónia de atribuição dos Prémios de Mérito da Divisão de Química Orgânica, que visam distinguir a carreira de jovens químicos (Prémio para Melhor Químico Orgânico Jovem), bem como as melhores teses de doutoramento e de mestrado em Química Orgânica. O objetivo desses prémios é o de promover a excelência em Química Orgânica desenvolvida por jovens investigadores em instituições nacionais.

Pela primeira vez foram também atribuídos Prémios de Mérito da Divisão de Química Terapêutica, tendo sido distinguidas a melhor tese de doutoramento e a melhor tese de mestrado realizadas nesta área em instituições nacionais.



Entrega do prémio Melhor Químico Orgânico Jovem a Alexandre F. Trindade. Entregaram o prémio o Prof. Artur Silva e a Prof. Teresa Pinho e Melo.

O Encontro e os prémios tiveram o patrocínio de revistas de referência da área de Química Orgânica, a saber, *The Journal of Organic Chemistry* e *European Journal of Organic Chemistry*, bem como da *ChemPubSoc Europe* e da revista *Pharmaceuticals*. Por outro lado, a reunião foi apoiada pela Federação Europeia de Química Medicinal (EFMC), registando-se com satisfação ter sido a primeira vez que a EFMC patrocinou um evento desta natureza em Portugal. Foi também com agrado que recebemos o apoio da indústria farmacêutica, nomeadamente da BIAL, Bluepharma e BSIM², bem como de outras empresas como a LaborSpirit, Reagente 5, Bruker, Gravimeta, Tecnocroma, ILC, José Gomes dos Santos, Soquímica e Navigator.

No final do congresso foram atribuídos prémios para as melhores comunicações orais e em painel apresentadas por jovens químicos nas áreas de Química Orgânica e de Química Medicinal.

O evento reuniu cerca de 200 conferencistas, desde especialistas de Química Orgânica e de Química Medicinal a muitos jovens estudantes e investigadores em pós-doutoramento, cuja participação entusiasta demonstrou a vitalidade destas áreas no país.

O 'relatório de reunião', contendo os resumos de todos os trabalhos apresentados, será publicado brevemente pela revista *Pharmaceuticals*.

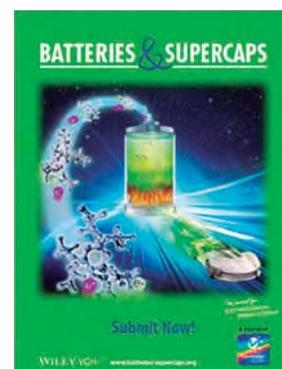
Teresa Pinho e Melo
Matilde Marques

Batteries & Supercaps

A ChemPubSoc Europe tem uma nova revista, a *Batteries & Supercaps*. Esta revista vem aumentar a já grande família de revistas da ChemPubSoc Europe: *European Journal of Organic Chemistry*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *Chemistry – A European Journal*, *ChemBioChem*, *ChemCatChem*, *ChemElectroChem*, *ChemMedChem*, *ChemPhotoChem*, *ChemPhysChem*, *ChemPlusChem*, *ChemSusChem*, *ChemistryOpen* e *ChemistrySelect*.

A ChemPubSoc Europe é um consórcio constituído por 16 Sociedades de Química de 15 países europeus e pela Wiley-VCH. A SPQ é uma das sociedades que integram esse consórcio.

Informação sobre a revista em: [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)2566-6223/](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)2566-6223/)



A Química na Universidade de Coimbra Do nascimento auspicioso à afirmação tardia



José Simões Redinha é licenciado em Ciências Físico-Químicas pela Universidade de Coimbra (1951) e doutorado em Química, especialidade Química-Física, pela Universidade de Londres (1958).

Foi professor de Termodinâmica do Departamento de Química da Universidade de Coimbra e coordenador de uma linha de investigação do INIC dedicada ao estudo da termodinâmica de soluções e à simulação computacional de compostos de interesse farmacêutico em estado gasoso e em solução.

É professor jubilado desde 1997.

Nos séculos XVII e XVIII as velhas universidades europeias passaram por uma grave crise, como acontece a qualquer instituição de utilidade pública quando deixa de acompanhar o tempo: fica desligada da sociedade que devia servir e torna-se obsoleta. O Renascimento acabava de colocar o homem no centro do mundo e alertá-lo para a obrigação de explorar, em benefício próprio, a Natureza criada por Deus com esse fim. O acordar da consciência humana para a tarefa que lhe era entregue e a libertava das amarras do passado deu origem a ventos de mudança que varreram todos os setores da vida humana. Nesta revolução cultural participaram os alquimistas Paracelsus, Agricola e Palissy, o astrónomo Copérnico, o médico Andreas Vesalius, o monge e teólogo Martinho Lutero e o filósofo, ensaísta e político Francis Bacon. Este, na sua obra *Novum Organum* (1620), defendia a ideia de que “a Natureza não se vence, senão quando se lhe obedece” [1], aforismo que repete ao longo do livro: “mas se alguém se dispõe a instaurar e estudar o poder e o domínio do género humano sobre o universo, a sua ambição (se assim pode ser chamada) seria sem dúvida a mais sábia e a mais nobre de todas. Pois bem o império do homem sobre as coisas se apoia unicamente nas artes e nas ciências. A Natureza não se domina, senão obedecendo-lhe” [2]. Para conhecer a Natureza era necessário observá-la, não simplesmente com um sentido estético, mas interrogando-a por meio da experimentação, de modo a conhecer a sua estrutura. Os dados fornecidos pela observação e pelas experiências seriam convertidos por um processo metodológico (para Bacon o indutivismo) em conhecimento dado pela razão — o conhecimento científico.

Nestes dois séculos, em todas as áreas do conhecimento e em vários países, surgiram homens que se dedicaram

apaixonadamente à ciência. Alguns possuíam fortuna pessoal para poderem viver sem exercer outra atividade que não fosse a sua entrega ao estudo e a instalar os seus laboratórios de pesquisa, como sucedeu com Boyle, Cavendish e Lavoisier. Outros encontraram patrocinadores ricos e influentes, como Priestley, que foi convidado por Lord Shelburne para seu bibliotecário e mordomo, tendo-lhe oferecido um bom salário, acesso à sua magnífica biblioteca, o encargo de subsidiar a sua investigação e de lhe conceder uma pensão de reforma [3]. Vários retiravam das suas economias o dinheiro necessário para as suas experiências em que ocupavam todo o tempo livre das obrigações profissionais. É o caso de Scheele que destinava a maior parte do dinheiro que ganhava ao laboratório instalado nas farmácias onde trabalhava como ajudante, depois como diretor e mais tarde como proprietário. Das 600 libras que a sua farmácia rendia, retirava 100 para as suas despesas e o restante era gasto no laboratório [4]. É impressionante como com um laboratório modesto conseguiu ser tão produtivo em descobertas de grande valor científico.

O movimento científico de que estamos a tratar — a revolução científica, como lhe chamou Alexandre Koyré em 1939 [5] — operou-se fora da universidade. Esta manteve-se presa ao passado pela religião, indiferente, senão mesmo hostil, à mudança: mais as universidades do Sul da Europa, dominadas pelo catolicismo, fechado na sua impenetrável ortodoxia dogmática, do que as do Norte, influenciadas pelo protestantismo, confissão mais aberta à novidade e à liberdade de pensamento. Mesmo as personalidades que participaram no movimento e que estavam ligadas à universidade, como Galileu e Newton, fizeram as suas descobertas sem qualquer intervenção desta. A universidade não se apercebeu da mudança dos tempos.

Na época, a situação da universidade portuguesa era grave porque D. João III, não se tendo poupado a esforços para a restaurar e dotá-la de um excelente corpo docente, ao entregar a educação à Companhia de Jesus — saída do Concílio de Trento, onde assumiu grande protagonismo como contra-reformista militante e de conseguir instalar no país o Tribunal do Santo Ofício —, condenou-a irremediavelmente a permanecer na era medieval. A sua arreigada crença religiosa manteve-o prisioneiro do passado, não lhe deu a liberdade mental para operar a mudança tão oportuna como necessária. A universidade reformista foi morta à nascença pelo criador e ficámos com uma universidade medieval que se ia arrastar penosamente durante dois séculos a ensinar as *Sentenças* de Pedro Lombardo, escritas no século XII, e a *Summa Theologiae* de Tomás de Aquino, escrita no século XIII, no meio de um mundo em profunda renovação. Pode avaliar-se a situação a que se chegou pelo edital mandado afixar em 1746 pelo reitor do Colégio das Artes, padre jesuíta José Veloso, proibindo “opiniões novas pouco recebidas, ou inúteis para o estudo das *Sciencias maiores* como são as de Renato Descartes, Gracendo, Neptono e outros” [6]. Passe o ridículo do apor-tuguesamento dos apelidos de Gassendi e Newton, fica o testemunho de a quem estava entregue a formação da nossa mocidade — compelida a manter-se na ignorância por quem assumira o dever de a educar.

O marquês de Pombal, ministro de D. José I, expulsou os jesuítas do reino e empreendeu uma reforma de todo o ensino. No que respeita à universidade, a sua intenção de a reformar foi conhecida publicamente quando, em dezembro de 1770, nomeou a Junta de Providência Literária, encarregada de estudar as causas da decadência da universidade, de propor as medidas para a restaurar e de lhe dar novos estatutos. O rei ratificou-os em 28 de agosto de 1772 e nomeou o marquês visitador, com plenos poderes para proceder à fundação da nova universidade. Pombal deslocou-se a Coimbra para fazer a entrega dos estatutos à universidade, o que aconteceu a 29 de setembro em cerimónia solene, tendo permanecido na cidade até 24 de outubro a tratar das medidas necessárias à instalação da reforma.

Além da remodelação que fizera nos currículos e nos métodos de ensino das faculdades já existentes, a nova reforma criou duas novas: a de matemática e a de filosofia. O curso filosófico concedia o grau de bacharel ao fim de quatro anos de estudo, sendo o último inteiramente dedicado à Química, o que representava uma fração significativa do currículo escolar ocupada por esta disciplina.

Os estatutos [7] determinavam que o estudo da química se fizesse pela observação e experimentação, traçavam o programa da cadeira, dando ênfase à afinidade química e ao estudo dos compostos e acrescentavam: “como as lições teóricas não podem ser bem compreendidas sem as práticas delas” o professor “dará as lições competentes de prática no laboratório, nas quais não fará dos seus discípulos meros espetadores, mas sim os obrigará a trabalhar nas mesmas experiências, para se formarem no gosto de observar a Natureza e de contribuírem por si mesmos ao adiantamento e progresso desta ciência”. Foi mandado construir um laboratório para a prática de química: o Laboratório Chimico (Figura 1) [8].



Figura 1 — Laboratório Chimico (Universidade de Coimbra).

A atenção que o marquês dispensou à Química transparece no programa da cadeira, na forma completa como acautela os aspetos relativos ao seu ensino, na ligação da ciência à vida económica e na participação que lhe cabia no progresso científico. Até o edifício revela a dignidade e a visão de futuro que o reformador lhe quis dar: fachada de estilo neoclássico, linhas simétricas, proporções equilibradas, frontão triangular suportado por quatro colunas, gosto educado — é a arte da idade das luzes a assinalar de forma condigna a data; interior com espaços amplos adaptados às funções a que se destinavam — é obra construída não só para servir no presente, mas também no futuro. A 29 de outubro de 1772, com a entrega dos novos estatutos à Universidade, nasceu a Química em Portugal, rodeada dos maiores cuidados para se poder desenvolver e afirmar.

Em 1 de novembro de 1772, o jovem cientista francês Antoine Laurent Lavoisier depositava nas mãos do secretário-geral da *Académie Royale des Sciences* de Paris, um *pli cacheté* para ser aberto quando o seu autor julgasse conveniente. A nota selada foi lida na sessão de 5 de maio de 1773 e soube-se, então, que ela continha os resultados da investigação efetuada por ele, entre 10 de setembro e 1 de novembro do ano anterior, relativos à combustão do fósforo e do enxofre e à decomposição do litargírio¹ pelo calor.

Lavoisier ficou impressionado com a quantidade de ar envolvido nestas transformações e ciente de que a participação do ar era a causa da variação de peso que as acompanhava, fenómeno observado desde há muito, mas para o qual não se tinha encontrado explicação convincente. Face aos resultados que obteve, o autor colheu a ideia de que eles iam revolucionar a química que estava a ser seguida. Quis assegurar a prioridade da descoberta, não a dando a conhecer antecipadamente sem possuir dados mais completos sobre ela, e mantendo afastados potenciais concorrentes.

Os resultados preliminares levaram Lavoisier a definir como estratégia a construção de uma cadeia que ligasse os elos soltos, como eram os elementos fornecidos pelos autores anteriores, a qual iria ocasionar uma revolução na Física e na Química, como escreveu no célebre memorando de 20 de fevereiro de 1773 [9]. Livre das amarras aos conceitos da química em vigor na época, continuou a sua investigação, seguindo uma tática de avanços sistemáticos e usando técnicas que lhe fornecessem resultados quantitativos de elevada precisão. A boa preparação em matemáti-

¹ Litargírio = óxido de chumbo, PbO.

ca e lógica, recebida do filósofo Condillac (que admirava), dava-lhe capacidade para teorizar, ou seja, para conseguir a tal cadeia que procurava. O caminho traçado por Lavoisier é um dos exemplos dos princípios de tática e estratégia seguidos pelos autores das grandes conquistas da ciência, citados e enaltecidos por James Conant [10]. A antecipação com que o delineou é obra de um génio.

Por 1778, tinha dados seguros que o levavam a concluir que a calcinação e a combustão eram reações entre os materiais envolvidos e o oxigénio, um dos componentes do ar atmosférico. Não se ficou pela explicação destas transformações que vinham mostrar que o flogisto era uma doutrina científica errada e continuou a investigação com a finalidade de conferir à sua teoria uma maior generalização. Provou que a matéria era constituída por corpos simples, elementos indivisíveis por qualquer método químico e que da combinação desses elementos resultavam todos os compostos existentes na Natureza. Elaborou numa lista com trinta e três elementos que continha algumas incorreções e dotou a nova química com uma linguagem com carácter sistemático e racional. Mostrou pelas vias analíticas e sintéticas que a água era um composto resultante da combinação dos elementos oxigénio e hidrogénio. Coligiu o seu trabalho em *Traité Élémentaire de Chimie*, publicado em 1789, que conferia à química a categoria de ciência [11] e que, pela originalidade, previsão e desenvolvimento, só poderia ter sido feito por um génio.

No momento em que os estatutos da Universidade de Coimbra, entregues por Pombal, deram início ao estudo da Química em Portugal, decorriam em França as experiências que iriam conferir a esta disciplina o estatuto de ciência. Esta circunstância era uma vantagem valiosa por aproveitar o entusiasmo com que a sociedade recebe tudo o que chega de novo. Este favorecimento, a juntar à crença na ciência que caracterizou a época das luzes e ao berço acolhedor que lhe foi dado pelo marquês, leva-nos a concluir que a Química teve um nascimento auspicioso.

Infelizmente, bem cedo o seu desenvolvimento iria enfrentar condições muito adversas: D. José morreu em 1777 e o marquês, seu valido (protegido) e ministro, foi demitido, perseguido e alguns dos muitos inimigos, que o seu carácter despota e a política regalista que seguiu lhe trouxeram, pretenderam destruir toda a sua obra. A universidade reformada tinha apenas cinco anos quando deixou de ter a proteção de que ainda necessitava e passou, pouco depois, a ser alvo da crítica acérrima dos políticos.

Em novembro de 1807 o país foi invadido e ocupado pelas tropas napoleónicas durante quatro anos, período em que a Universidade fechou as portas, com professores e estudantes envolvidos na defesa da sua pátria. Expulso o invasor, o país saqueado ficou a braços com a despesa de manutenção dos ingleses que tinham acorrido em nossa defesa e por cá foram ficando à frente da administração, em substituição do rei que se refugiara no Brasil. Em suma, um país destroçado tendo diante de si o espetro da fome e da miséria. Com as invasões francesas, o liberalismo ganhou força e, a partir dos anos vinte, Portugal entrou num período de conflitos internos permanentes que se prolongaram por três décadas. Primeiro, os confrontos entre liberais e absolutistas que terminaram em guerra civil. O Laboratório Químico esteve encerrado de 28 de fevereiro de 1829 a 28

de junho de 1834, período em que não se registou qualquer atividade docente nem trabalho realizado por professores. O triunfo do liberalismo não trouxe a paz: imediatamente se iniciaram as lutas pelo poder entre as duas fações que se formaram, vintistas e cartistas, digamos extremistas e moderados, que tiveram como epílogo a guerra da Patuleia com o encerramento do Laboratório durante todo o ano letivo de 1846-1847.

Apesar da instabilidade político-social e da carência de meios — fatores muito adversos ao crescimento científico —, eles não foram os únicos nem, quiçá, os mais responsáveis pelo atraso que se verificava na química, em meados de 1800, e que se iria agravar com o tempo. A causa primordial tinha a sua origem dentro da instituição, como teremos oportunidade de mostrar.

Como já dissemos, a química portuguesa foi introduzida na universidade precisamente quando este ramo do saber passava de pré-ciência a ciência estabelecida. O salto foi enorme, seguido de um desenvolvimento tão rápido que a química foi o ramo dominante da ciência no século XIX. Não tivemos professores preparados para poderem acompanhar esta evolução. Vandelli, lente de química e de botânica, no início da lição inaugural da primeira destas cadeiras, confessa nunca ter pensado em vir a ser o primeiro professor a ensinar “a *Scienza Chimica*, à qual eu tão-somente me tenho aplicado para investigar os segredos da Natureza corpórea quanto pela experiência se pode alcançar”. A terminar a lição, recomendou como livro de estudo *Institutiones Chemiae* de Spielmann, publicado em 1763 (com uma segunda edição em 1766) [12] e, sem qualquer critério respeitante à antiguidade dos textos, citou vários autores que os alunos mais ambiciosos poderiam ler [13]. Era um professor que não tinha formação em química e não chegou a escrever as lições como era obrigado por determinação régia. Homem de iniciativas e ambicioso, a sua vida universitária foi marcada pela procura de réditos ou de boas-graças dos governantes.

O lente que se lhe seguiu foi Thomé Rodrigues Sobral, um professor dedicado ao laboratório, que deu grande desenvolvimento aos trabalhos práticos. Na retirada das tropas francesas da 1.ª invasão, em 1809, e no combate à peste que grassou em Coimbra por essa altura, acorreu a pôr a química ao serviço dos seus concidadãos com o fabrico de pólvora para o exército e com a desinfeção por cloro dos lugares assolados pela epidemia. Apesar destes méritos, não foi professor que desse desenvolvimento à ciência, pois só deixou de dar as lições pelo livro de Scopoli [14], publicado em 1777, usando a química anterior a Lavoisier, quando a obra foi rejeitada pela faculdade. A 30 de julho de 1798, a congregação da faculdade tratou da aprovação do livro de química para o ano letivo seguinte, tendo-se registado um empate entre os membros que eram a favor da continuação do livro de Scopoli e os que eram de opinião que este devia ser substituído. Pedido o voto por escrito ao diretor da faculdade, que não tinha estado presente, a sua resposta sobre o livro que vinha sendo adotado é elucidativa acerca da desatualização do ensino: “Sempre rejeitei e rejeito como incapaz para o ensino público, como indigno de aparecer nas presentes luzes da química e além disso vergonhoso para os que o apadrinham e infamatório para a Faculdade. Sempre fui de parecer que se ensinasse por Lavoisier pelo

crer mais conforme à química geral filosófica... Porém já que a Faculdade não foi por aí voto só a fim de desterrar o Scopoli...” [15]. A situação era indesculpável pois o *Traité* tinha sido publicado iam decorridos nove anos.

Secretariou a reunião da faculdade o lente substituto, Vicente Coelho de Seabra, natural do Brasil, autor do livro *Elementos de Chimica* [16], publicado em duas partes (1788 e 1790). No livro é usada a química lavoisiana que o autor foi recebendo através dos seus divulgadores, entre os quais se distinguiu Fourcroy, porque o *Traité* só seria publicado em 1789. Seabra dedicou o seu livro à Sociedade Literária do Rio de Janeiro para o ensino da química no Brasil. Há quem considere os *Elementos de Chimica* como a introdução das ideias de Lavoisier no nosso país, o que o colocaria no topo da lista dos aderentes à nova teoria. Esta conclusão é manifestamente exagerada, pois o livro nunca foi adotado para as lições da cadeira de química e, vinte anos depois da sua publicação, a situação do ensino desta ciência era a que acabámos de descrever. A obra revela, simplesmente, os dotes intelectuais de Vicente de Seabra e a sua sede pelo saber. Publicada logo após a conclusão dos seus graus na Faculdade de Filosofia, é admirável como um estudante que ouviu as lições de química por Scopoli teve a iniciativa de acompanhar a revolução de Lavoisier. Mas os seus *Elementos* não tiveram qualquer impacto na química do país, até porque a morte prematura levou-o antes de chegar a lente catedrático, o que lhe daria oportunidade de os fazer chegar à mão dos estudantes e de terem o impacto científico que mereciam. O que eles encerram é uma lição intemporal para quem tem por missão a formação dos jovens: o ensino deve ser mais orientado para o despertar das vocações do que para diplomar eruditos. Se assim não for, corremos o risco de emoldurar as suas mentes em caixilhos do presente, senão mesmo do passado. Seabra teve capacidade de iniciativa para se libertar, mas muitos não a terão.

Por estranho que pareça, os lentes não sentiram, até ao fim do século, necessidade de especialização. Os candidatos à docência universitária tinham de possuir o grau de doutor para poderem ser admitidos. Este era obtido pelos bacharéis formados, após um ano de estudo das matérias do curso e a apresentação duma dissertação sobre um tema determinado. Admitido como lente substituto ou como demonstrador, passava a prestar serviço em várias cadeiras em simultâneo, que variavam de um ano para o outro, consoante as necessidades da faculdade. Promovido à categoria de lente, eram frequentes os casos em que, depois de vários anos como proprietário da cadeira, se candidatava a uma vaga de outra que surgisse. Este procedimento só era possível numa situação de pouca exigência científica do ensino.

Simões de Carvalho, lente de química orgânica e de análise química, de 1865 a 1868, passou a lente proprietário de zoologia, posição que ocupou durante três anos, ao fim dos quais se transferiu para agricultura, onde esteve os nove anos que faltavam para se jubilar. Pereira Jardim foi lente de física e de química inorgânica, de 1857 a 1860, e depois lente de mineralogia e geologia e de arte de minas, de 1868 a 1879. Manuel Paulino de Oliveira foi lente de química orgânica, de 1873 a 1888, diretor do Laboratório Químico, de 1877 a 1888, e lente de zoologia e diretor do museu, de 1888 a 1899 [17]. Fica a ideia de que um pro-

fessor seria, nestes casos, um leitor antecipado da matéria que lecionava.

A Universidade — como instituição criadora e divulgadora do saber, vetor da civilização humana — é perene, universal, livre e perfeita e não é afetada pelas crises por que passam as universidades reais e concretas. Ela é para estas um ideal que não podem perder de vista e, se isso acontecer, irão aparecendo os meios para vencer as dificuldades que experimentam. Recebem apoio do governo do país através de medidas legislativas e meios financeiros; dos que estão à frente do seu governo, organização e dinamização da sua atividade e ainda a transmissão dos seus anseios e carências às instâncias superiores; dos seus professores, a inteligência e uma dedicação sem limites. E foi isto que aconteceu na universidade portuguesa ao longo do tempo: o atraso em que vivia nunca a desorientou a ponto de perder a ambição de o vencer.

A reforma de 1844 [18] da autoria de Costa Cabral foi um passo no caminho da modernização. O curso filosófico, ministrado em duas cadeiras, passou a compreender o estudo da química inorgânica, química orgânica, análise química e filosofia química. O número de professores passou de um para dois e, pela primeira vez, foram consideradas especialidades de química. O plano de estudo estabelecido por esta reforma vigorou até à implantação da República, com alguns ajustes.

Os progressos da química foram tornando os laboratórios pombalinos desajustados ao ensino e com necessidade de grandes obras. A partir do início da segunda metade do século XIX, foram-se fazendo obras de remodelação e de adaptação com alguma expressão, mas muito aquém do necessário. Em 1870, o diretor, Miguel Ferreira Leão, mandou fazer o levantamento das obras necessárias que importavam em 1.872\$000 reis. O governo não concedeu o financiamento solicitado e o diretor do laboratório, com o auxílio da faculdade, arrancou com o projeto, que foi executado por administração direta e continuado pelos seus sucessores, Paulino de Oliveira e Correa Barata.

Ao mesmo tempo que as obras iam decorrendo, ia-se procedendo à aquisição de grandes quantidades de produtos químicos, aparelhagem de utilização corrente e de alguma outra para estudos específicos. Terminadas as obras, o Laboratório — com instalações novas, uma rede de distribuição de água corrente pelos laboratórios, um alambique para a produção de água destilada com capacidade para satisfazer todos os serviços, armazéns fornecidos de reagentes e de material laboratorial — ficou preparado para poder acompanhar o progresso da ciência. Em 1892, Sousa Gomes referiu-se a esta modernização nos seguintes termos [19]: “Ao trabalho persistente dos diretores Drs. Leão, Paulino e Barata, eficazmente auxiliados pelos chefes de trabalhos Dr. Tollens (1869-1870) e Santos Silva se deve esta radical transformação, muito lenta é certo, mas que representa um verdadeiro milagre de tenacidade e economia por ter sido feita com os minguados recursos da magra dotação do Laboratório, que era até de um pouco tempo de 800\$000 reis anuais, e está reduzida hoje a pouco mais de 500\$000”.

O nível de ensino foi melhorando com a atualização da bibliografia, seguindo os livros de autores franceses que iam aparecendo, e a química foi abandonando o caráter de

auxiliar da medicina e da farmácia que lhe fora dado pelos primeiros professores, para passar a dar maior relevo aos conceitos e progressos desta ciência. Esta tendência acentuou-se com a publicação das lições de Sousa Gomes, primeiro em texto litografado, no qual apresentava as bases da química e as propriedades dos compostos, classificando-os de acordo com a, então recente, teoria de Mendeleev. Pouco tempo depois, as lições foram apresentadas na forma impressa, repartidas por dois volumes [20], *Chimica Orgânica* (1890) e *Chimica Inorgânica* (1895). Em 1909, Sousa Gomes empreendeu a tradução de *Introduction to General Inorganic Chemistry* de Alexander Smith, professor da Universidade de Chicago [21]. Pela novidade da metodologia seguida pelo autor e a inclusão de matérias de descoberta recente, como a química das soluções de vant Hoff, Arrhenius e Ostwald, o livro é um marco na história do ensino da química. Depois do grande sucesso que teve nos Estados Unidos da América e na Grã-Bretanha, correu o mundo através da sua tradução em várias línguas [22,23].

Logo que foi implantado, o regime republicano procedeu à reforma da universidade [24]. A reforma de 1911 criou, na Universidade de Coimbra, a Faculdade de Ciências em substituição da Faculdade de Filosofia e fundou as Universidades de Lisboa e do Porto, instituindo em cada uma delas uma Faculdade de Ciências. A Faculdade de Ciências estava dividida nas secções de ciências matemáticas, ciências físico-químicas e ciências histórico-sociais. Cada uma destas secções correspondia a um bacharelato, obtido ao fim de quatro anos de estudo. O bacharelato em ciências físico-químicas constava de quatro cadeiras de química (geral, inorgânica, análise química e química física), três de física, quatro de matemática, cinco de mineralogia e geologia, uma de botânica, uma de zoologia e uma de desenho. Foi mais um passo na direção da especialização e, por conseguinte, no aprofundamento do ensino, mas dado com prudência, de forma a dotar o aluno de uma visão geral das matérias relacionadas com física e química.

Os problemas socioeconómicos dos alunos não foram esquecidos: foi criado o Fundo Universitário de Bolsas ou Pensões de Estudo destinado a auxiliar todos os jovens que desejassem prosseguir os seus estudos e não tivessem condições económicas para isso.

Esta foi a terceira grande reforma da universidade, mas a instabilidade política, a participação na 1.^a guerra mundial e a carência de meios, fizeram com que a sua concretização fosse incompleta e se arrastasse no tempo, de modo a deixar para o regime político saído da revolução de 1926 a sua instalação, depois de lhe ter introduzido alterações.

O movimento associativo iniciou-se em tempos recuados com a criação de clubes, como o dos estudantes de Joseph Black, em Edimburgo, aos quais se seguiram associações de cientistas, industriais e amantes da ciência com duração efémera e, a partir de meados do século XIX, as sociedades nacionais atuais [25].

Em 28 de dezembro de 1911 foi fundada a Sociedade Portuguesa de Química, tendo a sessão inaugural decorrido no Laboratório de Química da Escola Politécnica de Lisboa, em 26 de janeiro do ano seguinte. Os estatutos aprovados nesta sessão fixavam a sede em Lisboa e determinavam a criação de núcleos em Coimbra e no Porto. O âmbito da Sociedade foi estendido à Física e em 1926

passou a designar-se Sociedade Portuguesa de Química e Física (situação que durou até fevereiro de 1974). A Sociedade veio promover o desenvolvimento científico de várias formas, designadamente: i) divulgação da atividade científica por meio de publicações; ii) fertilização cruzada de ideias, estreitamento das relações pessoais e profissionais, por organização de encontros científicos; iii) estabelecimento de relações entre a química portuguesa e a dos demais países, por acordos e participações em organizações internacionais.

A necessidade da existência de publicações periódicas foi sentida desde sempre como meio de dar a conhecer com rapidez as descobertas científicas avaliadas por cientistas de reconhecido mérito. Logo que Lavoisier estabeleceu a sua teoria, teve de criar, em 1783, os *Annales de Chimie* para poder divulgá-la e conquistar adeptos, porque o *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire Naturelle et des Arts*, fundado em 1771, defensor do flogisto, não publicava artigos da nova química.

No decurso do século XIX, foram sendo fundadas revistas para fomentar o progresso da ciência química, de domínios de especialização, métodos de estudo, etc.

Em 1905, foi criada a *Revista de Química Pura e Aplicada* que passou a ter uma ação importante na divulgação da química correspondente à atividade dos químicos portugueses ou estrangeiros. A fundação da Sociedade Portuguesa de Química e da sua Revista ficaram a dever-se à iniciativa do eminente químico da Universidade do Porto, Ferreira da Silva.

Apesar do esforço feito e da dedicação dos professores que viemos trazendo à colação, o nosso atraso científico no final da década de 1920–1930 era grande e vinha a acentuar-se cada vez mais — indício de que não tínhamos sido e continuávamos a não ser capazes de acompanhar o vertiginoso progresso da química.

Por 1812, estavam estabelecidas as leis quantitativas da química, enunciado o princípio de Avogadro e a teoria atômica de Dalton. A este período seguiu-se um outro marcado por Berzelius e Liebig. O primeiro preconizou o uso de uma ou duas letras do nome latino de um elemento como forma de o representar em fórmulas, descreveu, pela primeira vez, a ação catalítica e propôs a teoria de formulação eletroquímica dos compostos minerais, tendo ainda determinado o peso atômico de 50 elementos, o que representa um trabalho incomensurável. O segundo teve uma influência marcante no progresso da química com seus cursos na Universidade de Giesen, associando prática e teoria, ensino e investigação. Desenvolveu um método de análise elemental dos compostos orgânicos e, com a inovação do seu *Kaliapparat*, transformou a prática da análise orgânica. A química orgânica teve no século XIX um extraordinário desenvolvimento, quer no estabelecimento das estruturas de compostos, quer na síntese dos mesmos. O progresso deste ramo da química teve como consequência o lançamento da poderosa indústria química orgânica.

O século XIX foi rico na descoberta de conceitos fundamentais que o progresso do estudo da química foi revelando e cuja definição envolveu todos os químicos em longas e aceras controvérsias. Por exemplo, o conceito de molécula está implícito na hipótese de Avogadro, tornada pública em 1811, mas apenas foi definitivamente aceite depois do congresso de Karlsruhe (1860), no qual Cannizza-

ro o apresentou com base na hipótese do seu compatriota e com argumentos sólidos. A motivação para a realização deste congresso, o primeiro de dimensão internacional dedicado a um ramo da ciência, foi o caos criado pelas frequentes e aceras movimentações científicas do século XIX. Era objetivo dos organizadores (Wurtz, Kekulé e Waltzien) conseguir “definições mais precisas dos conceitos de átomo, molécula, equivalente, atomicidade, alcalinidade, etc. Discussão sobre os verdadeiros equivalentes dos corpos e suas fórmulas, iniciação dum plano para uma nomenclatura nacional” [26]. Para uns, a fórmula da água era OH, para outros H₂O; por vezes, a mesma fórmula era usada para representar compostos diferentes como OH para a água e também para o peróxido de hidrogénio. No seu livro *Lehrbuch der Chemie*, Kekulé compilou 18 fórmulas diferentes para o ácido acético que se encontravam na literatura do tempo [27].

A perturbação que mais afetou a química durante quase todo o século XIX teve origem na oposição que os seguidores da teoria dos pesos equivalentes ou números proporcionais de Richter (1792–1793) moveram à entrada da teoria atômica de Dalton (1803). Na verdade, esta encontrou uma atmosfera cultural que não era propícia ao seu desenvolvimento: os químicos acabavam de abandonar o flogisto, dececionados com uma teoria que os tinha iludido durante aproximadamente um século. A sua mente estava aberta ao experimentalismo e rejeitava tudo o que fosse considerado metafísica. O positivismo sistemático de Spencer e Comte, então a corrente filosófica dominante, considerava o atomismo como pertencendo à esfera da metafísica e, como tal, devia ser banido da ciência. O positivismo crítico de E. Mach, que lhe tomou o lugar por 1870, era ainda mais radical sob este ponto de vista. Entretanto, a termodinâmica, que se fora estabelecendo a partir dos meados do século, mostrava que todas as transformações químicas podiam ser interpretadas em termos de energia sem necessidade de recorrer a qualquer hipótese sobre a constituição da matéria. Energetistas e equivalentistas aliaram-se na oposição à teoria atômica, considerando-a uma hipótese desnecessária e sem possibilidade de poder ser confirmada pela prática. Todavia, à medida que o tempo ia passando, os avanços da química iam denunciando a sua evidência e a teoria atômica ia ganhando terreno. As posições dos seguidores das duas teorias foram-se radicalizando, o que deu origem a polémicas que ficaram célebres na história da ciência. O atomismo acabou por se impor definitivamente nos finais do século porque, afinal, a termodinâmica e o atomismo eram interpretações, por vias diferentes, da mesma realidade.

Enquanto a química foi cimentando conceitos e conquistando território, foi, simultaneamente, procurando novos métodos de estudo que lhe dessem uma visão mais profunda e mais ampla da Natureza. Nesse caminho aliou-se à física e juntas, servindo-se da matemática, desenvolveram a química-física que é um conjunto de métodos de estudo da matéria e das suas transformações e, por conseguinte, transversal a todos os domínios da química.

Seguindo a ordem cronológica, o primeiro método físico-químico a ser estabelecido foi a termodinâmica. Depois de enunciado o 2.º princípio (1850) e de este ter sido traduzido, quinze anos depois, para linguagem matemática, através da entropia, mostrou que o método não era só aplicável

às transformações de calor em trabalho, mas a todas as interconversões das várias formas de energia e de variações das propriedades físicas nelas envolvidas. Josiah Willard Gibbs, no trabalho monumental que efetuou a partir de 1874, publicado em *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* [28], desenvolveu um formalismo termodinâmico completo do equilíbrio químico. A matemática que usou, pouco conhecida na época, e a falta de divulgação fizeram com que a teoria fosse ignorada durante anos. Foi Maxwell quem a descobriu, desencadeando, imediatamente, a sua divulgação por todo o mundo científico e os mais ilustres físicos e químicos da época empenharam-se nesta tarefa. A termodinâmica aplicada a sistemas químicos é frequentemente chamada termodinâmica química. O primeiro livro sobre esta matéria, *Thermodynamics and free energy of chemical substances*, é da autoria de Lewis e Randall e foi publicado em 1923.

A teoria cinética, baseada na aceitação de que a energia interna dum sistema resultava do movimento das partículas constituintes da matéria, vinha sendo tratada, desde a segunda década do século XIX, por diversos investigadores, que lhe foram dando várias achegas. Em 1860, Maxwell foi um dos mais importantes contribuintes para o desenvolvimento desta teoria, ao procurar uma resposta para a questão e saber qual seria o tipo de distribuição das partículas pela velocidade a esperar num sistema em equilíbrio a uma dada temperatura. Enquanto os seus predecessores admitiam a uniformidade da velocidade, Maxwell admitiu que a distribuição tinha uma natureza probabilística ou estatística. Mostrou que num sistema constituído por um grande número de partículas idênticas, após as colisões entre elas, a média do número de partículas cujas velocidades estejam entre dois limites infinitesimalmente próximos é dada pela famosa lei de distribuição que colheu o seu nome.

Boltzmann (1872) generalizou a distribuição de Maxwell para o estado de equilíbrio e para a evolução de um sistema para este estado, considerando a irreversibilidade dada pelo segundo princípio da termodinâmica. Estabeleceu, deste modo, a ligação entre a termodinâmica e a estatística, método que passou a ser designado por termodinâmica estatística ou mecânica estatística.

No início do século XX, Gibbs aprofundou a teoria de Maxwell–Boltzmann e preparou-a para receber a nova mecânica que já estava em construção e à qual nos passamos a referir.

Um grupo de investigadores da Universidade de Berlim, entre os quais figurava Max Planck, procurava interpretar a distribuição da radiação emitida por um corpo quando era aquecido. Planck verificou que a energia de cada um dos osciladores que cobriam todo o espetro de radiação dum corpo negro variava por valores inteiros de $h\nu$ (h é uma constante que estabelece uma escala fundamental para o mundo microscópico e ν é a frequência da radiação). Esta quantidade discreta de energia foi chamada quantum. Planck comunicou a sua descoberta à Sociedade Física de Berlim em 14 de dezembro de 1900, naturalmente sem se ter apercebido do impacto científico que ela iria ter. Efetivamente, a sua descoberta desencadeou uma série de sucessivas investigações, nomeadamente: o efeito fotoelétrico, por Einstein; a *quantatização* da energia do eletrão do átomo, por Bohr; e o comportamento dualista de

onda-corpúsculo do elétron, por Broglie. Em 1925, esta cadeia de descobertas culminou com Heisenberg a descrever a evolução temporal de um sistema físico, como o elétron no átomo, pela mecânica de matrizes e, no ano seguinte, Schrödinger, considerando os elétrons como ondas estacionárias da matéria, a estabelecer a mecânica ondulatória. A mecânica de matrizes e a mecânica ondulatória são aspetos da mesma realidade, a mecânica quântica, uma nova mecânica aplicável a sistemas atômicos e subatômicos.

Os métodos referidos fornecem grandes visões da Natureza nos aspetos macroscópico (termodinâmica), microscópico (mecânica quântica), e da relação entre estes dois mundos (mecânica estatística).

Mas a química-física não se fica pelo estudo do equilíbrio químico, ocupa-se também da evolução de sistemas reativos no sentido de alcançar este estado. A velocidade de uma reação química é função da concentração das espécies e da constante de velocidade. Para um dado conjunto de condições em que a reação se processa, esta é uma grandeza dependente da natureza do sistema em causa. Do conhecimento do seu valor podem extrair-se informações importantes sobre a reação, como a ordem da reação relativamente a cada componente e à reação global, e as quantidades relacionadas com o caminho da reação. Da sua dependência da temperatura pode determinar-se o valor da barreira de energia da reação.

A cinética química tem as suas raízes no século XIX, designadamente com Guldberg e Waage que, em 1864, observaram que a velocidade de uma reação era proporcional à concentração dos reagentes. Mais para o final do século, recebeu achegas importantes de van't Hoff e, no século seguinte, de químicos de renome que lhe introduziram grandes avanços. Mais recentemente, a dinâmica molecular de sistemas constituídos por um pequeno número de átomos pode ser estudada teoricamente com grande profundidade com a ajuda da mecânica estatística. O uso do computador tornou possível a resolução numérica da equação de Schrödinger e o cálculo da superfície de energia potencial que regula o movimento dos átomos do sistema em estudo. Além do interesse químico, a cinética química é fundamental para definir as condições de otimização de muitos processos industriais.

Portugal não participou nem sequer acompanhou estes grandes avanços da química. Esta ciência era utilizada no estudo de produtos naturais de interesse na alimentação, na medicina ou na preparação de produtos farmacêuticos e na análise de águas e de outros materiais. Em qualquer destes tipos de atividade, fazia uso de ciência que já se encontrava compendiada nos livros e foi difícil libertar-se do caráter prático e auxiliar de outras ciências, que lhe fora dado à nascer e que eram marcas duma época e dum estágio de desenvolvimento científico já muito distantes.

Os aspetos aplicados da química não são, de modo algum, para menosprezar pela contribuição que podem dar à economia e ao bem-estar das populações, mas pouco contribuem para o avanço científico. A ciência alimenta-se de ciência e a sua chama só se mantém e avança se lhe for fornecida ciência nova. Doutra modo, não progride e vai-se extinguindo com o passar do tempo. Ora, a ciência nova só é criada através de investigação científica — atividade quase inexistente na química da universidade até finais da

segunda década do século XX. Em tais circunstâncias, o atraso científico era inevitável.

Em 1926, Egas Ferreira Pinto Basto, professor de química e diretor do Laboratório Químico, tomou conta da direção da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, cargo que exerceu durante quatro anos. Era muito atualizado cientificamente, inovador nos programas e métodos de ensino, atributos que se refletiam no nível científico e pedagógico do Laboratório. Universitário com ideias claras sobre a missão da Universidade e lutador intransigente na defesa desta instituição, era dotado de inteligência viva, educação esmerada e convivência cativante.

No relatório correspondente ao seu primeiro ano de mandato [29] começou por se referir à investigação escrevendo: "Em todas as universidades modernas a função de investigar é hoje considerada a mais importante. (...) Investigar deve ser a principal preocupação das nossas universidades, se quisermos que elas não se mantenham num nível de manifesta inferioridade." Depois de citar os trabalhos realizados pelos professores no decurso do ano letivo de 1926–1927, terminou afirmando: "Devemos confessar a nossa inferioridade, que é muito grande. Mas devemos também defender-nos de censuras porque o faremos com justas razões. Importa confessar bem alto para quem nos governa, a nossa insignificante produção científica e, mostrando as razões que a justificam, insistentemente pedir que deem à Faculdade os recursos indispensáveis de que necessita para que possa ser aproveitada a boa vontade do seu pessoal docente." Enumerou com pormenor as principais deficiências que obstavam ao arranque da investigação científica, solicitando ao reitor meios para as colmatar. Os relatórios correspondentes aos anos seguintes são manifestos da luta em que se tinha empenhado e, à medida que foi verificando que não era ouvido e que as suas propostas iam sendo ignoradas, a escrita foi sendo cada vez mais contundente. No relatório relativo ao ano de 1929–1930, lamentava a falta de atenção das estâncias superiores à "situação crítica da 2.ª secção [Física e Química]." Congratulava-se com a contratação de um professor estrangeiro para a Química e outro para a Física e com "a ida para Inglaterra, subsidiada pela Junta da Educação Nacional, dos assistentes, respetivamente de Física e de Química, Almeida Santos e Andrade Gouveia, estamos convencidos de que a 2.ª secção dá um passo seguro no caminho do seu rejuvenescimento". Premonição de quem tem conhecimento dos problemas, da forma de os resolver e é o primeiro a pô-la em prática. Iniciava-se um programa de importação de investigação o qual consistia no envio dos melhores assistentes para universidades estrangeiras onde se familiarizavam com os métodos da investigação científica e no regresso às suas universidades, foram criando núcleos científicos onde continuavam os seus trabalhos. Estes núcleos foram-se transformando em centros dinamizadores da investigação, através dos trabalhos de pós-graduação dos que iniciavam as suas carreiras.

Entretanto era criada uma atmosfera favorável ao desenvolvimento da investigação científica com a fundação, em 1929, da Junta de Educação Nacional cuja ação foi regulamentada pelo diploma governamental de 24 de junho desse ano. Em 1936, a Junta foi substituída pelo Instituto de Alta Cultura, de âmbito mais alargado, com um progra-

ma de concessão de bolsas de estudo para investigação no país e no estrangeiro e a criação de centros de promoção da investigação anexos às universidades.

Estava instalada em Portugal a universidade de ensino–investigação. Iam decorridos aproximadamente 120 anos depois da fundação da Universidade de Berlim cujo ideário foi confiado por Frederick William III da Prússia ao reformador educacional e linguista Wilhelm von Humboldt, pioneiro na associação da investigação e do ensino — modelo que se propagou rapidamente pelo mundo inteiro, mas que havia de chegar a Portugal com muito atraso.

Não pretendemos atribuir esta reforma da universidade exclusivamente a Pinto Basto porque, pela extensão e profundidade, ela é obra de muitos e medida que o tempo impunha. Mas, não restam dúvidas de que a ação pioneira que desempenhou à frente da sua Faculdade e que viria a ter reflexo em todo o país, o tornou num destacado obreiro da nova universidade. *In memoriam* de Egas Pinto Basto escreveu o professor da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, Eusébio Tamagnini: “Quando um dia se fizer a história da evolução dos estudos superiores em Portugal, se apreciará devidamente o alcance das suas propostas para o eficiente desenvolvimento da investigação” [30].

A memória que guardamos da química em Coimbra é, em larga medida o panorama da química portuguesa da época a que se refere a presente nota, porque a Universidade de Coimbra foi a única existente no país até 1911, embora, a partir de 1837, tenha sido acompanhada pela Escola Politécnica de Lisboa e pela Academia Politécnica do Porto, elevadas a universidade em 1911.

O autor agradece à Professora Doutora Mariette Pereira o interesse que lhe manifestou em que escrevesse um artigo sobre “história das ideias em química”, matéria que lecionou em fim de carreira. A consideração e a amizade levaram-no a procurar dar satisfação ao seu pedido.

Referências

- [1] F. Bacon, *Novum Organum*, livro I, aforismo III.
- [2] F. Bacon, *op. cit.*, aforismo CXXIX.
- [3] William Petty, 1.º marquês de Lansdowne também chamado 2.º lorde de Shelburne. Foi primeiro ministro da Grã-Bretanha durante o reinado de George III.
- [4] B. Wojtkowiak, *Historia de la Química*, Acribia, Zaragoza, 1987, p. 4.
- [5] A. Koyré, *Études Galiléennes*, Hermann Editeurs des Sciences et des Arts, Paris, 1939.
- [6] R. Carvalho, *História do Ensino em Portugal*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2.ª ed., 1985, p. 389.
- [7] *Estatutos da Universidade de Coimbra*, parte 3, Livro III, título III, cap. IV, 1772.
- [8] *op. cit.*, título VI, cap. V.
- [9] M. Berthelot, *La Revolution Chimique*. Lavoisier, cit. em H. Gerlac, *Lavoisier - The Crucial Year*, Cornell University Press, 1961, p. 228–230.
- [10] J.B. Conant, *On Understanding Science*, Yale University Press, 5.ª ed., American Library of World Literature, Inc, 1956.
- [11] A. L. de Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie*, Chez Cuchet, Libraire, Rue & Hôtel Serpente, 1789.
- [12] J.R. Spielmann, *Institutiones Chemiae*, 2.ª ed, 1766. Jacob Reinhold Spielmann, natural da Alsácia, era médico, botânico e químico. As *Institutiones* apareceram em 1763 e foram reeditadas em 1766. Esta 2.ª ed. foi traduzida de latim para francês por Cadet de Gassicourt, Paris, 1770.
- [13] D. Vandelli, *Arquivo Histórico Colonial do Reino, Papéis avulsos*, 17 maio 1774.
- [14] I.A. Scopoli, *Fundamenta Chemiae*, Publicis Accomodata, Praga, 1777.
- [15] *Livro de Actas da Faculdade de Filosofia*, Arquivos da Universidade de Coimbra, 1798.
- [16] V.C. Seabra, *Elementos de Chimica*, Real Officina da Universidade, Coimbra, 1788.
- [17] *Memoria Professorum Universitatis Coninbrigensis*, Vol. II, 1772-1937. M.A. Rodrigues (ed.) Arquivo da Universidade de Coimbra, Coimbra, 1992.
- [18] Decreto promulgado pela rainha D. Maria II que reformula o ensino em Portugal, 30 de setembro de 1844.
- [19] F.J.S. Gomes, *Nota Sobre o Ensino da Chimica na Universidade de Coimbra*, comunicação apresentada ao congresso pedagógico hispano-português-americano, Imprensa da Universidade de Coimbra, 1892.
- [20] a) F.J. Sousa Gomes, *Lições de Chimica II*, Imprensa da Universidade de Coimbra, 1890. b) F.J. Sousa Gomes, *Lições de Chimica I*, Imprensa da Universidade de Coimbra, 1895.
- [21] A. Smith, *Introduction to General Inorganic Chemistry* 2nd ed., The Century Co., New York, 1909.
- [22] J.W. Servos, *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling*, Princeton, New Jersey, 1990.
- [23] M.M. Cooper, T.S. Kerns, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 1356–1361.
- [24] Decreto com força de lei, de 12 de maio de 1911, regulamentado pelo Decreto de 22 de agosto de 1911.
- [25] W.H. Brock, *The Fontana History of Chemistry*, Harper Collins, Glasgow, 1992, 440–462.
- [26] Circular de 10 de julho de 1860 enviada a todos os químicos eminentes pela comissão organizadora do congresso de Karlsruhe.
- [27] A. Kekulé, *La Lehrbuch der Chemie*, 1866-1867.
- [28] J.W. Gibbs, “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances”, *Trans. Connecticut Academy of Arts and Sciences* **3** (1875-1876) 343–524.
- [29] E.P. Basto, *Rev. Fac. Ciências U.C.* **1** (1931) 28–82.
- [30] E. Tamagnini, *Rev. Fac. Ciências U.C.* **6** (1936) 533.

J. Simões Redinha
Universidade de Coimbra
jsredinha@netcabo.pt

Onomástica organometálica. 4. Robert H. Grubbs: o cientista empreendedor

Carlos C. Romão

Instituto de Tecnologia Química e Biológica, ITQB NOVA, Av. da República, 2780-157, Oeiras, Portugal

Organometallic onomastics. 4. Robert H. Grubbs: scientist and entrepreneur – *For many of the young chemists entering an academic career in science in the late 1960's, Organometallic Chemistry appeared as the most adventurous option. In fact, the number of new molecules, structures and reactions that had no parallel to what they had learned in classical organic and inorganic chemistry, were a promise of great creative, rewarding careers. In the case of Robert Grubbs, the olefin metathesis reaction presented a worthy challenge upon which a solid research career could certainly be built. In fact, the exchange of CR_2 units among olefins (alkenes) was a totally unprecedented kind of reaction which dealt with breaking and forming $C=C$ double bonds. Importantly, it was producing new types of polymers and polymers were a highly rated target for someone like Grubbs who had a soft spot for oriented, if not applied research. Moreover, this process was catalysed by totally obscure species that were formed by reacting high oxidation state early transition metal salts with aluminium alkyls. Making olefin metathesis the leitmotif of his scientific life, Grubbs achieved an extraordinary suite of results worth the Nobel Prize in 2005. First he pinned down the reaction mechanism. Then he used the reaction to revolutionise polymer science and to create protocols for making tailor-made polymers. The last frontier he crossed by discovering well defined catalysts that can metathesise virtually any $C=C$ bond, regardless of its appended functions and under friendly "open beaker" aqueous conditions. He finally reached the point where he could turn his science into one of the first enterprises in industrial sustainable chemistry. It is hard to find a more determined, consistent and impactful career.*

Para muitos dos jovens químicos que encaravam uma carreira académica na ciência no final da década de 1960, a Química Organometálica surgia como a opção mais aventureira. De facto, o número de novas moléculas, estruturas e reações sem paralelo nas clássicas químicas orgânica e inorgânica que tinham aprendido, prometiam carreiras criativas e gratificantes. Para Robert Grubbs, a reação de metátese de olefinas constituiu um desafio suficientemente valioso para sobre ele construir a sua carreira científica. De facto, a permuta de unidades CR_2 entre olefinas (alcenos) era uma reação sem precedentes que lidava com a quebra e formação de ligações duplas $C=C$. Mais ainda, produzia novos tipos de polímeros e os polímeros eram um tema muito valorizado para quem, como Grubbs, tinha um fraquinho para investigação orientada, se não mesmo aplicada. Adicionalmente, este processo era catalisado por espécies totalmente obscuras formadas na reação de sais de metais de transição do lado esquerdo da tabela periódica, em altos estados de oxidação, com alquilos de alumínio. Fazendo da metátese de olefinas o fio condutor da sua vida científica, Grubbs obteve uma extraordinária sequência de resultados que lhe valeram o Prémio Nobel em 2005. Em primeiro lugar estabeleceu o mecanismo da reação. Seguidamente usou a metátese para revolucionar a ciência dos polímeros e para criar protocolos para a síntese de polímeros "por medida". Atravessou a última fronteira quando descobriu catalisadores de estrutura bem definida capazes de metatizar praticamente qualquer ligação $C=C$, independentemente da sua funcionalização, e em condições amigáveis, ao ar e em solução aquosa. Aqui chegou ao ponto em que pôde finalmente transpor a sua ciência para uma das primeiras empresas industriais de química sustentável. É difícil encontrar uma carreira mais determinada, consistente e impactante.



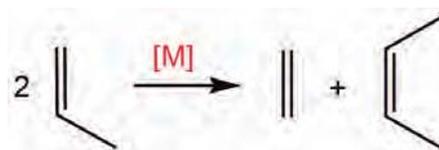
Figura 1 — Robert H. Grubbs.

Ao contrário dos artigos anteriores desta série, este não se debruça sobre a atividade de alguém já desaparecido. Pelo contrário, foca-se em Robert H. Grubbs (Figura 1) que completou 75 anos há meses, continuando a espalhar a sua energia e determinação por uma variedade de atividades académicas e industriais.

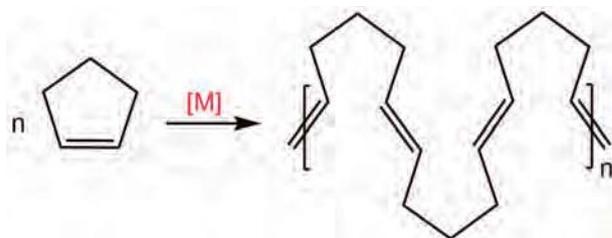
Bob Grubbs, como é conhecido na comunidade organometálica, nasceu em 1942, numa pequena povoação rural do Kentucky. Foi aí que ganhou o gosto pela ciência, não logo pela Química, por influência duma professora que o marcou para sempre. Este tipo de marcas é frequentemente mencionado por grandes figuras da cultura e da ciência. Todavia, em quase todos os casos só aconteceu porque essas figuras chegaram à escola já com uma fortíssima preparação para absorver e valorizar essa influência. É o caso de Grubbs cuja

avó (doméstica altamente educada) e mãe (professora) lhe proporcionaram um permanente ambiente de valorização do saber e da educação raro em comunidades rurais. Já o pai, um mecânico de maquinaria pesada, criou-lhe o interesse pela construção de “coisas” e uma valorização do lado prático do conhecimento. O ambiente rural da sua infância e juventude ajudou-o a forjar uma personalidade de lutador obstinado, ganhando “uns cobres” a empilhar feno e a apanhar tabaco nas plantações locais para financiar os seus estudos universitários. O *background* rural levou-o a licenciar-se em Química Agronómica na Universidade da Flórida, Gainesville (1963) onde fez um mestrado em Química Orgânica (1965). O supervisor do mestrado, reconhecendo as suas capacidades, enviou-o para a Columbia University em Nova Iorque onde foi um dos primeiros estudantes de doutoramento de Ronald Breslow, um dos químicos mais importantes dos três últimos quartéis do século XX, segundo o *Chemistry and Engineering News* (da *American Chemical Society*). Grubbs fez o doutoramento trabalhando já com metais de transição, cuja introdução na química orgânica lhe tinha sido revelada ainda em Gainesville por uma conferência de Roland Pettit, um pioneiro da química organometálica. O gosto por esta nova especialidade levou-o para Stanford para trabalhar com James Collman, o primeiro grande sistematizador desta nova química e do seu potencial em catálise. Foi aqui que se apercebeu da importância da metátese de olefinas e do desafio mecanístico que ela representava visto que os seus passos fundamentais não tinham precedentes. Esta reação foi o fulcro do seu início de carreira independente de investigação, na Michigan State University (1969), de onde foi chamado para o Caltech (1978) onde ainda trabalha ativamente com o título de “*Victor and Elizabeth Atkins Professor of Chemistry*”.

Vislumbrou a metátese de olefinas (MO) quando Collman lhe disse que Banks e Bailey, na Phillips Petroleum,



Equação 1 — Dismutação do propeno.



Equação 2 — Polimerização por abertura de anel do ciclopenteno (*ring opening polymerization*).

tinham descoberto que o propeno se podia dismutar em etileno e but-2-eno (equação 1) [1].

Em 1968, Calderon e colaboradores, na Goodyear, obtiveram um sistema que não só catalisava esta dismutação como polimerizava ciclopenteno abrindo o anel [2], fenómeno já antes observado por Natta e por químicos da DuPont e esquematicamente representado na equação 2 (para detalhes históricos ver ref. [8]).

Calderón mostrou que tanto esta polimerização como a dismutação do propeno implicavam a cisão de ligações C=C e não a cisão de ligações simples C–C entre os carbonos sp² e os substituintes a eles ligados. A esta reação de redistribuição de ligações duplas C=C deram o nome de metátese de olefinas (MO) para a qual propuseram um mecanismo chamado de “quasi-ciclobutano” pois envolve um ciclobutano incipiente estabilizado pelo metal de transição como se representa na Figura 2.

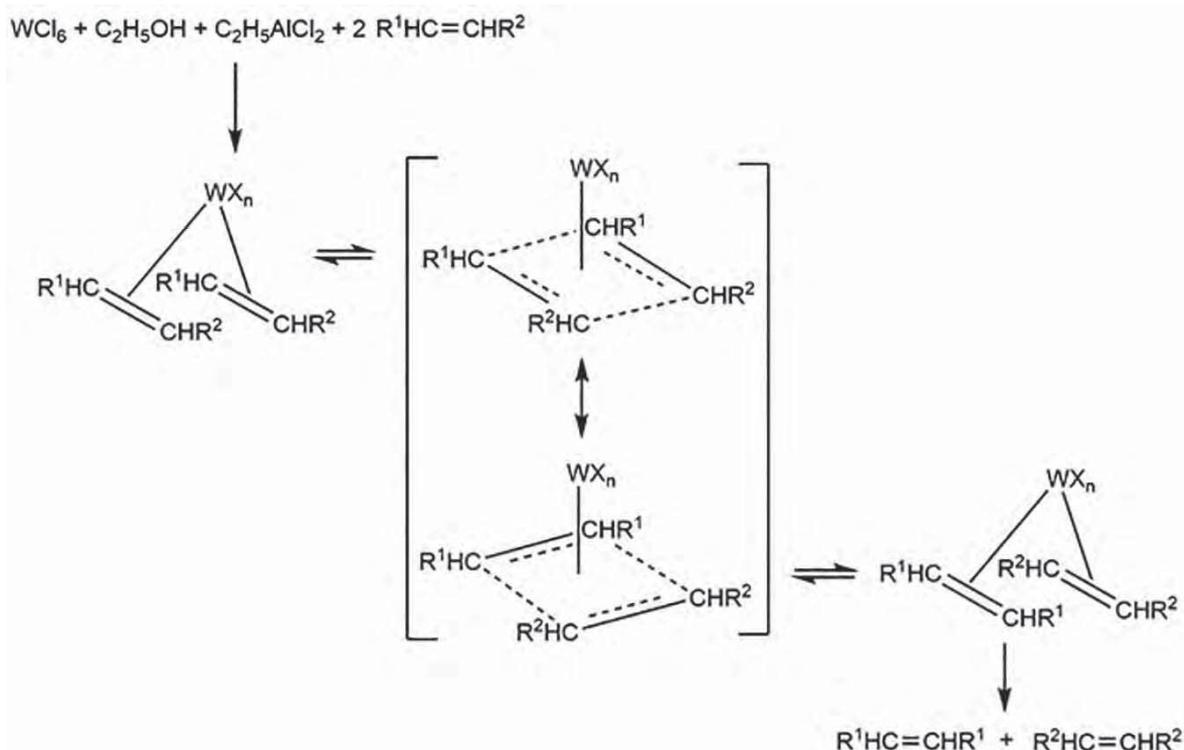


Figura 2 — Mecanismo quasi-ciclobutano da metátese de olefinas.

A natureza da espécie aqui representada por WX_n é desconhecida, pelo que o catalisador não é bem definido. No entanto, as “sopas” formadas a partir de espécies muito reativas e sensíveis ao ar e água, como o $MoCl_5$, WCl_6 ou o $EtAlCl_2$, eram cataliticamente muito ativas e normalmente solúveis.

Em 1972 Grubbs propôs um outro tipo de mecanismo no qual a participação do metal de transição é mais evidente, devido à sequência de formação e quebra de ligações M–C, intermediadas por um metalociclobutano (Figura 3) [3]. Este mecanismo faz intervir um carbeno coordenado que medeia o rearranjo intramolecular do metalociclopentano e baseou-se em grande parte no estudo da reatividade de metalociclopentanos.

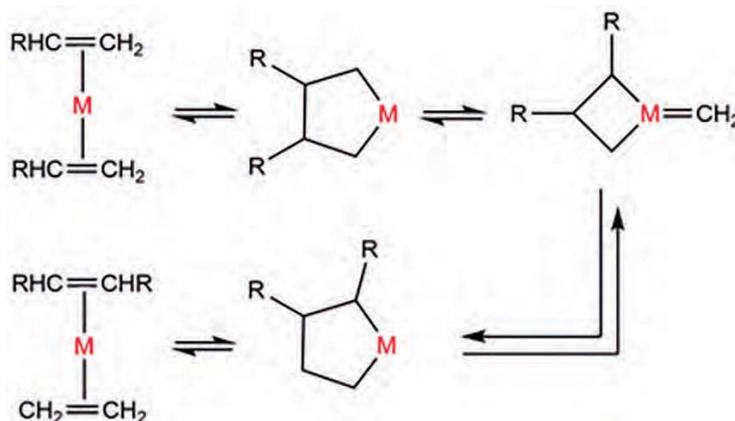


Figura 3 — Mecanismo do metalociclopentano para a metátese de olefinas.

Tal como o anterior, este mecanismo envolve a coordenação simultânea dum par de olefinas e uma troca de pares de grupos CR_2 , CHR ou CH_2 , pelo que ficou conhecido como mecanismo *pairwise*. No entanto, três anos antes desta proposta dois químicos franceses tinham proposto outro mecanismo iniciado por um carbeno metálico $M=CHR$ o qual forma um metalociclo com a olefina coordenada, e depois se quebra gerando uma nova olefina e um novo carbeno $M=CHR^1$ de cada vez, como se mostra na Figura 4 [4].

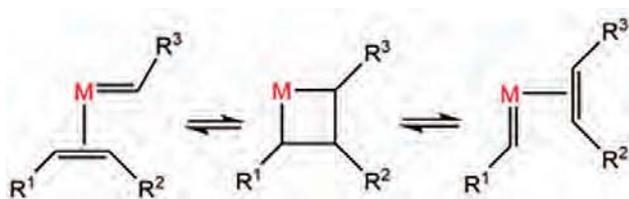


Figura 4 — Mecanismo de Chauvin para a metátese de olefinas.

Esta proposta ficou na sombra, certamente por ser redigida em francês e publicada numa revista alemã, num tempo sem internet, nem motores de busca para além do dedinho a passar páginas e páginas do *Chemical Abstracts* (onde o houvesse!). No entanto, ela acabou por ser reconhecida quando, em 1974, começaram a surgir na literatura organometálica complexos com carbenos bem definidos e isoláveis, derivados de alquilos metálicos como o extraordinário $(tBuCH_2)_3Ta=CH(tBu)$ obtido por Schrock [5].

Na sua fixação com a metátese de olefinas, Grubbs concebeu um esquema experimental capaz de distinguir entre

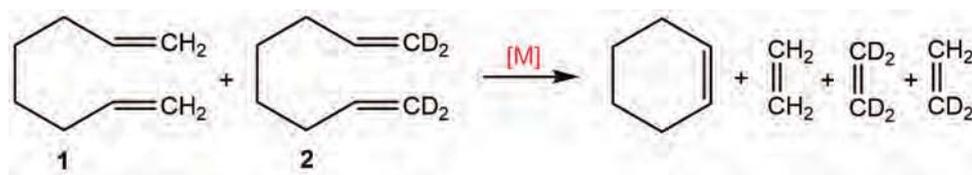
os dois mecanismos “*pairwise*” (Fig. 2 e 3) e o mecanismo iniciado por carbenos (Figura 4). Este estudo monumental foi publicado em 1976 e centra-se na análise da proporção dos “etilenos” formados na reação da equação 3 [6].

Na ausência de efeitos isotópicos significativos, todos os três tipos de etileno da equação 3 poderão ser produzidos por metátese, mas as suas quantidades relativas dependerão, por exemplo, da razão entre **1** e **2** e, no caso dos mecanismos “*pairwise*”, da razão entre a velocidade de troca dos grupos metileno, velocidade de metátese (κ_m), e a velocidade de dissociação do etileno (κ_{dis}). Por outro lado, a cinética do mecanismo de Chauvin prevê uma razão entre os etilenos da equação 2 diferente da prevista pelos mecanismos das Figuras 2 e 3. A dedução destas previsões

não cabe neste texto, mas está detalhadamente discutida na referência [6]. O teste experimental foi feito quantificando as razões de $CD_2=CD_2/CD_2=CH_2/CH_2=CH_2$ obtidas para diversos valores de **1:2**, a conversões de cerca de 15–20% e com três catalisadores, [M], sendo dois homogêneos e um heterogêneo. Apesar de nenhum destes catalisadores ter uma estrutura bem definida ou conhecida, o resultado não deixa dúvidas pois o valor experimental da razão $CD_2=CD_2/CD_2=CH_2/CH_2=CH_2$ foi, em todos os casos, o previsto pelo mecanismo de transferência de carbeno proposto por Chauvin (Figura 4) [6].

Após esta cabal demonstração do mecanismo da reação de metátese de olefinas, ficava ainda por resolver a questão do controlo estrutural do catalisador, i.e. a preparação e caracterização de espécies bem definidas do tipo $L_nM=CR_2$ e da sua reatividade catalítica. Esta tarefa foi progredindo lentamente entre os finais dos anos 1970 e os finais dos anos 1980 e foi claramente dominada pelo trabalho do grupo de Richard Schrock no MIT. Este grupo centrou-se na síntese de complexos alquilideno- e alquilidino com metais dos grupos 5, 6 e 7, na sua caracterização química e estrutural e nas suas atividades catalíticas em reações de metátese de alcenos e alcinos. No entanto, deste trabalho falaremos em futura ocasião.

Por seu lado, Grubbs dedicou-se a explorar o potencial da polimerização por abertura de anel na síntese de polímeros tirando partido dum extraordinário complexo produzido nos laboratórios da Du Pont Central Research, de acordo com as reações e com a estrutura representadas na Figura 5: o reagente de Tebbe **3**.



Equação 3 — Reação usada por Grubbs e colaboradores para determinar qual dos mecanismos propostos nas Figuras 2, 3 e 4 prevê a razão $\text{CD}_2=\text{CD}_2/\text{CD}_2=\text{CH}_2/\text{CH}_2=\text{CH}_2$ observada experimentalmente [6].

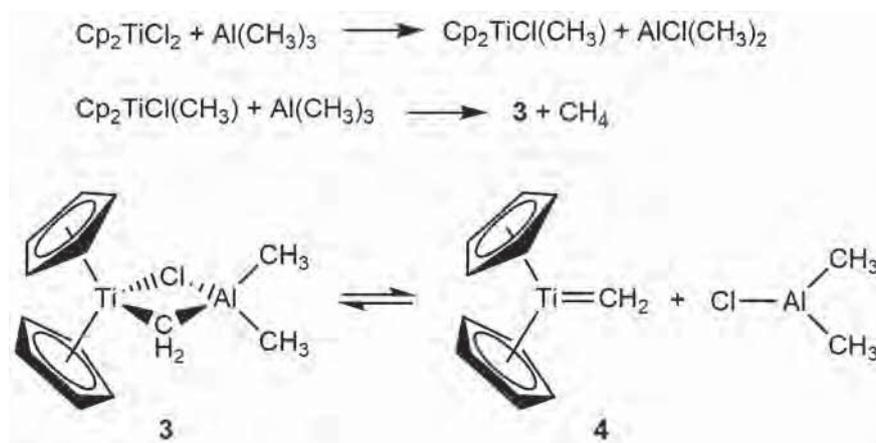
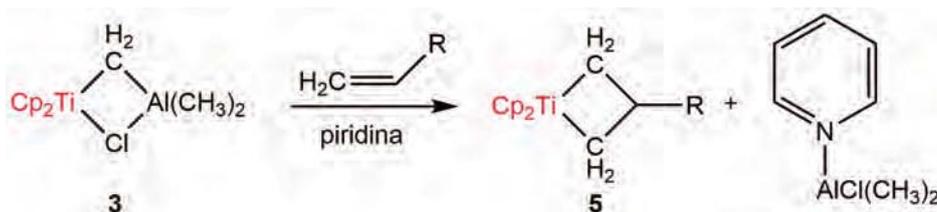


Figura 5 — Síntese e estrutura do reagente de Tebbe (3). Cp = C_5H_5 = ciclopentadienilo.



Equação 4 — Formação de titano-ciclobutanos por reação do carbeno-complexo 3 com olefinas.

O complexo 3 é na realidade o carbeno-complexo $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ (4) protegido por $\text{ClAl}(\text{CH}_3)_2$. Esta proteção é relativamente lábil permitindo que 3 seja reconhecido como o primeiro catalisador de MO com uma estrutura bem definida. De acordo com o mecanismo de Chauvin o carbeno-complexo 3 reage com olefinas, formando um titano-ciclobutano. Exemplos de titano-ciclobutanos do tipo 5, que são cruciais no mecanismo de Chauvin, foram isolados em grande número (equação 4).

Ao conseguir isolar estes intermediários e mesmo caracterizá-los estruturalmente por espectroscopia e por difração de raios-X, Grubbs percebeu que eles eram o estado de repouso dos ciclos catalíticos da MO. Assim, tinha encontrado o modelo ideal para investigar em pormenor o mecanismo íntimo da MO, no que respeita ao controlo da reatividade e seletividade que são essencialmente dependentes da acessibilidade, reatividade e estereoquímica do titano-ciclobutano intermediário 5.

Na Figura 6 apresentam-se algumas das reações do metalo-ciclobutano com agentes capazes de capturar o metalo-carbeno $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$, como fosfinas, alcenos, alcinos, cetonas e ésteres. Estas últimas duas reações mostram o caráter oxofílico do Ti e são processos de olefinação de cetonas e ésteres alternativos à clássica reação de Wittig. Em todas as reações de 5, o passo determinante é a retro-clivagem [2+2] do anel para formar uma olefina e o complexo $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$

(4) que é então capturado pelos doadores de eletrões mencionados. A velocidade da clivagem de anel depende da sua estereoquímica e da estabilidade da olefina expelida.

De facto, o titano-ciclobutano 6 é menos estável do que o isómero 5 e decompõe-se muito mais favoravelmente pela via a do que pela via b pois esta origina um carbeno-complexo $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CRH}]$ desestabilizado pelas interações repulsivas com os anéis de ciclopentadieno (Figura 7).

É por esta razão que o reagente de Tebbe é um fraco catalisador para a metátese de olefinas acíclicas, pois estas têm substituintes em α (como 6) que favorecem a clivagem não produtiva do anel, i.e., voltam ao estado inicial formando preferencialmente $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ em vez de $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CHR}]$. Pelo contrário, o reagente de Tebbe polimeriza olefinas cíclicas, embora de forma relativamente lenta. Como vimos na equação 2, a MO revelou-se através da polimerização do ciclopenteno num processo de abertura do anel por cisão das ligações C=C. Inicialmente este processo ficou conhecido como polimerização por abertura de anel (*ring opening polymerization*), mas quando se descobriu que envolvia o mesmo tipo de processos da metátese de olefinas acíclicas, passou a ser designado por *ring opening metathesis polymerization* (ROMP). Em português esta designação é inesperadamente apropriada pois na realidade, a polimerização dá-se ROMPendo a dupla ligação do anel e refazendo-a entre dois monómeros abertos (Figura 8).

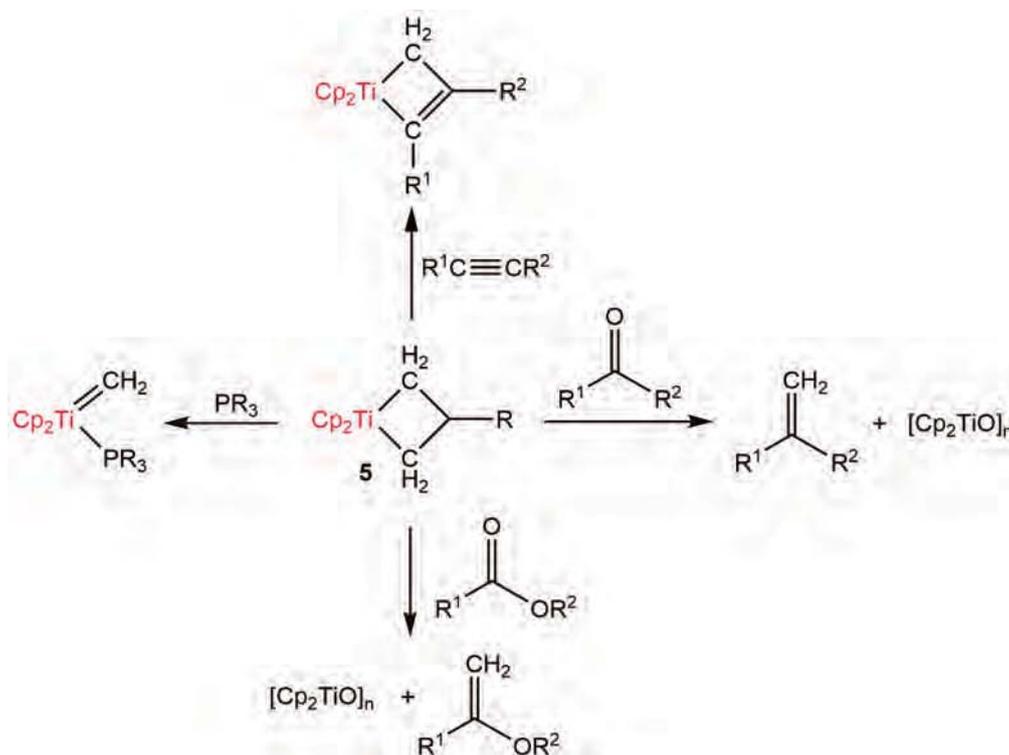


Figura 6 — Reações do titano-ciclobutano derivado do reagente de Tebbe com doadores eletrônicos.

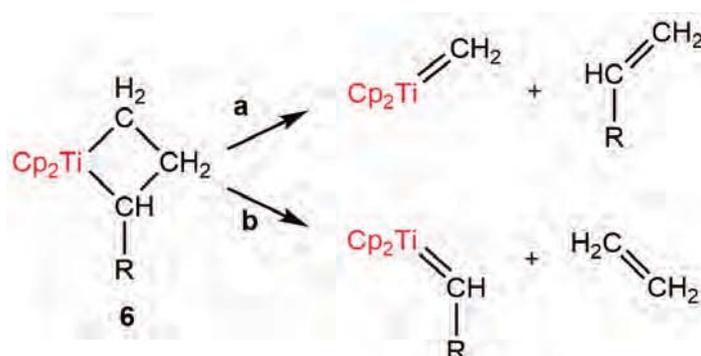


Figura 7 — A via a é a favorecida na decomposição dos titano-ciclobutanos substituídos em α , como 6.

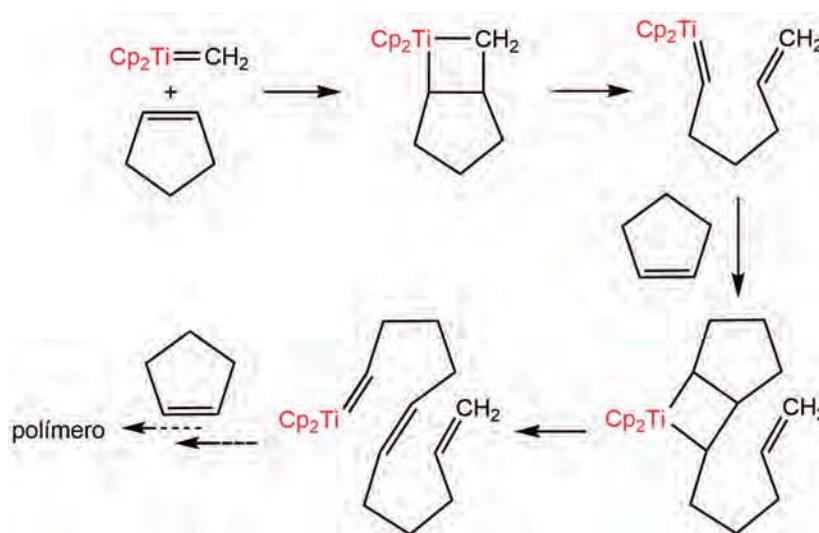


Figura 8 — Polimerização ROMP do ciclopenteno pelo reagente de Tebbe.

A contribuição da ROMP para o desenvolvimento da química dos polímeros foi enorme, por permitir construir cadeias com propriedades muito diferentes das obtidas pelos processos clássicos de polimerização catiónica, aniônica ou radicalar e também pela polimerização coordenativa tipo Ziegler–Natta. Os estudos pioneiros de Ivin e Rooney ainda com catalisadores mal definidos produziram polímeros de ROMP que rapidamente entraram no mercado devido a propriedades invulgares. O polinorborno é um desses casos de sucesso com múltiplas aplicações em materiais sujeitos a choque (para-choques), amortecedores de vibrações ou antiderrapantes (pneus) [7].

A primeira grande descoberta surgida do estudo de ROMP catalisado por **3** foi a de que este processo é uma polimerização viva. Isto significa que o crescimento duma cadeia polimérica se dá numa situação em que os processos de transferência de cadeia ou de terminação de cadeia são muito mais lentos do que as reações de iniciação e de propagação de cadeia. Assim sendo, todas as cadeias começam a crescer ao mesmo tempo e cada monómero consumido é acrescentado a uma cadeia. Assim, no limite, todas as cadeias são igualmente longas. Por outras palavras, os polímeros assim obtidos apresentam uma polidispersão (M_w/M_n) próxima de 1. O peso molecular M_n aumenta linearmente com o tempo e no final o seu valor é determinado pela razão entre o número de monómeros consumidos e o número de moléculas de catalisador.

No terminus de cada cadeia em crescimento encontra-se um catalisador ativo que aí se mantém vivo e “à espera” doutro monómero, pois a terminação é pouco favorável. Estes polímeros vivos podem inclusivamente ser guardados em atmosfera inerte durante meses e a polimerização reiniciada com o mesmo monómero ou com outro diferente. Deste modo, a copolimerização em blocos tornou-se extremamente simples, e o número e estrutura desses blocos facilmente manipulável com grande nível de controlo. Adicionalmente, a reatividade das ligações Ti–C do titano-ciclobutano que termina a cadeia do polímero vivo permite introduzir variadas funções no final da cadeia. Estas possibilidades revolucionaram o mundo das aplicações de polímeros por permitirem construir cadeias com monómeros e terminações escolhidas “à la carte”, de acordo com as necessidades do utilizador.

Todo este trilha de sucesso pode ser explicado por três características da ROMP com titano-ciclobutanos. Em primeiro lugar, pela sua baixa atividade catalítica. Catalisadores mais ativos acabariam por degradar os polímeros, quebrando as suas ligações duplas e removendo a organização e polidispersão das cadeias. Em segundo lugar, por a terminação de cadeia ser muito mais lenta do que a propagação de cadeia. Isto deve-se ao facto de a propagação implicar uma cisão do titano-ciclobutano que é uma retro-cicloadição [2+2] com muito baixa energia de ativação. Pelo contrário, a terminação necessita de reações que destruam o carbeno ou as ligações Ti–C do metalociclo sendo regulada pela presença de moléculas estranhas aos monómeros e ao polímero formado (ácidos, halogéneos, outros eletrófilos). Esta situação é muito distinta da que se verifica na polimerização por coordenação, do tipo Ziegler–Natta, onde a terminação se faz por eliminação do hidrogénio do carbono β da cadeia ligada ao catalisador. Este mecanismo é es-

sencialmente o mesmo que é responsável pela inserção de monómero que inicia ou aumenta a cadeia polimérica. Por outras palavras, a terminação e a propagação têm mecanismos essencialmente semelhantes pelo que é muito fácil terminar uma cadeia polimérica em crescimento e iniciar outra, o que resulta numa grande variedade de comprimentos de cadeias poliméricas e, portanto, numa polidispersão $M_w/M_n > 1$.

A terceira propriedade decisiva para o sucesso dos titano-ciclobutanos é a sua resposta a variações de temperatura. Assim, um rápido abaixamento da temperatura suspende imediatamente o crescimento de cadeia, mas não mata o catalisador, que hiberna. Uma subida de temperatura reinicia a polimerização com o mesmo monómero ou com outro que tenha sido adicionado durante o período de hibernação, permitindo a fácil construção de polímeros por blocos. A título de exemplo, podem-se intercalar extensões de poliacetileno condutor, formado por ROMP de ciclooctatetraeno (COT), em cadeias formadas por outros monómeros como o ciclooctadieno (COD) (Figura 9). Este método permitiu preparar copolímeros condutores, maleáveis e com propriedades superiores às do poliacetileno puro que é quebradiço e insolúvel.

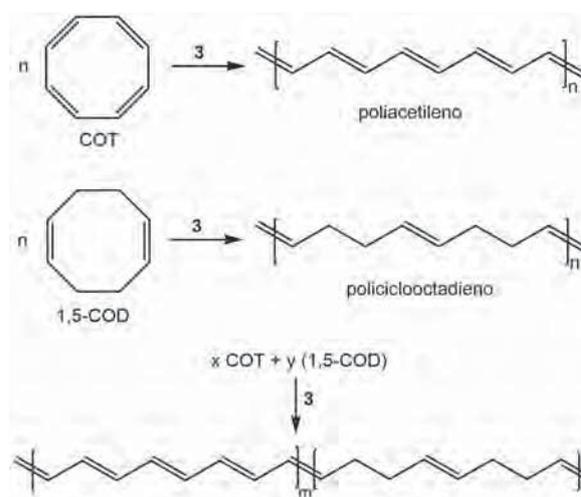


Figura 9 — Copolímero de poliacetileno (COT) com poli-ciclooctadieno (COD). As suas propriedades variam consoante os valores de m e p .

Todo este progresso liderado por Grubbs durou cerca de uma década, sendo acompanhado pelo desenvolvimento de novas metodologias de caracterização da microestrutura dos polímeros que revolucionaram esta área da química, e está descrito num longo artigo de revisão [8]. No entanto, estes avanços foram deixando um vazio cada vez mais evidente: por mais variados e complexos que fossem os polímeros obtidos, estes eram essencialmente hidrocarbonetos isentos de heteroátomos. Como é evidente, muitas das potenciais aplicações de materiais poliméricos requerem a presença de funções com N e/ou O nas suas cadeias de modo a possibilitarem uma interação ou compatibilização com muitos outros materiais, em particular com os de origem biológica, cujas interações intermoleculares são largamente controladas por pontes de hidrogénio. Na origem desta limitação está o facto dos bons catalisadores de MO existentes até ao início da década de 1990 serem baseados em Ti, Mo e W e incompatíveis com grande nú-

mero de funções orgânicas, em particular as oxigenadas. Sendo muito oxofílicos, estes catalisadores reagem com álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Além disso, são muito sensíveis ao ar exigindo atmosfera inerte para as suas reações. O grande passo para ultrapassar as limitações derivadas da oxofilia dos catalisadores e conseguir obter a sua tolerância a grupos funcionais é efetivamente a maior contribuição científica e tecnológica devida a Grubbs.

O ponto de partida foi a procura dum catalisador que reagisse preferencialmente com ligações C=C mesmo na presença de grupos funcionais azotados ou oxigenados. Analisando a reatividade de catalisadores de MO descritos na literatura, Grubbs extraiu a relação qualitativa entre reatividade e funcionalidade representada na Tabela 1.

É patente que a reatividade dos complexos com olefinas aumenta na ordem $Ti < W < Mo < Ru$, enquanto que a reatividade dos mesmos metais face a funções oxigenadas segue a ordem inversa. Assim sendo, é expectável que complexos de Ru, preferindo as olefinas à água e outros solventes oxigenados, possam realizar a MO em presença de grupos funcionais oxigenados e azotados. Partindo daqui, em 1988, Grubbs levou cerca de 4 anos até descobrir o primeiro catalisador bem definido e baseado em ruténio, capaz de catalisar ROMP de norborneno em água: o complexo 7 (Figura 10).

O aperfeiçoamento deste catalisador passou por introduzir um carbeno mais simples e substituir a PPh_3 por PCy_3 dado ter-se verificado que o aumento do volume e da basicidade da fosfina aumentavam a atividade catalítica do complexo. Chegou-se assim ao complexo 8 (Figura 10) que não

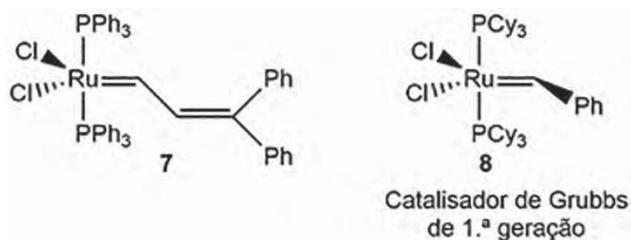


Figura 10 — Primeiros catalisadores de MO e ROMP bem definidos e ativos em meio aquoso.

só catalisa a MO em água e ao ar, como é capaz de metatizar etileno em minutos, coisa que o complexo 7 apenas faz de modo muito lento e parcial. O complexo 8 que revolucionou e potenciou o uso da MO é conhecido e comercializado como catalisador de Grubbs de 1.^a geração [9].

De 35 publicações em 1990, a MO passou a 250 em 1999, 173 das quais usando o complexo 8. As aplicações tornaram-se transversais em síntese orgânica, clássica ou emergente. Para além da polimerização ROMP muitos outros tipos de MO puderam ser usados com grande sucesso para efetuar reações antes praticamente impensáveis. Na Figura 11 mostram-se os diversos tipos de reações de MO atualmente usadas de forma rotineira.

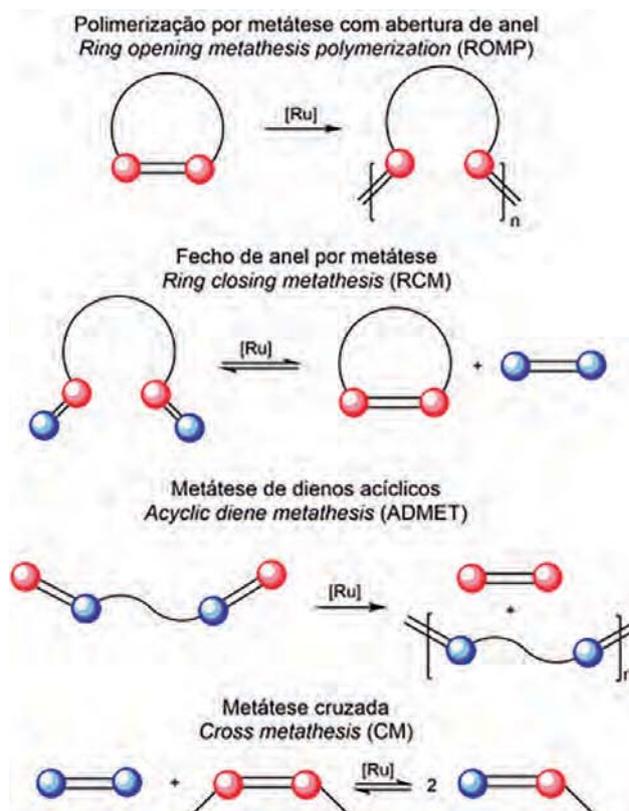


Figura 11 — Principais reações de metátese de olefinas.

Tabela 1 — Reatividade relativa de complexos com funções orgânicas

Titânio	Tungsténio	Molibdénio	Ruténio
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Álcoois, água	Álcoois, água	Álcoois, água	Ácidos
Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Álcoois, água
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldeídos
Ésteres, Amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Olefinas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas

↑
Reatividade

Na Figura 12 apresentam-se dois dos exemplos selecionados por Grubbs numa revisão personalizada desta investigação feita em 2001 [10].

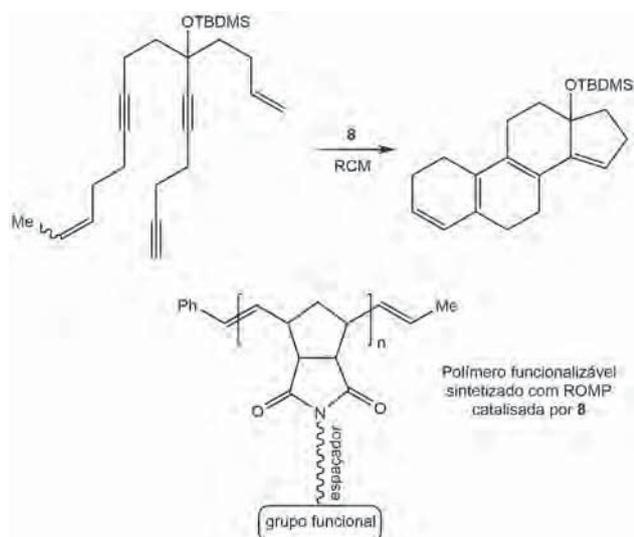


Figura 12 — Dois exemplos da utilidade da metátese na síntese de moléculas complexas e de polímeros funcionalizados.

Pela sua versatilidade, a reação de fecho de anel por metátese (RCM) tem sido das mais importantes, nomeadamente na síntese de grandes anéis e em particular na síntese de catenanos. Após muitos anos de árduo trabalho, a síntese de catenanos foi sempre muito limitada. O primeiro salto deu-se em 1983, quando Jean-Pierre Sauvage descobriu a síntese de catenanos (ligandos com ciclos entrelaçados) baseada no efeito “*template*” (molde ou escantilhão) do Cu^{2+} . O primeiro a ser caracterizado estruturalmente foi **9** (Figura 13), obtido com 19% de rendimento [11]. Em 1997, a colaboração Grubbs–Sauvage permitiu sintetizar catenanos semelhantes com rendimentos de 92%, aplicando Cu^{2+} e o catalisador **8** ao ligando **10** para entrelaçar os anéis de **11** (Figura 13) [12].

Sauvage, que por acaso foi meu colega de laboratório em Oxford, onde celebrámos o 25 de Abril, foi Prémio Nobel em 2016 pela sua contribuição para o desenvolvimento da química supramolecular e das máquinas moleculares. Exatamente 11 anos antes, Grubbs, juntamente com Schrock e Chauvin, recebeu esse mesmo Prémio pela sua contribuição no desenvolvimento dessa poderosíssima ferramenta de síntese que é a metátese de olefinas. Dado o impacto do seu trabalho, não é de estranhar que o Prémio Nobel não tenha sido o único, nem o último, com que Grubbs foi agraciado ao longo da sua carreira científica.

Apesar do extraordinário sucesso do catalisador de 1.^a geração, **8**, Grubbs continuou ativamente a inovar na síntese, estrutura e atividade/seletividade dos catalisadores de ruténio. O primeiro passo importante foi a descoberta de que a atividade catalítica de **8** se inicia pela dissociação duma fosfina PCy_3 . O segundo passo, este decisivo, aconteceu quando Herrmann substituiu a PCy_3 por um carbeno N-heterocíclico (NHC), produzindo o complexo **12** com uma atividade semelhante à de **8** [13]. Esta descoberta era quase inevitável à época, pois os ligandos NHC estavam na ribalta visto serem excelentes doadores eletrónicos que substituem fosfinas em muitos processos

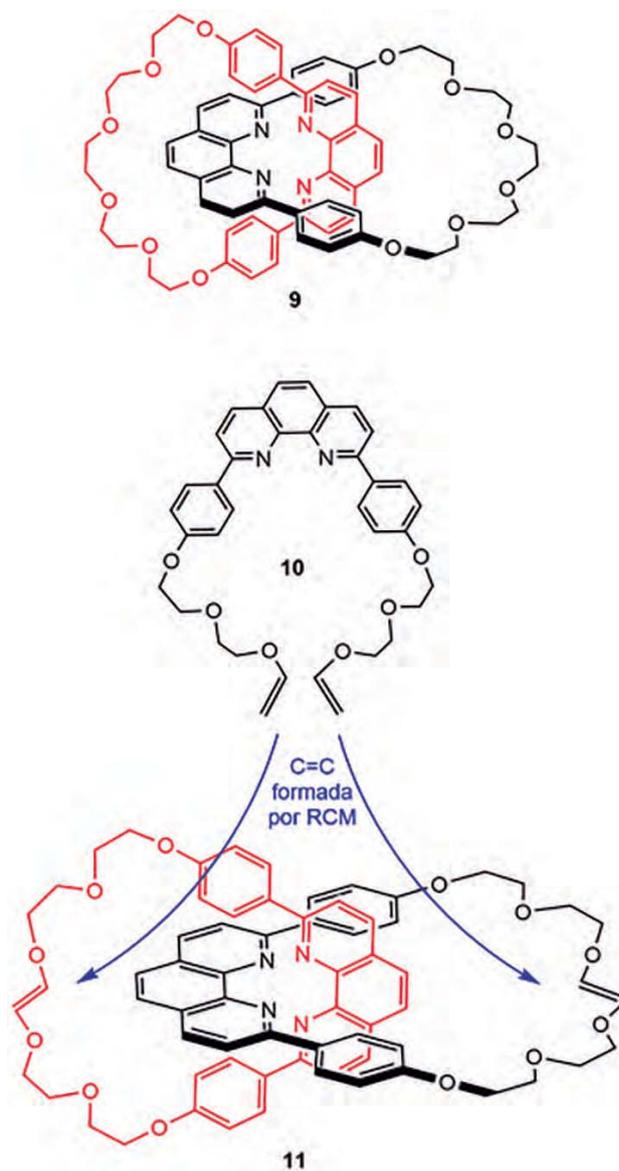


Figura 13 — **9** - primeiro catenano caracterizado estruturalmente [11]; **10** - ligando com olefinas terminais; **11** - catenano derivado de **10** por quelação com Cu^{2+} seguida de RCM [12].

com grandes vantagens em termos de controlo eletrónico e estereoquímico [14].

Para Grubbs esta descoberta foi importantíssima, pois percebeu que a combinação dum NHC volumoso com uma PCy_3 também volumosa, favoreceria a dissociação desta facilitando a formação da espécie insaturada cataliticamente ativa. Pouco tardou para que os complexos **13** e particularmente **14** se revelassem como os mais ativos catalisadores de Ru, ombreado com alguns dos catalisadores mais poderosos produzidos por Schrock, mas tendo sobre eles a vantagem de serem compatíveis com ar e água. O catalisador de Grubbs de 2.^a geração, **14**, catalisa a polimerização ROMP de substratos com pouca tensão estereoquímica, reações de RCM que produzem alcenos tri- e tetrassubstituídos bem como várias reações envolvendo alcenos e alcinos com substituintes desativantes e potencialmente capazes de bloquear o processo catalítico por reação com o fragmento $\text{Ru}=\text{CHR}$. Por outras palavras, este catalisador de 2.^a geração combina alta atividade com alta tolerância funcional, ao contrário dos

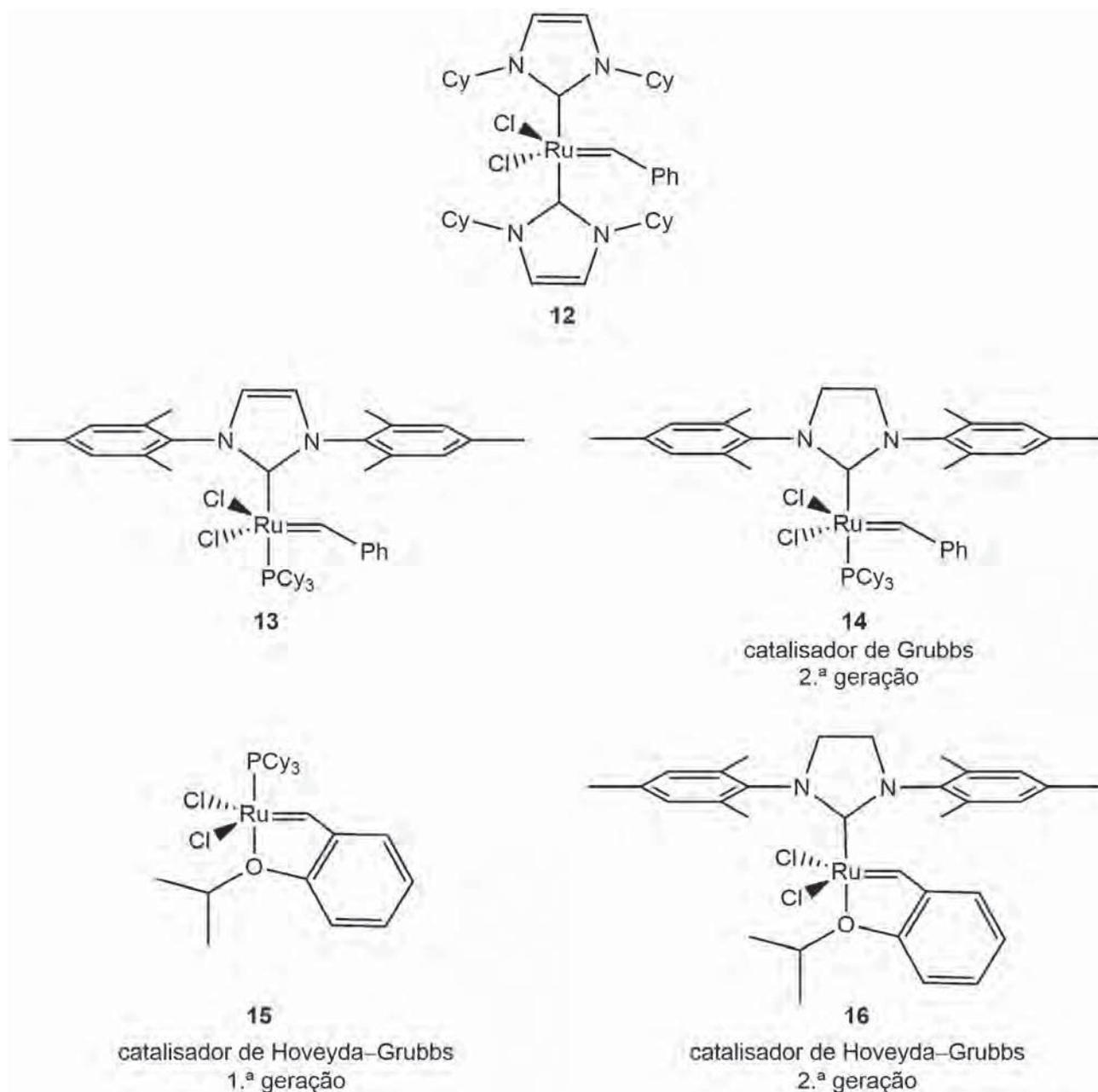


Figura 14 — Catalisadores de MO posteriores ao catalisador de Grubbs de 1.^a geração.

catalisadores de 1.^a geração, cuja tolerância funcional era conseguida à custa de menor atividade catalítica.

Completando o quadro de catalisadores de MO baseados em rutênio, a Figura 14 apresenta também os catalisadores de Hoveyda-Grubbs nos quais o aumento da atividade catalítica é conseguido pela introdução dum éter intramolecular como ligando lábil. Estes catalisadores têm tido grande aplicação na metátese de olefinas fortemente funcionalizadas e oxigenadas, como se pode ver nos dois exemplos da Figura 15.

Na prática, os catalisadores de 2.^a geração tornaram-se ferramentas habituais na Química Orgânica e têm permitido avanços espetaculares na síntese de moléculas complexas, tanto na escala laboratorial como na escala industrial cuja descrição não cabe neste artigo. Em vez disso, e fazendo jus à atitude empreendedora de Grubbs, cabe mencionar algumas aplicações industriais das quais ele tem sido o maior impulsionador.

De facto, perante uma tecnologia tão fiável e capaz de operar em condições desprovidas de requisitos tecnológicos especiais, como atmosfera inerte, ausência de humidade, altas pressões e altas temperaturas, Grubbs entreviu imediatamente a possibilidade da sua exploração comercial numa grande variedade de setores. Assim, em 1998, fundou uma companhia chamada Materia Inc. para comercializar produtos obtidos através de MO. Em 2003 essa companhia entrou numa *joint venture* para a transformação industrial de óleos naturais insaturados em produtos de valor acrescentado. Em 2008 essa *joint venture* transformou-se na companhia Elevance Renewable Sciences. Em 2013, a Elevance tornou-se a primeira companhia do mundo a comercializar produtos derivados da metátese de óleos vegetais, a partir da sua biorrefinaria na Indonésia. Foi também nesse mesmo ano que se iniciou a comercialização do primeiro medicamento fabricado com tecnologia de catalisadores de Hoveyda-Grubbs: o Vani-

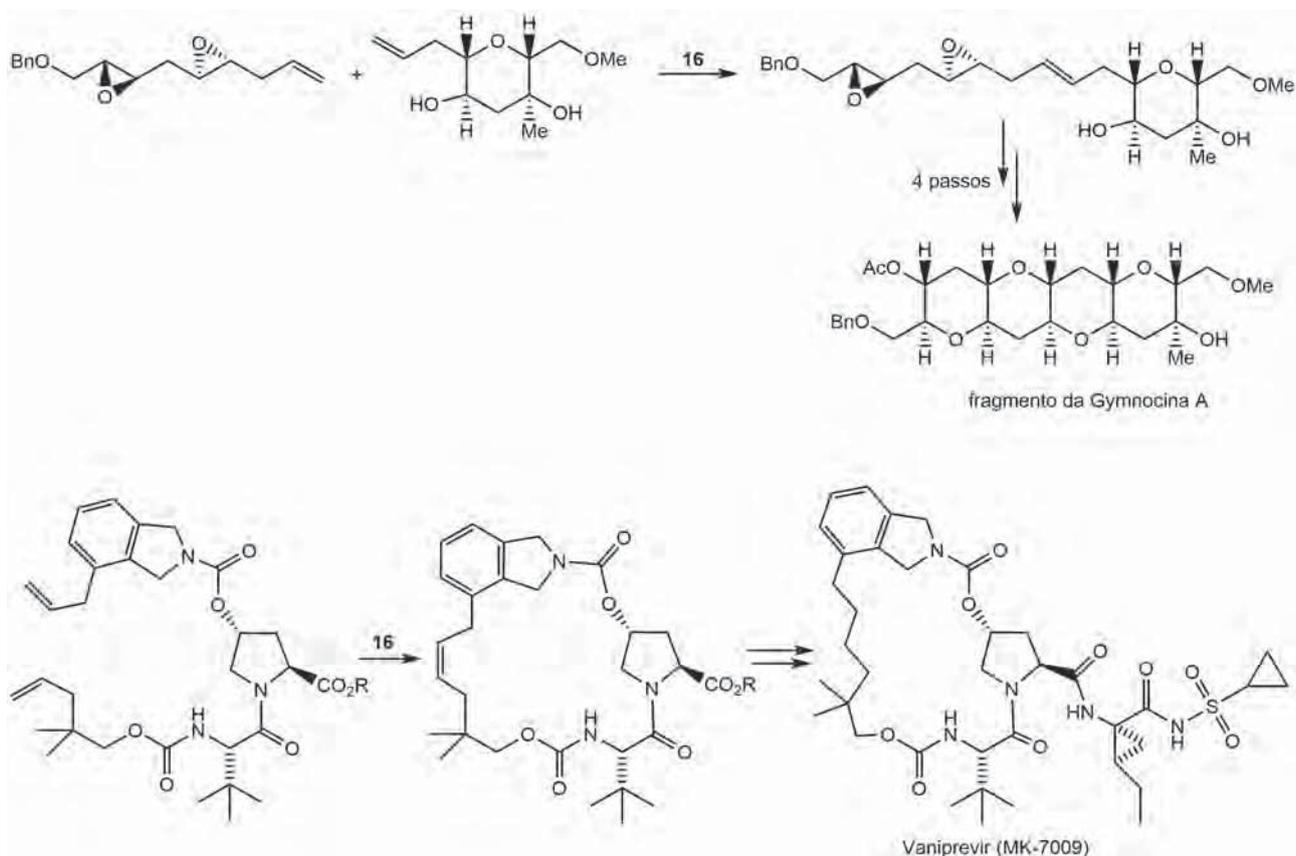


Figura 15 — Exemplos de uso de MO em sistemas altamente funcionalizados. Síntese de um fragmento da gymnocina A [15] e do Vaniprevir, um antiviral que cura a hepatite C [16] [17].

previr é usado no Japão no tratamento de doentes com hepatite C.

Grubbs é um homem determinado e que se manteve firme na rota dum tema que o fascinou. Abriu caminhos que transformaram a síntese orgânica e empresas que aproveitam as suas descobertas em prol dum desenvolvimento mais sustentado. Como se pode constatar na referência [18] Grubbs é um amante da natureza e do *trekking*. É capaz de subir a alturas invulgares, onde certamente se recompõe da carga que lhe trazem os lugares de administrador de 11 empresas, em nove indústrias diferentes, listadas no seu perfil executivo na Bloomberg em novembro de 2017. Sem dúvida, uma força da natureza.

Referências

- [1] R.L. Banks, G.C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **3** (1964) 170–173.
- [2] N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy, K.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4133–4140.
- [3] R.H. Grubbs, T.K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2538–2540.
- [4] J.L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chemie* **141** (1971) 161–176.
- [5] R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6796–6797.
- [6] R.H. Grubbs, D.D. Carr, C. Hoppin, P.L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3478–3483.
- [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/Norbornene>.
- [8] R.H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **243** (1989) 907–915.
- [9] P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2039–2041.
- [10] T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 18–29.
- [11] M. Cesario, C.O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 244–247.
- [12] B. Mohr, M. Weck, J.P. Sauvage, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 1308–1310.
- [13] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 2490–2493.
- [14] H.D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7032–7060.
- [15] A.R. Van Dyke, T.F. Jamison, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 4430–4432.
- [16] J.A. McCauley, C.J. McIntyre, M.T. Rudd, K.T. Nguyen, J.J. Romano, J.W. Butcher, K.F. Gilbert, K.J. Bush, M.K. Holloway, J. Swestock, B.-L. Wan, S.S. Carroll, J.M. DiMuzio, D.J. Graham, S.W. Ludmerer, S.-S. Mao, M.W. Stahlhut, C.M. Fandozzi, N. Trainor, D.B. Olsen, J.P. Vacca, N.J. Liverton, *J. Med. Chem.* **53** (2010) 2443–2463.
- [17] J. Kong, C.-Y. Chen, J. Balsells-Padros, Y. Cao, R.F. Dunn, S.J. Dolman, J. Janey, H. Li, M. J. Zacuto, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 3820–3828.
- [18] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.28734/full>



Dicetopirrolopirróis – pigmentos e corantes versáteis

Vítor A. S. Almodôvar e Augusto C. Tomé*

Departamento de Química e QOPNA, Universidade de Aveiro
actome@ua.pt

Diketopyrrolopyrroles – versatile pigments and dyes – *Diketopyrrolopyrroles represent a class of brilliant red high performance organic pigments that have exceptional light, heat and environmental stability. Their N-substituted derivatives are strongly fluorescent compounds. These compounds have application in several areas, namely as pigments for paints, in cosmetics, in photovoltaic applications, as fluorescent probes, or as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer.*

Os dicetopirrolopirróis são uma classe de pigmentos orgânicos, tipicamente de cor vermelho brilhante, que apresentam excecional estabilidade fotoquímica, térmica e ambiental. Os seus derivados N-substituídos são altamente fluorescentes. Estes compostos têm aplicação, ou potencial aplicação, em áreas muito diversificadas, nomeadamente como pigmentos para tintas, na cosmética, em aplicações fotovoltaicas, como sondas fluorescentes, ou como fotosensibilizadores em terapia fotodinâmica de vários tipos de cancro.

1. Introdução

Os dicetopirrolopirróis (DPP) [1] são sistemas bicíclicos formados por duas unidades fundidas de γ -lactama. Tipicamente apresentam grupos aromáticos nas posições 3 e 6 (Fig. 1). Foram descobertos por acaso por Farnum e colaboradores em 1974 [2] mas só começaram a despertar alguma curiosidade a partir da segunda metade da década de 1980, após o início da sua comercialização como pigmentos para tintas e para colorir plásticos e fibras. O rápido sucesso destes pigmentos orgânicos deveu-se, em grande medida, à facilidade da sua síntese e à conjugação das seguintes propriedades: elevada saturação (pureza da cor) e brilho, grande poder de tingimento (capacidade de coloração) e grande estabilidade térmica, fotoquímica e ambiental [3]. Os 3,6-difenil-DPP são tipicamente vermelhos ou alaranjados (Fig. 2) mas podem ter outras cores, dependendo dos substituintes nos grupos fenilo. Por exemplo, o DPP representado na Fig. 3 é azul [4].



Figura 1 — Estrutura geral, numeração e exemplos típicos de dicetopirrolopirróis.

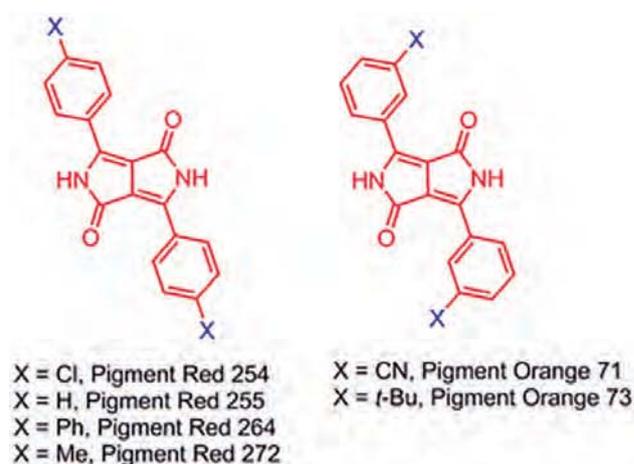


Figura 2 — Exemplos de pigmentos vermelhos e cor de laranja produzidos pela Ciba Specialty Chemicals.

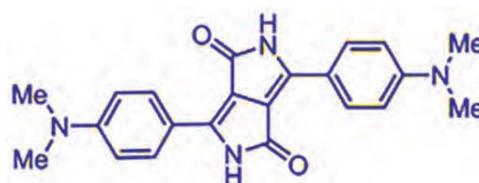


Figura 3 — Exemplo de um DPP azul, uma cor invulgar para este tipo de compostos.

Os DPP são insolúveis em água e nos solventes orgânicos mais comuns, apresentam pontos de fusão elevados e são muito estáveis termicamente. Por exemplo, o pigmento Red 255 (Ar = C₆H₅) tem ponto de fusão superior a 350 °C e é estável até 420 °C, e o pigmento Red 254 (Ar = 4-ClC₆H₄) é estável até aos 500 °C [5]. Estas propriedades devem-se, em grande medida, à formação de arranjos supramoleculares lineares através do estabelecimento de pontes de hidrogénio intermoleculares (Fig. 4) [6]. Estes pigmentos (materiais insolúveis) podem ser convertidos

facilmente em corantes (compostos solúveis) por simples alquilação ou acilação dos grupos NH, impedindo, desse modo, a formação de pontes de hidrogénio (Esquema 1). Os DPP alquilados, além de serem solúveis em solventes orgânicos comuns, são compostos altamente fluorescentes com desvios de Stokes até 70 nm e rendimentos quânticos de fluorescência até 0,95 [7].

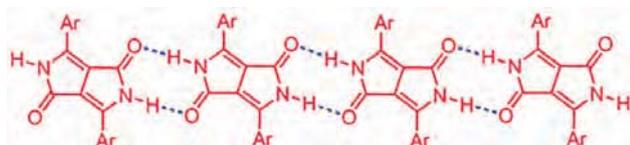
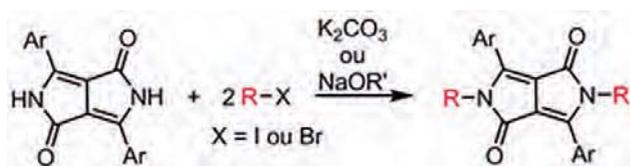
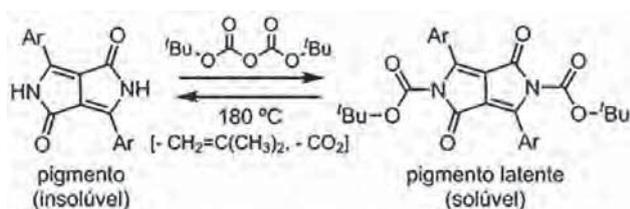


Figura 4 — Ligações de hidrogénio entre moléculas de DPP.



Esquema 1 — N-alquilação dos DPP.

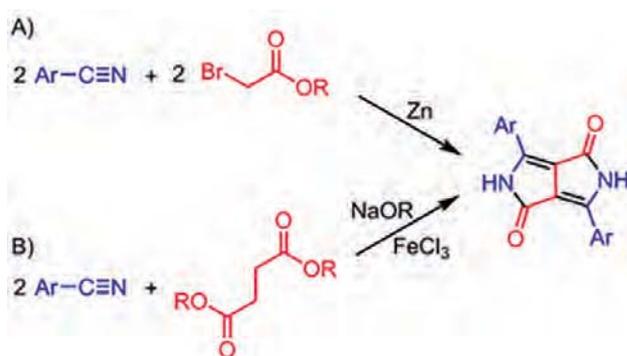
Os investigadores da Ciba-Geigy descobriram que era possível converter os pigmentos em corantes solúveis e posteriormente voltar a formar o pigmento original por simples aquecimento (Esquema 2) [6,8]. O método consiste em introduzir grupos *t*-butiloxicarbonilo (BOC) e posteriormente provocar a sua remoção por aquecimento a 180 °C, como tinha sido descrito para indóis e pirróis [9]. A introdução dos grupos BOC altera radicalmente a cor (passam de vermelho a amarelo) e a solubilidade dos DPP. Por exemplo, enquanto que o pigmento Red 255 (Ar = Ph) é praticamente insolúvel em ciclopentanona à temperatura ambiente (< 1 mg por litro), a solubilidade do seu derivado (BOC)₂DPP é de 120 g por litro.



Esquema 2 — Conversão reversível de pigmentos em pigmentos latentes.

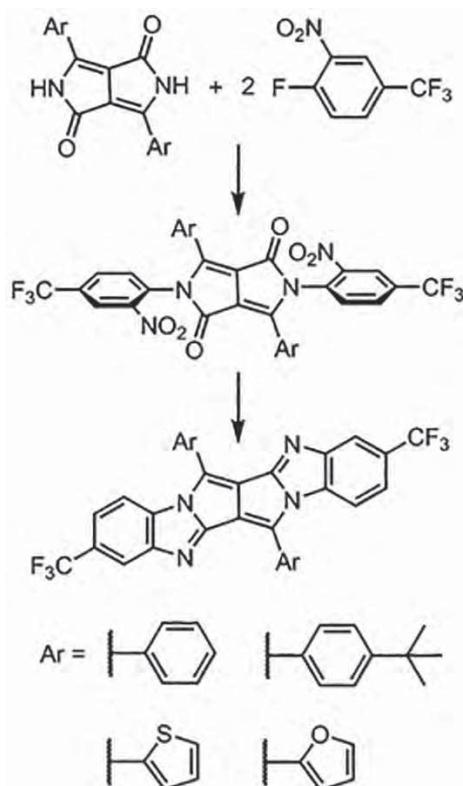
2. Síntese de DPP e modificação estrutural

Existem várias vias sintéticas para os DPP [1]. O método desenvolvido acidentalmente por Farnum [2] (Esquema 3A) é relativamente simples mas os DPP são obtidos com rendimentos muito baixos. Esse método foi usado pela Ciba-Geigy para sintetizar diversos DPP e patentear a sua utilização como pigmentos [11]. No entanto, para que a sua produção fosse economicamente viável, a Ciba-Geigy teve que desenvolver, e patentear [12], um novo método de síntese destes compostos. Esse método envolve a condensação de nitrilos aromáticos com succinatos de dialquilo em condições básicas (Esquema 3B) e é, ainda hoje, o método mais conveniente e mais usado.



Esquema 3 — Vias de síntese de DPP.

Os DPP possuem vários centros de reatividade e podem, portanto, ser sujeitos a diversas modificações estruturais dependendo da aplicação pretendida. Por exemplo, os átomos de oxigénio e de nitrogénio dos grupos amida podem reagir com eletrófilos enquanto que os átomos de carbono dos grupos carbonilo e os sistemas α,β -insaturados do biciclo podem reagir com nucleófilos [10]. Os anéis aromáticos nas posições 3 e 6 são também um bom alvo para vários tipos de transformações: podem ser funcionalizados diretamente (bromação ou sulfonação, por exemplo) ou os substituintes nesses anéis podem ser usados para diversos tipos de reações. Uma das modificações mais frequentes é a alquilação dos grupos NH (Esquema 1) [13]. A arilação também é possível mas são raros os casos descritos na literatura. No esquema 4 apresenta-se um exemplo de N-arilação em que os compostos obtidos foram usados para sintetizar derivados policíclicos com sistemas π alargados [14].



Esquema 4 — N-arilação de DPP e posterior modificação química.

3. Aplicações

Embora os DPP tenham sido introduzidos no mercado como pigmentos para tintas e para corar plásticos e fibras, rapidamente surgiram novas patentes destes materiais para outras aplicações, nomeadamente na área da tecnologia (*toners* para impressão a cores, por exemplo) e da cosmética [15]. Atualmente os estudos com estes compostos têm-se centrado no desenvolvimento de materiais adequados para aplicações fotovoltaicas, para serem usados como sondas fluorescentes para reconhecimento de espécies químicas biologicamente relevantes, ou em terapia fotodinâmica de vários tipos de cancro. Estes assuntos são discutidos resumidamente nos pontos seguintes.

A título de curiosidade, pode-se dizer que o DPP mais “famoso” é o pigmento Red 254, também conhecido por *Ferrari Red* (Fig. 5). Este pigmento deve a sua alcunha ao facto de ter sido utilizado em todos os automóveis vermelhos da Ferrari entre 2000 e 2002 e em todos os modelos Alfa Romeo, BMW, Corvette, Volkswagen GTI e Lexus SC 430 de 2000 a 2006 [16]. Também não deixa de ser curioso que o *Ferrari Red* seja usado em tatuagens [17]!



Figura 5 — Pigmento Red 254 (ou *Ferrari Red*).

3.1. DPP para células solares sensibilizadas por corantes

As células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês *dye-sensitized solar cells*) são encaradas como uma possível alternativa às atuais células solares baseadas em silício. Apesar da eficiência de conversão de energia das DSSC ainda ser relativamente baixa (PCE <15%) (PCE = *power conversion efficiency*), a sua facilidade de construção e baixo custo de produção são vantagens fortemente competitivas.

Os DPP, devido à sua elevada estabilidade ambiental (principalmente a fotoestabilidade) e capacidade de transferência de carga, têm vindo a ter algum protagonismo nesta área, principalmente a partir de 2010 [18–21]. Apesar dos estudos com DPP serem ainda recentes, as eficiências de conversão de energia de DSSC obtidas com alguns compostos deste tipo situam-se já no intervalo 8–10% (Fig. 6) [18].

3.2. DPP como sondas fluorescentes

Em 2010, Tian e colaboradores verificaram que os derivados mono-*N*-alquilados dos DPP atuam como quimiossensores seletivos para iões fluoreto [22]. Na presença desses iões ocorre a transferência do próton ligado ao nitrogénio para o ião fluoreto, o que provoca alterações significativas nas propriedades óticas do DPP: a cor da solução passa de laranja para vermelho e a fluorescência muda de

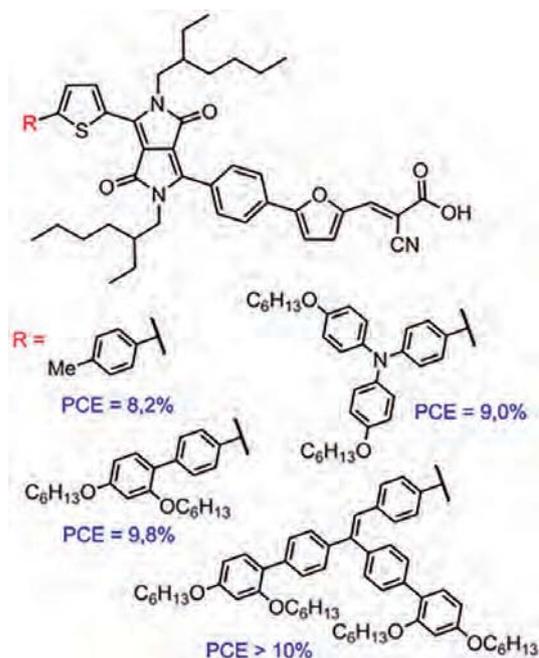


Figura 6 — Derivados de DPP e respetivas eficiências de conversão em DSSC.

amarelo para vermelho. A partir da publicação desse trabalho, têm sido usados muitos derivados de DPP como sondas fluorescentes para o reconhecimento de espécies químicas biologicamente relevantes, incluindo aniões, cатиões, espécies reativas de oxigénio, tióis e gases [23–26].

Num artigo recente [27] mostra-se que os DPP representados na Fig. 7 apresentam uma grande seletividade para os iões $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ relativamente a outros aniões nucleófilos. Esses compostos foram usados como sondas colorimétricas e fluorescentes para a deteção de $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ mitocondrial em células cancerígenas (células HepG2), demonstrando assim o seu potencial para detetar iões ou pequenas moléculas em organelos.

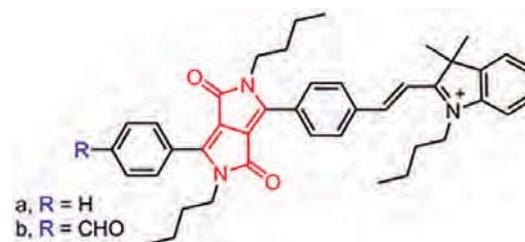


Figura 7 — Derivados de DPP para deteção de $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ mitocondrial em células cancerígenas.

3.3. DPP em terapia fotodinâmica

A terapia fotodinâmica (PDT) é um método para o tratamento de cancro que, por ser seletivo e causar menos efeitos secundários do que outras modalidades terapêuticas, tem vindo a atrair muita atenção. Resumidamente, esse tipo de tratamento baseia-se na administração de um fotosensibilizador que, depois de se localizar seletivamente no tumor, e por irradiação com luz visível de comprimento de onda adequado, gera espécies reativas de oxigénio (ROS) que levam à destruição do tumor. Estudos recentes *in vitro* e *in vivo* têm mostrado que os DPP são excelentes fotosensibilizadores para PDT [28–31]. Shi e colaboradores

mostraram que mesmo um DPP extremamente simples pode ser um excelente fotossensibilizador para PDT. Por exemplo, estudos com o composto representado na Fig. 8 indicaram que ele tem grande potencial para aplicação clínica na terapia de cancro [29].

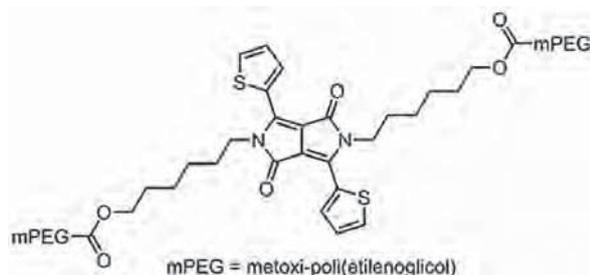


Figura 8 — DPP usado com fotossensibilizador em PDT.

Num outro exemplo recente, o DPP representado na Fig. 9 foi usado como fotossensibilizador em terapia sinérgica fotodinâmica/fototérmica guiada por imagem fotoacústica [31]. Por imagem fotoacústica foi possível verificar que esse composto, previamente organizado em nanopartículas dispersas em solução aquosa, acumula seletivamente no tumor no intervalo de 2 h, e que após irradiação com laser (660 nm, 1,0 W/cm²), pode gerar, simultaneamente, calor e ROS e inibir fortemente o crescimento do tumor.

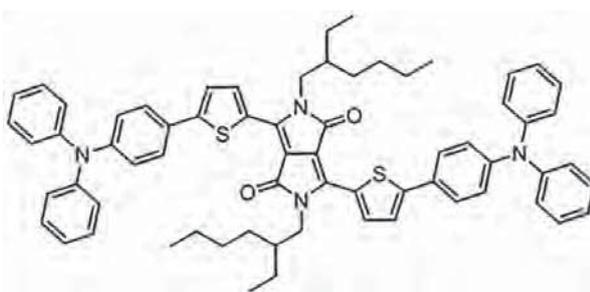


Figura 9 — DPP para terapia sinérgica fotodinâmica/fototérmica.

Além das aplicações discutidas nos pontos anteriores, os DPP têm potencial aplicação noutras áreas, nomeadamente na eletrónica [32], como corantes para lasers [33,34], ou na produção de transístores orgânicos de efeito de campo (OFETs) [35,36]. Atendendo às propriedades inusitadas dos DPP, é expectável que se continue a encontrar novas aplicações para estes compostos.

Referências e notas

- [1] Dicotipirrollopirrol é o nome vulgar do sistema bicíclico que, de acordo com as normas de nomenclatura da IUPAC, deve ser designado por 2,5-di-hidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona.
- [2] D.G. Farnum, G. Mehta, G.G.I. Moore, F.P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* (1974) 2549–2552.
- [3] A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **97** (1988) 615–643.
- [4] A. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, Patente US4579949 (1986).
- [5] R. Lenz, O. Wallquist, *Surface Coatings Int. Part B: Coatings Trans.* **85** (2002) 19–26.
- [6] J.S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, *Nature* **388** (1997) 131–132.
- [7] T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1075–1078.
- [8] J.S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, Patente US5484943 (1996).
- [9] V.H. Rawal, M.P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6141–6142.
- [10] M. Grzybowski, D.T. Gryko, *Adv. Opt. Mater.* **3** (2015) 280–320.
- [11] A. Iqbal, L. Cassar, Patente US4415685 (1983).
- [12] A.C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, Patente EP94911 (1983).
- [13] J. Lucarelli, M. Lessi, C. Manzini, P. Minei, F. Bellina, A. Pucci, *Dyes Pigments* **135** (2016) 154–162.
- [14] W. Yue, S.-L. Suraru, D. Bialas, M. Müller, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 6159–6162.
- [15] F. Bugnon, Patente WO33795 (2000).
- [16] http://blog.cleveland.com/pdextra/2007/10/pollock_cuts.html (acedido em 22-01-2018).
- [17] H. Petersen, K. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **50** (2016) 44–66.
- [18] J.-H. Yum, T.W. Holcombe, Y. Kim, K. Rakstys, T. Moehl, J. Teuscher, J.H. Delcamp, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Sci. Rep.* **3** (2013) 2446.
- [19] W. Li, K.H. Hendriks, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, *Acc. Chem. Res.* **49** (2016) 78–85.
- [20] A. Tang, C. Zhan, J. Yao, E. Zhou, *Adv. Mater.* **29** (2017) 1600013.
- [21] T.T.T. Pham, S.K. Saha, D. Provost, Y. Farre, M. Raissi, Y. Pellegrin, E. Blart, S. Vedraine, B. Ratier, D. Aldakov, F. Odobel, J. Bouclé, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 129–139.
- [22] Y. Qu, J. Hua, H. Tian, *Org. Lett.* **12** (2010) 3320–3323.
- [23] M. Kaur, D. H. Choi, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 58–77.
- [24] X. Yang, Y. Li, Z. Zhao, Y. Ding, Y. Zhang, X. Liu, Y. Cui, G. Sun, G. Zhanga, M. Yan, *New J. Chem.* **41** (2017) 5055–5060.
- [25] L. Wang, S. Zhuo, D. Cao, *J. Fluoresc.* **27** (2017) 1587–1594.
- [26] S. Zhang, T. Sun, D. Xiao, F. Yuan, T. Li, E. Wang, H. Liu, Q. Niu, *Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **189** (2018) 594–600.
- [27] J. Wang, Y. Hang, H. Tan, T. Jiang, X. Qu, J. Hua, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **346** (2017) 265–272.
- [28] J. Schmitt, V. Heitz, A. Sour, F. Bolze, H. Ftouni, J.-F. Nicoud, L. Flamigni, B. Ventura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 169–173.
- [29] H. Shi, W. Sun, Q. Wang, *ChemPlusChem* **81** (2016) 515–520.
- [30] Y. Cai, Q. Tang, X. Wu, W. Si, W. Huang, Q. Zhang, X. Dong, *ChemistrySelect* **1** (2016) 3071–3074.
- [31] Y. Cai, P. Liang, Q. Tang, X. Yang, W. Si, W. Huang, Q. Zhang, X. Dong, *ACS Nano* **11** (2017) 1054–1063.
- [32] A.R. Rabindranath, Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromolecules* **39** (2006) 8250–8256.
- [33] M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, *Dyes Pigments* **63** (2004) 115–125.
- [34] S. Mula, D. Hablot, K.K. Jagtap, E. Heyerb, R. Ziessel, *New J. Chem.* **37** (2013) 303–308.
- [35] C. Wang, Y. Qin, Y. Sun, Y.-S. Guan, W. Xu, D. Zhu, *ACS Appl. Mater. Inter.* **7** (2015) 15978–15987.
- [36] H. Bronstein, Z. Chen, R.S. Ashraf, W. Zhang, J. Du, J.R. Durrant, P.S. Tuladhar, K. Song, R. Watkins, Y. Geerts, M.M. Wienk, R. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 3272–3275.

Síntese e aplicações do autoindutor-2 e análogos

Vanessa Miranda,^a Inês M. Torcato,^{a,b} M. Rita Ventura^{a*}

^a Instituto de Tecnologia Química e Biológica António Xavier, Universidade Nova de Lisboa, Apartado 127, 2780-901 Oeiras, Portugal.

^b Instituto Gulbenkian de Ciência, 2781-901 Oeiras, Portugal

*rventura@itqb.unl.pt

Synthesis and applications of autoinducer-2 and analogues – Autoinducer-2 (AI-2) is a small and unique signalling molecule involved in bacterial inter-species communication. Thus, several synthetic strategies have been developed with the aim of obtaining DPD (linear form of AI-2) with high purity and in large quantities for biological tests. Moreover, the synthesis of AI-2 analogues is of great importance to find efficient agonists and antagonists to control the behaviour of bacterial populations, which can be applied in health, industry and agriculture. However, being a highly functionalised, very reactive and optically active molecule, the reproducible synthesis of AI-2 has been a challenge. Here we summarise the synthetic methodologies developed to date to prepare AI-2 and relevant analogues.

O autoindutor-2 (AI-2) é uma pequena molécula sinalizadora, que se encontra em equilíbrio entre várias formas, responsável pela comunicação entre muitas espécies bacterianas. Têm sido desenvolvidas várias estratégias para a síntese do AI-2, com o objetivo de o obter com elevada pureza e em grandes quantidades. O desenvolvimento da síntese de análogos do DPD (forma linear do AI-2) é relevante para o objetivo de encontrar agonistas e antagonistas que permitam controlar o comportamento de populações microbianas e que possam encontrar aplicação nos campos da saúde, indústria e agricultura. Contudo, como o AI-2 é uma molécula muito funcionalizada, reativa e ópticamente ativa, o desenvolvimento de um processo de síntese reproduzível é um desafio. Aqui iremos rever os processos de síntese desenvolvidos para o AI-2 e respetivos análogos até ao momento presente.

Quorum sensing e autoindutores

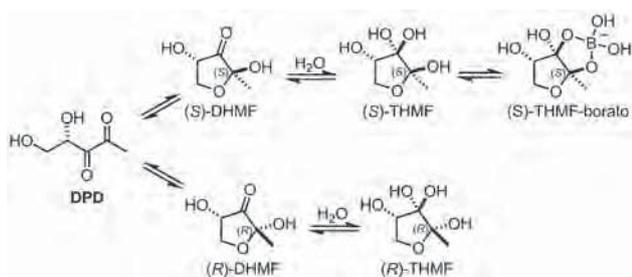
Um grande número de espécies bacterianas regulam comportamentos de grupo através da produção e deteção de pequenas moléculas químicas denominadas de autoindutores. Este processo, denominado por *quorum sensing* (QS) permite que as bactérias consigam “contar” os seus números e regular a sua expressão genética para coordenarem os comportamentos, os quais são mais eficientes quando as bactérias trabalham em uníssono [1]. Deste modo, à medida que a densidade celular aumenta, aumenta também a concentração de autoindutores que é produzida e excretada. Quando uma determinada concentração é atingida, ocorre uma alteração da expressão genética a nível populacional para regular comportamentos que seriam mal sucedidos se levados a cabo apenas por uma bactéria, mas bem sucedidos quando levados a cabo pela população inteira [1]. Alguns exemplos de comportamentos bacterianos regulados por QS são a formação de biofilmes, expressão de fatores de virulência, produção de antibióticos e produção de bioluminescência [2,3]. Por exemplo, a bactéria marinha *Vibrio fischeri* coloniza a espécie de lula *Euprymna scolopes* e produz luminescência fazendo com que a lula disfarce a sua sombra e escape a predadores mais facilmente, sendo esta interação benéfica tanto para a bactéria como para o hospedeiro [4,5]. A produção de luz pela bactéria *Vibrio fischeri* é um desses comportamentos bacterianos que só é produtivo quando as bactérias estão em grande número, pelo que é benéfico para a bactéria regular este fenótipo por QS. Adicionalmente, a relação simbiótica entre a bactéria *Sinorhizobium meliloti* e a planta *Medicago sativa* é também baseada na promoção da síntese de nódulos para fixação de azoto pela bactéria, fenómeno esse

regulado por QS [6]. Existem, no entanto, comportamentos regulados por QS prejudiciais para o hospedeiro. Exemplos destes comportamentos são a formação de biofilmes por *Pseudomonas aeruginosa* nos pulmões de doentes com fibrose quística [7], ou a produção de fatores de virulência e enzimas que degradam a parede celular em bactérias fitopatogénicas como a *Pectobacterium wasabie*, processos que lhes permitem infetar o hospedeiro [8].

Autoindutor-2, um sinal global para a comunidade bacteriana

O autoindutor-2 (AI-2) foi primeiro descoberto no organismo *Vibrio harveyi* [9] e foi designado como o sinal universal responsável pela comunicação entre uma população bacteriana muito vasta, englobando várias espécies, sendo por isso conhecido como um sinal inter-espécies, único e diferente dos autoindutores intra-espécies [10,11].

A (4S)-4,5-di-hidroxipentano-2,3-diona (DPD) é o produto sintetizado pela LuxS (sintase responsável pela biossíntese do AI-2) e é o precursor do AI-2. Em solução aquosa, a DPD cicliza originando dois isómeros cíclicos, a (2S,4S)-2,4-di-hidroxi-2-metildi-hidrofuran-3-ona, (S)-DHMF, e a (2R,4S)-2,4-di-hidroxi-2-metildi-hidrofuran-3-ona, (R)-DHMF, que podem ser hidratados originando (2S,4S)- e (2R,4S)-2-metil-2,3,3,4-tetra-hidroxi-tetra-hidrofurano, designados, respetivamente por (S)-THMF e (R)-THMF. O (S)-THMF, na presença de ácido bórico, forma um diéster de borato, o (S)-THMF-borato. Todas as formas coexistem num equilíbrio dinâmico [12,13], como representado no esquema 1, e são, no seu conjunto, denominadas por AI-2.



Esquema 1 – Formas linear e cíclicas do AI-2 [13].

Uma característica importante do AI-2 é a especificidade conhecida dos recetores para as diferentes formas da molécula. Até aos dias de hoje, apenas dois tipos de recetores de AI-2 são conhecidos, o LuxP e o LsrB. O LuxP reconhece a forma cíclica que contém boro, o (S)-THMF-borato, e foi encontrado apenas em bactérias do género *Vibrio* [12]. O LsrB reconhece a forma cíclica (R)-THMF do AI-2 e foi identificado em diversas bactérias entéricas, como a *Salmonella typhimurium* e a *Escherichia coli*, e em membros dos géneros *Rhizobium* e *Bacillus*, nomeadamente na bactéria patogénica para humanos *Bacillus anthracis* [14]. Pela análise das estruturas de raios-X de ambas as proteínas é possível perceber as diferenças que existem entre os sítios de ligação. Essas diferenças explicam a diferente acomodação das diversas formas do AI-2 (Figura 1) [12,13].

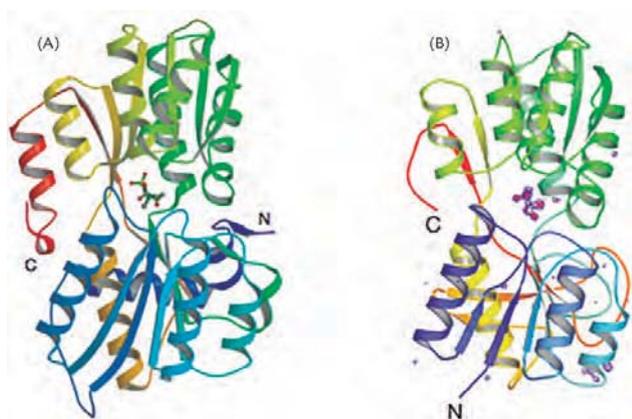


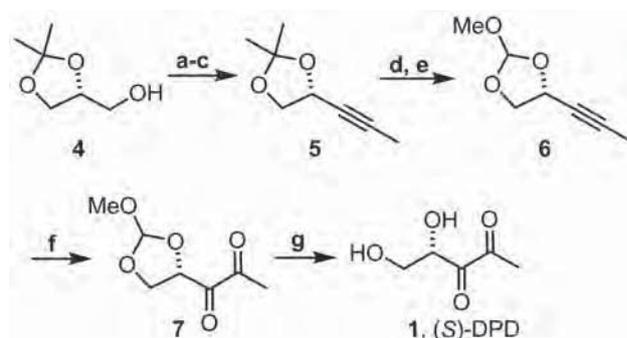
Figura 1 – (A) Complexo LuxP-AI-2, estrutura de raios-X da proteína LuxP com o (S)-THMF-borato no sítio ativo [12]. (B) Complexo LsrB-AI-2, estrutura de raios-X da proteína LsrB com o (R)-THMF no sítio ativo [13].

Síntese do DPD

Desde que a via biossintética do AI-2 foi descrita, várias sínteses químicas do DPD foram publicadas, uma vez que é uma molécula com elevado interesse biológico. O DPD, para além de ser a forma linear do AI-2, é uma molécula pequena e altamente funcionalizada, oticamente ativa e extremamente reativa. Este conjunto de características torna a síntese do DPD muito desafiante e dificulta a sua produção em grande escala.

Ao longo dos anos foram sendo publicadas várias vias sintéticas para o AI-2 [15–21]. A primeira foi publicada em 2004 por Janda e colaboradores (Esquema 2) [15], que começa com o álcool quirais **4**, comercialmente disponível, o qual é oxidado a aldeído através de uma oxidação de Swern. O alcino **5** é obtido com uma reação de Corey-Fuchs sendo de seguida desprotegido e posteriormente

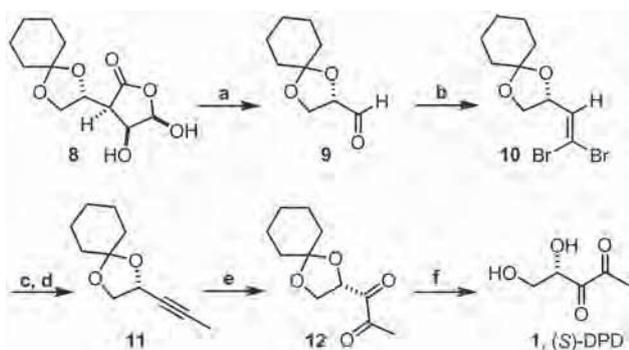
convertido no ortoformato **6**. Após oxidação com KMnO_4 , cujo rendimento foi apenas de 10% [15,22], e desproteção com uma solução tampão de ácido fraco é obtido o (S)-DPD com um rendimento global de 3,2% após 7 passos [15,22].



Esquema 2 – Síntese do (S)-DPD [15]. Reagentes e condições: **a)** cloreto de oxalilo, DMSO, CH_2Cl_2 , Et_3N ; **b)** CBr_4 , Ph_3P , CH_2Cl_2 ; **c)** *t*-BuLi, MeI, THF; **d)** 60% AcOH; **e)** $\text{CH}(\text{OMe})_2$, H_2SO_4 (cat.); **f)** KMnO_4 , acetona, tampão (aq); **g)** H_2O , pH 6,5 ($\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (0,1M), NaCl (0,15M)).

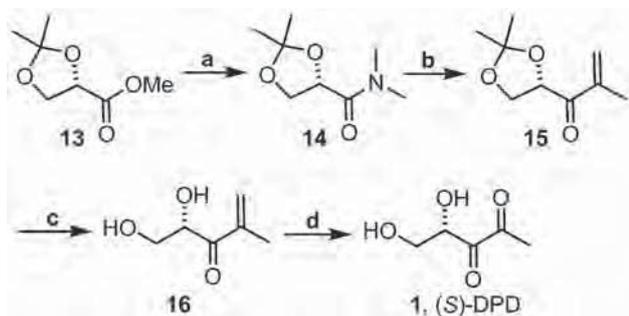
Em 2005 foram publicadas três rotas de síntese usando estratégias diferentes. A primeira, reportada por Semmelhack e seus colaboradores [16], usa como material de partida a γ -lactona do ácido L-gulónico **8** preparado em laboratório (Esquema 3). A sua clivagem oxidativa com KIO_4 dá origem ao aldeído **9**, o qual é submetido a uma reação de Corey-Fuchs conduzindo ao alcino **11** através do dibromoalceno intermediário **10**. O alcino **11** é oxidado com $\text{RuO}_2/\text{NaIO}_4$ à dicetona **12** com sucesso e com um rendimento de 70%. Após a desproteção do acetal a pH 1,5 é obtido o (S)-DPD. É uma síntese que engloba seis passos, com um rendimento global de 20% e que, em relação à síntese de Janda começa com um grupo protetor que não necessita de ser alterado e que pode ser removido no fim da síntese sem adicionar um passo de purificação. Mas esta síntese parte da lactona **8** com quatro centros assimétricos, e só um deles fica presente no produto final, o que não é eficiente em termos de economia de átomos. Outra desvantagem é o facto de o composto **11** possuir o mesmo Rf que o seu material de partida, o alcino terminal, e muitas vezes esta reação não é completa e os dois compostos não são separáveis por cromatografia. Por isso, quando se faz a oxidação desta mistura não se obtém o DPD puro. Usando a mesma via sintética, obtiveram também o (R)-DPD, que tem uma atividade biológica seis vezes mais baixa que a do DPD natural [21]. Foi ainda sintetizado DPD marcado com ^{13}C no C-1.

Posteriormente, Vanderleyden e seus colaboradores [17] publicaram uma rota de síntese do (S)-DPD com apenas quatro passos, mais curta que as publicadas anteriormente. A síntese começa com o éster metílico **13**, que é comercialmente disponível e oticamente ativo (Esquema 4). Após dois passos formam a olefina **15**, seguida de hidrólise do acetal com a resina ácida Dowex e, por fim, o passo determinante e mais inovador desta via sintética, uma ozonólise que origina o DPD na sua forma natural. Contudo, o DPD é obtido contaminado com DMSO, subproduto da reação de ozonólise, e devido à instabilidade do DPD, é muito difícil remover a impureza. Até aqui, todas as vias sintéticas apre-

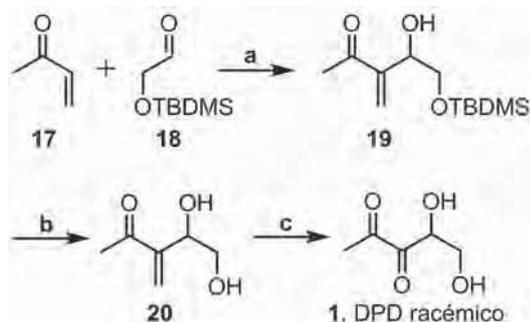


Esquema 3 – Síntese do (S)-DPD por Semmelhack e colaboradores [16]. Reagentes e condições: **a)** KIO_4 , K_2CO_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 76%; **b)** Ph_3P , CBr_4 , 67%; **c)** i) BuLi , ii) H_2O , 79%; **d)** i) BuLi , ii) CH_3I , 98%; **e)** RuO_2 (cat.), NaIO_4 , 70%; **f)** pH 1,5, 100%.

sentadas originam o DPD enantiomericamente puro, na sua forma natural. Posteriormente, Doutheau e seus colaboradores [18] publicaram uma curta síntese de apenas três passos e com um rendimento global de 58%, que no entanto é usada para a obtenção do DPD racêmico (Esquema 5). Começando por dois compostos disponíveis comercialmente, a enona **17** e o aldeído protegido com o grupo sililo **18**, originam o produto de Baylis–Hilman **19**, com bom rendimento. De seguida, o grupo sililo é removido e submete-se a uma olefina **20** a uma ozonólise para obter o DPD racêmico.

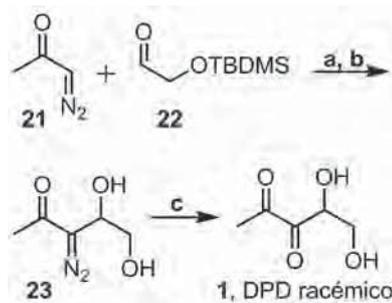


Esquema 4 – Síntese do (S)-DPD por Vanderleyden e colaboradores [17]. Reagentes e condições: **a)** $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, EtOH , 86%; **b)** $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{MgBr}$, Et_2O , THF , 53%; **c)** Dowex 50X8-100, MeOH , 74%; **d)** O_3 , MeOH , Me_2S .



Esquema 5 – Síntese do DPD racêmico por Doutheau e colaboradores [18]. Reagentes e condições: **a)** DABCO, THF , 0°C , 74%; **b)** TBAF, THF , t.a., 78%; **c)** O_3 , MeOH , -78°C , DMS , -78°C até t.a.

Anos mais tarde, Sintim e seus colaboradores [19] publicam uma nova síntese também do DPD racêmico que envolve apenas três passos e com um rendimento global de 50% (Esquema 6). Uma condensação do diazocarbonilo **21** e do aldeído **22**, na presença de DBU, seguida pela desproteção do grupo sililo “one pot”, originaram o diol **23**.

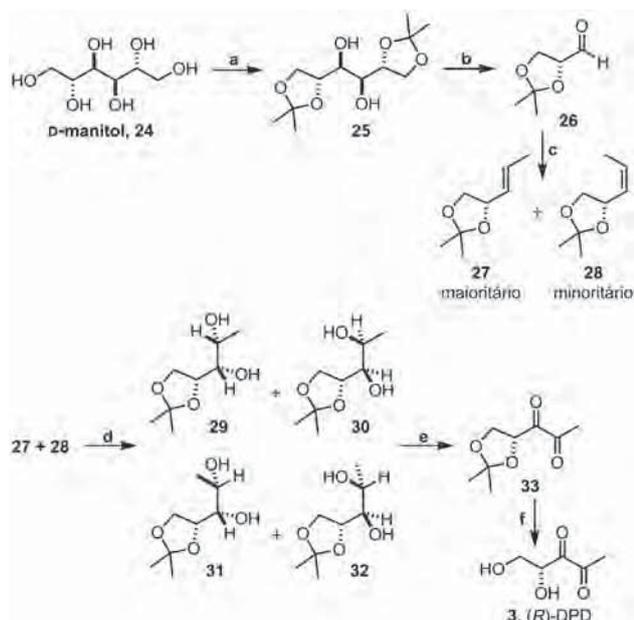


Esquema 6 – Síntese do DPD racêmico por Sintim e colaboradores [19]. Reagentes e condições: **a)** DBU (cat.), MeCN ; **b)** TBAF, THF , 50% relativo aos dois primeiros passos; **c)** dimetildioxirano, acetona.

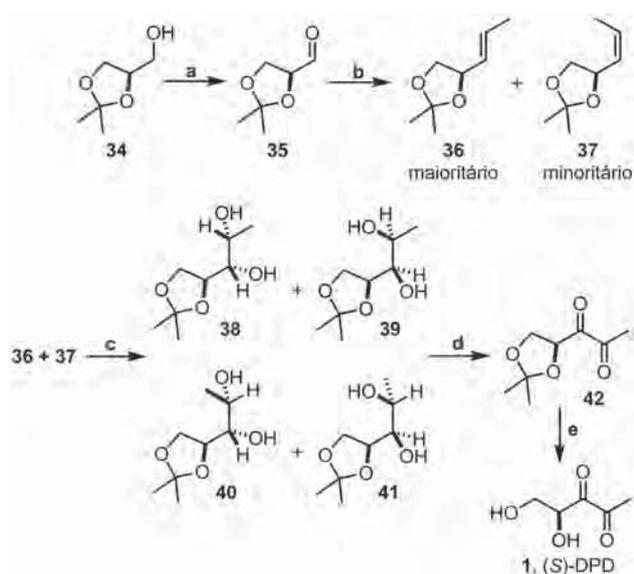
Após uma escolha cuidadosa dos reagentes de oxidação, para evitar os problemas de purificação relacionados com o DPD, foi usado o dimetildioxirano. O DPD racêmico foi obtido com sucesso e o único produto secundário foi a acetona, que é volátil. Nesse mesmo artigo apresentam a síntese de alguns análogos racêmicos do DPD em C-1, substituindo o grupo metilo por: etilo, propilo, butilo, isopropilo, *tert*-butilo, ciclopropilo e ciclo-hexilo. Apenas os grupos etilo e ciclopropilo foram capazes de produzir bioluminescência no teste de atividade da DPD, no entanto sempre muito abaixo da causada pelo DPD natural.

Em 2010, Gardiner e colaboradores [20] publicaram a síntese do DPD não natural e natural (Esquemas 7 e 8, respetivamente). Para a síntese do (R)-DPD usam como material de partida o D-manitol (**24**). O aldeído **26** foi obtido com um rendimento de 43% após dois passos reacionais. Este aldeído, através de uma reação de Wittig, foi convertido numa mistura *E:Z* dos alcenos **27** e **28**. Esta mistura foi submetida a uma osmiação, convertendo as olefinas em quatro álcoois diastereoisoméricos **29–32**. A falta de controlo estereoquímico não é um grande problema uma vez que oxidando novamente a mistura dos álcoois com PCC obtém-se a dicetona **33** desejada, embora com um rendimento de apenas 30%. O (R)-DPD foi obtido com uma simples hidrólise ácida do acetal, sendo o rendimento global de 6,3%. Para a síntese do (S)-DPD foi usada uma via de síntese muito semelhante com a diferença que o material de partida foi o álcool **34** em vez do D-manitol, sendo o rendimento global de síntese de 8,4%.

Em 2011, o nosso grupo de investigação publicou uma rota de síntese que permite a obtenção dos dois enantiómeros do DPD e ainda a síntese de análogos em várias posições [21]. Ao contrário das sínteses publicadas até então, usa-se como material de partida o glicolato de metilo (**43**), composto opticamente inativo, e obtém-se a amida de Weinreb com um rendimento de 78% ao fim de três passos. Posteriormente, a sua reação com propino origina o alcino **47**. A diferença relativamente às outras sínteses é a introdução da quiralidade através da redução seletiva do aldeído a álcool usando o (S)-alpinoborano para a obtenção do enantiómero natural do DPD, com 67% de rendimento, e o (R)-alpinoborano para o enantiómero não natural. O excesso enantiomérico (ee) desta redução foi de 86%, mas o diol **49** foi recristalizado e os cristais obtidos apresentavam um ee >98%. Seguiu-se nova proteção para formar o acetal **50**, com rendimento de 91%. O alcino foi oxidado usando o método do $\text{RuO}_2/\text{NaIO}_4$, descrito por Semmelhack [16], com um rendimento de 86%, e o (S)-DPD foi obtido sem



Esquema 7 – Síntese do (R)-DPD por Gardiner e colaboradores [20]. Reagentes e condições: **a)** 2,2-dimetoxipropano, *p*-TSA·H₂O, 57%; **b)** NaIO₄, NaHCO₃, 75%; **c)** brometo de etiltripenilfosfônio, BuLi, 70%; **d)** 4% OsO₄, NMO·H₂O, 70%; **e)** PCC, 30%; **d)** H₂O, H₂SO₄.



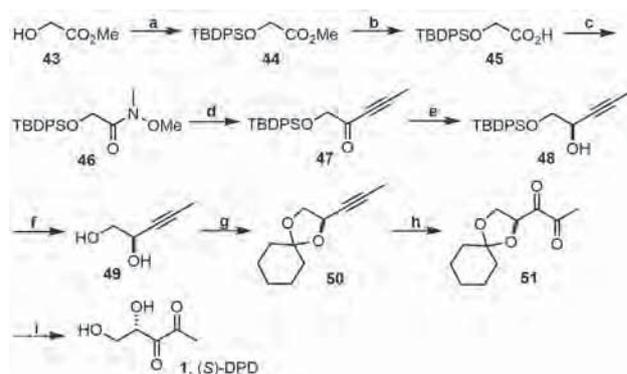
Esquema 8 – Síntese do (S)-DPD por Gardiner e colaboradores [20]. Reagentes e condições: **a)** PCC, 30%; **b)** brometo de etiltripenilfosfônio, BuLi, 58%; **c)** 4% OsO₄, NMO·H₂O, 48%; **d)** PCC, 30%; **e)** H₂O, H₂SO₄.

necessidade de purificação adicional e livre de sais após hidrólise do acetal com resina Dowex ácida, com um rendimento global de síntese de 33% ao fim de nove passos.

Usando esta via sintética é possível a obtenção de análogos do DPD em C-5, usando um material de partida diferente [23] e ainda em C-1, usando um propino diferente na reação com a amida de Weinreb, ou no oxigênio do C-4 introduzindo o grupo pretendido no álcool **48** [24,25].

Relativamente às sínteses até agora apresentadas, a via sintética representada no esquema 9 é versátil, reproduzível e permite obter DPD em quantidades na ordem dos gramas.

Devido ao papel crucial do AI-2 na regulação de muitos processos bacterianos, a síntese de análogos do AI-2 tem sido descrita na literatura. Na figura 2 estão representados al-



Esquema 9 – Síntese do (R)-DPD por Maycock, Ventura e colaboradores [21]. Reagentes e condições: **a)** TBDPSCl, piridina, DMAP, t.a., 97%; **b)** LiOH, THF/H₂O, t.a., 94%; **c)** HNMeOMe·HCl, DCC, CH₂Cl₂, t.a., refluxo, 85%; **d)** BuLi, propino, THF, -78 °C até 0 °C, 95%; **e)** (S)-alpino borano, THF, t.a., 67%; **f)** TBAF, THF, t.a., 86%; **g)** 1,1-dimetoxiciclo-hexano, H₂SO₄, DMF, 91%; **h)** NaIO₄, RuO₂, CCl₄/MeCN, t.a., 86%; **i)** Dowex 50WX8, H₂O, pH 3, t.a.

guns dos análogos mais representativos [23,24,26,27,29,30]. Muitos deles foram sintetizados e testados na forma racêmica. Contudo a síntese desses compostos na forma opticamente pura é essencial, pois foi demonstrado que a estereoquímica do carbono 4 é muito importante para o reconhecimento pelos recetores e consequente atividade biológica [16,21,23]. Os quatro possíveis estereoisômeros do C5-Me-DPD foram sintetizados e testados, e verificou-se que a estereoquímica no novo centro assimétrico é também importante para a atividade do composto [23].

De um modo geral, dos resultados dos ensaios biológicos dos vários análogos verificou-se que nenhum demonstrou ser um agonista ou antagonista geral, isto é, apesar do AI-2 ser reconhecido por dois tipos diferentes de recetores, os seus análogos só são reconhecidos por um deles, LsrB ou LuxP. Também se verificou que pequenas mudanças na estrutura do composto (substituir um grupo metilo por um etilo, por exemplo) causaram grandes diferenças na atividade dos compostos [26,29].

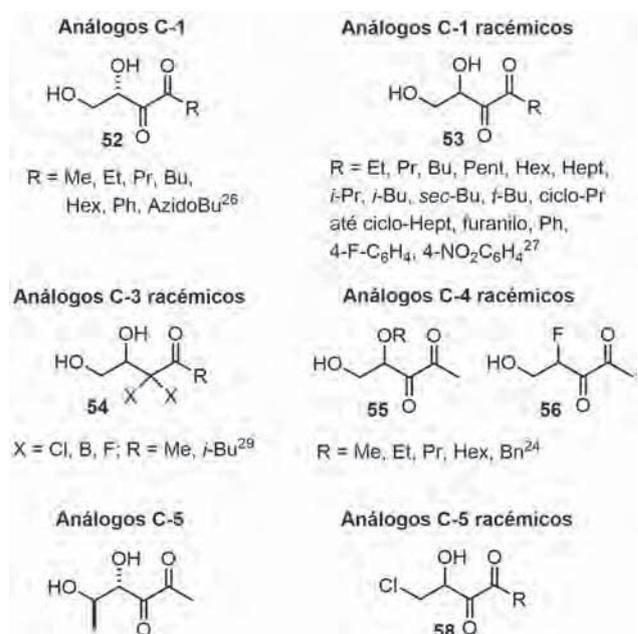


Figura 2 – Estruturas dos análogos do AI-2 sintetizados ao longo dos anos.

Conclusão

O AI-2 é uma pequena molécula que existe em equilíbrio com duas formas cíclicas isoméricas, e que podem ser hidratadas, com um papel crucial na comunicação inter-bacteriana. A sua síntese, reprodutível e em grande escala, é importante para estudos biológicos. Ao longo dos anos, provou-se que a configuração do C-4 do AI-2 é muito importante para a sua atividade biológica.

Aumentou também a necessidade de se encontrar análogos que possam ter atividade agonista ou antagonista relativamente ao (S)-DPD. Esses análogos podem ser usados para várias aplicações, tirando proveito dos produtos benéficos produzidos por algumas famílias de bactérias. Aplicações do AI-2 e dos seus agonistas incluem o aumento do rendimento de fermentação para a produção desses produtos benéficos, como antibióticos, proteínas recombinantes incluindo biofármacos, enzimas para aplicação alimentar e industrial. A importância de antagonistas do AI-2 relaciona-se com o bloqueio da comunicação entre bactérias, prevenindo deste modo a produção de toxinas e outros fatores de virulência responsáveis por doenças nos seres humanos, animais e plantas. Um antagonista potente do AI-2 seria uma alternativa aos antibióticos convencionais, com a vantagem de não matar as bactérias, apenas impedindo a sua comunicação e crescimento, evitando deste modo o aparecimento de resistências.

Agradecimentos

Agradece-se à Fundação para a Ciência e Tecnologia as bolsas atribuídas a V. Miranda e I.M. Torcato (SFRH/BD/102159/2014 e PD/BD/105736/2014, respetivamente). A bolsa de doutoramento de I.M. Torcato foi atribuída em conjunto com o Programa Doutoral *Molecular Biosciences* PD/00133/2012. Agradecemos o apoio da UI MOSTMICRO (UID/CQB/04612/2013), financiada pela FCT/Ministério da Educação e Ciência.

Referências

- [1] B.L. Bassler, R. Losick, *Cell* **125** (2006) 237–246.
- [2] C.M. Waters, B.L. Bassler, *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* **21** (2005) 319–346.
- [3] C.S. Pereira, J.A. Thompson, K.B. Xavier, *FEMS Microbiol. Rev.* **37** (2013) 156–181.
- [4] S.L. Wei, R.E. Young, *Mar. Biol.* **103** (1989) 541–546.
- [5] M.K. Montgomery, M. McFall-Ngai, *Development* **120** (1994) 1719–1729.
- [6] M.M. Marketon, M.R. Gronquist, A. Eberhard, J.E.J. González, *Bacteriol.* **184** (2002) 5686–5695.
- [7] J.B. Lyczak, C.L. Cannon, G.B. Pier, *Clin. Microbiol. Rev.* **15** (2002) 194–222.
- [8] M. Pirhonen, D. Flegol, R. Heikinheimo, E.T. Palva, *EMBO J.* **12** (1993) 2467–2476.
- [9] B.L. Bassler, M. Wright, M.R. Silverman, *Mol. Microbiol.* **13** (1994) 273–286.
- [10] B.L. Bassler, E.P. Greenberg, A.M. Stevens, *J. Bacteriol.* **179** (1997) 4043–4045.
- [11] K.B. Xavier, B.L. Bassler, *Curr. Opin. Microbiol.* **6** (2003) 191–197.
- [12] X. Chen, S. Schauder, N. Potier, A. Van Dorselaer, I. Pelczar, B.L. Bassler, F.M. Hughson, *Nature* **415** (2002) 545–549.
- [13] S.T. Miller, K.B. Xavier, S.R. Campagna, M.E. Taga, M.F. Semmelhack, B.L. Bassler, F.M. Hughson, *Mol. Cell* **15** (2004) 677–687.
- [14] C.S. Pereira, A.K. De Regt, P.H. Brito, S.T. Miller, K.B. Xavier, *J. Bacteriol.* **191** (2009) 6975–6987.
- [15] M.M. Meijler, L.G. Hom, G.F. Kaufmann, K.M. McKenzie, C. Sun, J.A. Moss, M. Matsushita, K.D. Janda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2106–2108.
- [16] M.F. Semmelhack, S.R. Campagna, M.J. Federle, B.L. Bassler, *Org. Lett.* **7** (2005) 569–572.
- [17] S.C.J. De Keersmaeckert, C. Varszegi, N. Van Boxel, L.W. Habel, K. Metzger, R. Daniels, K. Marchal, D. De Vos, J.J. Vanderleyden, *Biol. Chem.* **280** (2005) 19563–19568.
- [18] M. Frezza, L. Soullère, Y. Queneau, A. Doutheau, *Tetrahedron Lett.* **46** (2005) 6495–6498.
- [19] J.I. Smith, J. Wang, S.M. Nguyen-Mau, V. Lee, H.O. Sintim, *Chem. Commun.* **45** (2009) 7033–7035.
- [20] M. Kadirvel, W.T. Stimpson, S. Moumene-Afifi, B. Arsic, N. Glynn, N. Halliday, P. Williams, P. Gilbert, A.J. McBain, S. Freeman, J.M. Gardiner, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **20** (2010) 2625–2628.
- [21] O.S. Ascenso, J.C. Marques, A.R. Santos, K.B. Xavier, M.R. Ventura, C.D. Maycock, *Bioorg. Med. Chem.* **19** (2011) 1236–1241.
- [22] M. Guo, S. Gamby, Y. Zheng, H.O. Sintim, *Int. J. Mol. Sci.* **14** (2013) 17694–17728.
- [23] F. Rui, J.C. Marques, S.T. Miller, C.D. Maycock, K.B. Xavier, M.R. Ventura, *Bioorg. Med. Chem.* **20** (2012) 249–256.
- [24] K. Tsuchikama, J. Zhu, C.A. Lowery, G.F. Kaufmann, K.D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 13562–13564.
- [25] O.S. Ascenso, E.P.T. Leitão, W. Heggie, M.R. Ventura, C.D. Maycock, *Tetrahedron* **8** (2017) 1165–1169.
- [26] C.A. Lowery, J. Park, G.F. Kaufmann, K.D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 9200–9201.
- [27] S. Gamby, V. Roy, M. Guo, J.A.I. Smith, J. Wang, J.E. Stewart, X. Wang, W.E. Bentley, H.O. Sintim, *ACS Chem. Biol.* **7** (2012) 1023–1030.
- [28] M. Kadirvel, F. Fanimarvasti, S. Forbes, A. McBain, J.M. Gardiner, G.D. Brown, S. Freeman, *Chem. Commun.* **50** (2014) 5000–5002.
- [29] M. Guo, Y. Zheng, J.L. Terrell, M. Ad, C. Opoku-Temeng, W.E. Bentley, H.O. Sintim, *Chem. Commun.* **51** (2015) 2617–2620.
- [30] K.C. Collins, K. Tsuchikama, C.A. Lowery, J. Zhu, K.D. Janda, P. Road, L. Jolla, *Tetrahedron* **72** (2016) 3593–3598.

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

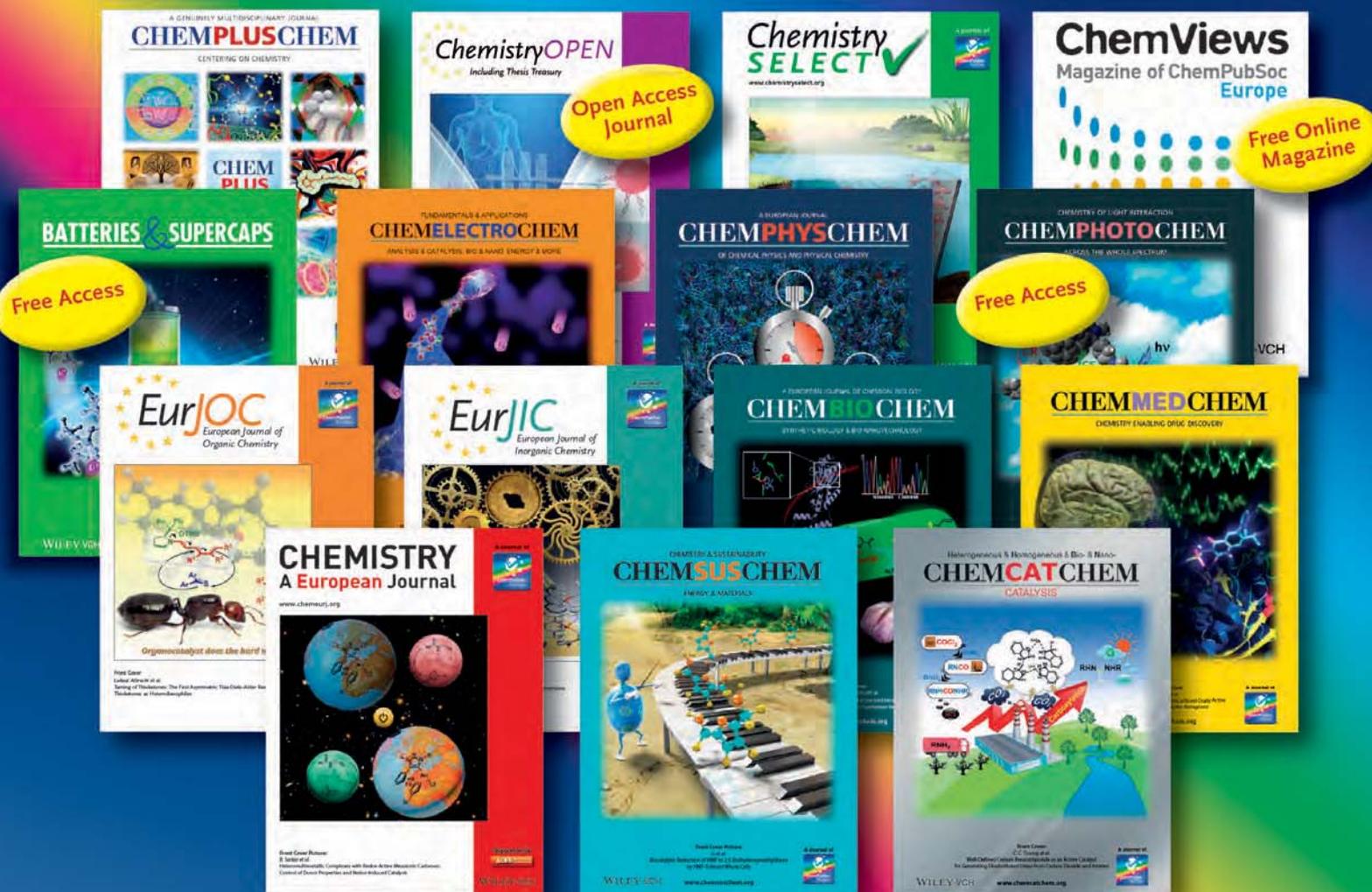
Às últimas notícias do mundo da Química ■ A artigos de relevo sobre a Química ■ A entrevistas com membros ilustres da Química ■ A uma agenda dos mais importantes eventos sobre Química aqui e além fronteiras.

Individual Member Rate of € 98,-*

for members of ChemPubSoc Europe societies



*[electronic access to your favorite ChemPubSoc Europe title, without local VAT]

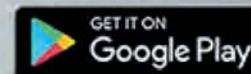


www.onlinelibrary.wiley.com



One App

18 chemical society journals



Search for **ChemPubSoc Europe** in the stores

www.chempubsoc.eu

WILEY-VCH

Excertos da História do Laboratório Chymico da Universidade de Coimbra. Parte II: Período 1860–1930*

Augusto Correia Cardoso

Departamento de Química da Universidade de Coimbra
cardoso@ci.uc.pt

Excerpts from the History of Laboratório Chymico of the University of Coimbra. Part II: Period 1860–1930 – *The normality of the functions of director of the Laboratório Chymico is restored in 1865. This year Miguel Leite Ferreira Leão is appointed director, position that will occupy until 1877. Due to its persistent action, continued by the directors Manuel Paulino de Oliveira, 1877–1888, Francisco José de Sousa Gomes, in the first directorate, 1888–1890, and in the 2nd from 1898 to 1911, and Francisco Augusto Correia Barata, 1890–1898, there are profound changes in the topology of the interior of the building, accompanied by a persistent set of efforts to improve the practical teaching of chemistry. In 1911, after the implantation of the Republic, the Faculty of Sciences was created at the University of Coimbra. The director of the Laboratory Álvaro Basto, 1911–1922, in order to bring the national panorama closer to the European, presents proposals for reorganization of the Faculty and new regulations, refocusing on the teaching of Chemistry.*

A normalidade das funções de diretor do Laboratório Químico é reposta em 1865. Neste ano, Miguel Leite Ferreira Leão é designado diretor, posição que ocupará até 1877. Devido à sua ação persistente, continuada pelos diretores Manuel Paulino de Oliveira, 1877–1888, Francisco José de Sousa Gomes, na 1.^a diretoria, 1888–1890, e na 2.^a de 1898 a 1911, e Francisco Augusto Correia Barata, 1890–1898, operam-se profundas alterações na topologia do interior do edifício, acompanhadas de um persistente conjunto de esforços no sentido de melhorar o ensino prático de química. Em 1911, após a implantação da República, é criada a Faculdade de Ciências na Universidade de Coimbra. O diretor do Laboratório Álvaro Basto, 1911–1922, no sentido de aproximar o panorama nacional do europeu, apresenta propostas de reorganização da Faculdade e de novos regulamentos, recentrando-se no ensino da Química.

Diretoria de Miguel Leite Ferreira Leão, 1865–1877

Miguel Leite Ferreira Leão (1815–1880), filho de António José Ferreira Leão, nasceu em Riba de Ave (Vila Nova de Famalicão), com data de batismo, de 2 de maio de 1815. Matriculou-se na Faculdade de Matemática e na Faculdade de Filosofia, respetivamente, em 30 e 31 de outubro de 1834; e, em 9 de outubro de 1837, na Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra (UC). Doutorou-se, na Faculdade de Filosofia, em 28 de julho de 1840, sendo o título da dissertação, *Actio Terrae magnetica hypotthesis probabilissima? Et, si ita est, qualis accuratior methodus ad illius intensitatem determinandam?* [1]. Foi lente substituto extraordinário de Química Inorgânica (1848–1855) e Química Orgânica (1852–1855), lente substituto de Química Orgânica e Química Física (1855–1857) e lente catedrático de Química Inorgânica (1860–1877). Em 1860 fora criado, na Faculdade de Medicina da UC, um Gabinete Químico destinado a análises toxicológicas. O seu diretor Francisco António Alves (1832–1873), aproveitando os recursos deste gabinete, iniciou, em 1862, estudos analíticos das águas de Coimbra, a fim de examinar a sua potabilidade. Em 1871, Ferreira Leão, juntamente com Francisco Alves e Lourenço de Almeida Azevedo (1833–1891), publicam uma ampla monografia, *As águas minerais de Moledo, sua composição química, ações fisiológicas e efeitos terapêuticos* [2], uma obra que respondia aos apelos empreendidos

por médicos e químicos no estudo das águas minerais, e considerada a «primeira obra metódica, regular e perfeita, que deste género se há publicado em Portugal nos tempos modernos» [3].

Tentativa de criação de uma Faculdade de Ciências

Em 1866, por Portaria do Ministro do Reino, de 6 de junho, o Governo mandou consultar, no que diz respeito à Reforma da Faculdade de Filosofia, o respetivo Conselho sobre: «1.º a divisão do Curso de Filosofia em duas secções, cada uma com a duração de quatro anos – a de ciências físico-químicas e a de ciências histórico-naturais»; 2.º «a divisão da Faculdade em três secções – ciências físico-químicas e a de ciências histórico-naturais», ciências histórico-naturais e ciências aplicadas»; 3.º «se conviria reorganizar as Faculdades de Filosofia e Matemática para formarem uma Faculdade de Ciências exatas, Físicas e Histórico-naturais, e qual a forma de estudos que em qualquer das hipóteses seja conveniente adotar». Na Congregação da Faculdade de 9 de janeiro de 1867 começou a discussão do projeto de Reforma «sendo combatida a divisão da Faculdade em duas secções, e propondo-se a divisão em três, compreendendo a primeira as ciências físico-químicas, a segunda as histórico-naturais, e a terceira as ciências tecnológicas» [4]. Na de 19 deste mês, «o Sr. Dr. Leão chamou a atenção do Conselho sobre um ponto que parecia ter sido esquecido, qual era a fusão das Faculdades de Matemática e de Filosofia. Entrando este objeto em discussão foram a favor desta união os Srs. Drs. Leão, António de Carvalho (António Carvalho de Coutinho Vas-

* *In Memoriam* de Sebastião J. Formosinho (19.9.1943–19.12.2016).

concelos (1827–1873)) e Albino (Albino Augusto Geraldes Morais (1825–1888), fundando-se em que era mais conveniente para a boa organização dos estudos. O Sr. Dr. Manuel Paulino declarou que a Comissão não tinha deixado de discutir este ponto e que se o tinha rejeitado é por que se tinha visto, que com a união nada se lucrava, que esta não podia ser senão nominal, porque necessariamente havia de continuar a haver cursos distintos para todos os efeitos como hoje há. Que era fácil harmonizar os estudos das duas Faculdades sem para isso se reunisse numa só como indica a portaria de 6 de julho. Procedendo-se à votação foi rejeitada a união das duas Faculdades (...). Os Srs. Drs. Antonino, Leão e Albino declaram que dariam o voto por escrito» [5]. Ferreira Leão, na sua *Declaração de voto* [6], afirmou: «Entendo ser de máxima conveniência para o progresso e aperfeiçoamento das diversas disciplinas que se professam nas duas Faculdades, a sua congregação em uma única, vista a recíproca dependência em que estão as ciências que nelas se professam. A Química não teria atingido o adiantamento em que hoje se acha, e não passaria d'uma ciência empírica, sem o auxílio da Matemática (...). E é assim que em todo o tempo, desde a sua criação na Universidade, foram consideradas estas duas Faculdades; tendo sempre os filósofos na própria Faculdade de Matemática um curso mais ou menos completo de Matemáticas puras; e os matemáticos quase o curso completo da Faculdade de Filosofia. Hoje mesmo não sai da Universidade para as diferentes escolas de aplicação Bacharel algum em Matemática que não leve também todo o curso filosófico com exceção da cadeira de Agricultura (...). Voto portanto pela reorganização das duas Faculdades constituindo ambas uma só com a denominação de Faculdade de Ciências, e dividindo-se em três secções - uma de Ciências exatas, outra de Ciências físico-químicas, e a terceira de Ciências histórico-naturais [7]. Só cerca de meio século depois, em 1911, seria criada a Faculdade de Ciências em Coimbra.

Os doze anos de diretoria de Ferreira Leão foram marcados pelas preocupações com as instalações do Laboratório, as dificuldades do ensino prático da química e a necessidade de um “chefe de trabalhos práticos”, conforme refere no seu relatório *Laboratório de Química de 1870* [8].

Contratação de um encarregado de trabalhos práticos

Na Congregação da Faculdade de 12 junho de 1857, «o Dr. Matias de Carvalho Vasconcelos (Matias de Carvalho e Vasconcelos (1832–1910)), requer ao Conselho da sua Faculdade para decidir acerca dos quesitos – 1.º Convém à Faculdade de Filosofia que um dos seus vogais, sem perda de direitos, seja enviado a países estrangeiros estudar Análise Química (...) – 2.º estará o Suplicante na circunstância de desempenhar esta missão? (...). O Conselho entende que convém muito à Faculdade enviar a países estrangeiros um ou mais vogais para estudar a parte prática dos ramos mais importantes das ciências naturais; e entende de que o Suplicante está muito habilitado para desempenhar a Comissão que requer» [9]. Foi encarregado Matias de Carvalho, durante a sua viagem em França, de contratar um homem prático para vir a Coim-

bra ensinar os guardas e ajudantes dos estabelecimentos de história natural [10]. Não há notícias dos resultados desta ação.

Após várias diligências, mais de dez anos depois, na Congregação de 9 de março de 1869 «o Ex.^{mo} Dr. Viegas (António dos Santos Viegas (1837–1914)) participou que o Sr. Tollens tinha aceitado o lugar que lhe tinha sido oferecido para dirigir os trabalhos de química». No ano letivo de 1868-1869, entre maio e julho de 1869, chega a Coimbra, vindo de Paris, onde trabalhava com Charles Adolphe Würtz (1817–1884), o químico alemão Bernhard Christian Gottfried Tollens (1841–1918) com a finalidade de dirigir e reorganizar o estudo prático do Laboratório Químico. Tinha um vencimento cerca de três vezes superior ao dos lentes mais qualificados e habitação em casa própria no Laboratório. Tollens esteve em Coimbra aproximadamente um ano letivo. Na reunião do Conselho de 21 de janeiro de 1870, o «Ex.^{mo}. Reitor deu parte ao Conselho de que o Sr. Tollens tinha dado a sua demissão do lugar que ocupava». De facto, Tollens rescinde o contrato em março de 1870 para ir para a Universidade de Göttingen (Alemanha) como assistente de Friedrich Wöhler (1800–1882), tendo decorridos dois meses obtido a sua *Habilitation* e passado a ocupar a posição de *Privatdozent* [11]. Se a contratação de Tollens foi um processo complicado, não menos o foi a sua substituição. Depois de falhadas as tentativas de o substituir por Roberto Duarte da Silva (1837–1889) e Adriano de Paiva Leite Brandão (1847–1907), foi dada, devido à interferência do Reitor Visconde de Vila Maior (Júlio Máximo de Oliveira Pimentel (1809–1884)), preferência a Joaquim dos Santos e Silva (1842–1906), que tinha tido o privilégio de trabalhar com Tollens. Em 8 de setembro de 1871, parte para a Universidade de Göttingen onde, no período de 7 de outubro de 1871 a 8 de agosto de 1872, seguiu os cursos de química mineral e química aplicada, dados por Tollens, Wöhler e Hans Hübner (1837–1884). Depois de autorizado passou para o Instituto Químico de Bonn onde, sob a direção de Friedrich August Kekulé (1829–1896) e do seu assistente Otto Wallach (1847–1931)), se ocupou de estudos de química orgânica. Durante a sua estadia habitou com o químico, e primeiro laureado Nobel de Química (1901), Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911), chegado a Göttingen para trabalhar com Kekulé. Numa carta enviada à mãe, referiu o seu encontro com Santos e Silva, nos seguintes termos: «Pelas 9 horas (...) comprei alguns livros e comecei imediatamente a estudá-los. No entanto fui perturbado pela subida de bagagens ao meu andar; a estas seguiu-se o meu vizinho, um português, Santos. Quando podia supor que este já tinha recuperado o fôlego, fiz-lhe uma visita. Conversámos em francês; ele já é bastante velho (27 anos), muito barbudo, com feições meridionais, morenas e ossudas (...). É um químico que foi enviado para aqui pelo seu governo, para estudar os melhoramentos alemães e os poder introduzir em Portugal. Por enquanto, temos passado muito tempo juntos; almoçamos duas vezes em Bona, para podermos comparar os vários restaurantes. No Domingo caminhamos para o “Drachenfels”, passando por “Kreuzberg” e “Godesberg”. Proximamente vou-lhe escrever mais acerca dele. Por enquanto ainda está envolto no manto colorido

e feiticeiro da novidade» [12]. Com o regresso a Portugal, a 8 de agosto de 1873, por contrato assinado, em 12 de novembro, Santos e Silva ocupou o lugar de chefe dos trabalhos práticos. O contrato foi por cinco anos; mas, com o assentimento e voto da Faculdade, continuou a servir findo esse prazo. A portaria, de 20 de maio de 1880, criou o lugar; e, em 23 de junho deste mesmo ano, Santos e Silva foi provido definitivamente, desempenhando as funções durante cerca de 30 anos.

Renovação espacial do Laboratório Químico

Ferreira Leão mandou efetuar o levantamento da planta do edifício do Laboratório (Figura 1 (i)). Sobre ela estudou a reorganização espacial do Laboratório, com a colaboração de António Carvalho de Vasconcelos, António Viegas e, também, Tollens, como refere no seu citado Relatório: «estudámos em diversas conferências as modificações e obras que se devem fazer no laboratório, e dessas obras se levantou a planta (...). Os orçamentos destas obras importam em reis 1.872\$000 (...). Com estas obras ficará o estabelecimento com casas especiais, e com boas condições de ventilação e esgoto, para laboratório propriamente dito, análise orgânica, análise dos gases, análise quantitativa, e casa para balança de precisão, casa para trabalhos de fogo, com forja e fornos, casa para reserva de produtos, e finalmente com uma excelente sala de coleções» (Figura 1 (ii)) [13].

O ensino da química prática

A constante preocupação com as condicionantes que impossibilitavam o melhoramento, a nível do ensino prático, era há muito sentida pela Faculdade. Encontra-se uma tentativa de resolução, em 1850, quando é proposto «ao Governo a conveniência de se fazerem exames práticos, como complemento dos exames teóricos nas provas finais dos alunos. A Portaria de 24 de abril do mesmo ano mandou pôr em execução estas providências. Estes exames versavam sobre processos químicos, uso de apa-

relhos e máquinas de física, e classificação dos exemplares dos três ramos da história natural. Assistia toda a Faculdade, sendo examinador principal o lente do ano; os demonstradores dirigiam e vigiavam os alunos nos seus trabalhos, e o voto de aprovação era essencial para a matrícula do ano seguinte» [15]. Porém, perante as dificuldades de execução deste sistema, a Faculdade pediu a sua suspensão, alegando que a mesma finalidade podia ser conseguida, de modo mais simples, cumprindo o disposto nos Estatutos da UC [16]. Por proposta de Ferreira Leão, na Congregação, de 15 de outubro de 1864, resolveu-se que «pudesse haver exercícios práticos nos dias que os professores designassem marcando-se falta aos estudantes que não compareceriam» [17]. Foi no seguimento dos avanços e do impulso dado pela passagem de Tollens, que as atenções dos lentes de Química se centraram na definição e regulamentação de um programa de trabalhos práticos e sua implementação. O esforço para a concretização deste objetivo prolongar-se-ia para lá de 1869–1870. Na Congregação, de 7 de novembro de 1873, «o Sr. Dr. Leão usou da palavra com o fim de ponderar a urgente necessidade que havia de se reformar o ensino da química prática na Universidade (...) e como o estabelecimento de um curso prático fosse impossível sem que os alunos gastassem reagentes e tivessem os utensílios mais indispensáveis para o seu estudo (...). Depois de discutido o assunto o Conselho (...) decidiu que em segunda leitura fosse definitivamente aprovado o dito regulamento» [18]. Na Congregação, de 5 de dezembro de 1874, «assentou-se: 1.º que os alunos do curso prático de Química, exceto os farmacêuticos, estejam sujeitos ao pagamento de uma verba arbitrada pelo Diretor do Laboratório, 2.º que esta verba seja destinada ao pagamento dos reagentes consumidos, 3.º que os alunos devem satisfazer a dita verba em prestações mensais, 4.º que, além disto, sejam obrigados os ditos alunos ao depósito de 2.000 reis, no ato da admissão. Estas resoluções devem começar a vigorar em janeiro de 1875» [19].

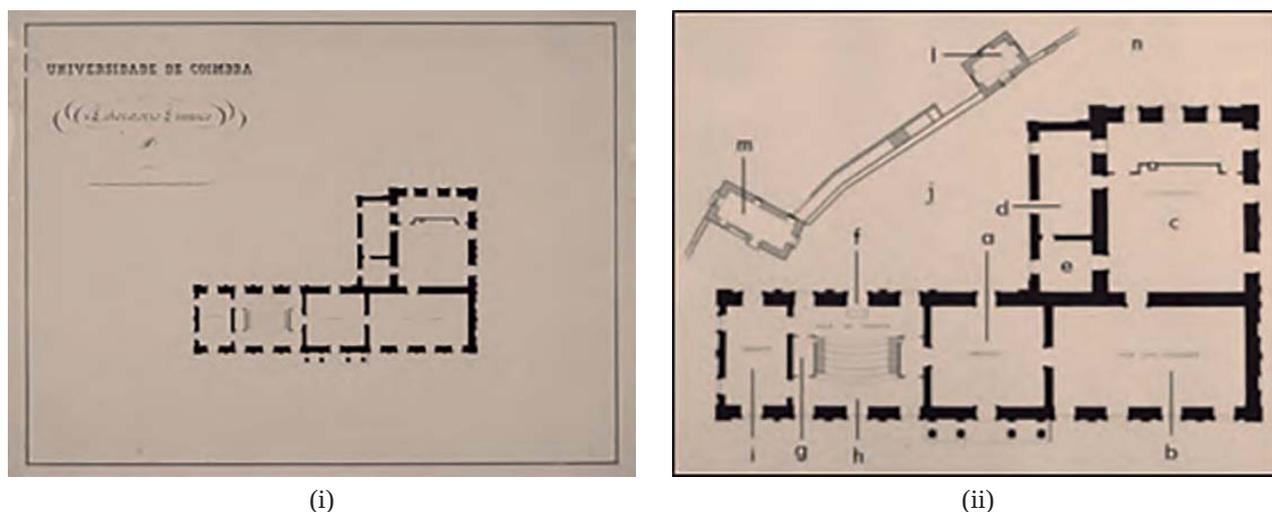


Figura 1 – (i) Planta do Laboratório Químico em 1868, mandada levantar por Ferreira Leão (Biblioteca Geral da UC); (ii) Planta do Laboratório Químico em 1870, com base na descrição de Ferreira Leão no seu Relatório: a – Vestíbulo; b – Casa das Coleções, destinada às aulas práticas de análise qualitativa; c – Laboratório; d – Sala do aparelho de destilação. Por aqui acedia-se ao jardim; e – Sala de depósito; f – Sala da Aula de Química; g – Gabinete para experiências de “gabinete de química espectral”; h – Espaço para análises de Química Orgânica e preparação das experiências do curso; i – Gabinete de estudo e trabalho dos professores, possuindo uma torneira com água, um nicho de evaporação, e um gabinete de madeira envidraçado, para as balanças; j – Jardim; l – Espaço de arrumações (antiga estufa); m – Casa de vestir (antiga casa de residência de Tollens) [14].

Diretoria de Manuel Paulino de Oliveira, 1877–1888



(1837–1899)

(Galeria dos retratos do Departamento de Química da UC)

Manuel Paulino de Oliveira, filho de Manuel Paulino de Oliveira e Maria Angelina Pinto de Oliveira, nasceu em Bragança, em 14 de novembro de 1837. Matriculou-se na Faculdade de Filosofia, em outubro de 1856; e, no ano letivo seguinte, na Faculdade de Matemática. Obteve o grau de Bacharel formado em Filosofia, a 20 de junho de 1860. Em 21 de julho de 1862, apresentou a dissertação, *Haveria um ou mais centros de criação vegetal?* [20], para o ato de conclusões magnas. Recebeu o grau de Doutor, em 27 do mesmo mês. A 20 de dezembro de 1862, foi designado Substituto extraordinário; Substituto ordinário, em 24 de novembro de 1864; e, Lente, em 4 de novembro de 1872.

Na sequência da jubilação de Ferreira Leão, Paulino de Oliveira assumiu a direção do Laboratório Químico, cargo que desempenhou, entre 1877 e 1888. Porém, nos anos letivos de 1878-1879 e 1879-1880, foi «dispensado do serviço académico para desempenhar comissão científica, como vice-presidente da comissão de estudos e tratamento das vinhas do Douro, por nomeação do Governo, como fora comunicado pela Direção Geral de Instrução Pública em ofício de 30 de setembro de 1878» [21], cargo que continuou a desempenhar no ano letivo seguinte. Neste período, Francisco Augusto Correia Barata (1847–1950) exerceu as funções de diretor interino do Laboratório Químico.

A diretoria de Ferreira Leão terminou deixando inúmeras e importantes obras contratadas, que irão ser continuadas por Paulino de Oliveira, que no *Relatório acerca do estado atual do Laboratório Químico e do ensino da Química na Universidade* (1877) [22], faz um balanço das obras realizadas, nos últimos sete anos de mandato do seu antecessor, assim como, sobre a continuação das que este não conseguiu levar a cabo.

“Topologia definitiva” do Laboratório Químico

Na sequência de uma reunião do Conselho da Faculdade, de julho de 1878, onde foi discutida a necessidade urgente de salas e gabinetes fundamentais, Correia Barata, desempenhando as funções de diretor interino, na Congregação, de 2 de junho de 1879, «apresentou o projeto da reforma do Laboratório, acompanhado duma memória técnica, feita pelo Sr. Adolfo Loureiro pedindo ao Conselho, se dignasse deliberar acerca do modo como se devia satisfazer a importância do dito projeto. Sob proposta do Sr. Dr. Vie-

gas o Conselho decidiu dar por aprovado projeto, concedendo um voto de confiança ao Sr. Dr. Barata, e bem assim encarregando-o de pagar a sua importância da dotação do Laboratório Químico (...). Finalmente o Sr. Dr. Barata pediu ao Ex.^{mo} Sr. Vice-Reitor, que se dignasse mandar avisar o mestre de obras para proceder a uns reparos indispensáveis no Laboratório Químico» [23]. O processo de remodelação, sempre acompanhado pelo engenheiro do Ministério das Obras Públicas Adolfo Ferreira Loureiro (1836-1911), desenvolveu-se em três empreitadas. A primeira, a partir de inícios de julho de 1879, a segunda em inícios de agosto de 1880 e a terceira em meados de setembro de 1881. Das duas intervenções iniciais ressalta-se a construção da “sala das coleções”, (Figura 2 (a)) “duas pequenas portas de madeira de entrada para a Sala das coleções” (b); “sala de espera” (c);” sala de balanças” (d); “gabinete do diretor” (e), e “construção de um corredor e uma escada dando serventia para o andar superior” (f). A terceira empreitada vai incidir sobre a “sala de análise de gases” (g), “sala de análise orgânica” (h) e “sala para trabalhos do fogo” (i), onde são feitas demolições de paredes velhas e construção de novas divisórias. Em 1893 foi planeada uma nova intervenção que consistiu em dividir em dois o existente gabinete do chefe dos trabalhos práticos Santos e Silva (j).



Figura 2 - Planta do Laboratório Químico, 1893. Edificação do projeto de Adolfo Loureiro: 1.ª empreitada (5 de julho de 1879, a rosa), 2.ª empreitada (1 de agosto de 1880, a roxo) e 3.ª empreitada na pequena casa (24 de setembro de 1881, a verde). Gabinete do chefe dos trabalhos práticos, dividido em dois (a laranja) [24].

Regulamento Interno do Curso de Química Prática

As sucessivas tentativas de regulamentar o curso prático de Química iriam ser sistematizadas, por Correia Barata, no *Regulamento Interno do Curso de Química Prática no Laboratório Químico* [25], aprovado pelo Conselho da Faculdade de Filosofia, a 7 de novembro de 1879, donde se destaca: «os alunos que quiserem ser admitidos ao estudo da química prática deverão satisfazer as seguintes condições: 1) Pagar no ato da inscrição a quantia de 2\$000 réis para as despesas do gás e reagentes; 2) Munirem-se à sua custa dos seguintes objetos: maçarico; lâmina e fio de platina; pinça; espátula; rede metálica; triângulos; tesoura; toalha; tubos de ensaio; cápsulas pequenas de porcelana; funis pequenos de vidro; vasos para precipitações; matra-

zes pequenos de vidro para ebulição; frasco para lavar os precipitados; papéis de tornesol azul, e vermelho; nitrato de prata e cloreto de platina. Estes dois reagentes poderão os alunos prepará-los no Laboratório trazendo para isso os necessários metais. Todos os outros aparelhos e reagentes serão fornecidos pelo Laboratório» [26]. Por Carta de lei de 20 de maio de 1880, foi «criado na Faculdade de Filosofia da UC o lugar de *chefe de trabalhos práticos e preparador do laboratório químico*, com o ordenado anual de 500\$00 reis e habitação no edifício do mesmo laboratório. Os deveres e atribuições destes empregados seriam fixados em um regulamento especial. Era suprimido o lugar de guarda do laboratório químico na Universidade» [27]. Na Congregação de 2 de junho de 1884, após apreciação pelos membros do Conselho foi «aprovado com pequenas alterações o projeto de regulamento do Chefe de trabalhos práticos do Laboratório Químico, apresentado pelo Sr. Dr. Manuel Paulino» [28].

Diretorias de Francisco José de Sousa Gomes, 1888–1890 e 1898–1911



(1860–1911)

(Galeria dos retratos do Departamento de Química da UC)

Francisco José de Sousa Gomes, filho de Pedro José Gomes e de Rosa de Sousa Gomes, nasceu em Braga, a 17 de dezembro de 1860. Matriculou-se, em 1877, nas Faculdades de Filosofia e de Matemática da UC. Foi Bacharel, em 22 de junho de 1880. Em Congregação da Faculdade de Filosofia de 19 de janeiro de 1882, «o Ex.^{mo} Senhor Vice-reitor, sabendo que pela ausência do Sr. Dr. Viegas se achava vaga a 1.^a cadeira de Física, e não havendo na faculdade substitutos, convidou cada um dos membros do Conselho a irem reger aquela cadeira por acumulação. Não sendo possível a nenhum dos membros do Conselho aceitar atualmente aquele encargo, Sua Ex.^a resolveu, perante a faculdade que lhe concede a lei regulamentar em tais casos, convidar o bacharel Francisco José de Sousa Gomes, o qual sendo ouvido, aceitou o convite» [29]. Em Congregação de 21 de janeiro, «o Conselho resolveu que o exame de licenciatura do bacharel Francisco José de Sousa Gomes fosse no dia 9 de março» [30]. O título da dissertação foi *Estudo Sobre o Período Glaciário* [31], defendida, em 4 de novembro do mesmo ano. A 26 do mesmo mês, recebeu as insígnias doutorais. Entretanto foram abertas vagas de Substituto, tendo apenas concorrido Sousa Gomes com a dissertação *Estudo Sobre o Período Glaciário, 2.^a Parte*

[32], sendo nomeado para o lugar, por despacho de 8 de março de 1883.

A 17 de fevereiro de 1888 vagou a cátedra de Zoologia, por falecimento do seu proprietário, Albino Augusto Galdes (1825–1888), para cuja vaga passou Paulino de Oliveira, que «durante talvez mais de um quarto de século, fizera da Zoologia seu “violino de Ingres”. Ficou assim aberta a vaga da cadeira de Química Inorgânica, para que foi promovido Sousa Gomes, a 25 de fevereiro do mesmo ano, e logo nomeado diretor do Laboratório Químico» [33], exercendo o cargo até ao seu falecimento com uma interrupção de oito anos (1890–1898), período durante o qual esteve entregue a Correia Barata.

Escrita de textos didáticos

A publicação e adoção de livros de texto para os estudantes era uma das exigências da Reforma Pombalina. O Aviso Régio de 26 de setembro de 1786 relatava de que durante os 14 anos de funcionamento da Faculdade de Filosofia «não tenha a de Coimbra produzido à luz escrito algum, que faça ver os progressos dela». Domingos Vandelli (1735–1816) que, em Congregação de 15 de dezembro de 1786, tinha sido designado de escrever um compêndio [34], nunca o apresentou, nem sequer os seus planos. Na de 31 de julho de 1794, Tomé Rodrigues Sobral (1759–1829) apresentou a primeira e princípio da segunda parte do compêndio que lhe tinha sido incumbido, «aprovado até o parágrafo 243» [35]. Porém, meado de 1798, o compêndio não estava pronto para ser publicado e nunca foi impresso. Segundo informação do próprio, o original perdeu-se no incêndio da sua casa ateadado pelas tropas francesas na sua invasão de Coimbra, em 1810. Entretanto, cerca de 10 anos antes (1788) e, um ano antes da publicação do *Traité Élémentaire de Chimie* (1789) de Antoine Lavoisier (1743–1794), Vicente Coelho de Seabra (1765–1804), então Bacharel formado da Faculdade de Filosofia e ainda estudante do Curso Médico, tinha já escrito a primeira parte do manual *Elementos de Química*; a segunda parte viria a público em 1790, um ano depois da obra de Lavoisier [36]. Todavia, não há o menor indício de que este manual tenha alguma vez sido adotado pela Universidade. Passados mais de 50 anos, após a publicação deste primeiro texto didático, Joaquim Augusto Simões de Carvalho (1822–1902), publicou, em 1850, *Lições de Filosofia Química*; uma 2.^a edição apareceu em 1859 [37]. As razões da privação de manuais em língua portuguesa são por ele destacadas: «Como se recompensa em Portugal o sacrifício de escritor público? Onde está a devida e condigna remuneração de tantas fadigas, vigílias e despesas? Só por um verdadeiro ato de dedicação pode um autor resolver-se a publicar hoje uma obra científica, porque tem de lutar com obstáculos imensos, que fazem esmorecer o ânimo mais ousado e esclarecido. Os que tentam estas empresas literárias não encontram outro prêmio do seu trabalho inglório, senão a indiferença glacial dos leitores a ingratidão dos governos, e uma crítica mordaz e implacável» [38]. Entre as duas edições, Matias de Carvalho, publicou, em 1855, *Princípios Elementares de Física e Química* [39], uma “obra aprovada para Compendio pelo Conselho do Liceu Nacional de Coimbra”. Também, na Congregação de 10 de janeiro de 1857, «o Dr. Lente do 1.^o Ano (Manuel dos Santos Pereira Jardim (1818-

-1887)) declarou que havia principiado a redigir um Compendio de Química Inorgânica, para texto das Lições da sua aula, e que desejava saber, se o Conselho adotaria este trabalho. O Conselho nomeou uma Comissão, encarregada de examinar o dito trabalho, que ficou composta pelos Srs. Drs. Goulão e Leão» [40]. Não há notícias da publicação de tal obra. Valiosa foi a contribuição de Joaquim dos Santos e Silva no material didático posto à disposição dos alunos. Pouco depois de assumir o seu lugar, publicou, em 1874, *Elementos de Análise Química Qualitativa*, com novas edições em 1883 e 1891 [41]. Quando cuidava de preparar a 4.^a edição, surpreendeu-o a morte. Contudo, em 1906, foi publicada contendo as alterações por ele efetuadas, com Advertência de Sousa Gomes: «O autor faleceu deixando por concluir a presente edição do seu livro, de modo que a doutrina a partir de pág. 177 é reprodução do que se lê na 3.^a edição, tendo-se suprimido aquelas partes que não se coadunavam com as alterações que o malogrado químico introduzira nesta 4.^a edição» [42]. Como relatou António Joaquim Ferreira da Silva (1853-1923) «com este seu bom livro nacionalizou, digamos assim, o ensino da química analítica entre nós, escrevendo o primeiro guia de análise química, urdido sob a base segura da experiência e da prática de laboratório». Serviu de manual durante mais de trinta anos. Igual preocupação na escrita de manuais escolares, encontramos-la em Sousa Gomes. Em 1888 publicou *Lições de Química - II Química orgânica* e em 1895 «*Lições de Química - I Química inorgânica*, uma obra original, pela forma, clareza e método de exposição [43]. Em 1911, empreendeu a tradução da obra de Alexander Smith (1865-1922), professor de química da Universidade de Chicago, *Introduction to General Inorganic Chemistry*, com o título, *Introdução à Química Geral* [44]. Sousa Gomes escreveu, também para o ensino secundário, *Elementos de química, para o ensino primário e secundário*, em 1899 [45]; *Elementos de química para o ensino normal primário*, em 1903, com uma 2.^a edição em 1906, e uma 3.^a edição, revista e atualizada por Ferreira da Silva, em 1914 [46]; *Noções Elementares de química, acomodadas ao programa da 3.^a classe do Curso dos Liceus*, em 1907, com uma 2.^a edição, revista e aumentada por Ferreira da Silva, em 1915 [47], e *Lições Elementares de química, acomodadas ao programa da 4.^a e 5.^a classes do Curso dos Liceus*, em 1907 [48]. Escreveu também em colaboração com Álvaro Rodrigues Machado (1879-1946), em 1908, *Elementos de Física para a 5.^a e 6.^a classes dos Liceus*. [49]. Pode causar surpresa o número de livros publicados para o ensino secundário. Encontramos a justificação na falta de preparação com que os alunos chegavam à Universidade, como afirma em *Notas Sobre o Ensino da Química na Universidade de Coimbra*: «tenho gasto nos últimos três anos em que tenho tido a cargo a regência da 1.^a cadeira (...), tenho encontrado bastantes dificuldades provenientes da má preparação dos meus alunos (...). E pelo que respeita aos exames de princípios de física e química (...) é preciso que o professor dos cursos superiores não conte absolutamente nada com os conhecimentos que os seus discípulos deveriam ter das matérias dos respetivos programas. O ensino não tem a feição experimental que deveria ter; os estudantes aprendem de cor os seus compêndios, e passado pouco tempo têm esquecido

tudo. Isto é ainda mais verdade da química liceal. Tem-me sucedido muitas vezes falar nas minhas explicações de fenómenos vulgares observados em corpos vulgares, e reconheci que a maioria dos meus discípulos os ignora. Quando sabem que existe o amoníaco, e o ácido clorídrico é vulgar que ignorem que se trata de dois corpos gasosos muito solúveis em água» [50].

Valorização do ensino prático

Como referido, Sousa Gomes, após um interregno de oito anos, assumiu novamente a direção do Laboratório Químico no período de 1898 a 1911. Um dos aspetos que marcou este segundo mandato ligou-se ao ensino prático.

Em 1884, preocupado com a ausência de alunos no Laboratório, Sousa Gomes sugeriu a necessidade de tornar obrigatória a frequência das aulas de Análise Química. Em 1890, a Portaria do Ministério do Reino de 4 de janeiro, determinou a elaboração de um novo regulamento para os trabalhos práticos de Análise Química, cujo projeto lhe foi entregue. Em Congregação de 13 de março de 1890, «o Sr. Dr. Sousa Gomes apresentou ao Conselho o projeto de regulamento para os trabalhos práticos do segundo ano de química» [51] que foi aprovado em Congregação de 30 de junho de 1890 [52]. Defendeu a separação da Análise Química da cadeira de Química Orgânica, e que o ensino deveria ter a duração de, pelo menos, dois anos. Este empenho irá concretizar-se.

O Decreto n.º 4, de 24 de dezembro de 1901, fundamentalmente elaborado segundo as *Bases para a reorganização da Universidade de Coimbra*, apresentadas à Câmara dos Deputados na proposta de lei n.º 42-L de 15 de abril de 1900, no referente à Faculdade de Filosofia, afirma-se: «o estabelecimento do ensino separado da análise química e o desenvolvimento dos trabalhos práticos que se fazem valer numa prova especial que precede o exame teórico, são melhoramentos que bastará apontar para que sejam justamente apreciados (...). O curso geral da faculdade de filosofia é constituído por catorze cadeiras, sendo dez teóricas e quatro práticas. Das dez teóricas, uma estuda-se na faculdade de matemática; todas as outras cadeiras pertencem propriamente à Faculdade de Filosofia (...). O ensino das diferentes cadeiras será dirigido de modo, que os alunos se familiarizem tanto quanto possível no estudo prático, sem o qual o estudo teórico ficaria sem valor. Os alunos são obrigados aos trabalhos práticos que lhes forem ordenados pelos professores das respetivas cadeiras» [53]. Em consequência a Química orgânica e a Análise química, separaram-se, devido à criação de dois cursos práticos de *Análise Química de Laboratório*: um fazendo parte do 3.º ano do curso – Cadeira de Análise Química, 1.ª Parte; e outro, do 4.º ano – Cadeira de Análise Química, 2.ª Parte.

Diretoria de Francisco Augusto Correia Barata, 1890-1898

Francisco Augusto Correia Barata (1847-1950), filho de Joaquim José da Silva Barata e de Maria Emília das Dores, nasceu em Loulé, distrito de Faro, em 4 de abril de 1847. Matriculou-se na Faculdade de Filosofia da UC em outubro de 1866. Foi Bacharel, em 26 de julho de 1869; e Licenciado, em 27 de março de 1871, apresentando para o Ato de Conclusões Magnas a dissertação, *Da Atomicidade*:

Estudo sobre as Teorias Químicas Modernas [54], aprovada, em fevereiro de 1871. A dissertação de Correia Barata reflete bem, no panorama da química coimbrã, os progressos que o Congresso de Karlsruhe, o primeiro encontro internacional de químicos, realizado na cidade de Karlsruhe, Alemanha, de 3 a 5 de setembro de 1860, possibilitou ao desenvolvimento da química na segunda metade do século XIX. O Conselho da Faculdade, aproveitando a vinda de D. Pedro II, Imperador do Brasil, a Coimbra, resolveu que a defesa da tese tivesse lugar na presença do monarca, o que não viria a acontecer, pois: «Francisco Augusto Correia Barata, doutorando de filosofia, ofereceu ao Imperador um exemplar, nitidamente impresso, da sua dissertação inaugural sobre Química, o qual Sua Majestade recebeu com muito agradecimento, e manifestando sentimento por não poder assistir ao seu ato grande» [55]. Obtém o grau de Doutor, em 14 de julho de 1872, de Substituto em 1873, Substituto de nomeação definitiva, em 1875 e Lente, em 1877. Em Congregação, de 18 de fevereiro de 1880, «o Sr. Dr. Correia Barata deu parte ao Conselho de que, em virtude das dificuldades de encontrar compêndios adequados ao ensino da química na Universidade, ia empreender a publicação das suas lições» [56]. Na sequência, Correia Barata publicou *Lições de Química Inorgânica* [57].

Comemorações Pombalinas de 1882

Correia Barata em Conselho da Faculdade de Filosofia de 15 de novembro de 1881, apresentou uma proposta para comemoração do 1.º centenário da morte do Marquês de Pombal que foi aprovada por unanimidade, resolvendo-se que fosse presente ao Conselho dos Decanos, para determinar a forma que se lhe deveria dar, e modo de se pôr em execução. No dia 8 de maio, na sala dos *Grandes Atos* da Universidade: «aberta a Sessão pelo Ex.^{mo} Reitor da Universidade, foram convidados a tomar a palavra os Drs. Correia Barata e António Cândido Ribeiro da Costa (1852–1922), que recitaram os seus discursos» [58]. As comemorações do centenário não deixaram de suscitar reações desconhecidas na sociedade portuguesa. Destaca-se a crônica de Ramalho Ortigão (1836–1915) nas *Farpas* de que se transcreve o seguinte: «a celebração do centenário do Marquês de Pombal considerada como sintoma psicológico - do estadista em geral e do Marquês em particular - aduzem-se razões e testemunhos insuspeitos para o fim de provar que o estadista é um agente secundário entre os aceleradores do progresso, e que o Marquês de Pombal é um indivíduo secundário na classe dos estadistas (...). Demonstra-se que o Marquês de Pombal exprime a negação de tudo aquilo que a liberdade afirma e que a democracia proclama» [59]. Em resposta, Correia Barata em *Carta ao Sr. Ramalho Ortigão, a propósito do centenário Pombalino* [60] afirma: «propus em Conselho da Faculdade de Filosofia da Universidade, a celebração do mesmo centenário por parte dela, bem como a reforma da dita Faculdade como principal objeto daquela celebração (...). Duas palavras sobre os Estatutos da Universidade. Segundo a opinião das *Farpas* a ciência é ali decilitrada copinho por copinho. Os referidos Estatutos são uma espécie de Estatutos da Companhia dos Vinhos do Alto Douro adstritos à cepa torta da inteligência (...). Não há hoje, que eu saiba, escola superior no país, a não ser a Universidade, que tenha estatuído na sua lei orgânica,

de um modo geral e conveniente, o princípio do ensino livre. E onde está ele estabelecido? Justamente nos Estatutos Pombalinos. Entendamo-nos, porém, acerca do princípio, para não haver equívocos. A liberdade de ensino não significa que às cadeiras da Universidade suba quem quiser, para ensinar qualquer coisa e do modo que lhe lembrar. Têm este direito os doutores e ainda bacharéis que pretendam ler publicamente nas escolas matérias convenientes ao progresso dos estudos e que possam servir de proveito aos ouvintes (...). É por esta razão, entre outras, que a Universidade celebrou em 1872 o centenário da sua reforma e em 1882 o centenário de Pombal. Esta dívida ainda era maior por parte da Faculdade de Filosofia que foi criada em substituição da miserável Faculdade de Artes, dotando o país com o estudo das ciências naturais, que a esse tempo já eram a base do progresso moderno mas continuavam a ser inteiramente desconhecidas no país» [61].

Diretoria de Álvaro José da Silva Basto, 1911–1922



(1873–1924)

(Galeria dos retratos do Departamento de Química da UC)

Álvaro José da Silva Basto, filho de António José da Silva Basto e de Emília Rosa Marques, nasceu em Guimarães, em 22 de abril de 1873. Matriculou-se na Faculdade de Filosofia e na Faculdade de Matemática da UC, em outubro de 1889. Obtém o grau de Bacharel em Matemática, em 23 de junho de 1893; de Licenciado, em 30 de março de 1895, versando a dissertação, *Geoides. Determinação das suas dimensões pela medida de arcos de meridiano*; e, de Doutor, em 25 de julho de 1897. Apresentou para o ato de conclusões magnas da Faculdade de Matemática da UC, a dissertação *Sobre a Equação de Laplace a três variáveis* [62]. Foi bacharel em Filosofia, em 15 de julho de 1896; licenciado, 14 de janeiro de 1897, com a dissertação *Índices cefálicos dos portugueses* [63]. Álvaro Basto apresenta para o ato de conclusões magnas, em 9 e 10 de julho de 1897, a dissertação *Os raios catódicos e os raios-X de Röntgen* [64], a primeira sobre raios-X feita em Portugal. Neste ano de 1897, faz concurso para o magistério superior, apresentando a dissertação *Introdução à Teoria de dissociação eletrolítica*, onde: «conta a traços largos a história do grande movimento científico marcado pelos trabalhos de van't Hoff, Arrhenius e Nernst» [65]. Publicou, em 1900, *Lições de estereoquímica professadas na cadeira de Química Orgânica da Universidade de Coimbra* [66] com uma 2.ª edição, melhorada, em 1901. Em 1903, dois anos

depois da experiência de Guglielmo Marconi (1874–1937) de transmissão de um sinal de rádio transatlântico, publica um extenso artigo sobre Os fenômenos e as disposições experimentais da telegrafia sem fios [67], onde incluiu alguns esquemas dos equipamentos então em uso. Em 1908, traduziu a obra de John Wade (1864–1912), da Universidade de Londres, com o título *Introdução ao estudo da Química Orgânica* [68]. Sobre a obra, Ferreira da Silva escreveu «o livro é a obra d'um mestre consumado na arte de ensinar» [69].

Ao ensino da análise química, iniciado por Joaquim dos Santos e Silva, irá Álvaro Basto dar um grande impulso, como o provam os inúmeros manuais de ensino que escreveu. Em 1908, *Primeiras noções de Análise Quantitativa pelos métodos volumétricos* [70], com uma nova edição em 1913; em 1916, *Elementos de Análise Quantitativa pelos métodos gravimétricos*; em 1917, *Curso de análise química qualitativa inorgânica segundo as lições do Dr. Álvaro Basto: Grupos analíticos - Marcha geral da análise (guia teórico e prático para uso dos alunos do Laboratório Químico da Universidade de Coimbra* [71]. Em 1918, publicou *Curso de Análise Química Qualitativa Inorgânica: volume II. Reações individuais dos iões* [72], seguido do *Curso de Análise Química Qualitativa Inorgânica: volume Primeiro. Introdução ao Estudo da Análise Química* [73]. Esta aparente estranha ordem de publicações, justificou-a do modo seguinte: «as lições de Análise Qualitativa, que constituem o objeto do presente curso, formam três partes: 1) Uma *Introdução*, que trata especialmente da teoria dos iões; II) O estudo das *Reações individuais dos iões básicos e ácidos*, distribuídos em grupos; III) A exposição da *Marcha geral da Análise* das substâncias inorgânicas. Como as duas últimas partes são destinadas a servir de guias de laboratório, pareceu-me melhor fazer imprimir separadamente cada uma das três. O volume, que trata da *Marcha geral da Análise*, foi o primeiro a ser publicado, por motivos que dei conta no respetivo prefácio, onde também expliquei o aparecimento deste compêndio. Tenho agora o ensejo de dar à estampa as duas primeiras partes, cumprindo assim a promessa então feita» [74]. Em 1922, uma segunda edição, revista e melhorada, do *Curso de Análise Química Qualitativa Inorgânica: vol. III – Marcha sistemática da análise* [75]. Estava a preparar «a última edição da sua *Análise Química pelos métodos volumétricos*, na qual introduziu uma série de artigos sobre os métodos para determinar a concentração do ião hidrogénio, pondo assim o seu livro a par dos recentes trabalhos de Sören P. T. Sörensen (1868–1939), Leonor Michaelis (1875–1949) e William M. Clark (1884–1964), já não pode ser revista totalmente por ele. Acabou agora de ser impressa» [76].

A Reforma de 1911: criação da Faculdade de Ciências

O Decreto de 22 de março de 1911, do Governo Provisório dirigido por Teófilo Braga (1843–1924), determina quais as Faculdades que ficam a constituir cada uma das três universidades portuguesas [77]. O respetivo Regulamento, no respeitante às novas Universidades, foi publicado pelo Decreto de 19 de abril bem como as *Bases da Nova Constituição Universitária* [78]. Por esta lei, a UC passaria a ter: «a) Uma *Faculdade de Ciências*, resultante da fusão da Faculdade de Matemática e da Faculdade de Filosofia,

destinada ao ensino superior e geral das ciências matemáticas, físico-químicas e histórico-naturais» [79]. O Decreto de 12 de maio de 1911 definiu o plano de estudos das três Faculdades de Ciências. O quadro geral das disciplinas distribui-se por três secções compreendendo os seguintes grupos: 1.ª Secção – “Ciências matemáticas”, 2.ª Secção – “Ciências físico-químicas, 3.ª Secção – Ciências histórico-naturais; as “Ciências físico-químicas”, divididas em dois grupos: 1.º grupo, Física, e, o 2.º Grupo, Química. O curso de Ciências Físico-químicas, que concedia o grau de bacharel, tinha a duração de quatro anos e introduziram-se duas novas disciplinas de química: Química (curso geral), e Química Física e Química biológica [80]. Pelo Decreto de 22 de agosto de 1911 é aprovado o Regulamento das Faculdades de Ciências de Coimbra, Lisboa e Porto. Na rubrica “I - Plano geral de estudos”, lê-se: «as disciplinas da Faculdade de Ciências são ensinadas em cursos anuais, exceto as seguintes, professadas em cursos semestrais: cálculo das probabilidades, química-física, cristalografia, geografia física, paleontologia» [81].

A Reforma de 1911 e o ensino no Laboratório Químico

Em 1911, Álvaro Basto visitou, em missão oficial, universidades e escolas técnicas alemãs e francesas. De regresso, publicou, em 1912, *Questões do Ensino Superior. A organização das Faculdades de Ciências em Portugal* [82], onde faz uma análise crítica comparativa do ensino científico resultante da reorganização de 1911. Começou por afirmar: «tendo visitado recentemente, em missão oficial, diversas universidades e escolas técnicas francesas e alemãs, com o fim de estudar a organização do ensino teórico e prático da Química (...). Com estas reflexões, eu não pretendo resolver as dificuldades que envolve a reforma do ensino superior, mas antes acentuá-las, e de algum modo multiplicar os pontos de vista, a fim de que se tire todo o partido possível da inevitável desordem que acompanha sempre uma transformação profunda, como aquela porque está passando atualmente o nosso país» [83]. Depois de uma pormenorizada exposição sobre a organização francesa e alemã, analisou a organização das Faculdades de Ciências saída da Reforma de 1911, destacando dois pontos: «um deles é o princípio da *liberdade* que o aluno deve ter de escolher os seus estudos entre as ciências que formam o quadro da faculdade, mas recebendo, já se vê, o respetivo grau como sanção dum certo mínimo de estudos. Ora a lei que organizou as faculdades de Ciências forma com as diferentes cadeiras que compõem o seu quadro três agrupamentos ou secções — ciências matemáticas, físicas e naturais, — e impõe aos que querem diplomar-se a escolha dum deles. Restringiu assim, rotineiramente, um dos princípios característicos das faculdades de Ciências, em toda a parte considerado condição do seu progresso (...). Um outro é a *especialização* no estudo superior das ciências, que em França, e ainda mais na Alemanha, é geral e de rigor. No nosso país, tem sido o contrário - um enciclopedismo esterilizante. O que é para admirar, abrangendo até agora a formatura na Faculdade de Filosofia todas as ciências físicas e naturais, é que o ensino tenha conservado, como tem, o carácter de ensino superior, se bem que um tanto verbalista. Só há uns anos a esta parte é que se iniciou a

especialização (!) para o doutoramento, isto é, para uma insignificantiíssima minoria. Ora, quando se podia esperar uma reforma impregnada de ideias novas, faz pena ver que se reincide nos velhos erros!» [84].

A propósito do funcionamento das cadeiras propostas, faria a seguinte reflexão sobre o que designou “*o aumento do número de ensinos*”: «não condeno, duma maneira sistemática, o aumento do número de ensinos. Mas entendo, a tal respeito, que em vez de obedecer a preocupações teóricas e forçar artificialmente a frequência dos novos ensinos, a sua criação se deve inspirar na necessidade ou pelo menos na utilidade dos alunos. É do laboratório que deve vir a indicação para o anfiteatro, e não inversamente (...). No último ano letivo, estavam inscritos cerca de 200 alunos nas duas cadeiras de Química Inorgânica e Orgânica, e quase outros tantos nos dois anos de Análise Química. Ora para o ensino prático destes alunos, com a agravante de que muitos faziam a sua iniciação laboratorial, havia, e há, uma única sala com 40 lugares; e para o trabalho pessoal dos dois professores e dos dois empregados (chefe de trabalhos práticos e preparador), dois gabinetes e três mesas de trabalho (...). E mesmo assim, além de espaço, falta muita coisa para haver o mínimo indispensável para um ensino como deve ser (...) sobretudo salas para trabalho geral – Química preparativa e Análise quantitativa. O estudo da Análise gravimétrica, em especial, para não ser uma ficção, exige muitas horas de trabalho seguido e portanto uma sala independente. Em tais condições, que seria natural fazer se se quisesse efetivamente melhorar o ensino? Não pode haver duas opiniões. O que se fez com a criação de novos ensinos foi tornar mais sensível a penúria antiga, para não dizer que se tornou a reforma inexecutável» [85]. Em relação à Química biológica, do Curso Médico e da Escola de Farmácia, teceu os seguintes comentários: «a reforma cria o ensino da Química biológica, que não existia. É um avanço importante, se não fosse ilusório. Este ensino, com efeito, não é para os alunos da faculdade de Ciências, pelo menos para aqueles a quem mais poderia convir, isto é, para os alunos de ciências biológicas, aos quais não é exigido. Este ensino, bem como o da Física biológica, que é também criado, é para estudantes de Medicina. Serão a mesma coisa que Física médica e Química médica? Mas como pode um estudante seguir utilmente cursos tão especializados só com a insuficiente preparação liceal, e cursos professados apenas num semestre?» [86]. De facto, a sua inserção foi difícil, como se verifica, de diversas propostas feitas em muitas Congregações da Faculdade: (a) «foi transferido para o 2.º Semestre o curso de Química biológica por não haver quem a reja no 1.º»; (b) «ficou resolvido apurar se as cadeiras de Física e Química biológica e Zoologia e Botânica pertencem ao quadro da Faculdade de Ciências ou da Faculdade de Medicina»; (c) «supressão dos cursos de Física biológica e Química biológica, devendo os respetivos alunos frequentar os cursos de Física Geral e Química Geral, tendo um ensino prático especializado»; (d) «tendo-se reconhecido de acordo com a faculdade de Medicina que os cursos semestrais de Física e Química biológicas têm a duração insuficiente, devendo passar para anuais, a 2.ª secção propõe que sejam suprimidas, frequentando os alunos o curso de Físico-Químicas Gerais sendo o ensino especializado no Laboratório e feito

segundo programas aprovados pela Faculdade de Medicina»; (e) «os alunos de Química biológica e Física biológica frequentarem apenas um semestre das atuais cadeiras de Química e Física Médicas» [87].

A implementação da nova cadeira de Química-Física, apesar do estado da arte estar em franco desenvolvimento, será, no Laboratório Químico, bastante lenta. Acerca desta cadeira, Álvaro Basto produziu as seguintes considerações: «É um ensino muito interessante, como seria, por exemplo, o da Radioatividade ou o da Termodinâmica. Mas haveria, para fazer da Química física um ensino independente, alguma indicação formal, tal como o aproveitamento de alguma competência rara, ou sequer a utilização de excepcionais recursos de laboratório? É verdade que as doutrinas e os métodos da chamada Química física têm penetrado, e até renovado, diferentes ramos da Química. Mas não se esqueça que os estudantes aprendem, nas três cadeiras de Física a que são obrigados, a fazer muitas das medidas próprias da Química física (...). Numa escola de ciências de observação e de experiência, não é do número de ensinos que depende a prosperidade. O que é indispensável, é assegurar a efetividade dos ensinos existentes, tanto teóricos como práticos e destes particularmente. Esquecê-lo, seria reincidir no velho erro do ensino verbalista, que é necessário combater a todo o custo. Ora é por aí que a reforma devia começar. O que se passa com respeito à Química, para não falar senão das ciências em que posso falar com mais conhecimento de causa, é significativo. Bastaria saber-se que, com o que existe, não é possível fazer um ensino sério da Eletroquímica, o ramo mais importante da Química física» [88]. Acrescente-se que no período de 1911 a 1927, o número de alunos inscritos raramente ultrapassou meia dúzia, chegando mesmo a ser suspensa ou por falta de alunos ou por falta de docente. Em Congregação, de 21 de maio de 1914, propôs-se «que deve ser suprimida a cadeira de Química-Física, e na de 13 de maio de 1924, «a Faculdade resolveu encerrar a cadeira de Química-Física por falta de pessoal habilitado a regê-la» [89].

Tanto quanto conseguimos apurar através dos programas da disciplina de Química-Física, no final da década de 30, em Coimbra ainda não se ensinava o modelo de Bohr (Niels Bohr (1885–1962)), nem sequer a quantização de Planck (Max Planck (1858–1947)) e Einstein (Albert Einstein (1879–1955)). Chegou-nos às mãos os apontamentos de João Soares Teixeira Lopes (1906–1989), que cursou a UC entre 1924 e 1929, tendo sido posteriormente assistente e professor auxiliar em Física Geral nessa universidade, entre 1933 e 1949, que diz em respeito à cadeira de Química-Física, regida por Egas Pinto Basto, no ano letivo de 1927-1928 ou, mais provavelmente, de 1928-1929. Um registo de cinco lições, cujos tópicos fundamentais são: Teoria Cinética, Relação fundamental, Caminho médio, Viscosidade dos gases (atrito interior), Dimensões das moléculas, Número de “Loschmidt” (número de moléculas por c.c.), Número de Avogadro; Antiga teoria atómica; Eletrólise; Raios catódicos. Temas muito próximos aos expostos nas suas teses de doutoramento e de professor ordinário. Os apontamentos registam no tópico “Antiga teoria atómica”, o seguinte: «Os átomos de cada substância, como o seu nome indica, eram considerados como absolutamente imagináveis, indivisíveis e indestrutíveis. Para ex-

plicar a invariabilidade do átomo estabeleceu Lord Kelvin a sua teoria do átomo-turbilhão (...). Lord Kelvin supôs os átomos constituídos por anéis-turbilhões formados de éter e circundados de éter (...) uma vez criados não podem ser destruídos. Não se podem criar novos átomos. São indestrutíveis e indivisíveis. A forma mais simples dum átomo é a duma partícula possivelmente com a forma esférica. Os átomos dos diversos elementos serão constituídos por diversas espécies de matéria. Não se compreende desta forma, que os átomos sejam indivisíveis porque não é possível dividir essas partículas noutras mais pequenas? Somos forçados a admitir, se assim sucede é unicamente porque não dispomos dos meios necessários para o conseguir. Os átomos não devem porém ter esta constituição tão simples. Vários factos estão em contradição com ela. Sabemos que os sais de potássio coram a chama de violeta. Observando esta chama com um espetroscópio reconhece-se que emite radiações vermelhas e violetas. Estas radiações são independentes do sal de potássio escolhido e proveem portanto de átomo. O átomo de potássio deve poder emitir vibrações de diferente comprimento de onda. Esta propriedade não se harmoniza com a constituição simples dos átomos». A lição é concluída com a hipótese de Prout (William Prout (1785–1850)): “os átomos eram formados por átomos de hidrogénio”. Escreveu: “Veremos como somos a admitir uma constituição complexa para o átomo e como se confirma a hipótese de Prout”. Desses apontamentos não consta qualquer referência à nova teoria quântica [90]. Só quando da sua palestra, em 1931, integrada num conjunto de conferências sobre a teoria quântica promovidas por Mário Silva (1901–1997), se referiu à constituição do átomo de hidrogénio segundo a teoria quântica de Bohr e Sommerfeld (Arnold Sommerfeld (1868–1951)) [91]. Porém a mecânica estatística e a teoria quântica, só serão integradas na Química-Física com Rui Couceiro da Costa (1901–1955). Na Biblioteca do Departamento de Química da UC encontra-se a obra de William C. McC. Lewis (1885–1956), *A System of Physical Chemistry*, que influenciou tantos químicos, incluindo Couceiro da Costa. Os dois volumes da biblioteca eram do seu uso pessoal, pois se encontram por ele assinados e datados, sendo provenientes do seu espólio, e são da edição de 1921, tendo sido adquiridos no ano seguinte. Dão sinais de um uso muito frequente, pelo que terão marcado este professor de Coimbra no seu ensino da Química-Física. No início da década de 40, Couceiro da Costa pretendia trazer os seus alunos às fronteiras do conhecimento, quiçá aproximando-se ao modelo de seminários para temas mais avançados que Mário Silva havia procurado suscitar. Mas vai para além do modelo de Bohr, incorporando já os avanços de mecânica quântica para a molécula de H₂ apresentada pelo alemão Walter Heitler (1904–1981) e pelo norte-americano de origem alemã Fritz London (1900–1954) em 1927.

Referências

- [1] M.L.F. Leão, *Actio Terrae magnetica hypotthesis probabilissima? Et, si ita est, qualis accuratior methodus ad illius intensitatem determinandam?*, Biblioteca da Universidade de Coimbra (Ms.1368), 1840.
- [2] M.L.F. Leão, F.A. Alves, L.A. Azevedo, *As aguas mineraes de Moledo, sua composição chimica, acção physiologica e efeitos therapeuticos*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1871.
- [3] Recensão de F. A. R. de Gusmão, *As aguas mineraes de Moledo, sua composição chimica, acção physiologica e efeitos therapeuticos*, O Instituto, XV (1872) 120.
- [4] A.U.C., *Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia, 1861–1874*. Ata de 13 de julho de 1866, p. 87v; Ata de 9 de janeiro de 1867, 96v.
- [5] *Idem*, Ata de 19 de janeiro de 1867, 97v, 98, 98v, 99.
- [6] “Declaração de voto do Dr. Miguel Leite Ferreira Leão”, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1867.
- [7] *Idem*, 1-3, 8.
- [8] M.F. Leão, *Laboratório de Química*, in J.S. Carvalho, “Memória Histórica da Faculdade de Filosofia”, 179–191.
- [9] A.U.C., *Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia, 1856–1861*. Ata de 12 de junho de 1857, 13.
- [10] J.S. Carvalho, *Memoria Histórica da Faculdade de Filosofia*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1872, 145.
- [11] S. Formosinho, B.J. Herold, A.C. Cardoso, *Joaquim dos Santos e Silva: um pioneiro português da química moderna*, in C. Fiolhais, C. Simões, D. Martins (eds.) “História da Ciência Luso-Brasileira. Coimbra entre Portugal e o Brasil”, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2013, 208–209.
- [12] *Idem*, 211. Nota: van’t Hoff (nessa altura com 19 ou 20 anos) estava enganado: Joaquim dos Santos e Silva já tinha 30 anos em 1872.
- [13] M.F. Leão, *Laboratório de Chimica*, 190, 191.
- [14] C.P. Pires, *Laboratório Chimico da Universidade de Coimbra. Interpretação histórica de um espaço de ensino e divulgação da Ciência*, tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2006, 204 (Fig. 3.14).
- [15] J. S. de Carvalho, *ob. cit.*, 59.
- [16] *Estatutos da Universidade de Coimbra*, Liv. III, Parte III, Tit. V, Cap. I, 259, 260.
- [17] A.U.C., *Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia, 1861–1874*. Ata de 15 de outubro de 1864, 58.
- [18] *Idem*, Ata de 7 de novembro de 1873, 183, 183v.
- [19] A.U.C., *Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia, 1874–1889*. Ata de 5 de dezembro de 1874, 1, 1v.
- [20] M.P. Oliveira, *Dissertação inaugural para o acto de conclusões magnas*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1862.
- [21] A.U.C., M.P. Oliveira: processo do professor (manuscrito).
- [22] M.P. Oliveira, *Relatório acerca do estado actual do Laboratorio Chimico e do ensino da Chimica na Universidade*, in Visconde de Villa Maior, “Exposição succinta da organização actual da Universidade de Coimbra, precedida de uma breve notícia histórica d’este estabelecimento”, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1887, 315, 316.
- [23] A.U.C., *Actas da Congregação de Filosofia, 1874–1889*. Ata de 2 de julho de 1879, 52, 52v.
- [24] C.P. Pires, *ob. cit.*, 222 e 226 (adaptação das Figs. 3.28 e 3.34).
- [25] F.C. Barata, *Regulamento interno do Curso de Chimica prática no Laboratorio da Universidade*. Biblioteca do Departamento de Química, Universidade de Coimbra.
- [26] *Idem*, 2.
- [27] J.S. Ribeiro, *Historia dos estabelecimentos scientificos, literários e artísticos de Portugal, nos successivos reinados da monarchia*, Tomo XVII, Tipographia da Academia Real das Sciencias, Lisboa, 1892, 3.
- [28] A.U.C., *Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia, 1874–1889*. Ata de 5 de março de 1884, 106 v.

- [29] *Idem*, Ata de 2 de junho de 1884, 109, 109v.
- [30] *Idem*, Ata de 19 de janeiro de 1882, 86.
- [31] F.J.S. Gomes, *Estudo sobre o periodo glaciario*, Tipographia Occidental, Porto, 1882.
- [32] F.J.S. Gomes, *Estudo sobre o periodo glaciario, 2ª Parte*, Tipographia Occidental, Porto, 1883.
- [33] D.P. Amorim, *Professor Doutor Francisco José de Sousa Gomes*, in “Anuário da Universidade de Coimbra”, Vol. XXX, 1961, LV–LXX.
- [34] A.U.C., *Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia, 1772–1820*. Ata de 15 de dezembro de 1876, 66; *Idem*, Ata de 9 de fevereiro de 1787, 69, 70.
- [35] *Idem*, Ata de 9-7-1791, 119; Ata de 22-4-1792, 127; Ata de 31-7-1794, 154; Ata de 22-4-1795, 181.
- [36] V. Seabra, *Elementos de Chimica*, Parte I, Real Officina da Universidade, Coimbra, 1788; V. Seabra, *Elementos de Chimica*, Parte II, Real Officina da Universidade, Coimbra, 1790.
- [37] J.A.S. Carvalho, *Lições de Philosophia Chimica*, Typographia da Rua da Mathematica, Coimbra, 1850; 2.ª edição, 1859.
- [38] *Idem*, págs. 71 e 72.
- [39] M.C. Vasconcellos, *Princípios Elementares de Physica e Chimica*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1855.
- [40] A.U.C., *Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia, 1856–1861*. Ata de 10 de janeiro de 1857, 8.
- [41] J.S. Silva, *Elementos de Analyse Chimica Qualitativa*, Imprensa da Universidade, Coimbra; (2ª edição, 1883; 3ª edição, 1891).
- [42] J.S. Silva, *Elementos de Analyse Chimica Qualitativa*, 4ª edição, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1906.
- [43] F.J.S. Gomes, *Lições de Chimica – Chimica Organica*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1888; F.J.S. Gomes, *Lições de Chimica – Chimica Inorganica*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1895.
- [44] A. Smith, *Introdução à Chymica Geral*, tradução de Francisco José de Sousa Gomez, 2 vols, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1911.
- [45] F.J.S. Gomes, *Elementos de chimica para o ensino primário e secundário*, Livraria Escolar de Cruz & C.ª, Braga, 1889.
- [46] F.J.S. Gomes, *Elementos de chimica para o ensino normal primário*, Livraria Escolar de Cruz & C.ª, Braga, 1903, 1906, 1914.
- [47] F.J.S. Gomes, *Noções elementares de chimica acomodadas ao programa da 3.ª classe do curso dos Liceus*, Livraria Escolar de Cruz & C.ª, Braga, 1915.
- [48] F.J.S. Gomes, *Lições Elementares de chimica acomodadas ao programa da 4.ª e 5.ª classes do curso dos Liceus*, Livraria Escolar de Cruz & C.ª, Braga, 1907.
- [49] F.J.S. Gomes, A. Machado, *Elementos de physica: Ve VI classes dos Liceus*, Livraria Escolar de Cruz & C.ª, Braga, 1908.
- [50] F.J.S. Gomes, *Nota sobre o Ensino da Chimica*, in *Congresso Pedagógico Hispano-Portuguez-Americano*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1892, 8.
- [51] A.U.C., *Actas da Congregação da Faculdade de Filosofia, 1889–1911*. Ata de 13 de maio de 1890, 3v.
- [52] *Idem*, Ata de 30 de julho de 1890, 9.
- [53] *Reforma dos Estudos da Universidade de Coimbra*, Decreto n.º 4, de 24 de dezembro de 1901, Cap. V, 1174–1175.
- [54] F.A.C. Barata, *Da Atomicidade: Estudo sobre as Theorias Chemicas Modernas*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1871.
- [55] J.A.C. Real, M.A.S. Rocha, A.M.S. Castro, *Viagem dos imperadores do Brasil em Portugal*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1872, 225.
- [56] A.U.C., *Actas da Congregação da Faculdade de Filosofia 1874–1889*. Ata de 18 de fevereiro de 1880, 61v.
- [57] F.A.C. Barata, *Lições de Chimica Inorgânica*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1880.
- [58] *Centenário do Marquez de Pombal*, in “Anuário da Universidade de Coimbra, ano letivo de 1882-1883”, Coimbra, 1882, 10.
- [59] Eça de Queiroz, Ramalho Ortigão, *A Farpas - Chronica mensal da política, das letras e dos costumes*, Quarta Série, n.º 1, junho a julho, Empreza Litteraria Luso-Brasileira, Editora, Lisboa, 1882, 3.
- [60] C. Barata, *Carta ao Sr. Ramalho Ortigão, a propósito do centenário Pombalino*. O Instituto, 1882, Vol. XXIX, 2.ª serie, n.ºs 11 e 12, Imprensa da Universidade, Coimbra, 605–620.
- [61] *Idem*, pp. 605, 618, 619.
- [62] A.J.S. Basto, *Sobre a equação de Laplace a três variáveis*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1895.
- [63] A.J.S. Basto, *Índices cefálicos dos portugueses*, O Instituto, 1897, Vol. XLIV, 137, 281, 341, 417, 475, 535, 614, 722.
- [64] A.J.S. Basto, *Os Raios catódicos e os raios X de Röntgen*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1897.
- [65] A.J.S. Basto, *Introdução à teoria de dissociação eletrolítica*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1897.
- [66] A.J.S. Basto, *Lições de estereoquímica professadas na cadeira de Química Orgânica da Universidade de Coimbra*, França Amado, Coimbra, 1900.
- [67] A.J.S. Basto, Os fenómenos e as disposições experimentais da telegrafia sem fios. O Instituto, 1903, Vol. L, 279, 354, 408, 467, 677, 734.
- [68] J. Wade, *Introdução ao estudo da química orgânica*. Tradução de A.J.S. Basto, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1908.
- [69] F. S., *Rev. Quim. Pura Appl.*, VI Ano, n.º2 (1910) 60–62.
- [70] A.J.S. Basto, *Primeiras noções de análise quantitativa pelos métodos volumétricos*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1908.
- [71] A.J.S. Basto, *Curso de análise química qualitativa inorgânica segundo as lições do Dr. Álvaro Basto: Grupos analíticos - Marcha geral da análise (guia teórico e prático para uso dos alunos do Laboratório Químico da Universidade de Coimbra)*, França e Arménio, Coimbra, 1917.
- [72] A.J.S. Basto, *Curso de análise química qualitativa inorgânica segundo as lições do Dr. Álvaro Basto, Volume Segundo: Reacções Individuais dos iões*, França & Arménio, Coimbra, 1919.
- [73] A.J.S. Basto, *Curso de análise química qualitativa inorgânica segundo as lições do Dr. Álvaro Basto, Volume Primeiro: Introdução ao Estudo da Análise Química*, França & Arménio, Coimbra, 1918.
- [74] *Idem*.
- [75] A.J.S. Basto, *Curso de análise química qualitativa inorgânica segundo as lições do Dr. Álvaro Basto: volume III - Marcha sistemática da análise*, 2.ª edição revista e melhorada, Coimbra Editora Lda., 1922.
- [76] E.F. P. Basto, *Doutor Álvaro José da Silva Basto (1873-1924)*. *Rev. Chim. Pura Appl.* XVI (1924) 246–250.
- [77] Anuário da Universidade de Coimbra, Ano lectivo de 1910-1911, Coimbra, Imprensa da Universidade, 1911, 287–293.

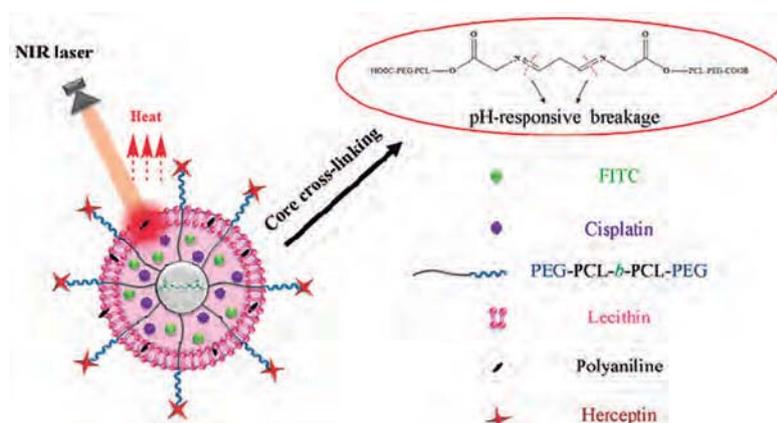
- [78] *Idem*, 329–342.
 [79] *Idem*, 330–331.
 [80] *Idem*, 454–462.
 [81] *Idem*, 454–455; Anuário da Universidade de Coimbra, Ano letivo de 1911-1912, Legislação, 141–149.
 [82] A.J.S. Basto, *Questões de Ensino Superior. A Organização das Faculdades de Ciências em Portugal*, França & Arménio, Coimbra, 1912.
 [83] *Idem*, 5–9.
 [84] *Idem*, 58–61.
 [85] *Idem*, 69–70, 74–76.
 [86] *Idem*, p. 67.
 [87] M.A. Rodrigues, *A Universidade de Coimbra no século XX, Actas da Faculdade de Ciências*. Ata da Congregação de 13 de dezembro de 1911, p. 22; *Idem*, Ata da Congregação de 4 de dezembro de 1912, p. 37; *Idem*, Ata da Congregação de 15 de novembro de 1913, p. 49, 50; *Idem*, Ata da Congregação de 21 de maio de 1914, p. 65, 66; *Idem*, Ata da Congregação de 19 de outubro de 1914, p. 72.
 [88] A.J.S. Basto, *Questões de Ensino Superior. A Organização das Faculdades de Ciências em Portugal*, França & Arménio, Coimbra, 1912, p. 70, 71.
 [89] M.A. Rodrigues, *ob. cit.*, Ata da Congregação de 21 de maio de 1914, p. 6, 60.
 [90] A.C. Cardoso, C. Fiolhais, S.J. Formosinho, *Química - Bol. SPQ*, n.º 130 (2013) 11–20.
 [91] A.C. Cardoso, S.J. Formosinho, *Química - Bol. SPQ*, 41 (2017), 163–170.
- Nota:** As citações em Português foram convertidas para a grafia atual.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Libertação controlada de cisplatina induzida por luz

O desenvolvimento de sistemas de libertação controlada de fármacos em quimioterapia tem sido alvo de intensa pesquisa. De entre os vários sistemas estudados, têm assumido particular relevo as nanopartículas (NPs) poliméricas, biocompatíveis e biodegradáveis. A elevada estabilidade das NPs formadas, sendo um fator favorável à sua utilização, dificulta, no entanto, o processo de libertação do próprio fármaco. Têm sido estudados vários estímulos que levem à libertação dos fármacos, nomeadamente o pH, a luz e temperatura. O pH tem atraído mais atenção devido à não necessidade de estímulos externos adicionais e pela minimização dos danos em tecidos saudáveis. Nos últimos anos, a terapia fototérmica (PTT) tem assumido um interesse crescente. Nesta forma de terapia, as NPs acumuladas no tumor são irradiadas com luz na zona do infravermelho próximo (NIR) e o calor gerado leva à morte das células tumorais. Estudos que envolvem estímulos combinados de pH/NIR têm também sido reportados.

Baiwang Sun, da Southeast University, Nanquim, China, e colegas desenvolveram nanopartículas poliméricas à base de PEG-PCL contendo lecitina e polianilina que se degradam após a exposição a um feixe de luz na região do NIR, em diferentes condições de pH. Esta combinação de condições foi utilizada para libertar a cisplatina e induzir apoptose (morte celular programada) em linhas celulares de cancro da mama. A equipa testou os sistemas contendo a cisplatina nas referidas linhas celulares tendo constatado que a irradiação das amostras pode aumentar a quantidade de cisplatina libertada de 11,33% (sem irradiação) para 82,64% ao longo de 12 horas a pH 7,4. O efeito foi significativamente melhorado a pH 5,5, para o qual 99,78% de cisplatina foi libertada em 5 minutos. Este resultado é encorajador, considerando que o ambiente interno das células cancerígenas é geralmente ácido.

**Fontes:**

Light-enhanced anticancer drug-delivery, http://www.chemistryviews.org/details/ezone/10523608/Light-Enhanced_Anticancer_Drug-Delivery.html?elq_mid=18205&elq_cid=3941189 (Acedido em 30/06/2017)

C. You, H. Wu, M. Wang, Y. Zhang, J. Wang, Y. Luo, L. Zhai, B. Sun, X. Zhang, J. Zhu. **Near-infrared light and pH dual-responsive targeted drug carrier based on core-crosslinked polyaniline nanoparticles for intracellular delivery of cisplatin.** *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 5352–5360.

Paulo Mendes
 (pjgm@uevora.pt)

O quilograma e a mole: redefinição e rastreabilidade metrológica

Maria Filomena Camões

CQE, DQB, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa
mfcamoes@fc.ul.pt

Com os avanços científicos e o desenvolvimento dos métodos de medição, a definição das unidades de base em que são expressos os vários tipos de grandezas tem sido revista. Os métodos experimentais utilizados para materializar essas definições são geralmente descritos pelos Comitês Consultivos do *Bureau* Internacional de Pesos e Medidas (BIPM).

Em 2011, a Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM) assinalou a intenção do Comité Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) de rever todo o Sistema Internacional de Unidades (SI), relacionando as sete unidades de base (quilograma: massa/kg; metro: comprimento/m; segundo: tempo/s; ampere: corrente elétrica/A; kelvin: temperatura termodinâmica/K; mole: quantidade de substância/mol; candela: intensidade luminosa/cd) respetivamente com sete constantes físicas fundamentais.

A proposta de revisão do SI deverá ser aprovada na 26.ª CGPM, em novembro de 2018. Ao concretizar-se, esta será talvez a revisão mais significativa do SI desde a sua criação, geralmente associada ao sistema métrico decimal e deposição de dois padrões de platina de representando respetivamente o metro e o quilograma, nos Arquivos da República em Paris, em 22 de junho de 1799. Nesse caso, as novas definições deverão ser implementadas a partir de 20 de maio de 2019, Dia Mundial da Metrologia, do ano em que se celebra o 1.º centenário da IUPAC. A aplicação prática destas unidades implica a sua materialização sob a forma de artefactos que permitam a sua disseminação, assegurando rastreabilidade metrológica.

O quilograma e a mole são de interesse especial para os químicos e a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) confirmou o seu apoio ao projeto da sua redefinição [1–3].

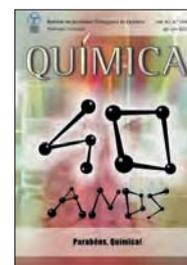
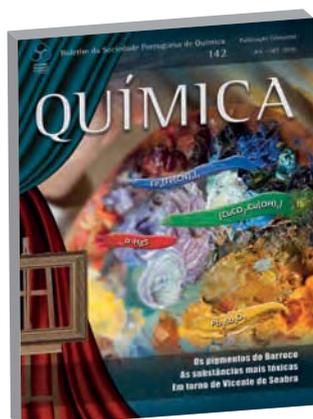
O quilograma é a única unidade de base em que a definição ainda coincide com um artefacto, um cilindro de

platina iridiada (90:10) com diâmetro e altura de aproximadamente 39 mm, o Protótipo Internacional do quilograma (IPK) de massa $m_{\text{IPK}} = 1$ kg, guardado no BIPM desde 1889. A definição proposta fixa o quilograma ao valor numérico da constante de Planck, $h = 6,626070040 \times 10^{-34}$ kg m² s⁻¹ [2]. Uma balança de Watt mede a razão h/m_{IPK} com uma incerteza de 2 partes em 10⁸, isto é 20 µg em 1 kg. Esta nova definição permite que os Institutos Nacionais de Metrologia (NMI) organizem as suas experiências de materialização de padrões.

A mole, última das sete unidades de base a ser introduzida, em 1971 pela 14.ª CGPM, é a quantidade de matéria (Brasil: quantidade de substância) de um sistema que contém entidades elementares em número igual ao número de átomos que existem em 0,012 kg de carbono 12. Com a definição proposta, uma mole passará a ser a quantidade de matéria, quantidade de substância, ou quantidade química, com exatamente $6,02214076 \times 10^{23}$ entidades elementares [3]. Este número é a constante de Avogadro, N_A , expressa em mol⁻¹, e designa-se por número de Avogadro. Uma entidade elementar, pode ser um átomo, uma molécula, um ião, um eletrão, ou outra partícula ou grupo de partículas conforme especificado. Embora esta alteração não traga benefícios práticos imediatos, tem a vantagem de realinhar a definição de mole com a forma conceptual como os químicos a compreendem.

Referências

- [1] M.F. Camões, G.D. Christian, D.B. Hibbert, *Pure Appl. Chem.* **90** (2018) 563–603.
- [2] R. Marquardt, J. Meija, Z. Mester, M. Towns, R. Weir, R. Davis, J. Stohner, *Pure Appl. Chem.* **89** (2017) 951–981.
- [3] R. Marquardt, J. Meija, Z. Mester, M. Towns, R. Weir, R. Davis, J. Stohner, *Pure Appl. Chem.* **90** (2018) 175–180.



Sociedade Portuguesa de Química



**41ª Reunião Ibérica de Adsorção
&
3º Simpósio Ibero-Americano de Adsorção (IBA-3)**

5-7 Setembro 2018, Gijón, Espanha

www.41ria-iba3.com



Datas Importantes

Submissão de resumos
Até 15 de março de 2018

Inscrição a preço reduzido
Até 31 de maio de 2018

Aceitação de resumos
Até 15 de maio de 2018



Contamos com a vossa presença!



Os princípios da Química Verde e a segurança laboratorial

Adélio A. S. C. Machado

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal, amachado@fc.up.pt

Green Chemistry principles and laboratory safety – *An analysis of the usefulness of the Twelve Principles (Anastas and Warner) and the Second Twelve Principles (Winterton) of Green Chemistry (GC) for supporting the teaching of laboratory safety (LS) has been developed. An assessment of the contents of both groups of principles that are relevant for LS, their scope and ways of application is presented, followed by a brief discussion on approaches suitable for their use in teaching. The discussion suggests that the Twelve Principles, being generic and intuitive prescriptions, may support procedures for the introduction of the teaching of LS in the first years of university degrees and in secondary schools, while the use of the Second Twelve Principles is more problematic, seeming more suitable for advanced years of university courses, as they refer to more specific aspects of the implementation of chemistry. In both cases, the aim will be acquiring synergies with a LS and GC integrated teaching. Laterally the analysis showed that these teaching procedures were suitable for including a discussion of the Twelve Principles limitations, some of which emerged from a global view of the results. The huge complexities of chemistry, GC, chemical hazards, and their implications on the LS teaching are also briefly considered, pointing to the urgency of adopting a systemic, instead of the current reductionist mindset used in chemistry education, to deal with the required reshaping of chemical safety teaching and practice.*

Apresenta-se uma análise da utilidade dos Doze Princípios (Anastas e Warner) e dos Segundos Doze Princípios (Winterton) da Química Verde (QV) para suportar o ensino da segurança laboratorial (SL). Começa-se por uma avaliação dos conteúdos dos princípios de ambos os conjuntos que são relevantes para a SL, do seu alcance e modos de aplicação, seguindo-se uma breve discussão de linhas de ação adequadas para o seu uso no ensino. A investigação sugere que os Doze Princípios, sendo prescrições genéricas, simples e intuitivas, podem suportar o ensino da SL nos primeiros anos dos cursos universitários e nas escolas secundárias, enquanto o uso dos Segundos Doze Princípios é mais problemático, parecendo mais adequado para os anos avançados do ensino superior, por estes visarem aspetos mais concretos da implementação da química e serem mais sensíveis às particularidades de cada situação. Em ambas as situações, podem-se obter sinergias no ensino integrado da SL e QV. O visionamento dos resultados globais da análise mostrou algumas das limitações dos Doze Princípios, cuja discussão pode ser integrada nas atividades do ensino. As enormes complexidades da química, QV, perigos químicos, etc. e as suas implicações no ensino da SL são objeto de uma breve revisão, apontando a necessidade de adotar uma atitude sistémica, em vez da reducionista vigente no ensino da química, para operacionalizar a reformatação do ensino e prática da segurança química.

1. Introdução

A importância da Química Verde (QV) para a segurança química tem sido mencionada quer genericamente [1,2], quer com respeito à sua prática em laboratórios académicos, por exemplo, à sua integração nos cursos de química [3] ou à facilitação da gestão de resíduos dos laboratórios [4]. Schulte *et al.* [5] defenderam a convergência da saúde e segurança ocupacional, da QV e da Sustentabilidade, com vista a obter um efeito sinérgico, discutindo os seus benefícios para a segurança química; uma das recomendações finais propostas para facilitar a integração da QV e da segurança foi o incremento do uso dos princípios da QV, mas sem sugestões de procedimentos adequados. Por outro lado, na esteira do acidente “Sangji/UCLA” ocorrido em 2009 na Universidade da Califórnia [6,7], a *American Chemical Society* (ACS) adotou uma nova postura quanto à segurança laboratorial (SL), com vista a promover mudanças no seu ensino e a cultura de segurança [8], por exemplo estabelecendo requisitos quanto à inclusão da SL nas licenciaturas para as certificar [9]. O mais recente documento da

ACS de suporte ao ensino da SL [10] inclui uma menção ao papel que a QV pode ter no aumento da segurança. Com a aprovação recente da segurança como “valor fulcral” da ACS [11–13] e de um requisito de inclusão de informação sobre os perigos ou riscos significativos do trabalho reportado nos artigos das suas revistas [11,12], será de prever o crescimento da exploração de oportunidades de ligar a QV ao ensino da SL [14].

Neste contexto, o objetivo fundamental deste artigo é analisar as potencialidades da QV para contribuir para um ensino da SL que proporcione aos alunos de química mais conhecimento útil para as suas futuras atividades em laboratórios e, mais amplamente, em muitas outras profissões que envolvem a química [15]. O artigo insere-se numa linha de trabalho que visa aprofundar o ensino da SL [16–19]. Para concretizar o objetivo, discute-se a relevância dos princípios da QV para a implementação da SL, investigando em que medida a incentivam e como operam. Um segundo objetivo do artigo, lateral mas momentoso, é contribuir para que os professores de química de língua

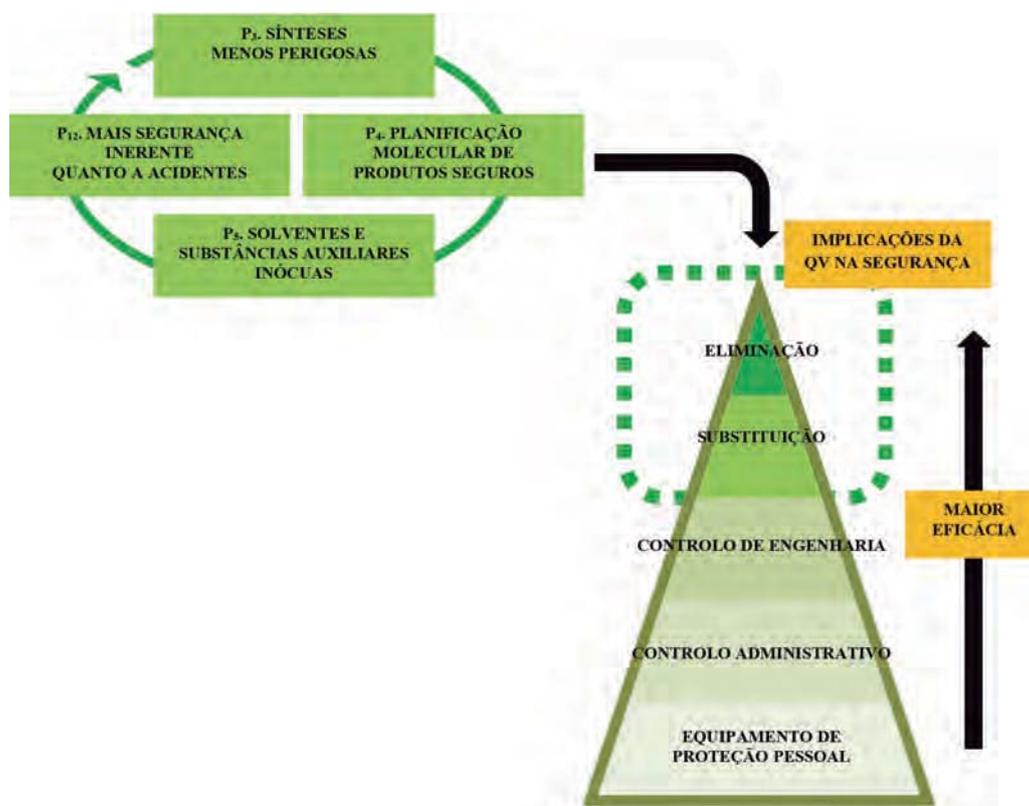


Figura 2 – A perigosidade ou segurança é expressamente mencionada em alguns dos Doze Princípios (em cima, esquerda) que propõem medidas situadas no topo da hierarquia da prevenção dos perigos (em baixo, direita), mostrando como a QV funciona como um suporte eficaz à segurança.

Tabela 1 – Hierarquia dos processos de controlo dos perigos

Nível	Modo de atuação	Exemplos
Eliminação Substituição	No perigo potencial Eliminação física do perigo Substituição do agente perigoso	Não usar um reagente perigoso Usar um reagente menos perigoso
Controlo de engenharia Controlo administrativo Equipamento de proteção pessoal	Na exposição Isolamento físico das pessoas Mudança de métodos de trabalho Uso de equipamento individual	Ventilação do laboratório, uso de hote Seguir protocolos escritos e aprovados* Óculos de proteção, luvas

* Por exemplo, para manipulações perigosas, um doutorando deve preparar um protocolo, discuti-lo com o supervisor, fazer a sua revisão e submetê-lo ao supervisor para aprovação final e autorização escrita por este.

por uso de “equipamento de proteção pessoal”, que, sendo incómodo, pode interferir com o conforto e dificultar o trabalho – pelo que estas medidas ficam na base da pirâmide); ou por alteração do modo de trabalhar das pessoas (“controlo administrativo”). Os princípios da QV incluídos na figura propõem explicitamente a eliminação ou diminuição de perigos, o que significa que operam aos níveis mais elevados da hierarquia da prevenção, mostrando como a QV pode ser muito eficaz na prevenção de perigos – atua aos mais altos níveis!

No entanto, como a escala de aplicação da QV é mais ampla do que a da SL, as relações entre elas envolvem níveis diferentes e são complexas. Por exemplo, a QV pode também contribuir para medidas de níveis inferiores da hierarquia, mas com menor eficácia na prevenção. Por outro lado, mesmo com QV, os perigos nunca poderão ser eliminados totalmente, por exemplo a investigação laboratorial dirigida à QV requer experiências com substâncias

perigosas quando se pretende substituí-las por outras para as eliminar, o que implica a manutenção de perigos em laboratórios de investigação. Esta complexidade acarreta limitações à sustentação ideal que a QV proporciona à SL, impondo uma análise detalhada dos efeitos que os princípios da QV podem produzir na SL, um tema que os seus proponentes não examinaram [20].

3. Os princípios da QV e a segurança laboratorial

Nesta secção discute-se a contribuição que cada um dos princípios pode dar à segurança química em geral e, mais focadamente, à SL. Consideram-se primeiro os muito divulgados Doze Princípios de Anastas e Warner [20] e depois os chamados Segundos Doze Princípios, propostos por Winterton [31], menos conhecidos, mas que se dirigem mais diretamente às atividades laboratoriais de síntese [31,32]. Nas Tabelas 2 e 3 adiante incluem-se listas dos dois conjuntos de princípios; para facilitar a leitura, os res-

petivos enunciados são apresentados ao longo do texto, em itálico, à medida que são chamados à discussão.

Para ambos os grupos foram analisados as justificações que suportaram a formulação dos princípios, mais detalhadas para os primeiros [20], para: 1) esclarecer, tanto quanto possível, os respectivos contextos e alcances quanto à obtenção de segurança; 2) discernir quais são os princípios com mais utilidade para este fim; e 3) identificar as vias da sua aplicação e natureza desta, por exemplo, se é óbvia e direta, ou mais difusa e difícil de caracterizar.

(Primeiros) Doze Princípios

Um exame global da lista dos enunciados destes princípios [20] mostra que o único que se dirige intencionalmente à segurança é o “P₁₂ – Química inerentemente mais segura para a prevenção de acidentes” (*as substâncias usadas e as formas da sua utilização nos processos químicos de fabrico devem minimizar o potencial de ocorrência de acidentes químicos, tais como fugas, explosões e incêndios*). Este princípio teve como motivação a prevenção de acidentes industriais. A validade da sua prescrição é inegável, embora esta última, muito genérica, seja algo distante da realidade, o que implica uma aplicação difusa do princípio. Exige, por exemplo, avaliação caso a caso em termos da relação custo-benefício [33]. O seu alcance é amplo, e embora mais dirigido à proteção das instalações industriais e ambiente, incluindo trabalhadores e população em geral, a sua aplicabilidade às atividades laboratoriais é óbvia e direta.

Quanto a alguns dos outros princípios, o suporte que podem dar à SL é menos evidente a partir dos enunciados e textos justificativos da sua formulação, pelo que se vai analisar a situação um a um. O “P₁ – Prevenção de resíduos” (*é melhor prevenir a formação de resíduos do que, depois de se terem criado, ter de depô-los no ambiente, após tratamento para eliminar as suas propriedades tóxicas*), foi proposto em resposta aos inconvenientes das grandes quantidades de resíduos produzidos pela indústria química, em especial os custos incorridos no seu manuseamento e eliminação, particularmente elevados para resíduos tóxicos que requerem tratamento [20]; foi ainda mencionado que este problema dos custos com os resíduos atingia também as escolas e universidades, embora as quantidades produzidas nos seus laboratórios sejam muito menores que as industriais. A ênfase da motivação do princípio foi posta nos custos de tratar e depor os resíduos, não na sua perigosidade: este não constitui um problema para a Química, que está preparada para lidar com ele, já que tem o conhecimento requerido para o resolver [20,34]. Em suma, o princípio não teve como fundamento fulcral a necessidade de aumentar a segurança – o seu fundamento foi sobretudo económico; a sua aplicação permite um estímulo à competição entre as empresas por redução dos custos com resíduos. Não obstante, podendo estes ser perigosos para a saúde humana e ecológica, em consequência quer de variados tipos de toxicidade que frequentemente apresentam, quer de perigos físicos que podem desencadear acidentes, uma química implementada com menor produção de resíduos significa maior segurança, tanto na indústria como no laboratório [35]. Um aspeto que merece atenção é que a formulação do princípio considera só os resíduos, ignorando os poluentes que se escapem ao longo das operações e

afetem a segurança. Na realidade, tanto os resíduos como os poluentes, em especial os libertados para o ar, têm importância para a SL, pelo que no presente caso é preferível adotar um significado abrangente do termo resíduo que inclua os poluentes. Em suma, menos resíduos significa mais SL, quer para alunos e docentes nos laboratórios de ensino, quer para investigadores nos laboratórios de investigação.

Quanto ao “P₂ – Economia atômica” (*os métodos sintéticos devem ser planificados de modo a maximizar a incorporação no produto final de todos os reagentes do processo*), as implicações para a segurança no laboratório são do mesmo tipo que no anterior. A motivação deste princípio foi corrigir a postura tradicional dos químicos de síntese, que concentravam a sua atenção no produto e avaliavam a eficiência da reação de síntese apenas pelo rendimento, ignorando o modo como a formação de coprodutos a afeta [20]. A formação de coprodutos, que só não ocorre nas reações de rearranjo e de adição, significa perda de átomos aportados pelos reagentes, pelo que a eficiência não pode ser avaliada apenas pelo rendimento da reação – é preciso ter também em conta a extensão da inclusão dos átomos dos reagentes no produto, medida por uma métrica de massa baseada no conceito de economia atômica [36,37], que serviu de fundamento ao princípio. A não ser que os coprodutos possam ser usados como reagentes em outras reações (subprodutos), constituem resíduos, potencialmente perigosos/tóxicos. Assim, quanto maior for a economia atômica, menores serão, em princípio, as quantidades de resíduos produzidos como coprodutos. O suporte dado por este princípio à segurança é análogo ao de P₁, embora frequentemente os efeitos sejam mais ténues, porque as quantidades destes “resíduos estequiométricos” são muito menores que as dos “resíduos de materiais auxiliares” (solventes, etc.). Isto é uma consequência da materialização da reação química resultar de a massa total destes últimos materiais (*massa auxiliar*, a das substâncias não incluídas na equação estequiométrica) ser geralmente muito superior à dos reagentes estequiométricos (*massa reativa*, a das substâncias que reagem), como se ilustra na Figura 3, onde a massa do produto é representada a verde e a dos resíduos a vermelho. Claro que se a síntese envolver, por exemplo, um reagente muito tóxico e solventes inócuos, a deterioração da segurança referente a este princípio pode ser superior à do anterior. Este caso mostra como a complexidade da química impede generalizações absolutas, limitando os raciocínios por analogia. Na prática, esta limitação dificulta a implementação de medidas de segurança, já que muitas destas têm de ser definidas caso a caso.

O “P₃ – Sínteses menos perigosas” (*sempre que possível, os métodos sintéticos devem ser planificados de modo a usar e produzir substâncias não tóxicas, ou pouco tóxicas, para a saúde humana e a ecossfera*) prescreve uma abordagem proativa quanto à minimização ou eliminação dos perigos tóxicos das substâncias ao longo do *design* das vias de síntese, pondo ênfase na diminuição dos impactos sobre o ambiente (em sentido lato, incluindo a saúde humana e a biosfera) e nos custos de lidar com a toxicidade [20]. Este destaque resulta de a motivação deste princípio provir da indústria, onde a escala de fabrico é elevada [33]. Tal como nos princípios anteriores, o uso de substâncias menos tóxicas (ou de menos substâncias tóxicas) significa

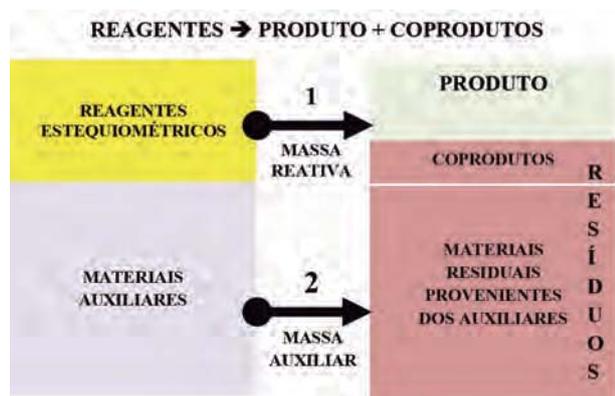


Figura 3 – As duas linhas de materialização das reações químicas (as quantidades de massa são representadas pelas áreas): a massa auxiliar (2) é quase sempre muito superior à massa reativa (1).

mais segurança no laboratório. No entanto, o princípio é redutor, porque considera apenas os perigos da toxicidade, deixando de fora os perigos físicos – a prescrição de eliminação dos perigos deve incluir também estes últimos, responsáveis por muitos dos acidentes. Também não se deve esquecer que há compostos que são desenhados para serem tóxicos, embora de toxicidade seletiva (os pesticidas e certos compostos farmacêuticos, por exemplo), casos a que o princípio não se aplica em pleno e a obtenção da segurança é complexa.

Tal como no anterior, o “P₄ – Planificação molecular de produtos mais seguros” (*os produtos químicos devem ser planificados a nível molecular de modo a cumprir as funções desejadas e a minimizar a sua toxicidade*), foca-se na eliminação da toxicidade e seus efeitos no ambiente, mas esquece os perigos físicos, o que parece natural em face do contexto do princípio [20]. Como nos casos anteriores, a manipulação de produtos menos tóxicos implica aumento de segurança no laboratório, mas como o alcance do princípio inclui as implicações do uso dos produtos no ambiente, a sua ligação à SL é mais frouxa. Por outro lado, qualquer composto pode ser tóxico para algum ser vivo, pelo que a eliminação plena da toxicidade é apenas um ideal – e a possibilidade de se obter segurança total por via deste princípio também!

Também no “P₅ – Solventes e substâncias auxiliares inócuas” (*o uso de substâncias auxiliares – solventes, agentes para promover separações, etc. – deve ser evitado sempre que possível e se usados, esses agentes devem ser inócuos*), os perigos dos solventes considerados são os de toxicidade; embora o uso da palavra inócuo na definição possa sugerir que possam ser incluídos outros perigos, o texto que introduz o princípio refere que as propriedades das substâncias em jogo são as nocivas para o ambiente [20]. Ainda que solventes e substâncias auxiliares inócuas promovam mais segurança no laboratório, pelo menos quanto aos primeiros a diminuição dos perigos físicos é um fator importante para o aumento da segurança (incêndios envolvendo solventes são acidentes frequentes). Por outro lado, o equipamento de proteção pessoal disponível no laboratório, se devidamente usado, minimiza a exposição e, portanto, os efeitos da toxicidade. Claro que a minimização das quantidades de solventes e substâncias auxiliares implica menos resíduos, aumentando a segurança também por via do “P₁

– Prevenção de resíduos”. As interações entre princípios (neste caso, P₁ e P₅, ver outras adiante) foi um aspeto não contemplado pelos proponentes dos Doze Princípios [20] (ver adiante).

Para os cinco princípios considerados até agora, o suporte dado à SL é exercido por via da redução dos perigos das substâncias, com ênfase na toxicidade. Para o “P₆ – Planificação para a eficiência energética” (*deve-se minimizar os impactos económicos e ambientais dos requisitos energéticos da química: se possível, os métodos sintéticos devem ser realizados à temperatura e pressão ambientais ou próximas*), o suporte é estabelecido por outra via. O consumo de energia pela indústria química é brutal [38–40] já que esta é requerida em grandes quantidades em muitos processos químicos. Em consequência, este princípio tem um alcance muito amplo para a indústria, no que respeita aos custos da energia e aos impactos ambientais da sua produção [20]. Em contraste, no laboratório, não se presta tradicionalmente grande importância ao consumo de energia.

O P₆ prescreve a utilização de vias de síntese que requeram menos energia, nomeadamente que prescindam de aquecimentos a temperaturas elevadas e não usem pressões elevadas; isto é, a realização das reações em condições suaves, à pressão e temperatura ambientais ou próximas. Quando uma reação tem energia de ativação elevada, um catalisador adequado permitirá um mecanismo alternativo com menor energia de ativação, podendo então ser realizada a temperatura mais baixa, com dispêndio de menos energia (ver P₉ adiante). No que respeita à segurança, a pressurização e temperaturas elevadas significam conteúdos energéticos altos, mais suscetíveis a desastres, por exemplo incêndios e explosões decorrentes de perdas de controlo da reação. Em contraste, condições mais suaves envolvem genericamente menos perigos, portanto mais segurança, seja nas instalações industriais seja no laboratório. Assim, o P₆ suporta a segurança por via da utilização de condições físicas menos perigosas.

O “P₇ – Uso de matérias-primas renováveis” (*sempre que for técnica e economicamente praticável, devem-se usar matérias-primas e recursos renováveis de preferência a não renováveis*), cujo alcance se refere a interrelações da química com o seu enquadramento ambiental e não à sua realização [20], não parece ter consequências diretas na segurança.

Quanto ao “P₈ – Redução das derivatizações” (*deve-se evitar ou minimizar derivatizações – uso de grupos bloqueadores, de passos de proteção/desproteção, etc., para permitir processos físicos ou químicos – porque tais etapas requerem reagentes adicionais e produzem resíduos*), apela à simplificação das vias de síntese, mediante a eliminação de passos reacionais que não aportem grupos funcionais (ou átomos) à molécula do produto final. Ao longo do sec. XX, para se conseguir sintetizar moléculas orgânicas cada vez mais complexas, foi-se introduzindo nas vias de síntese reações de diversos tipos sem contribuições de átomos para a molécula final: por falta de seletividade da reação que se pretendia realizar, para adicionar ou modificar um dado grupo funcional realizavam-se reações adicionais para proteger outros [20]. Estes expedientes sintéticos para ultrapassar a insuficiente seletividade das reações mediante passos suplementares na via de síntese dependem rea-

gentes e formam resíduos sem influenciar a molécula do produto, mas aumentam a massa total e a complexidade dos resíduos adicionais produzidos – sem acréscimo da eficiência material da síntese! O P_8 apela ao *design* de vias de síntese que não incluam estes passos improdutivos; assim, tal como o P_5 , promove o P_1 por acoplamento e suporta o aumento de segurança.

Conforme já referido na análise do P_6 , o “ P_9 – Preferência por reações catalíticas” (*devem-se preferir reagentes catalíticos, tão seletivos quanto possível, a reagentes estequiométricos*) incentiva a SL por permitir usar condições suaves, que envolvem menos perigos. Por outro lado, a substituição de reações estequiométricas por reações catalíticas permite prescindir de reagentes usados nas primeiras cujos átomos são incluídos em resíduos, eventualmente problemáticos para a segurança. Além disso, a catálise pode promover a seletividade, o que permite uma maior eficiência no uso dos reagentes e a redução da quantidade de resíduos [20]. Assim o P_9 promove o P_1 , suportando potencialmente um aumento de segurança. Em suma, por interação sinérgica com P_1 e P_6 , o uso de catalisadores, prescrito em P_9 , suporta a segurança pela via da diminuição quer da perigosidade das substâncias quer da “desenergização” das condições de realização das reações.

O alcance do “ P_{10} – Planificação para a degradação” (*os produtos químicos devem ser planificados a nível molecular de modo que no fim do seu uso não persistam no ambiente e se decomponham em produtos de degradação inócuos*), tal como o do P_7 , diz respeito a interrelações da química com o ambiente [20], pelo que também não tem consequências bem definidas para a segurança no laboratório.

Finalmente, quanto ao “ P_{11} – Análise para a prevenção da poluição em tempo real” (*deve-se procurar usar métodos analíticos que permitam a monitorização direta dos processos de fabrico em tempo real e o controlo precoce da formação de substâncias perigosas*), uma melhor monitorização do processo industrial contribui para um aumento da sua eficiência e um melhor aproveitamento dos reagentes, pelo que quer a diminuição dos resíduos quer a produção de menos substâncias tóxicas contribuem para a sua

maior segurança [20]. No entanto, tendo em consideração a natureza das atividades no laboratório, a extrapolação desta conclusão para este terá alcance limitado.

Esta análise, resumida na Tabela 2, evidencia que a consideração da toxicidade das substâncias, na maioria dos princípios (nove), e das condições de reação, em apenas três (embora em dois simultaneamente com a toxicidade), têm implicações positivas nítidas quanto à SL – apenas dois dos Doze Princípios ficam de fora desta base de suporte. A análise mostra também que em certos casos o suporte envolve simultaneamente mais do que um princípio, por meio de interações cruzadas.

Segundos Doze Princípios

Os Segundos Doze Princípios (na Tabela 3 estes são numerados a partir de 13 para evitar confusões com os primeiros) foram propostos [31] tendo em atenção que a verdura tem de ser obtida na prática real da Química, após *scale-up* do laboratório para a indústria [41], o que envolve compromissos entre variados fatores de natureza técnica, económica, etc., não contemplados nos Doze Princípios. Os objetivos globais destes princípios adicionais são dois: facilitar aos químicos de laboratório a planificação de atividades de síntese em QV; e incentivá-los a coligir e reportar informações quantitativas sobre a aferição da verdura, importantes para o *design* e concretização de um processo industrial verde. Estes princípios ficam mais próximos deste do que os primeiros e visam aspetos mais pormenorizados, sendo por isso a sua aplicação mais influenciada pelos detalhes de cada caso. Por isso, sentiu-se maior dificuldade em estabelecer relações destes princípios com a segurança que para os do primeiro grupo, apesar de serem mais dirigidos ao trabalho no laboratório. Em trabalho anterior [32], numa análise conjunta dos dois grupos com vista a esclarecer o seu interrelacionamento, ambos os grupos foram analisados em postura sistémica para definir quais as componentes sistémicas (matéria, energia e informação) mais ligadas a cada um deles. Tendo-se verificado que os resultados apresentados na Tabela 2 mostram concordância com as componentes sistémicas dos Primeiros Doze Prin-

Tabela 2 - Vias de aumento da segurança laboratorial decorrentes dos Doze Princípios [20]

Princípio	Toxicidade de substâncias	Condições de reação
P_1 . Prevenção de resíduos	●	
P_2 . Economia atómica	●	
P_3 . Sínteses menos perigosas	●	
P_4 . Planificação molecular de produtos mais seguros	●	
P_5 . Solventes e substâncias auxiliares mais benignas ou inócuas	●	
P_6 . Planificação para a eficiência energética		●
P_7 . Uso de matérias-primas renováveis	-	-
P_8 . Redução das derivatizações	●	
P_9 . Preferência por reações catalíticas	●	●
P_{10} . Planificação para a degradação	-	-
P_{11} . Análise para a prevenção da poluição em tempo real	●	
P_{12} . Química inerentemente mais segura para prevenção de acidentes	●	●

cípios [32], decidiu-se explorar esta via para ajudar à identificação das ligações dos princípios deste segundo grupo à SL. Assim, a presença das componentes matéria e energia em cada princípio (ver Tabela 3) foi usada como base da análise destas ligações, discutidas a seguir (ver resultados na tabela).

Os princípios P₁₃ a P₁₆ recomendam aos químicos de síntese que analisem minuciosamente o destino dos átomos dos reagentes e recolham informação sobre se são englobados no produto ou em resíduos. Assim, “P₁₃ – Identificação e quantificação dos coprodutos” (*identificar os coprodutos e determinar as suas quantidades relativamente à do produto principal*), com o fundamento de os processos químicos quase nunca originarem apenas o produto desejado, mas também coprodutos, prescreve a obtenção de informação sobre estes, já que acabam como resíduos; “P₁₄ – Obtenção de conversões, seletividades, produtividades, etc.” (*para além do rendimento químico das reações de síntese, determinar métricas relevantes para a QV: seletividades, produtividades – eficiência atômica e similares – etc.*), recomenda que se complete o prescrito no anterior com a obtenção de valores de métricas quantitativas que afirmam o destino dos átomos aportados pelos reagentes, aprofundando a informação recolhida; “P₁₅ – Estabelecimento de balanços materiais completos para o processo” (*especificar, quantificar e contabilizar todos os materiais usados na obtenção do produto final, incluindo os auxiliares, nomeadamente os solventes*) prescreve a utilização de balanços materiais para analisar globalmente o destino de todos os materiais em jogo na síntese; os dados obtidos permitem aferir a eficiência da reação quanto ao uso dos átomos, minimizar a sua perda em resíduos e obter informação quantitativa sobre estes. Finalmente, “P₁₆ – Medição das perdas de catalisadores e solventes nos efluentes líquidos, sólidos ou gasosos” (*determinar as quantidades ou caudais dos fluxos de efluentes líquidos, sólidos, e gasosos e as concentrações de reagentes auxiliares*) pede atenção às perdas de materiais auxiliares em efluentes, não contabilizadas nos balanços materiais, em especial solventes e catalisadores, as quais são normalmente ignoradas no laboratório; estes efluentes são incluídos nos resíduos dos laboratórios, podendo levantar problemas de segurança. Em suma, todos estes princípios incentivam um acréscimo de conhecimento sobre os resíduos das sínteses, relativamente ao tradicionalmente obtido; em particular, permitem uma averiguação mais profunda da natureza da sua eventual toxicidade e seus efeitos, apoiando a SL, embora indiretamente.

Em contraste com os quatro princípios anteriores, que dizem respeito à química, os dois seguintes dirigem-se à utilização e manipulação da energia. O “P₁₇ – Investigação da energética básica do processo” (... *para identificar reações exotérmicas potencialmente perigosas*) aborda especificamente as precauções a ter na dissipação do calor libertado pelas reações exotérmicas quando se aumenta a escala. Embora a realização de reações químicas no laboratório não envolva normalmente problemas de segurança decorrentes da libertação de calor, a questão merece atenção no caso de reações muito exotérmicas, que exigem arrefecimento após o período de indução inicial, para não se perder o respetivo controlo. Outra situação com relevância é a do escalamento das sínteses, uma atividade importan-

te em laboratórios de aplicação industrial, porque a dissipação de calor num reator é afetada pelo seu tamanho: o calor gerado depende do volume, enquanto a capacidade de transferir o calor para o exterior depende da área [32]). Assim, o aumento de dimensão do reator no escalamento aumenta o saldo de calor acumulado (= gerado - transferido), o meio vai aquecendo, a temperatura sobe, a reação acelera e liberta mais calor, e assim sucessivamente. Este ciclo de retroação positiva pode implicar uma situação de “fuga” (*runaway*): expulsão violenta de material para o exterior, eventualmente seguida de incêndio e explosão. Em suma, o princípio tem implicações na SL. Quanto a “P₁₈ – Identificação de limitações quanto a transferência de calor e de massa” (*identificar fatores que afetem a transferência de calor e de massa no escalamento – velocidades de agitação ou de dispersão de gases, áreas de contacto gás-líquido, etc.*), diz respeito a outros fatores, por exemplo a velocidade de agitação e a rapidez de dispersão de gases, que afetam a transferência de calor (e também a de massa), influenciando a qualidade do produto obtido. A identificação dos problemas decorrentes destes fatores é importante para impedir eventuais efeitos nocivos na segurança, embora estes se façam sentir menos no laboratório do que na indústria. Em suma, a energia é um ingrediente físico da síntese que deve ser considerado em conjunto com as substâncias químicas, um aspeto frequentemente esquecido no ensino laboratorial; estes dois princípios envolvem o papel da energia na realização das sínteses, apontando a importância para a segurança da sua adequada manipulação.

Os três princípios seguintes são: “P₁₉ – Obtenção da perspectiva dos engenheiros químicos” (*visualização das reações sob a perspectiva dos engenheiros químicos ou de processo*); “P₂₀ – Consideração da globalidade do processo industrial ao selecionar a química de base”; “P₂₁ – Procura (desenvolvimento e aplicação) de medidas de sustentabilidade do processo”. Estes princípios referem-se à mudança de postura mental requerida quando se passa do laboratório para a execução do processo químico na atividade industrial, pressionando os químicos académicos a antever globalmente o escalamento da síntese e o desenvolvimento do processo, para avaliar o melhor possível o grau de sustentabilidade que possa ser obtido neste. Sendo dirigidos à atividade industrial, estes princípios não se ligam diretamente à SL. No entanto, como a pressão para o desenvolvimento desta ao longo do séc. XX e muito do conhecimento relevante provieram dos laboratórios industriais [42,43], poderá ocorrer um suporte indireto, por *feedback* positivo, se os químicos académicos assumirem a postura holística dos engenheiros químicos.

Quanto ao “P₂₂ – Quantificação e minimização do uso de “utilidades” [44] (*dar atenção ao uso e minimização das utilidades e proporcionar informação que permita avaliar as respetivas necessidades, logo no início do desenvolvimento do processo, ao longo do escalamento*) refere-se a um assunto praticamente ignorado nos laboratórios de ensino, mas cujas implicações devem merecer a atenção dos químicos, quer quanto a custos como também à SL. Em particular, como já referido, uma manipulação inapropriada da energia pode originar explosões e incêndios.

O “P₂₃ – Identificação de situações de incompatibilidade entre a segurança do processo e a minimização de resí-

duos” (*dar atenção à segurança do processo a desenvolver com base na síntese laboratorial e alertar para eventuais restrições de segurança que limitem as condições da implementação desta à escala industrial*) reconhece a multiplicidade de dimensões da verdura procurada pela QV. Na prática, esta multidimensionalidade implica soluções de compromisso entre diferentes dimensões quando se procura aumentar a verdura das vias de síntese e processos montados com base nelas. A concretização de tais compromissos passa pela análise dos custos relativos do atingimento dos objetivos das várias dimensões em competição – a decisão é de natureza económica, podendo ser esquiva e difícil. Um exemplo: nem sempre se pode minimizar a formação de resíduos por maximização da incorporação dos átomos dos reagentes no produto, por isso implicar um acréscimo da insegurança – ocorrência potencial de desastres, deterioração do ambiente ocupacional, etc. Embora dirigido à segurança industrial, este princípio pode ter implicações diretas na SL, quando a inclusão de medidas preventivas (segurança embutida, etc.) for realizada logo a partir do início do *design* da via de síntese.

Finalmente, “P₂₄ – Monitorização, registo e minimização dos resíduos produzidos na realização laboratorial da síntese” (*dar atenção pormenorizada e quantitativa aos resíduos produzidos na realização laboratorial da síntese, registando as suas quantidades e adotando procedimentos que conduzam à sua minimização*) prescreve a minimização dos resíduos produzidos de todos os tipos, para o que é importante visualizar globalmente toda a química usada na via de síntese. A redução de resíduos simplifica a sua gestão, pelo que pode ter efeitos positivos na SL.

Os resultados desta análise são sumariados na Tabela 3, análoga à anterior, mas em que foram incluídos os conteúdos sistémicos [32], sendo a toxicidade das substâncias associada à matéria (M) e as condições de reação à energia (E). Quando se consideram os resultados em conjunto verifica-se que, tal como no caso dos Primeiros Doze [20],

a maioria dos princípios de Winterton [31] suporta diretamente a SL, ocorrendo uma larga predominância das relações de sustentação por via da toxicidade das substâncias, não das condições físicas.

4. Discussão

A análise realizada mostra que a implementação da grande maioria dos princípios da QV pode proporcionar contributos diretos para a SL, sendo estes mais fáceis de identificar para os princípios de Anastas e Warner [20] do que para os de Winterton [31].

Os Doze Princípios não dão grande atenção à segurança, que só é abordada no último, dirigido aos processos químicos da indústria, focando-se sobretudo nas substâncias usadas nestes; estes princípios tiveram muito mais em mente o problema dos resíduos e a sua eliminação ou atenuação, como aliás é sugerido pela ordenação: o “P₁ – Prevenção de resíduos” foi colocado em primeiro lugar, como apontado em [22]. Aqui, nota-se outra vez a diferença de tratamento: a única menção expressa à segurança foi relegada para o último princípio, “P₁₂ – Química mais segura para a prevenção de acidentes”! Esta atitude está de acordo com a visão dominante dos químicos quanto ao ensino da SL na altura da proposição dos princípios: a segurança era considerada pelos docentes uma matéria secundária, com a qual não valia a pena despender muito tempo letivo [45,46]. No entanto, a presente discussão mostra que a maioria destes princípios incentiva a SL, embora mais pela via da perigosidade das substâncias, especialmente a prevenção dos perigos decorrentes da toxicidade e da ecotoxicidade, do que pela das propriedades físicas que potenciam perigos físicos (em especial quando se requerem pressão e temperatura elevadas).

Os princípios de Anastas e Warner [20] são muito úteis para o ensino da QV, porque permitem uma apresentação incisiva dos objetivos desta quanto a procurar um novo estilo de realização da química que seja mais benigno para o ambiente e incentivam mudanças nas reações de síntese

Tabela 3 - Vias de aumento da segurança laboratorial decorrentes dos Segundos Doze Princípios

Princípio	Conteúdos sistémicos*	Toxicidade de substâncias	Condições de reação
P ₁₃ . Identificação e quantificação dos coprodutos	M	●	
P ₁₄ . Obtenção de conversões, seletividades, produtividades, etc.	M	●	
P ₁₅ . Estabelecimento de balanços materiais completos	M	●	
P ₁₆ . Medição das perdas de catalisadores e solventes nos efluentes	M	●	
P ₁₇ . Investigação da energética básica do processo	E		●
P ₁₈ . Identificação de limitações de transferência de calor e massa	E		●
P ₁₉ . Obtenção da perspetiva dos engenheiros químicos	I		
P ₂₀ . Consideração da globalidade do processo ao selecionar a química**	-	-	-
P ₂₁ . Procura de medidas de sustentabilidade do processo	M, I	●	
P ₂₂ . Quantificação e minimização do uso de “utilidades” ***	M, E	●	●
P ₂₃ . Incompatibilidade entre segurança e minimização de resíduos	M	●	
P ₂₄ . Monitorização, registo e minimização dos resíduos laboratoriais	M	●	

*) M, Matéria; E, Energia; I, Informação.

**) A descrição em termos de conteúdos não é aplicável a este princípio.

***) A entrada deste princípio é dupla porque contempla quer utilidades materiais (água, etc.) quer a energia.

para atingir este objetivo. Os resultados desta análise sugerem que fazer a ponte da QV para a SL mediante os Doze Princípios pode ser uma via interessante para introduzir o ensino desta última, numa forma que permite a sua integração com a QV e mostra a sua importância no ensino da química, propiciando o despertar do interesse dos alunos em ambos os campos. Num projeto em que se ensaiou o ensino da QV em escolas secundárias [47] verificou-se que os estes princípios são acessíveis aos alunos dos anos terminais do ensino secundário, sugerindo que a proposta anterior será também exequível a este nível.

Segundo Winterton [31], a aplicação dos Segundos Doze Princípios da QV será a comprovação “direta e real da mentalidade verde do químico” de síntese, possibilitando um aumento da consciencialização dos químicos laboratoriais quer para a influência do seu trabalho na concretização de verdura à escala industrial, quer para a identificação de áreas de investigação académica conducentes a este fim. Nestes princípios, a consideração da segurança também é escassa, só sendo mencionada explicitamente no “P₂₃ – Identificação de incompatibilidade entre a segurança do processo e a minimização de resíduos”. A análise sobre o suporte que este segundo conjunto de princípios da QV dá à SL mostra, como nos anteriores, uma predominância da via da toxicidade das substâncias, mas sugere relações menos diretas e mais difíceis de interpretar, pelo que o seu uso para efeitos de ensino é mais problemático.

Em suma, em comparação com a discussão genérica apresentada na seção 2, a análise individual dos princípios permitiu uma visão mais detalhada das relações da QV com a segurança e da importância da QV para a SL. A melhor caracterização das vias de suporte da QV à SL obtida pela análise dos princípios mostra como, na prática da química, a atenção aos princípios pode contribuir para sinergias nos progressos de ambas, já que potencia um seu melhor entrosamento mútuo. O suporte dado pela QV resulta da sua própria natureza, já que sendo seu objetivo eliminar os impactos nocivos da prática da química sobre o ambiente, prescreve a eliminação do fabrico de substâncias perigosas e de processos químicos perigosos. No entanto, a perigosidade nula é um limite ideal: dada a complexidade da química e a complexidade da perigosidade química [16], a benignidade total (ausência completa de perigos) serve apenas como meta ideal, desejável mas não atingível na prática – embora deva ser perseguida, porque minimiza os perigos reais e, conseqüentemente, baixa os riscos das manipulações químicas, nunca poderá ser atingida [35]. Apesar desta limitação, como a QV pratica proativamente a segurança inerente prescrita pelo paradigma ecológico, pode suportar a segurança em situações variadas: facilita operações seguras, embaratece sistemas de segurança, permite simplificar a legislação sobre o controlo das substâncias químicas, etc.

Para tratamento cabal do tema, tendo sido consideradas as implicações dos princípios da QV para a SL, não se pode esquecer a relação no sentido inverso, já que em certos casos a segurança pode por em causa princípios. Quando não se consegue benignidade inerente, a obtenção de segurança exige frequentemente medidas protetoras dos três níveis inferiores da pirâmide da prevenção

(Figura 2), implementadas por sistemas de segurança adequados. O recurso aos sistemas de controlo de engenharia implica impactos negativos sobre o ambiente (consomem materiais e energia, podem produzir poluição e resíduos, etc.). Um exemplo comum é a montagem de sistemas de ventilação e hotes nos laboratórios para remover os perigos resultantes do manejo das substâncias, muito especialmente os decorrentes da toxicidade, e proteger a saúde dos utentes. O consumo energético destas instalações é elevado, pondo em causa, embora indiretamente, o “P₆ – Eficiência energética”, já que este dispêndio de energia com a segurança nunca poderá ser eliminado, pois o perigo estará sempre presente no laboratório. Por um lado, a procura de práticas de química inerentemente segura prescritas pela QV envolve experiências com maior ou menor grau de perigo, para se investigar como se pode eliminá-lo. Por outro, dado o elevado número de substâncias usadas pela química e os variados perigos potenciais destas [16], não há química *inerentemente* segura, apenas química *mais* segura.

Limitações da análise

Para concluir a discussão, apresentam-se a seguir algumas observações sobre limitações dos resultados da análise realizada. Um primeiro aspeto a salientar é que a análise das implicações dos princípios da QV na segurança foi realizada um a um, isto é, de modo simplista. Esta forma de realizar a discussão é uma mera conveniência operativa que não deve ser extrapolada para a utilização dos princípios nos casos reais. Estes devem ser sempre usados em conjunto, com postura holística, para otimizar a sua aplicação [32] – ou, se aplicados individualmente, todo o conjunto deve ser percorrido em iterações sucessivas, de modo a verificar que, por exemplo quando se otimiza a verdura de uma síntese, o melhor cumprimento de um dos princípios não tem efeitos colaterais perniciosos nos outros, implicando uma diminuição da verdura global [22]. Esta situação de “falsa QV”, infelizmente vulgar, resulta do uso entusiasta dos princípios de modo simplista – e impróprio [32]. Como metodologia genérica, escolher seletivamente um princípio para aplicar numa dada situação, sem atender aos outros, é um procedimento perigoso, também porque a hierarquia de importância dos princípios depende do contexto, variando de caso para caso; e, em certas situações, pode até nem ser inequivocamente definida, já que os princípios não são ortogonais e envolvem interações cruzadas [32]. Este aspeto ficou omisso na formulação dos Doze Princípios [20], o que sugere que o seu estabelecimento foi realizado com uma atitude reducionista, em que se ignoraram as suas interações e natureza sistémica. Só cerca de dez anos depois da sua apresentação os seus autores referiram que os Doze Princípios deviam ser usados como um “sistema coesivo” [48,49].

A presente discussão mostrou diversos casos em que se manifestam interações que potenciam a segurança por acoplamento, apresentadas em conjunto na Figura 4. A figura mostra que “P₁ – Prevenção de resíduos” e “P₆ – Planificação para a eficiência energética” devem parte do seu papel de suporte a “empurrões” de outros princípios, que ocorrem por via quer da matéria quer da energia.



Figura 4 – Interações entre princípios da QV encontradas na análise da SL.

Um segundo ponto a enfatizar resulta de os princípios, quer os primeiros quer os segundos, não serem suficientes para garantir a conceção de vias de síntese verdes e uma atividade industrial benigna, quer porque ignoram as limitações da Segunda Lei da Termodinâmica [35], quer porque não contemplam numerosos fatores tecnológicos fora do domínio da química, bem como os fatores económicos envolvidos nas atividades industriais. Por isso, embora suportem a segurança, quer a industrial quer a laboratorial, não são suficientes para a concretizar, o que resulta da complexidade múltipla que esta envolve, com sinergias entre as várias complexidades da própria química [50] e dos seus riscos (complexidade dos perigos potenciais das

substâncias químicas e complexidade das exposições a elas) [16]; bem como de sinergias provenientes de outras complexidades quando, ao implementar a QV, se tem de lidar com a complexidade dos impactos dos produtos químicos no ambiente [51]. A Figura 5 procura resumir o acoplamento destas diversas sinergias de complexidades dos sistemas em jogo na segurança da Química [16,51], o qual gera complexidade sistémica adicional – uma situação de “supercomplexidade”. A multiplicidade de sistemas complexos intervenientes na segurança química, alguns dos quais incorporam processos caóticos (explosões, incêndios, etc.), exige que na prática desta os químicos assumam postura sistémica, em paralelo com a postura reducionista do racionalismo cartesiano em que são formados, o que constitui uma barreira à reformatação do ensino e prática da SL (e da QV).

Finalmente, um terceiro item interessante: a discussão realizada permitiu sentir melhor algumas das limitações dos Primeiros Doze Princípios, um tema que tem sido discutido [33,52–54], evidenciando, em especial, a sua excessiva focagem nos resíduos. Quando se considera que um dos objetivos da QV é justamente eliminar os resíduos, um enfoque predominante nestes pode sugerir uma certa periclitância dos princípios – irão sendo “esvaziados” com o progresso da QV! No entanto, como já referido, este objetivo é um ideal não concretizável em pleno, pelo que não é de esperar a “morte dos princípios”! Na realidade, o desenvolvimento da QV requer muitos outros saberes [55] não contemplados nos princípios para se conseguir a diminuição dos impactos ambientais deletérios das substâncias químicas e vias de síntese. Desta incompletude de cobertura resultam variadas limitações dos princípios, pelo que, dada

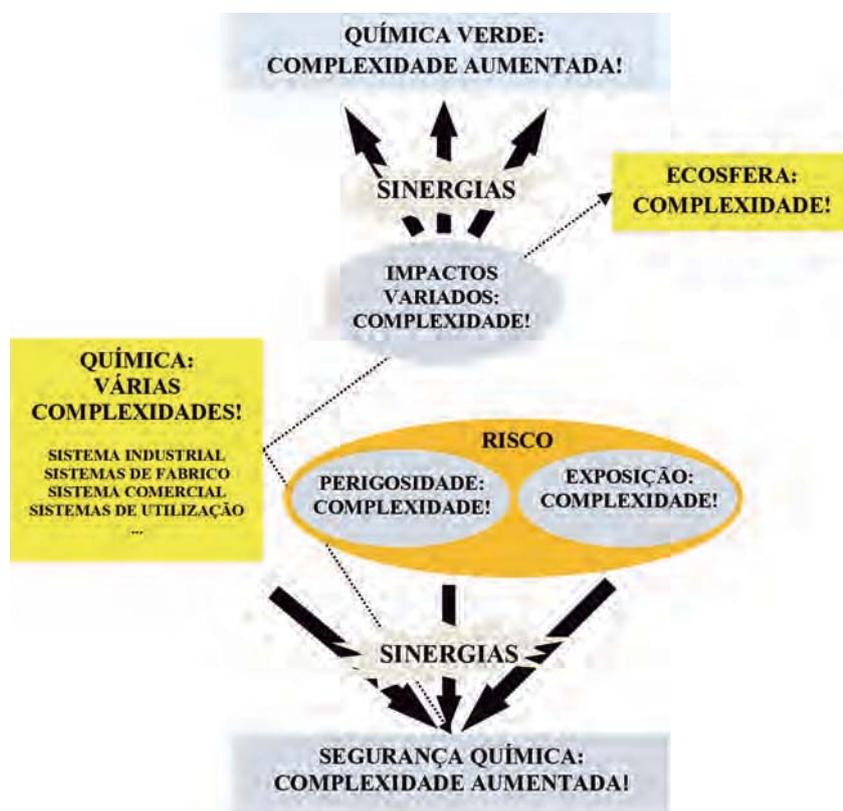


Figura 5 – Sinergias diversas aumentam a complexidade da QV e da segurança química/laboratorial.

a sua crescente utilização no ensino da química e menção em artigos de investigação sobre síntese, é desejável que se passe a incluir na aprendizagem da QV a abordagem das suas limitações e omissões, e não só da sua utilidade. Esta incompletude foi exemplificada na presente análise quando se verificou que as relações QV–SL evidenciadas a partir dos princípios privilegiam a via da toxicidade das substâncias, embora aparentemente os acidentes mais frequentes estejam associados aos perigos físicos [56].

5. Conclusões

Presentemente, em face da continuação da ocorrência de acidentes no laboratório, é importante fazer avançar o ensino da SL, incorporando uma mudança de estilo que possibilite a aquisição pelos alunos de um cultura de segurança [8]. Neste contexto, a análise do entrosamento das relações da QV com a segurança por meio da discussão dos princípios poderá dar uma contribuição para essa cultura. A consideração das referidas relações para os Primeiros Doze Princípios [20], vulgarmente usados no ensino, permitirá abordar o tema QV–SL nos primeiros anos dos cursos universitários e até no ensino secundário avançado. Quanto ao envolvimento dos Segundos Doze Princípios [31], só parece adequado para o ensino superior quando os alunos tiverem já experiência laboratorial de síntese, mas deverá ser feita em situações bem contextualizadas, por exemplo por meio de casos de estudo. Esta diferença é uma consequência de estes últimos se referirem a aspetos mais concretos de implementação da química, tendo alcances mais sensíveis à natureza da situação em jogo, enquanto os primeiros são prescrições simples e intuitivas, de alcance mais genérico. Em qualquer dos casos, as abordagens devem enfatizar as limitações dos princípios e a necessidade da mudança de atitude mental, do reducionismo cartesiano para o pensamento sistémico, requerida para tratar cabalmente a segurança química em geral, e em particular a SL, dadas as múltiplas complexidades destas.

Notas e referências

O acesso à informação disponibilizada *online* foi verificado na data de submissão.

- [1] N.D. Anastas, J.C. Warner, *Chem. Health Saf.* **12**(2) (2005) 9–13.
- [2] J.C. Hughes, D. LeGrande, J. Zimmerman, M. Wilson, S. Beard, *New Solutions* **19** (2009) 239–253.
- [3] S. Bradley, *J. Chem. Health Saf.* **18**(4) (2011) 4–10.
- [4] D. Mooney, *Chem. Health Saf.* **11**(1) (2004) 24–28.
- [5] P.A. Schulte, L.T. McKernan, D.S. Heidel, A.H. Okun, G.S. Dotson, T.J. Lentz, C.L. Geraci, P. Heckel, C.M. Branche, *Environ. Health* **12** (2013) 31.
- [6] J.N. Kemsley, *C&EN* **87**(19) (2009) 7.
- [7] J.N. Kemsley, *C&EN* **87**(31) (2009) 29–34.
- [8] ACS Committee on Chemical Safety, “Creating Safety Cultures in Academic Institutions”, 2012.
- [9] ACS Committee on Professional Training, “ACS Guidelines and Evaluation Procedures for Bachelor’s Degree Programs”, 2015.
- [10] ACS Committee on Chemical Safety, “Safety in academic chemistry laboratories – Best practices for first- and second-year university students”, 8.^a ed., 2017.
- [11] H.J. Elston, *J. Chem. Health Saf.* **24**(2) (2017) 1.

- [12] B.L. Benderly, *Science News*, 2017.10.04, acessível em <http://www.sciencemag.org/careers/2017/10/cautious-optimism-society-names-lab-safety-core-value>
- [13] ACS, “Strategic plan for 2017 and beyond”, s/ data, acessível em <http://strategy.acs.org/includes/sp17.pdf>
- [14] M. Gmurczyk, *Green Chemistry: The Nexus Blog*, 2017.10.18, acessível em <https://communities.acs.org/community/science/sustainability/green-chemistry-nexus-blog/blog/2017/10/18/culture-of-safety-and-green-chemistry-is-there-a-connection>
- [15] Embora o objetivo do artigo pudesse ser mais amplo, se focado em laboratórios mais sustentáveis, restringiu-se o tema apenas à segurança, por limitações de espaço.
- [16] A.A.S.C. Machado, *Rev. Bras. Ens. Quím.* **11** (2016) 93–108.
- [17] A.A.S.C. Machado, As potencialidades da química verde para o ensino da segurança laboratorial, Conferência Plenária, XVIII Encontro Nacional de Ensino de Química, Florianópolis, Brasil, 2016
- [18] R.C.C. Duarte, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *J. Chem. Ed.* **94** (2017) 1255–1264.
- [19] J.R.M. Pinto, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *QUÍMICA – Bol. SPQ* **41** (2017) 175–186.
- [20] P.T. Anastas, J.C. Warner, “Green Chemistry – Theory and practice” Oxford University Press, 1998.
- [21] A.A.S.C. Machado, *Quim. Nova* **34** (2011) 535–543.
- [22] Os seguintes artigos proporcionam informação, em primeira mão, sobre o “nascimento” da QV: P.T. Anastas, *Benign by Design Chemistry*, in P.T. Anastas, C.A. Farris (eds), “Benign by Design – Alternative Synthetic Design for Pollution”, *ACS Symp. Series* **577** (1994), Cap. 1, p. 2–22; P.T. Anastas, *Green Chemistry: An Overview*, in P.T. Anastas, C.A. Williamson CA (eds), “Green Chemistry – Designing Chemistry for the Environment”, *ACS Symp. Series*, **626** (1996), Cap. 1, p. 1–17.
- [23] U.S. Government, “Pollution Prevention Act of 1990”, 42 USC 13101-13109 (1990).
- [24] R.L. Garret, *Pollution prevention, Green Chemistry, and the design of safer chemicals*, in C.S. DeVitto, R.L. Garrett (eds), “Designing safer chemicals – Green Chemistry for pollution prevention”, *ACS Symp. Series* **640** (1996), Cap. 1, p. 2–15.
- [25] Em língua portuguesa a mesma palavra “perigo” é vulgarmente usada sem distinguir os dois tipos de perigo, o que pode originar confusões. Isto não sucede em língua inglesa, que usa vocábulos diferentes para os dois casos: hazard (perigo potencial) e danger (perigo real). A diferença entre os dois conceitos pode ser explicada incisivamente em linguagem comum: o perigo potencial existe “escondido, sempre à espreita” de se poder manifestar como perigo real.
- [26] M. Poliakoff, J.M. Fitzpatrick, T.R. Farren, P.T. Anastas, *Science* **297** (2002) 807–810.
- [27] J. Thornton, *Int. J. Occup. Environ. Health* **6** (2000) 318–330.
- [28] J. Thornton, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 1231–1236.
- [29] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), “Hierarchy of Controls”, acessível em <https://www.cdc.gov/niosh/topics/hierarchy/>.
- [30] Esta hierarquização tem semelhanças com a da prevenção de resíduos, discutida no início desta seção.
- [31] N. Winterton, *Green Chem.* **3** (2001) G73–75.
- [32] A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **35** (2012) 1250–1259.

- [33] N. Winterton, “Chemistry for sustainable technologies”, RSC Publishing, 2011.
- [34] Em face da complexidade da química e dos seus resíduos, esta ideia é otimista, sugerindo uma certa autocomplacência.
- [35] A Segunda Lei da Termodinâmica impõe que a prática da química provoque sempre a formação de resíduos. Assim, a prevenção absoluta de resíduos, vulgarmente chamada “meta zero”, é um ideal sem suporte termodinâmico, o que implica limitações no P_1 [C.A. Marques, A.A.S.C. Machado, *Found. Chem.* **16** (2014) 125–147].
- [36] B.M. Trost, *Science* **254** (1991) 1471–1477.
- [37] A métrica Economia Atômica é a percentagem de massa de átomos dos reagentes incorporados no produto, calculada a partir de equação estequiométrica. Esta é uma métrica básica para avaliar a eficiência da reação, mas não capta todas as facetas em jogo, o que exige o uso paralelo de várias métricas [A.A.S.C. Machado, *Quim. Nova* **37** (2014) 1094–1109].
- [38] US Department of Energy (US DoE), “Energy and Environmental Profile of the US Chemical Industry”, 2000, acessível em <http://eeIndom1.ee.doe.gov/oit/oitcatalog2.nsf/ShowData?OpenAgent&Top=Program&Mid=Chemicals&Low=Energy+and+Environmental+Profile>.
- [39] G. Wernet, C. Mutel, S. Hellweg, K. Hungerbuhler, *J. Ind. Ecol.* **15** (2011) 96–107.
- [40] S. Kim, M. Overcash, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **78** (2003) 995–1005.
- [41] W.H. Glaze, *Environ. Sc. Techn.* **34** (2000) 449A.
- [42] R.H. Hill, *J. Chem. Health Saf.* **14**(3) (2007) 14–19.
- [43] D.A. Nelson, *Chem. Health Saf.* **6**(5) (1999) 43–48.
- [44] O termo *utilidades*, de origem industrial, raramente utilizado nos laboratórios académicos, engloba a água (usada em arrefecimento, lavagem, etc.), a energia (eletricidade, gás, etc.), enfim os ingredientes auxiliares essenciais para a implementação das reações químicas, seja no laboratório ou na indústria.
- [45] M. Sarquis, *Chem. Health Saf.* **10**(2) (2003) 10–12.
- [46] R.H. Hill Jr., D.A. Nelson, *J. Chem. Health Saf.* **12**(6) (2005) 19–23.
- [47] M.G.T.C. Ribeiro, “Introdução do Ensino da Química Verde, como Suporte da Sustentabilidade, no Ensino Secundário”, Programa Escolher Ciência – Ciência Viva, PEC 123, 2013–2014, acessível em http://educa.fc.up.pt/projeto_pagina.php?id_projecto=18
- [48] J. Warner, *Green Chem. Lett. Rev.* **1** (2007) 1–2.
- [49] P. Anastas, *Green Chem. Lett. Rev.* **1** (2007) 3–4.
- [50] A.A.S.C. Machado, *Holistic Green Chemistry metrics for use in teaching laboratories*, in V.G. Zuin, L. Mammino (Eds.), “Worldwide Trends in Green Chemistry Education”, RSC Publishing, 2015, Cap. 8, p. 111–136.
- [51] A.A.S.C. Machado, *Green Chemistry Education: Towards a Systems Approach*, 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, Foz do Iguaçu, Brasil, 2012, Conferência Plenária.
- [52] C. Jiménez-González, D.J.C. Constable, “Greening Chemistry and Engineering – A Practical Design Approach”, Wiley, 2011, Cap. 2, p. 17–39.
- [53] J. Clark, *Env. Sci. Eng. Mag.* **25**(3) (2012) 6–7.
- [54] N. Winterton, *Clean Techn. Environ. Policy* **18** (2016) 991–1001.
- [55] Em particular, conhecimentos que têm vindo desde há muito a ser progressivamente adquiridos pelos químicos industriais e engenheiros químicos, mas não só, por exemplo também conhecimentos no campo da toxicologia.
- [56] No entanto, esta afirmação merece uma nota de cautela, porque acidentes como incêndios e explosões têm impactos imediatos, enquanto as exposições a substâncias tóxicas podem ter efeitos diferidos no tempo, cuja ligação à exposição nem sempre é de identificação fácil.

Submit to your society's journals
www.chempubsoc.eu

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

ChemPubSoc Europe

CHEMISTRY A European Journal

CHEMPLUSCHEM

Chemistry OPEN

Chemistry SELECT

CHEMBIOCHEM

CHEMRED-CHEM

ChemViews Magazine of ChemPubSoc Europe

CHEMPHYSICHEM

CHEMSELECT-CHEM

EurJOC

EurJIC

Open Access Journal

New Journal

Online Magazine

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

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



Introdução

A atividade proposta nesta edição ilustra de um modo muito simples o conceito de polímero [1]. Utilizando um saco com água é apresentado um truque de magia: será que conseguimos furar o saco sem entornar nada?

O lápis é mais poderoso que uma lança

Material:

- Saco Ziplock
- Água
- Lápis de cor
- Afia lápis



Procedimento:

1. Começar por afiar os lápis de modo a que fiquem com a ponta o mais fina possível.
2. Encher o saco com água até cerca de metade da sua capacidade.
3. Fechar o saco de modo a que fique bem vedado.
4. Agarrar o topo do saco com uma mão e um lápis com a outra.
5. Com muito cuidado empurrar a ponta do lápis contra o saco furando-o.
6. Forçar o lápis a sair do outro lado do saco, mantendo-o atravessado de um lado ao outro.



7. Sempre com muito cuidado, repetir com mais lápis.



8. No final retirar os lápis, esvaziar o saco e deixar os lápis secar.

Explicação:

Esta experiência é como um truque em que o mágico atravessa uma caixa com espadas! Mas aqui a ciência explica. O saco utilizado nesta atividade é feito de um polímero, neste caso de polietileno, que é um dos materiais mais utilizados em sacos e embalagens. Este polímero é de baixo custo, leve, durável, funciona como uma barreira contra a humidade e é muito flexível. Os polímeros são constituídos por longas cadeias feitas de unidades que se repetem. Quando a ponta do lápis foi empurrada através do saco, as cadeias do polietileno, como são flexíveis, afastaram-se. Pela mesma razão, estas cadeias adaptaram-se à forma do lápis, não permitindo que a água saísse, como uma espécie de selo. No entanto quando removemos os lápis, as cadeias de polímero já não voltaram à sua posição inicial e a água saiu. Nota: É necessário ter algum cuidado para não empurrar os lápis demasiado, e ter uma atividade de limpeza forçada. Os lápis redondos são mais fáceis de utilizar do que os facetados.

Bibliografia

[1] Adaptado de “The Leakproof Bag” consultado em <https://www.stevespanglerscience.com/lab/experiments/leak-proof-bag/> em 27/01/2018.



6PYChEM — 6th Portuguese Young Chemists Meeting

Decorrerá em Setúbal, entre 15 e 18 de maio de 2018, o sexto encontro de químicos jovens portugueses (GQJ). Trata-se de um encontro emblemático que tem vindo a estabelecer-se no panorama químico nacional, e que muito tem contribuído para que os mais jovens deem a conhecer o seu trabalho num ambiente acolhedor e descontraído. O 6PYChEM é um encontro de química geral, que incentiva os participantes a submeterem trabalhos nos diversos ramos da química, com vista a que seja possibilitado um ambiente de discussão mais abrangente, e lhes permita obterem uma visão global daquilo que de melhor se faz em química no nosso país.

A atribuição do prémio PYCA2018 (*Portuguese Young Chemists Award*) decorrerá durante o encontro. Este prémio procura promover a excelência do trabalho realizado por jovens químicos portugueses, com idade inferior a 35 anos, durante o seu doutoramento. As candidaturas encontram-se abertas até 31 de março.

Mais informações disponíveis em: 6pychem.eventos.chemistry.pt



29th International Carbohydrate Symposium — ICS 2018

O 29.º International Carbohydrate Symposium decorrerá entre 14 e 19 de julho na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. O objetivo do encontro passa por proporcionar à comunidade a oportunidade de discutir o estado da arte da investigação na química dos hidratos de carbono. Neste sentido, as sessões científicas contemplarão: a química dos hidratos de carbono, sua análise, estrutura e função; a aplicação de hidratos de carbono em química medicinal; química biológica; produtos naturais; abordagens computacionais; e áreas emergentes das ciências dos hidratos de carbono. Assim, serão consideradas contribuições nas diversas áreas em que os hidratos de carbono desempenhem um papel relevante, tais como: medicina personalizada; glicanos; inflamação e doença; glicosilação e doença; vacinas; prebióticos; microbiota intestinal; hidratos de carbono e nutrição; hidratos de carbono e cosméticos; biotecnologia de polissacarídeos; glicoinformática; etc. Importa salientar que muitas das lições plenárias e convidadas serão apresentados por especialistas de renome mundial.

Na sessão de abertura serão atribuídos o *Roy L. Whistler International Award* ao Prof. David Crich, da *Wayne State University*, e o *ICO Young Researcher Award*.

No dia 14 de julho decorrerá o Dia Ibérico, para enfatizar a Ciência Ibérica na área dos hidratos de carbono, e na manhã de dia 15 de julho haverá o *Young Researcher Workshop*, co-patrocinado pela CarboMet, com vista a reunir os participantes mais jovens para que se possam conhecer e estabelecer contactos.

A submissão de comunicações é possível até 4 de maio.

Mais informações disponíveis em: ics2018.eventos.chemistry.pt



41.ª Reunión Ibérica de Adsorción / 3.º Simpósio Ibero-Americano de Adsorción

A 41.ª Reunión Ibérica de Adsorción e 3.º Simpósio Ibero-Americano de adsorção decorrerá de 5 a 7 de setembro de 2018 no Palácio de Congressos em Gijón, Astúrias (Espanha). Este encontro abordará os avanços mais significativos realizados no campo da adsorção na Península Ibérica. O encontro será realizado em conjunto com o 3.º Simpósio Ibero-Americano de Adsorción, uma iniciativa que começou há 6 anos com o objetivo de criar pontes e estreitar laços de colaboração entre os investigadores da península ibérica e da América Latina que desenvolvem os seus trabalhos no campo da adsorção.

No dia 4 de setembro decorrerá a 3.ª Escola Ibero-Americana de Adsorción que pretende proporcionar uma visão atual dos avanços nesta área. O programa será assegurado por especialistas nacionais e internacionais que abordarão diferentes tópicos integrando aspetos fundamentais e aplicados na área da adsorção, assim como seminários teórico-práticos. Esta escola está direcionada para estudantes assim como para profissionais dedicados à investigação, à docência e à indústria.

Alguns dos tópicos a serem abordados incluem:

- Fundamentos de adsorção: termodinâmica e cinética.
- Simulação molecular de fenómenos de adsorção.
- Adsorventes (ex.: zeólitos, carvões ativados, sílicas porosas, polímeros de coordenação, *metal-organic frameworks*).
- Caracterização de sólidos porosos.
- Superfícies sólidas: adsorção e catálise.
- Adsorção em fase líquida e fase gasosa.
- Adsorção em ciclos PSA, TSA, leito móvel simulado.
- Cromatografia (adsorção, preparativa, fase reversa).
- Aplicações biotecnológicas (ex.: separação quirál, purificação e libertação controlada de fármacos).
- Aplicações energéticas (ex.: biopilhas, biocombustíveis, células de combustão, armazenamento e separação de gases).
- Aplicações ambientais (ex.: remoção de contaminantes ambientais, captura de gases com efeito de estufa).

O registo no encontro, sem penalização na taxa de inscrição, poderá ser feito até 31 de maio.

Mais informações disponíveis em: 41ria-iba3.com

março de 2018

26 – 27 de março, Porto, Portugal
9.º Encontro da Divisão de Química Analítica
analitica2018.eventos.chemistry.pt

26 – 28 de março, Faro, Portugal
13.º Encontro Nacional de Química Física e II Simpósio de Química Computacional
xiiienqf.eventos.chemistry.pt

26 – 28 de março, Viena, Austria
9th Edition of International Conference on Analytical Chemistry
analyticalchemistry.euroscicon.com

maio de 2018

13 – 16 de maio, Berlim, Alemanha
3rd Green & Sustainable Chemistry Conference
www.elsevier.com/events/conferences/green-and-sustainable-chemistry-conference

15 – 18 de maio, Setúbal, Portugal
6th Portuguese Young Chemists Meeting
6pychem.eventos.chemistry.pt

23 – 25 de maio, Roma, Itália
SMICE2018
smice2018.com

junho de 2018

3 – 7 de junho, Palavas Les Flots, França
17th International Conference “Polymers and Organic Chemistry” (POC 2018)
poc2018.enscm.fr

19– 22 de junho, Santiago de Compostela, Espanha
40th International Conference on Environmental & Food Monitoring (ISEAC-40)
www.iseac40.es

25 – 29 de junho, Castelo Liblice, República Checa
EFCATS School on Catalysis 2018 – Teoria e Aplicação em Catálise
www.jh-inst.cas.cz/efcats.school

26 – 29 de junho, Porto, Portugal
8th International Symposium on Carbon for Catalysis (CarboCat – VIII)
carbocatviii.eventos.chemistry.pt

26 – 29 de junho, Riva del Garda, Itália
19th Tetrahedron Symposium
www.elsevier.com/events/conferences/tetrahedron-symposium

26 – 29 de junho, Lisboa, Portugal
VIII Ibero-American NMR meeting/ 9th GERMN Biennial Meeting/ 6th Iberian NMR Meeting
rnm2018.eventos.chemistry.pt

julho de 2018

1 – 6 de julho, Faro, Portugal
24th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 24)
icpoc24.ualg.pt

9 – 11 de julho, Lisboa, Portugal
X Congresso Ibérico de Espectroscopia / XXVI Encontro Nacional de Espectroscopia
xcie-xxvirne.eventos.chemistry.pt

14 – 19 de julho, Lisboa, Portugal
29th International Carbohydrate Symposium (ICS 2018)
ics2018.eventos.chemistry.pt

15 – 20 de julho, Florença, Itália
28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2018)
www.icomc2018.com

15 – 20 de julho, Tours, França
International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (ISSP18)
issp18.org

agosto de 2018

19 – 24 de agosto, Coimbra, Portugal
XXXIV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2018)
www.qui.uc.pt/eucmos2018

26 – 30 de agosto, Liverpool, Reino Unido
7th EuCheMS Chemistry Congress — Molecular Frontiers & Global Challenges
www.euchems2018.org

setembro de 2018

3 – 4 de setembro, Lisboa, Portugal
AuxDefense 2018
conference.auxdefense.pt

3 – 6 de setembro, Lausanne, Suíça
10th International Conference on f-Elements (ICFE-10)
icfe10.epfl.ch

4 – 7 de setembro, Lisboa, Portugal
7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands
n-ligands2018.com

5 – 7 de setembro, Gijón, Astúrias, Espanha
41.ª Reunião Ibérica de Adsorção / 3º Simpósio Ibero-Americano de Adsorção
41ria-iba3.com

9 – 14 de setembro, Coimbra, Portugal
XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise
cicat2018.eventos.chemistry.pt

12 – 14 de setembro, Viana do Castelo, Portugal
 14º Encontro Nacional de Química dos Alimentos
 url não disponível

12 – 14 de setembro, Aveiro, Portugal
 VIth Jornadas Ibéricas de Fotoquímica (6JIF)
 6jif.eventos.chemistry.pt

16 – 21 de setembro, Florença, Itália
 XXII International Conference on Organic Synthesis
 (22-ICOS)
 www.22-icos-florence.it

outubro de 2018

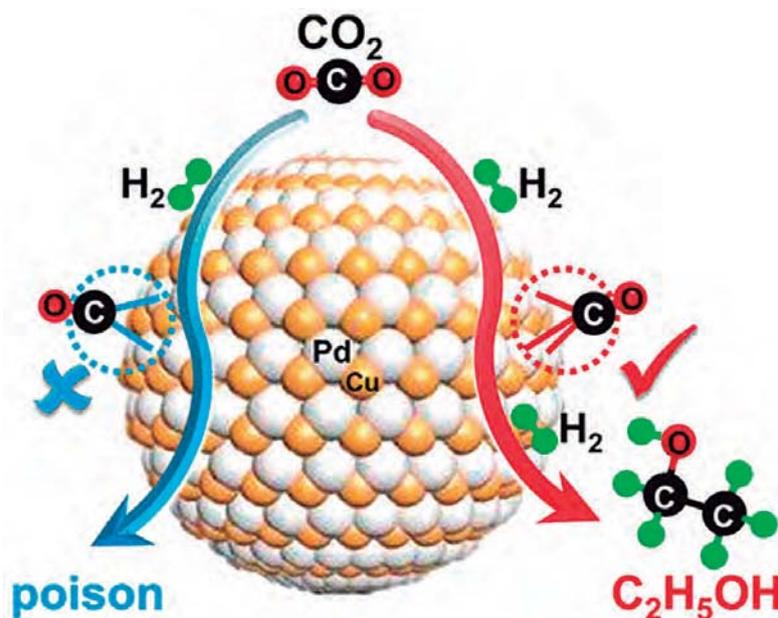
22 – 24 de outubro, Berlim, Alemanha
 Applied Nanotechnology and Nanoscience International
 Conference (ANNIC 2018)
 premc.org/conferences/annic-nanotechnology-nanos-
 cience

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Sistema catalítico eficiente para a produção de etanol a partir de CO_2

A emissão de dióxido de carbono em excesso leva a vários problemas ambientais, nomeadamente ao efeito estufa. Uma forma de diminuir e valorizar o dióxido de carbono é a sua hidrogenação, nomeadamente para a obtenção de etanol. No entanto, a produção seletiva de etanol a partir da hidrogenação de CO_2 ainda é um desafio uma vez que se obtém invariavelmente metanol como produto principal ou uma mistura de álcoois ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$, $x = 1-5$). Esta falta de seletividade impede, portanto, a sua aplicação prática pelo que o desenvolvimento de catalisadores eficientes para a sua síntese é uma questão premente. Vários sistemas catalíticos têm sido estudados, principalmente à base de platina e paládio, mas a sua atividade catalítica e seletividade têm-se mostrado baixas.

X. Huang, da Universidade de Soochow, Jiangsu, China, e colegas prepararam nanopartículas de Pd–Cu altamente ordenadas que atuam como catalisadores eficientes na hidrogenação de CO_2 a etanol. As nanopartículas foram obtidas a partir de uma mistura de $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, FeCl_3 , ácido ascórbico e oleilamina por aquecimento a 160–180 °C. A reação de hidrogenação foi realizada em autoclave pressurizada com CO_2 (0,8 MPa) e H_2 (2,4 MPa) a 200 °C. A equipa estudou também a atividade catalítica das NPs suportadas em diferentes óxidos metálicos tendo obtido para o sistema Pd₂Cu/P25 uma seletividade de 92% em etanol.



Fontes:

From carbon dioxide to ethanol, http://www.chemistryviews.org/details/news/10544815/From_Carbon_Dioxide_to_Ethanol.html?elq_mid=18498&elq_cid=3941189 (Acedido em 14/07/2017)

S. Bai, Q. Shao, P. Wang, Q. Dai, X. Wang, X. Huang. **Highly active and selective hydrogenation of CO_2 to ethanol by ordered Pd–Cu nanoparticles.** *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 6827–6830.

Paulo Mendes
 (pjgm@uevora.pt)



PARIS, FRANCE

50th General Assembly
& 47th IUPAC World
Chemistry Congress

« Frontiers in Chemistry:
Let's create our Future!
100 years with IUPAC »

JULY
5-12
2019

IUPAC will celebrate its Centenary holding its General Assembly and World Congress in Paris, France, along with dedicated sessions and events.



IUPAC CENTENARY CELEBRATION