

# QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA 82  
Publicação trimestral Julho - Setembro 2001



**ENTREVISTA:  
PROF. JOÃO ROCHA**

---

**HISTÓRIA BREVE DOS PIGMENTOS:  
III – DAS ARTES GREGA E ROMANA**

---

**WINE, CHEMISTRY AND SONG**

---

**LONGE DO EQUILÍBRIO: ORDEM VINDA DA DESORDEM**

---

# Um livro teórico para as aulas práticas

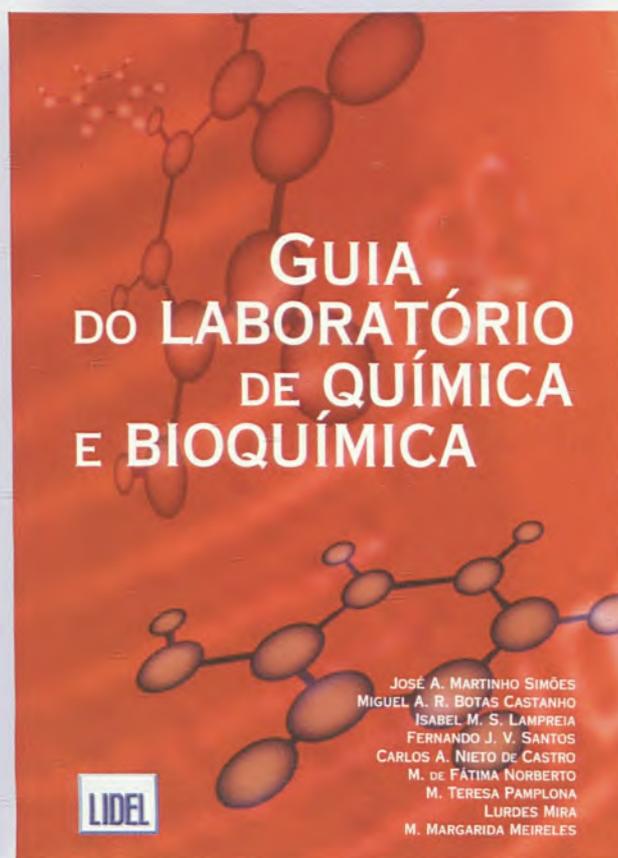
## Porque é que este livro é único?

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

**Porque** chama a atenção para o problema da segurança nos laboratórios

**Porque** aborda um conjunto de tópicos essenciais que, por falta de tempo, raramente são tratados nas aulas com um nível adequado:

- Elaboração de relatórios
- Pesquisa bibliográfica
- Aquisição automática de dados
- Análise e tratamento de dados experimentais
- Apresentação de dados em gráficos e medida de algumas propriedades



P.V.P.: 2 200\$

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

### Autores

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



LIDEL - Edições Técnicas, Lda.  
www.lidel.pt

e-mail: [promocao@lidel.pt](mailto:promocao@lidel.pt)

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

**Boletim da  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA**



**Propriedade de:**

Sociedade Portuguesa de Química  
ISSN 0870 – 1180  
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72  
Depósito Legal n.º 51 420/91  
Publicação Trimestral  
N.º 82, Julho-Setembro 2001

**Redacção e Administração**

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

**Editor**

Fernando Pina

**Editores-Adjuntos**

Jorge Gonçalves  
Maria João Melo  
A. Jorge Parola

**Comissão Editorial**

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

**Colaboradores**

João Paulo Leal  
João Carlos Lima  
Olivier Pellegrino

**Publicidade**

António Lopes

**Grafismo**

sentido: designers / Nuno Gonçalves

**Execução Gráfica**

FACSIMILE, Offset e Publicidade  
Rua Alexandre Sá Pinto, 177  
1300-034 LISBOA  
Tel. 213 649 995

**Tiragem**

2400 exemplares

**Preço avulso**

2.500\$00 – 12,46  
Assinatura anual – quatro números  
9.000\$00 – 44,89  
(Continente, Açores e Madeira)  
Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

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

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

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

**Publicação subsidiada pela  
Fundação para a Ciência e Tecnologia**

<b>Editorial</b>	2
<b>Cartas ao Director</b>	2
<b>Noticiário SPQ</b>	3
<b>Noticiário Geral</b>	
Representação de Portugal (observador) na 33.ª Olimpíada Internacional de Química	4
Actualidades Científicas	6
<b>Links Recomendados</b>	9
<b>Pontos de Vista</b>	
Cultura Científica <i>Carlos Corrêa</i>	10
A Química e a Arte <i>Pedro Redol</i>	11
<b>Entrevista</b>	
Prof. João Rocha	13
<b>Química e Sociedade</b>	
Wine, chemistry and song <i>Jorge Calado</i>	21
EPTIS <i>J. M. F. Nogueira e C.A. Nieto de Castro</i>	31
<b>Artigos</b>	
Análise de resíduos de contaminantes em águas de consumo usando técnicas de injeção de grandes volumes <i>L. Anelli, F. Munari, A. Trisciani e J. R. Castanho</i>	37
Proteomas: a interface entre a biologia molecular e a bioquímica das proteínas <i>Gabriela Almeida, Carla Rodrigues e Jorge Lamprea</i>	49
História Breve dos Pigmentos: III – Das Artes Grega e Romana <i>João M. Peixoto Cabral</i>	57
<b>Actividades na sala de aula</b>	65a
<b>Artigos</b>	
Autocatálise e complexidade <i>D. Lavabre, G. Levy e J. C. Micheau</i>	65
<b>Actividades no laboratório</b>	
Algumas Receitas de Oscilações Químicas e de Estruturas Espaciais	70

Neste número do boletim da SPQ poderá o leitor encontrar artigos sobre temas variados, demonstrando a centralidade da Química. Gostaríamos de destacar o trabalho, "História Breve dos Pigmentos: III – Das Artes Grega e Romana" da autoria do Prof. Peixoto Cabral, e a tradução de um artigo de D. Lavabre, G. Levy e J. C. Micheau "Autocatálise e complexidade". Este tema já foi abordado no boletim em números anteriores, mas a sua importância justifica a insistência. Fruto de um ensino que a pouco e pouco vai descabando no tratamento da forma sem conteúdo, temos assistido à introdução de trabalhos práticos demonstrativos das reacções oscilantes, desenquadrados do respectivo edifício teórico, que diga-se não é de apreensão imediata e por isso tende a ser alienado. A nosso ver, a generalidade dos programas das licenciaturas em Química têm deixado à margem um dos temas mais

fascinantes e quiçá de maior importância para o pensamento científico. Atrevemo-nos a perguntar: "Quem anda a tramar Ilya Prigogine?"

Destaque ainda para o artigo do Prof. Jorge Calado (infelizmente escrito em inglês), "Wine, Chemistry and Song", e para as habituais seccções temáticas.

Cada vez mais se pode ler artigos de opinião envolvendo matérias científicas, onde a discussão deixa o domínio da ciência para passar ao da retórica. Compreende-se que um Político navegue nas áreas da retórica. Mas um dos paradigmas da Ciência moderna foi exactamente libertar-se dela. À falta de argumentos chegou-se ao ponto de insinuar em artigos de jornais, umas bengaladas. Estamos perante os chamados argumentos trauliteiros. Podem vencer, mas nunca convencer.

Por tudo isto a tarefa de publicações como a nossa é muito ingrata. O mundo de hoje não parece estar a virar-se para a reflexão. O objectivo da SPQ ao divulgar a Química é uma tarefa complicada. Precisamos de encontrar novas formas de intervenção sem cair na demagogia e no espectáculo gratuito. É preciso também acabar com a ideia pseudo-romântica da Química tubo de ensaio e explorações. A Química pode ser também isso, mas é muito mais. No fundo é a Ciência que regula a vida. E só por isso nunca poderemos deixar de continuar.

Antes de encerrar gostaríamos de deixar uma nota de optimismo. Leiam a entrevista feita ao Prof. João Rocha. Felizmente Portugal, em muitas coisas, mudou para melhor.

Boa leitura, e se acharem que vale a pena, divulgem o boletim da SPQ.

## CARTAS AO EDITOR

Caro Editor

A vida dos professores ao longo dos tempos nunca deve ter sido fácil. Num mundo em evolução, é-lhes pedida uma adaptação constante às mudanças da sociedade, às inovações científicas, às novas descobertas em todos os domínios do saber. No século XX terá sido porventura ainda mais difícil face ao ritmo acelerado com que tudo muda.

Nos tempos que correm assiste-se a uma tentativa de reforma dos conteúdos programáticos do ensino, que aparentemente resulta da incapacidade de motivar os alunos para as matérias dadas. Este problema é actual, por exemplo na Matemática e no Português. A solução

que está a ser apresentada parece-nos perigosa e o risco de matar o doente com a cura não é de desprezar. Com base na ideia justa que é preciso motivar os alunos, vai passando a pouco e pouco a ideia que não é necessário esforço para aprender. Chegou-se ao ponto de pretender aliviar o ensino do português da literatura com a desculpa que os alunos ficam a odiar os autores estudados. E nunca mais os irão ler. Em alternativa receita-se, por exemplo, artigos de jornais. Pela mesma lógica poder-se-ia suspeitar que os mesmos alunos vão substituir o ódio aos autores pelo ódio aos jornais. Pela simples razão que analisar seriamente um artigo de jornal dá trabalho! A menos que seja

tudo conversa de café, e nesse caso a utilidade da escola pode ser contestada. Não será possível motivar os alunos sem transmitir a ideia que tudo isto é leve e fresco e não dá trabalho nenhum? Não se pode dar um pouco a ideia do valor do trabalho? E sentir como os irmãos Dalton da banda desenhada, a sensação de prazer que se segue ao esforço conseguido? E será mesmo indispensável e socialmente aceitável nivelar por baixo? E na Química? Não é a Química uma ciência experimental? Não seria preciso um ensino mais laboratorial?

Um leitor devidamente identificado

## 5.º Encontro de Química de Alimentos

"Realizou-se de 8 a 11 de Maio pp. o 5.º Encontro de Química de Alimentos, nas instalações da Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa, no âmbito de uma organização conjunta com a Sociedade Portuguesa de Química. Este encontro pretendeu ser um fórum de apresentação e discussão de avanços em três vertentes principais: (i) Qualidade, vertente nuclear desde meados da década de 80; (ii) Segurança, vertente nuclear desde meados da década de 90; e (iii) Inovação, vertente nuclear a partir de meados da primeira década do novo milénio. O Encontro contou com um total de 265 participantes, dos quais 60 sócios da SPQ, 46 estudantes de pós-graduação, 60 não-sócios da SPQ e 97 outros estudantes, para além dos 32 membros das Comissões Organizadora e Científica. O programa cobriu seis áreas temáticas: (i) Química e estrutura dos alimentos, com 5 comunicações orais e 25 em painel; (ii) Segurança e toxicologia de alimentos, com 7 comuni-

cações orais e 34 em painel; (iii) Controlo de qualidade alimentar, com 6 comunicações orais e 49 em painel; (iv) Autenticidade de produtos alimentares, com 5 comunicações orais e 22 em painel; (v) Inovação na indústria alimentar, com 5 comunicações orais e 23 em painel; e (vi) Embalagem na qualidade alimentar, com 5 comunicações orais e 4 em painel. Cada uma das áreas temáticas, bem como a sessão de abertura, foi encabeçada por uma conferência plenária convidada, a saber: (i) "Microbiological food safety", proferida por Paul Gibbs (Leatherhead Food RA, Reino Unido); (ii) "Química dos polissacarídeos – aplicações na área alimentar", proferida por Manuel Coimbra (Universidade de Aveiro, Aveiro); (iii) "Rapid assessment of food quality", proferida por Patrick Mielle (Institut National de Recherche Agricole, Dijon, França); (iv) "Spectroscopy in food research", proferida por Reginald Wilson (Institute of Food Research, Norwich, Reino Unido); (v) "As embalagens de plástico, o lixo e a sociedade", proferida por Carlos Bernardo (Universidade do Minho, Guima-

rães); (vi) "Carotenoids: sources, importance to human health and changes during processing", proferida por Délia Amaya (Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil); e (vii) "Biologically active constituents of garlic and onion, and other physiologically active compounds of plants", proferida por Jan Velisek (Institute of Chemical Technology, Praga, República Checa). As Actas deste Encontro (ISBN 972-98476-2-2), co-editadas por F. Xavier Malcata e F. Xavier Carballo, com 676 pp. contendo os resumos alargados de todas as comunicações, foram distribuídas no início do Encontro, cuja sessão de abertura foi presidida pelo Prof. Doutor José Ferreira Gomes, Presidente da SPQ. Existem ainda disponíveis exemplares das referidas Actas para venda na Biblioteca da Escola Superior de Biotecnologia.

(mj Pinto@esb.ucp.pt).

F. Xavier Malcata, Presidente da Comissão Científica do 5.º Encontro de Química dos Alimentos"



### Saudemos o aparecimento da nova Revista da Societat Catalana de Química.

A Sociedade Catalã de Química iniciou em 2000 a publicação da sua revista, integralmente em língua Catalã. Até ao final deste ano prevê-se a saída do número dois. São 64 páginas onde se incluem uma dezena de artigos, criteriosamente escolhidos de modo a versar temas de interesse geral. Temas sobre a origem da vida, meio ambiente, história da Química, ozono estratosférico, fento-

química, paramagnetismo e ferromagnetismo.

Aqui deixamos uma saudação ao seu editor, Professor Oriol Rossel Alfonso, e à sua equipa, assim como votos para que mantenham viva esta excelente iniciativa. Além do mais para nós Portugueses, só pode constituir um prazer mergulhar nas palavras e nos sentidos desta língua irmã. É como se de repente um novo mundo, diferente e simultaneamente tão familiar, se abrisse a nossos olhos.

### Periódicos existentes na Biblioteca da SPQ

Talvez não saiba, caro sócio, que a biblioteca da SPQ (situada na sede, Av. da República, 37, 4.º, Lisboa) recebe regularmente os seguintes periódicos:

- Chemistry – A European Journal
- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- ChemPhysChem
- ChemBioChem
- Pure and Applied Chemistry

- Química Nova
- Chemistry in Britain
- Education in Chemistry
- Chimie Nouvelle

Exemplares dos 5 primeiros periódicos estão também disponíveis para consulta na Delegação da SPQ no Porto.

### Algumas estatísticas da SPQ

**Sócios por delegação:** Lisboa, 1337; Porto, 342; Coimbra, 217; Aveiro, 184; Braga, 101, total: 2181.

### Sócios com endereço de correio electrónico conhecido: 445.

Verifica-se assim uma grande concentração de sócios na delegação de Lisboa, e que apenas cerca de 20% dos sócios forneceram o seu endereço de e-mail à SPQ. Para que o envio de informação aos sócios por correio electrónico possa ser efectivo, solicita-se a todos os que possuem um endereço mas ainda não o indicaram, que o façam por favor para spq@spq.pt. O endereço electrónico dos sócios não será fornecido a nenhuma entidade exterior à SPQ.

## NOTICIÁRIO GERAL



### Representação de Portugal (observador) na 33.ª Olimpíada Internacional de Química

Na sequência do sucesso das Olimpíadas de Química 2000 e 2001 – as de 2002 já estão a ser preparadas! –, a direcção da Sociedade Portuguesa de Química decidiu dar início ao processo de adesão às Olimpíadas Internacionais de Química (International Chemistry Olympiad – IChO). De acordo com o regulamento destas olimpíadas, um país só poderá participar de pleno direito nas competições depois de ter participado durante dois anos como observador científico. Assim, foram envidados todos

os esforços para ter presente um observador científico nas 33.ªs Olimpíadas Internacionais, realizadas este ano na Índia. A participação de Portugal foi acolhida com entusiasmo quer pela Índia, país organizador das Olimpíadas Internacionais deste ano, quer pela Holanda, país organizador das Olimpíadas do ano 2002. Esperamos assim poder apresentar uma equipa nas 35.ªs Olimpíadas Internacionais de Química, em 2003, na Grécia...

A responsabilidade da representação de Portugal, como observadora científica, recaiu sobre a doutora Clara Magalhães, docente da Universidade de Aveiro, que já tinha realizado uma tarefa semelhante aquando da adesão às Olimpíadas Ibero-americanas de Química. O texto que se segue, escrito poucas horas após o seu regresso da Índia, dá-nos um retrato vivido da sua participação.

Notas e impressões de uma observadora científica

A Índia faz parte do imaginário e da história de Portugal desde há mais de quinhentos anos, pelo que foi com agrado

que aceitei a tarefa de observadora científica na 33.ª Olimpíada Internacional de Química que este ano se realizou na cidade de Mumbai (antiga Bombaim) de 6 a 15 de Julho. A chegada a Mumbai à 1h 30 min da manhã do dia 6 de Julho deixa qualquer pessoa um pouco apreensiva, pois nenhum viajante gosta de chegar a tais horas da madrugada a um país completamente desconhecido, e ainda por cima sozinho. A Organização do evento estava à nossa espera, pois a maioria dos voos internacionais chega a Mumbai depois da meia noite, facto que eu desconhecia. Ainda no aeroporto as delegações foram separadas – os mentores, observadores científicos e convidados foram para o Hotel Centaur na praia de Juhu e os alunos para o "Bhabha Atomic Research Centre's (BARC) Training School Hostel".

Nas Olimpíadas deste ano participaram 210 alunos de 54 países (Alemanha, Argentina, Austrália, Áustria, Azerbaijão, Belarrússia, Bélgica, Brasil, Bulgária, Canadá, Cazaquistão, China, China Taipé, Coreia, Croácia, Cuba, Dinamar-

ca, Eslováquia, Eslovénia, Espanha, Estados Unidos da América, Estónia, Federação Russa, Finlândia, França, Grécia, Holanda, Hungria, Índia, Indonésia, Irão, Irlanda, Itália, Kuwait, Letónia, Lituânia, México, Nova Zelândia, Noruega, Polónia, Quirguistão, Reino Unido, República Cipriota, República Checa, Roménia, Singapura, Suécia, Suíça, Tailândia, Ucrânia, Uruguai, Venezuela e Vietnam) e observadores científicos do Egipto, Islândia, Mongólia, Portugal e Quênia. No próximo ano os alunos egípcios e islandeses já poderão participar nas Olimpíadas que se realizarão na Holanda.

A cerimónia de abertura e o jantar inaugural realizaram-se no dia 6 de Julho no Hotel Centaur onde se reuniram todos os participantes – professores universitários indianos, mentores, observadores científicos, convidados, estudantes e guias indianos que acompanhavam os alunos das várias delegações.

De uma forma geral as olimpíadas constam, para os estudantes, da realização de uma prova prática de laboratório de quatro horas e meia, que foi realizada no dia 8 de Julho nos laboratórios de química do Instituto Indiano de Tecnologia de Bombaim, e de uma prova teórica com a duração de cinco horas, que foi realizada no dia 10 no "Atomic Energy Education Society's Junior College". Os alunos também têm que participar numa sessão sobre segurança. Os mentores têm que realizar uma visita aos laboratórios para conferir se existe todo o material necessário e se este está em boas condições (por exemplo, verificar o funcionamento das buretas), o que foi feito no dia 7 de Julho durante a manhã; e têm que discutir e traduzir as provas prática e teórica, o que foi feito, respectivamente, no dia 7 durante a tarde e a noite e durante todo o dia e quase toda a noite de 9 de Julho.

A prova prática constava da realização de três trabalhos – uma síntese orgânica, uma titulação complexométrica e um estudo cinético. Os trabalhos estavam bem elaborados e a discussão foi curta, pelo que as várias delegações ini-

ciaram o trabalho de tradução do inglês para a própria língua relativamente cedo. A prova teórica continha seis grupos de questões das áreas tradicionais da química como química inorgânica, química orgânica, química física e química analítica, e um grupo de questões da área da bioquímica.

Na prova prática, realizada no dia 8, os estudantes foram pela primeira vez divididos em dois grupos, um de manhã e outro de tarde, – o que resultou muito bem, e provavelmente as futuras olimpíadas irão adoptar este formato. À medida que o número de países participantes aumenta, torna-se complicado arranjar laboratórios para a realização da prova prática por mais de duzentos alunos ao mesmo tempo.

Após a realização das provas pelos estudantes, elas são fotocopiadas e os originais vão para os autores de cada uma das perguntas, e as cópias para os mentores de cada um dos países. Ambas as partes corrigem as provas com base na pontuação e critérios de classificação estabelecidos na discussão geral da prova. Após a correcção das provas por ambas as partes procede-se à arbitragem e nessa altura os membros do júri mostram, individualmente, aos mentores de cada país, as classificações que atribuíram aos estudantes desse país, fazendo os mentores a comparação entre as suas classificações e as do júri. A atribuição de valores mais baixos por parte do júri é nesta altura discutida até se chegar a um consenso. Nestas olimpíadas a arbitragem realizou-se durante todo o dia 12 de Julho.

Terminadas as provas, os estudantes foram conhecer alguns dos lugares turísticos de Bombaim, acompanhados pelos respectivos guias indianos.

Após a fase de arbitragem, todos os estudantes são ordenados e às suas classificações é aplicada uma função linear ou exponencial e a seriação final é apresentada ao colectivo dos mentores para decisão na atribuição das medalhas. A distribuição aproximada das medalhas é feita dos seguinte modo:

medalhas de ouro – 10% do total de estudantes; medalhas de prata – 20% do total de estudantes; e medalhas de bronze – 30% do total de estudantes. Este ano foram atribuídas 131 medalhas, sendo 22 de ouro, 46 de prata e 63 de bronze. Na mesma reunião onde se discutiu a distribuição do número de medalhas também se fez a apresentação das próximas Olimpíadas.

A Holanda, como país organizador das próximas Olimpíadas, apresentou os relatórios preparatórios do presidente da 34.<sup>a</sup> Olimpíada Internacional de Química e do presidente do Comité Organizador. As Olimpíadas do ano 2002 realizar-se-ão na cidade de Groningen de 5 a 13 de Julho e Portugal só poderá participar ainda como observador. Os países que apresentaram a sua candidatura oficial para a realização das olimpíadas seguintes foram: a Grécia para 2003, a Suíça para 2004, a China Taipé para 2005 e a Coreia para 2006.

No dia 14 realizou-se a sessão de encerramento com a atribuição das medalhas aos vencedores. Os países asiáticos foram aqueles que mais se salientaram na atribuição das medalhas. Dos dez países mais bem classificados mais de metade eram países total ou parcialmente asiáticos – as delegações da China, da Coreia e da Federação Russa receberam três medalhas de ouro e uma medalha de prata; os Estados Unidos da América e o Irão receberam duas medalhas de ouro e duas de prata; a Austrália recebeu duas medalhas de ouro, uma medalha de prata e uma de bronze; a Índia e a Turquia receberam uma medalha de ouro e três de prata; e a Polónia e Singapura receberam uma medalha de ouro, duas medalhas de prata e uma medalha de bronze. Os dois prémios extraordinários para o melhor e a melhor estudante foram atribuídos, respectivamente, a um estudante chinês, que foi o primeiro classificado, e a uma estudante iraniana.

A cerimónia de encerramento terminou com a passagem de testemunho para o presidente do comité organizador das próximas Olimpíadas. Após a sessão de

encerramento houve o tradicional jantar, tendo a maioria das delegações viajado para os seus respectivos países nessa mesma noite.

Não gostaria de terminar estas notas sem realçar os recursos técnicos e humanos espantosos que a organização teve que pôr à disposição de todos. A realização das Olimpíadas de Química é um evento que exige muitos recursos. Têm que existir laboratórios para que todos os alunos, de uma só vez ou divididos em dois grupos, realizem as actividades práticas; espaços para que os alunos realizem a prova teórica; computadores para que todos os mentores realizem as traduções; e meios técnicos e humanos que auxiliam na impressão e separação de todas as provas. A organização ainda tem que ter um corpo editorial da revista das Olimpíadas, o *Catalyzer*, que durante o evento é publicado todos os dias. Para estas Olimpíadas, o *Catalyzer* número 1 saiu em Dezembro de 2000 e trazias as mensagens de boas vindas do Ministro Indiano dos Recursos Humanos e Desenvolvimento, do presidente do Comité Organizador da 33.<sup>a</sup> Olimpíada Internacional de Química e do presidente do Comité Científico, além da apresentação da cidade de Mumbai, do "Homi Bhabha Centre for Science Education" e do logotipo das Olimpíadas. O logotipo destas Olimpíadas apresentava a estrutura em hélice tripla do colagénio no topo do

pilar de ferro de Delhi. Ambos os símbolos representam feitos científicos indianos importantes, pois o pilar de ferro construído no século quarto não apresenta ainda qualquer vestígio de ferrugem e a estrutura helicoidal tripla da molécula de colagénio foi descrita pela primeira vez por G. N. Ramachandran e G. Kartha num artigo publicado na *Nature* em 1955. No *Catalyzer* número 2 há dois artigos interessantes sobre os símbolos atrás descritos. Toda a informação sobre as Olimpíadas internacionais pode ser consultada no endereço electrónico <http://www.hbcse.tifr.res.in/icho>.

Qualquer evento que se realize num país diferente do nosso tem sempre algumas particularidades dignas de nota. Uma visita à Índia traz sempre como primeira preocupação a comida. Em relação a esta só terei a referir o esforço que a organização fez em dar opções variadas sendo possível escolher-se desde o pouco ao muito picante. Para quem goste de comida indiana foi um ponto alto, pois esta foi extremamente variada ao longo dos dez dias. O grande problema em Mumbai foi sempre o das deslocações e o tempo de duração das mesmas. A distância de 26 km entre o hotel e o "Homi Bhabha Centre for Science Education" nunca foi percorrida em menos de uma hora – e de noite, pois de dia a média foi de hora e meia. A organização tinha previsto este

facto e este tempo estava incluído na programação feita, pelo que em geral as actividades se iniciavam nos horários previstos. A única ocasião em que a programação falhou foi na segunda-feira de manhã, dia 9 de Julho, quando a distância de 26 km foi percorrida em cerca de três horas. Deve contudo referir-se que, além do tráfico normal de qualquer manhã de segunda-feira, a cidade de Mumbai estava completamente inundada pois a monção tinha-se feito sentir, tendo chovido torrencialmente todo o fim de semana. Para uma habitante de um país num clima temperado esta foi uma experiência completamente nova. É impressionante a quantidade de água que cai num intervalo de tempo tão curto. Mumbai é uma cidade com cerca de quinze milhões de habitantes com um tráfico intenso e caótico de riquexós motorizados, automóveis e autocarros, pelo que qualquer distância por mais curta que seja é percorrida em intervalos de tempo enormes.

A descrição de Mumbai como uma cidade cosmopolita, agitada e vibrante é uma realidade e alguns dos seus arredores são bonitos e dignos de nota.

Como observadora científica sem estudantes a participarem e viverem outras experiências é esta a descrição possível da viagem à Índia e da nossa primeira participação nas Olimpíadas Internacionais de Química.

### Actualidades Científicas

Os circuitos magneto-electrónicos, ou spintrónicos, utilizam não só as cargas mas também os spins dos electrões. A corrida para a electrónica de spin de semicondutores mobiliza muitos laboratórios em todo o mundo tendo em vista várias aplicações como o armazenamento de memórias ou os dispositivos lógicos. A injeção eficaz de spins nos semicondutores é a chave para tais aplicações. Malajovich *et al.* (*Nature*, 411, 770, 2001) estudaram as heteroestrutu-

ras de GaAs/ZnSe como blocos constituintes para spintrónicos semicondutores e observaram que a eficácia da injeção aumentava com a aplicação duma tensão eléctrica de "biais".

As estratégias de síntese para moléculas auto-montadas em número limitado e de grande peso molecular produziram estruturas regulares e menos regulares. Um conceito chave para a montagem de tais moléculas é a unidade de construção secundária – por exemplo, um quadrado molecular pode servir para

construir estruturas maiores. Moulton *et al.* (*Chem Commun.*, 863, 2001) utilizaram tais estruturas secundárias para produzirem estruturas pouco habituais possuindo quer faces abertas (côncavas) quer fechadas (convexas). Tais moléculas podem ter várias utilizações para a montagem de nano-estruturas ainda maiores, no âmbito do reconhecimento molecular.

Os óxidos metálicos de grande "gap" sob a forma de estruturas de baixa dimensão podem ser utilizados para novos dis-

positivos de ópto-electrónica. Huang *et al.* (*Science*, 292, 1897, 2001) evidenciaram a existência de emissão laser no ultravioleta à temperatura ambiente, a partir de zonas auto-organizadas de nano-fios de óxido de zinco orientados, depositados sobre safira por simples condensação e transporte em fase vapor. Crescidos numa direcção privilegiada, esses nanofios semicondutores de grande "gap" constituem cavidades laser naturais com diâmetros entre 20 e 150 nm e comprimentos até 10 mm. Sob excitação óptica, a emissão laser de superfície é observada a um comprimento de onda de cerca 385 nm, possuindo uma largura de emissão de 0.3 nm e com um baixo valor de limiar de cerca 40 kW/cm<sup>2</sup>.

Os carbenos são espécies altamente reactivas e que se achava existirem só em estado transiente, como o mais simples deles, o CH<sub>2</sub>. Ora, os carbenos foram agora isolados ou sob a forma de singuleto com os spins emparelhados ou sob a forma de tripleto com os spins desemparelhados por escolha cuidadosa dos dois grupos pendentes do átomo de carbono para equilibrar e deslocar a densidade electrónica. Solé *et al.* (*Science*, 292, 1901, 2001) mostraram que os carbenos podem ser estabilizados pondo só um dos grupos pendentes a ter agora simultaneamente um carácter doador  $\pi$  e aceitante  $\sigma$ ; o outro grupo é um mero espectador. Este resultado deveria desenvolver grandemente a preparação de carbenos estáveis e a sua utilização em síntese.

A molécula do etano é conhecida por alternar entre conformações estáveis e instáveis por rotação interna, a repulsão estereo-química explicando a arrumação preferida alternada entre os dois grupos metílicos. Pophristic e Goodman (*Nature*, 411, 565, 2001) propõem uma nova abordagem revelando que este estado estrutural é principalmente determinado por hiperconjugação.

Um dos métodos mais versáteis para adicionar uma ligação carbono-carbono a um anel aromático é a alquilação de Friedel e Crafts. Ora, muitas das varian-

tes desta reacção não são estereo-seletivas quando se adiciona espécies insaturadas mais complicadas, como os  $\alpha,\beta$ -aldeídos insaturados. Paras e Mac-Millan (*J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4370, 2001) evidenciaram que a reacção de pirróis com um  $\alpha,\beta$ -aldeído insaturado em presença duma amina quiral e de um ácido co-catalizador produz uma adição estereo-específica à ligação C=C (tipicamente 90 % de enantiómero em excesso). Este percurso de reacção é favorecido sobre o convencional, catalizado por ácido, que faria a adição sobre a ligação C=O. O grupo benzílico ajuda a dirigir o pirróis para a adição à face *si*. A reacção é muito flexível em relação aos grupos pendentes do anel do pirróis assim como aos grupos N-alquilo e vários grupos terminais do aldeído.

As interfaces entre dois líquidos diferentes são conhecidas por serem difíceis de estudar experimentalmente porque têm de se distinguir as moléculas na interface das do líquido circundante. A espectroscopia vibracional de soma de frequências é uma das poucas técnicas que permite ultrapassar este problema. Scatena *et al.* (*Science*, 292, 908, 2001) utilizaram este método para sondar a ligação de hidrogénio e a orientação das moléculas de água em interfaces água – compostos orgânicos. Contrariamente à imagem convencional de fortes ligações hidrogénio entre as moléculas de água na proximidade das superfícies dos fluidos hidrofóbicos, evidenciaram que as moléculas de água estão fracamente ligadas e parcialmente orientadas pelas interacções com a fase orgânica.

Uma etapa crítica na compreensão da dinâmica dos estados vítreos é a origem da relaxação não exponencial do movimento molecular. Tais cinéticas não exponenciais podiam ser inerentes ou podiam vir duma população de moléculas que relaxam com uma cinética exponencial durante uma distribuição de escalas de tempo. Deschenes e Vanden Bout (*Science*, 292, 255, 2001) examinaram a orientação rotacional de moléculas de corante individuais em fil-

mes de polímeros mesmo acima da temperatura de transição vítrea. Evidenciaram que a dinâmica heterogénea resulta de moléculas de corante que difundem primeiro numa só escala de tempo e, bruscamente, abandonam as suas escalas de tempo de relaxação em resposta às mudanças do meio vítreo.

Sob pressões suficientemente altas, gases como o azoto formam cristais moleculares, as interacções intermoleculares aumentam, as moléculas podem dissociar-se para formarem sólidos monoatómicos e, finalmente, transformarem-se em metais. A teoria prevê que o azoto (N<sub>2</sub>), onde as moléculas são formadas por triplas ligações em vez de simples ou duplas, terá propriedades únicas sob essas condições extremas, podendo incluir a formação duma rede polimérica. Eremets *et al.* (*Nature*, 411, 170, 2001) evidenciaram experimentalmente uma transição brusca para uma nova fase sob a uma pressão de 180 GPa e que o sistema não molecular fica semiconductor até pelo menos 240 GPa. É possível recuperar este material notavelmente denso à pressão ambiente, abrindo perspectivas para aplicações práticas.

A formação selectiva de ligações por via fotoquímica é um objectivo muito procurado mas muito ilusório. Uma das dificuldades é que os estados fotoexcitados podem rapidamente redistribuir as suas energias difíceis de prever. Levis *et al.* (*Science*, 292, 709, 2001) descrevem que diferentes etapas reaccionais podem ser seleccionados por um algoritmo "close-loop feedback" que controla a fase e a amplitude dos impulsos de "campo-forte". Para impulsos laser muito intensos (1013 W/cm<sup>2</sup>), os vários estados próprios da molécula podem ser ionizados em ressonância por absorção multifotónica; os estados atingem a ressonância através do deslocamento de Stark que acontece em campos eléctricos fortes produzidos pelo impulso laser. Por "treino" da forma do impulso, podem controlar, por exemplo, se a acetofenona se dissocia para formar

$C_6H_5CO$  e  $CH_3$  ou se se rearranja para formar o tolueno e o  $CO$ .

Os nanotubos de carbono, de multiparedes (MWNT) ou de parede única (SWNT), são constituídos por misturas de tubos metálicos e de tubos semicondutores. Pensava-se que ambas as configurações "cadeira" e "zigzag" dos SWNT eram metálicas mas recentes estudos teóricos põem em dúvida esta convicção. Ouyang *et al.* (*Science*, 292, 702, 2001) obtiveram espectros de varrimento túnel em baixas temperaturas de SWNT cadeiras e zigzag individuais ou em conjunto e evidenciaram que os zigzag não são verdadeiros metais mas possuem um gap de energia junto ao nível de Fermi que depende do diâmetro do tubo. Aplicações para os dispositivos beneficiariam da maneira de controlar a condutividade dos nanotubos que ligam os eléctrodos. Por outro lado, Collins *et al.* (*Science*, 292, 706, 2001) evidenciaram que uma aproximação extrema – com altas correntes dentro dos tubos, no ar ambiente – elimina selectivamente as camadas externas dos MWNT ou os tubos individuais dos conjuntos de SWNT e criam um contacto ou metálico ou semicondutor. Placas completas de transistores de nanotubos de efeito de campo foram produzidos desta maneira.

Os catalisadores industriais são geralmente de duas categorias – compostos solúveis (catalisadores homogêneos) que são muitas vezes bem definidos mas podem ser difíceis de recuperar da

solução, e materiais não solúveis (catalisadores heterogêneos) que são imediatamente recuperados mas cujas reacções de superfície são difíceis de perceber. Xi *et al.* (*Science*, 292, 1139, 2001) utilizaram um agregado de óxido de tungsténio para catalisar a epoxidação de olefina como espécie solúvel, pelo menos enquanto o oxidante ( $H_2O_2$ ) existe. Quando o oxidante se esgota, o catalizador precipita e pode ser imediatamente recuperado. O  $H_2O_2$  pode ser gerado *in situ* a partir do ar graças a um sistema catalítico secundário. Esta abordagem, se for aplicada à síntese do óxido de propileno, poderia evitar a formação de produtos secundários indesejáveis na fabricação industrial habitual.

A utilização de doses elevadas de anti-oxidantes como a vitamina C para proteger do cancro é controversa. Os defensores citam estudos epidemiológicos que revelaram uma associação entre grandes ingestões de vitamina C e diminuição do risco de cancro assim como estudos de laboratórios que demonstraram o papel da vitamina C na armadilhagem dos radicais livres e a estimulação do sistema imunitário. Os atacantes citam os resultados negativos dos ensaios clínicos aleatórios para testar a terapia anti-oxidante assim como a prova de laboratório que a vitamina C poderia também ter um efeito pro-oxidante. Lee *et al.* (*Science*, 292, 2083, 2001) apresentam dados *in vitro* mostrando que a vitamina C pode induzir a formação de genotoxina (agentes que danificam o ADN). Quando geradas em

quantidade significativa, essas genotoxinas, que são produzidas pela vitamina C, – aumentadas pela decomposição dos hidroperóxidos lipídicos, poderiam gerar o cancro – provocando mutações.

Moléculas inorgânicas de estruturas intrincadas podem ser formadas a partir de centros metálicos (formando duas ou mais ligações com este centro) e ligados multidentados. Compostos cíclicos deste género, chamados metalociclos, podem ter aplicações como catalisadores, sensores e componentes para electrónica molecular. Contrariamente a muitas moléculas cíclicas orgânicas, os metalociclos são geralmente rígidos. Yip e Prabhavathy (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2159, 2001) sintetizaram um metalociclo possuindo uma estrutura e uma flexibilidade semelhantes às do ciclohexano. O anel molecular consiste em três átomos de ouro e três ligandos bidentados (9, 10-bis[difenilfosfino]antraceno) com um diâmetro total de cerca de 1 nm e uma conformação cadeira semelhante à adoptada pelo ciclohexano. Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) do  $^{31}P$  e do  $^1H$  em solução mostraram que o anel é estável durante uns dias e indicaram que alterna entre duas conformações onde todos os átomos de fósforo, mas não todos os prótons, experimentam o mesmo ambiente químico. Os autores concluíram que ocorre uma inversão do anel e esta interpretação foi suportada por dados de RMN de duas dimensões mostrando uma conversão lenta a 228K.

### Ensinemos História da Química aos químicos!

É sem dúvida possível formar um excelente tecnólogo químico sem lhe ensinar história da Química. No entanto, não é quanto a mim possível educar um químico sem lhe ensinar história da Química. Pessoalmente, interessa-me mais educar do que trei-

nar os estudantes de Química, e penso que sucede o mesmo com a maioria dos professores.

Uma pessoa treinada para apenas realizar análises ou sínteses poderá vir a desempenhar muito bem estas tarefas com poucos conhecimentos teóricos de Química, e nenhuns conhecimentos de história da Química. Mas já

um químico que planeia investigações não pode deixar de conhecer alguma coisa sobre a investigação do passado e sobre o desenvolvimento do pensamento químico. Sem tais conhecimentos não passará de um tecnólogo.

A. J. Ihde, *J. Chem. Educ.* 48 (1971) 686.

## IUPAC

[www.iupac.org](http://www.iupac.org)

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) é uma organização não governamental conhecida de todos os químicos por ser o órgão regulador em matérias de nomenclatura, terminologia, massas atómicas e métodos de medição padrão. O seu site tem sofrido algumas modificações ao longo do tempo que melhoraram muito a navegação. Entrando na página é possível fazer uma pesquisa rápida por assunto ou então entrar nas áreas principais: símbolos e nomenclatura, elementos, educação, indústria e publicações. Este site é especialmente útil para conhecer as publicações da IUPAC e pesquisar o famoso Gold Book (Compendium of Chemical Terminology) também acessível através do ChemSoc ([www.chem-soc.org/cgi-shell/empower.exe?DB=goldbook](http://www.chem-soc.org/cgi-shell/empower.exe?DB=goldbook)).

## Chemistry.org

[www.chemistry.org](http://www.chemistry.org)

É certamente o nome mais bem escolhido para um site de química. Chemistry.org não é mais do que o site da Sociedade Americana de Química, podendo também ser acedido através de [www.chemcenter.org](http://www.chemcenter.org) e [www.acs.org](http://www.acs.org). Com um aspecto gráfico muito atraente, é possível encontrar uma série de recursos como notícias, consulta a bases de dados, acesso a bibliotecas digitais e às revistas publicadas pela Sociedade, embora para se tirar partido pleno do site seja necessário ser associado. Para os que se interessam pela história da química existe um secção muito interessante designada This Week in Chemical History, que retrata uma série de acontecimentos históricos que tiveram lugar nos dias da semana que está a decorrer.

## Hazard.com

[www.hazard.com](http://www.hazard.com)

Outro site cujo endereço diz tudo sobre o seu conteúdo. Em hazard.com podemos encontrar informação relacionada

com segurança no trabalho e, com especial interesse para os químicos, segurança em laboratórios. Neste local encontra-se disponível para consulta e eventual utilização, gratuitamente, uma biblioteca de ficheiros (textos, gráficos e apresentações em Powerpoint) sobre diversos tópicos, sendo possível pesquisar uma enorme base de dados de MSDS (Material Safety Data Sheets). Contém ainda uma lista muito completa de outros sites sobre segurança no trabalho.

## CHEMystery

[library.thinkquest.org/3659/](http://library.thinkquest.org/3659/)

Um bom exemplo de cooperação entre estudantes, professores e pais é a organização ThinkQuest cujo objectivo é promover a aprendizagem, o estudo e o ensino entre jovens de diferentes países, funcionando como uma comunidade online. CHEMystery: An Interactive Guide to Chemistry, é o resultado da participação de uma equipa de estudantes num concurso promovido por aquela organização. Utilizando materiais criados pela equipa e recorrendo a diversas fontes, devidamente referenciadas, os autores de CHEMystery criaram um espaço que merece uma visita não só de estudantes de química mas também de professores e de todos aqueles que se interessam por este tema. No site [library.thinkquest.org](http://library.thinkquest.org) pode-se encontrar outros projectos muito interessantes que serão aqui referidos em próximos números do Boletim.

## Nobel e-Museum: Chemistry

[www.nobel.se/chemistry/](http://www.nobel.se/chemistry/)

Resultado da transformação do site original da Fundação Nobel, este local pretende ser um museu virtual com o objectivo de, ao fornecer acesso a informação variada, estimular o interesse de estudantes nas áreas onde são atribuídos os prémios. No caso da química é possível encontrar uma lista com todos os premiados, artigos escritos por alguns dos laureados e uma secção

com materiais educacionais (sob a forma de posters e pequenos filmes) que pretendem descrever algumas das descobertas premiadas bem como as suas aplicações.

## Delights of Chemistry

[www.chem.leeds.ac.uk/delights/](http://www.chem.leeds.ac.uk/delights/)

Apesar de ser basicamente constituído pela descrição de quarenta experiências (na altura em que foi referenciado) de salão, incluindo fotografias e animações, Delights of Chemistry é um site espectacular. Embora seja necessário dispor de uma boa ligação para se tirar todo o partido do seu conteúdo, as descrições, muito pormenorizadas, por si só merecem uma visita já que permitem reproduzir as experiências facilmente por todos aqueles que estiverem interessados.

Por vezes deparamos com sites assim: por muito que se tente, a descrição será sempre mais pobre do que a experiência proporcionada pela visita. E quase sempre são resultado de um trabalho dedicado de uma ou duas pessoas, como pode ser verificado em [www-sci.lib.uci.edu/~martindale/Grad-Chemistry.html](http://www-sci.lib.uci.edu/~martindale/Grad-Chemistry.html). Deve-se notar que o Chemistry Center é apenas uma parte do gigantesco site global designado Martindale's Reference Desk. A quantidade e qualidade da informação aqui referida é deveras impressionante e necessita de muitas horas de navegação para ser devidamente apreciada. Se também conhece algum endereço que gostasse de ver aqui referido, ou simplesmente para qualquer comentário, não hesite em escrever-nos.

Jorge Marques Gonçalves  
Dep. Química – FCUP  
[jgoncalv@fc.up.pt](mailto:jgoncalv@fc.up.pt)

## Cultura científica

CARLOS CORRÊA (\*)

**Q**UANDO SE FALA EM CULTURA GERAL, é tradicional valorizar-se a cultura humanística, aquela que os jovens de hoje parecem não ter em relação aos jovens do passado, aquela cultura que se avalia pelos livros que se leram, pelos nomes dos escritores que se conhecem, pelos títulos dos filmes que não se esqueceram, pela capacidade de distinção entre director e realizador, pelas citações que se fazem. É a cultura necessária a certos concursos de televisão ...embora não se deva esquecer a chamada cultura futebolística. Já não digo cultura política, pois esta consistia em conhecer os nomes dos presidentes da República, dos primeiros, segundos e terceiros ministros, o que se torna hoje impossível dados os largos milhares de indivíduos que recentemente têm passado por esses lugares...

A cultura científica é geralmente menos valorizada que a cultura dita tradicional. Contar uma história, recitar uma poesia, cantar uma canção são acontecimentos certamente mais agradáveis para o cidadão comum do que ouvir falar de Ciência. A sociedade serve-se das aplicações da Ciência que lhe trouxeram o bem estar mas interessa-se pouco pela Ciência em si. Talvez a culpa seja dos cientistas, por terem uma linguagem demasiado fechada para interessar os outros e pelo facto da divulgação científica não produzir *curriculum* para progressão na carreira docente universitária.

A falta de cultura científica é muito mais grave que a falta da outra cultura, pois afecta directamente a vida de todos nós.

Com as gravuras do Alqueva ou sem elas, a qualidade de vida continua e o curso da história não é alterado, mas com água ou sem ela a situação é muito diferente.

Um indivíduo cientificamente inculto acredita facilmente nos espantalhos que alguns lhes mostram. Manifesta-se contra um aterro sanitário, mas não se preocupa em despejar as fossas para o caminho ou formar montes de lixo nauseabundo um pouco mais abaixo; barafusta contra a incineração controlada, mas obriga toda a família a fumar passivamente, na sala de estar, frente à televisão; desconfia da Medicina, mas acredita piamente na bruxa, no vidente, na cartomante e no curandeiro da esquina, todos eles publicitados largamente pela TV e jornais diários; não tem a mínima noção de **energia**, mas acredita nas energias com que a astrologia o irradia e na cura magnética das pulseiras milagrosas!

Verifiquei há dias que de cerca de 7 mil indivíduos com acesso à Internet, em princípio com uma cultura superior em relação ao resto da população, ainda havia 43% que consideravam a astrologia uma ciência (Sapo.pt)!

Um indivíduo sem cultura científica habitua-se a acreditar sem provas; a protestar, sem razão; a dar crédito a certas vozes por pensar que eles sabem tudo por terem um **dr** pendurado religiosamente no nome. Um indivíduo sem cultura científica desabitua-se de entender! Pensa que o que é natural é o melhor; a **vitamina C** é uma maravilha, mas é preciso ter muito cuidado com o

ácido ascórbico e fugir a sete pés do **E300**.

É um erro pensar-se que a cultura, de todos os tipos, vai aumentar com a facilidade excessiva de nos acercarmos dela. Tenho verificado que o uso de computadores e da Internet contribuiu para a melhoria estética dos relatórios escolares, mas não aumentou a cultura dos estudantes que, com muita facilidade, despejam e colam texto sem o perceberem nem criticarem; as asneiras em letra de forma são muito mais graves que escritas à mão. A facilidade de informação (carregar num botão...) só produz efeito nos indivíduos que dela necessitam; os outros perdem-se, passam o tempo, limitam-se a *viajar*. Um leigo, com uma sofisticada máquina fotográfica, certamente estraga as fotografias, embora adquira a capacidade de carregar nos botões ...

Compete aos cientistas guiar os jovens neste novo mundo da Internet, mostrando-lhes os "sítios" em que podem ver Ciência verdadeiramente viva que os possa interessar.

Será que a modernização dos programas escolares do ensino secundário irá contribuir para aproximar o cidadão comum da Ciência? Aguardemos, mas o mais importante será um esforço dos governos e dos cientistas no sentido de levar a Ciência à comunidade, de mostrar a beleza da Ciência, a sua utilidade, sem complicar as teorias, sem desvalorizar os erros dos homens na sua má utilização, mas combatendo a ideia de que tudo que é sintético é mau, de que tudo que é *químico* é poluente.

\*Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## A Química e a Arte

PEDRO REDOL (\*)

O MAIOR RISCO QUE COMPORTA A ABORDAGEM da realidade desde um ponto de vista profissional especializado é justamente o de se perder o sentido mais profundo dessa realidade. Em contrapartida, reflexões muito abrangentes caem com demasiada facilidade em lugares comuns. Desta forma, a descoberta de caminhos novos e úteis depende, em grande medida, do desenvolvimento de aptidões particulares para avaliar e confrontar experiências efectivas bastante diversas de apropriação do real.

Aquilo que a sistematização filosófica referente às culturas do Ocidente designou por arte, separando-a da religião e da ciência, parece ser o modo de apropriação do real e de ordenamento do mundo que melhor conserva a essência ancestral do saber: abordagem sensorial/intelectual, mediada pela técnica e projectada em expressões de intercessão quase mágica junto das causas do devir. Como tal são-lhe reconhecidas virtualidades terapêuticas no tratamento da neurose civilizacional provocada pela separação de modos de apropriação do real outrora indiferenciados. A relação dialéctica percepção/elaboração artística acabou por ser justamente considerada um dado inextricável da natureza humana e um motor privilegiado da sua estruturação ética.

O património do saber secularmente construído – que engloba o património artístico – é outro dado fundamental do conhecimento, uma vez que este parte indefectivelmente de referências culturais pré-existentes para fazer o seu caminho, através de mecanismos de

acomodação, assimilação e ruptura. Para se transmitir, qualquer património conta com a memória correspondente e, em muitos casos, com o seu próprio suporte material. No entanto, a transmissão de todo o saber é apenas justificada pela sua auto-ultrapassagem.

Em particular, a perda acelerada de referências nas culturas pós-modernas veio conferir ao património artístico uma centralidade sem precedentes. E assim surgem as chamadas ciências do património, entre as quais se contam as que se ocupam da sua preservação e reabilitação. Assim surge também a chamada indústria do património cultural.

A emergência de horizontes epistemológicos específicos do património artístico criou a expectativa de interfaces privilegiadas entre domínios do conhecimento estabelecidos e separados de longa data, em particular entre as ciências humanas e as ciências da natureza. Esperava-se o nascimento de um homem novo, na confluência destes saberes e na sua operacionalização/questionamento através das adequadas técnicas. Persiste ainda a expectativa, perante a realidade incontornável de que a devolução do património artístico ao devir estético é condição essencial para a sua sobrevivência.

Neste contexto, a química assume um papel que facilmente se adivinha. Do ponto de vista do suporte material das obras de arte, ela ajuda a entender os respectivos métodos de produção, a sua natureza e os correspondentes mecanismos de alteração. Semelhante entendimento permite, por sua vez, esperar a

criação e a adaptação de métodos de tratamento e protecção adequados a cada caso.

A química, em si mesma, deriva do desejo antigo de conhecer os ingredientes da matéria para os combinar da forma mais proveitosa. É legítima, no entanto, a curiosidade inerente, que justifica a existência de uma ciência de direito próprio, onde o conhecimento é sentido como uma necessidade *per se*, independentemente da sua operatividade tecnológica. Neste contexto, é importante assinalar que o estudo material de obras de arte pelos químicos satisfaz necessidades intelectuais efectivas, mas que, nem sempre, pode ter consequências reais sobre o património artístico.

Dado o interesse fulcral da química para todas as questões que se prendem com o suporte material das obras de arte – pois o seu objecto de conhecimento são justamente as transformações sofridas pela matéria – é importante estabelecer com clareza, em cada contexto cívico, os objectivos do correspondente desempenho, não bastando para tal a clássica distinção entre pesquisa fundamental e pesquisa aplicada.

Desta ordem de ideias resulta não apenas que o interesse cultural da química deve ser definido em função dos objectivos científicos e/ou patrimoniais a atingir, mas ainda que, em contexto de património artístico, se reveste de capital importância o desenvolvimento das suas capacidades específicas de diálogo, investindo os correspondentes esforços em projectos enquadrados por um entendimento dinâmico da conservação

\*Director do Convento de Cristo – Tomar, Historiador de Arte

dos suportes artísticos. Semelhante enquadramento é da responsabilidade do conservador-restaurador, adequadamente preparado do ponto de vista artístico, científico e tecnológico. Conforme tem vindo a ser notado, ao longo das últimas duas décadas, a soma de componentes qualificadas de formação desta ordem não é suficiente para construir o

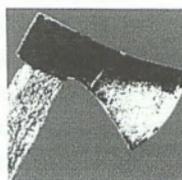
perfil do conservador-restaurador assim idealizado. A emergência de uma atitude narcísica em relação ao património artístico, esquecendo o carácter vital da sua auto-ultrapassagem, é a principal causa de desorientação no que se refere ao estabelecimento de prioridades de investigação. Na prática, o alargamento do objecto patrimonial (tudo é passível

de ser património) torna impossível – e indesejável – a resolução de todos os problemas de conservação do respectivo suporte material. Não se trata somente de um problema de volume de tratamentos, mas também da emergência de infindáveis questões científicas, cujo interesse importa relativizar.

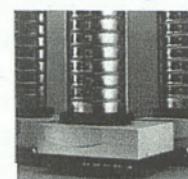
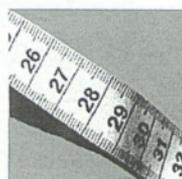
# Retsch



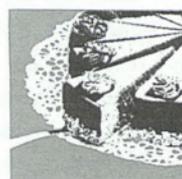
## Moinhos



## Agitadores de peneiros/peneiros



## Divisores de amostras



## Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



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

21-352 72 93

22-618 42 32

*O Importador Exclusivo*

LISBOA

PORTO

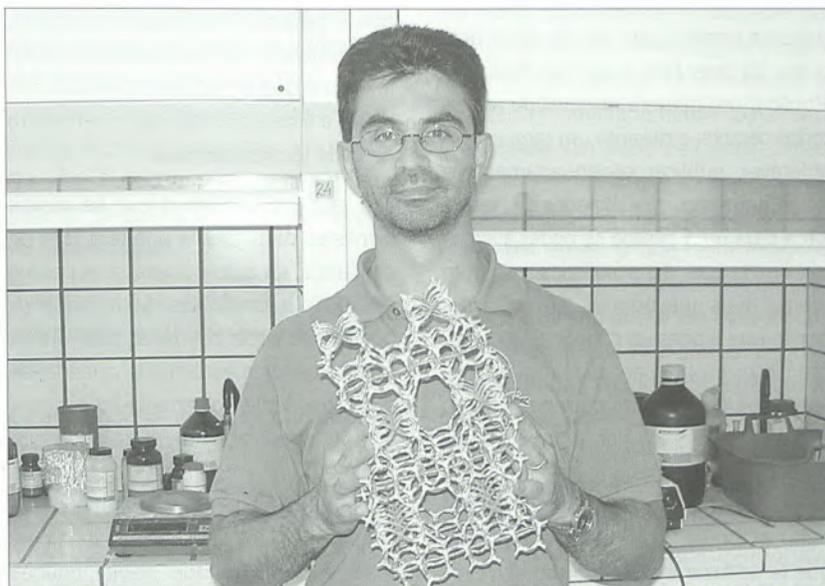
Campo Mártires da Pátria, 109

Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto

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

# Prof. João Rocha

ENTREVISTA CONDUZIDA POR M. J. MELO E F. PINA



**Certas profissões tais como a de padre, médico, ou enfermeiro são incompatíveis sem a existência daquilo que chamamos vocação. É químico por vocação ou por acaso?**

Creio que sou químico por acaso, embora a minha vocação estivesse muito próxima da Química. Estaria provavelmente na Física. Inicialmente o meu interesse virou-se para a Física. No entanto, na altura em que acabei o curso não havia vaga no Departamento de Física, aqui em Aveiro, mas havia no de Química. Pensei que valia a pena experimentar e não fiquei arrependido.

**Mas diria que a sua vocação foi sempre dirigida para as Ciências exactas?**

Eu sempre tive interesses variados; a primeira vez que pensei em escolher um curso ou sobre o que queria do meu futuro, a ideia caiu sobre Psicologia. Entretanto comecei a ler coisas sobre

Física, em particular um pequeno livro de Bertrand Russell "*O ABC da relatividade*", teria eu uns 15 anos, e apaixonei-me por isso. Por outro lado, no liceu D. Pedro V em Lisboa, onde andava, dei-me conta que as aulas laboratoriais de Química não tinham grande interesse para mim. Lembro-me que achei muito mais interessante a primeira vez que a professora deduziu no quadro a equação dos gases perfeitos.

**Ainda mantém essa opinião?**

Não, não mantenho essa opinião (risos) mas nessa altura era a inclinação natural que eu tinha. Mas, curiosamente, a minha primeira experiência foi com a Química e não com a Física; tinha talvez oito ou nove anos quando pedi aos meus pais um estojo de Química e comecei a fazer as minhas experiências de Química; comprava os reagentes nas drogarías e seguia um livro muito velho do meu avô; entre outras coisas, o meu

avô foi professor de Física e Química e tinha-me dado um livro, muito muito antigo, em que a Química era apresentada de forma muito factual. Fiz muitas experiências seguindo as receitas daquele livro. Quando tive pela primeira vez Química no Liceu já sabia alguma coisa e provavelmente foi por isso que esta minha primeira experiência, no Liceu, não foi tão positiva. A professora de facto não era uma boa professora e destruiu-me um certo gosto pela Química, que ficou adormecido; depois o meu interesse foi despertado para a Física.

**O Professor João Rocha licenciou-se em 1985 (Aveiro), doutorou-se em 1990 (Cambridge), fez post-doutoramento em 1991 (Cambridge), Agregação em 1997 e em 1999 já era Prof. Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Para os padrões nacionais pode considerar-se que estamos perante alguém com uma carreira meteórica. Quer comentar?**

Bem, sim e não. Porque há aí uns detalhes que não estão esclarecidos. Antes de acabar o curso fui monitor no Departamento de Física; pode-se dizer que subi todos os degraus da carreira académica mais convencional...

**Embora os tenha subido bem depressa...**

(risos...)

... a partir de certo ponto; monitor em 1984, assistente estagiário em 1985, três anos depois fiz as provas de aptidão pedagógica e passei a Assistente e só um ano depois fui para Cambridge. O que eu fiz depressa foi o doutoramento.

**E durante a sua carreira sentiu algum conflito geracional?**

Não. Em geral, não.

No número anterior do boletim entrevistámos o Professor João Cabral uma figura de referência na Química e grande impulsionador do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Nessa entrevista, entre outras coisas, o Professor João Cabral lamentava o facto de após o seu regresso de Manchester, onde havia trabalhado em polarografia, nem sequer lhe terem dado a oportunidade de comprar um polarógrafo. Como tem sido a sua carreira nesse aspecto?

Tive muita sorte. Primeiro a minha ida para Cambridge foi planeada. Ou seja o coordenador do grupo na altura, Professor Júlio Pedrosa, sabia da importância da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) do estado sólido, embora no que diz respeito às suas aplicações químicas, a técnica estivesse ainda no seu início. Sabia também que dentro de alguns anos talvez houvesse um programa de re-equipamento ou equipamento, que veio a ser o programa CIÊNCIA, e portanto com muita antecedência perguntou-me se eu gostaria de ir para Cambridge estudar nessa área. Ao mesmo tempo que se planeou a minha ida para Cambridge também se planeou, quando foi possível, a aquisição do espectrómetro de RMN. Portanto quando eu cheguei, havia já dinheiro para comprar este espectrómetro. Só me restou escolhê-lo, comprá-lo e depois mantê-lo. Houve um planeamento e por essa razão eu nunca me senti desadaptado.

**Não resistimos a continuar a comparação da situação de agora com a dos anos cinquenta. Neste momento publicou cerca de 130 trabalhos de investigação, a maioria em revistas internacionais de grande prestígio. Quer comentar a afirmação do Professor João Cabral, com o peso da sua experiência de uma vida inteira dedicada à investigação, "A criatividade encontra-se abafada pela pressão em publicar".**

Eu penso que em Portugal não está certamente muito abafada...

(risos...)

Penso que entre os Químicos, normalmente, os cientistas muito produtivos em quantidade, também o são em ideias. As duas coisas estão habitualmente ligadas. É verdade que há uma grande pressão para publicar. É também, no entanto, verdade que é fazendo trabalho que é publicável que se ganha a experiência necessária para poder passar as grandes ideias à prática. Podem-se ter grandes ideias e especulações brilhantes, mas depois ser-se incapaz de concretizar. Há aqui um aspecto técnico que não se pode descurar, de fazer bem e ganhar eficiência. Publicar um número razoável de artigos todos os anos e durante um tempo considerável, publicar continuamente e com bom ritmo, dá a experiência necessária para uma pessoa se poder aventurar em coisas mais sofisticadas, com ideias mais inovadoras. No entanto, penso que é possível chegar a um compromisso; eu hoje em dia sinto que às vezes sou pressionado para publicar, só que a pressão é interior, a pressão vem essencialmente de mim; não necessito de publicar nem metade do que estou a publicar, portanto a pressão é minha. O que tento fazer é chegar a um compromisso. Todos os anos há um certo número de artigos que eu publico em revistas prestigiadas, pensando que tenho de chegar a um determinado número; para além disso necessito que haja dois ou três artigos por ano, que me dêem muita satisfação pessoal. Portanto consegui chegar a este equilíbrio: há pressão para publicar, eu publico, mas depois reservo-me o direito de que uma fracção dos artigos me satisfaça profundamente.

**Indo ao encontro daquilo que disse, um dos paradigmas da investigação científica (feita nas Universidades) é a necessidade de publicação dos resultados dessa actividade. Esse confronto, muitas vezes doloroso (quem não viu artigos seus mal tratados pelos "referees"?), é necessário para que haja troca de ideias e progresso, e terá de ser a base de qualquer avaliação. Os artigos de autores portugueses nas revistas de topo têm vindo a crescer, mas são ainda reduzidos quando comparados com outras Nações, para não**

**irmos muito longe, Espanha. Será este um atraso endémico ou existem constrangimentos particulares que levam a esta situação?**

Eu acho que há vários aspectos a considerar. Em primeiro lugar muita gente não passou por esse período de desenvolvimento de capacidades técnicas, digamos de eficiência, atributos que são necessários para depois publicar numa boa revista. Para publicar numa *Angewandte Chemie* ou num *JACS* é evidente que é necessário ter ideias inovadoras, mas também é preciso que tecnicamente tudo o que lá está escrito esteja correcto, e esteja ao mais alto nível dentro de cada técnica utilizada.

Um segundo aspecto é que há muitos cientistas portugueses que têm falta de confiança, de auto-confiança. A pessoa é ajudada a ganhar essa auto-confiança quando se pode comparar com outros no mundo. Nomeadamente quando faz o doutoramento no estrangeiro em centros de investigação de prestígio, assim como eu o fiz em Cambridge. A grande aventura foi poder comparar-me directamente com a qualidade de outras pessoas e verificar que havia poucos melhores e havia muitos piores. Há muita gente que eu conheço que poderia enviar artigos para publicação no *JACS* ou noutra revista e não o faz. Barreira mental simples. Como corolário disto, há muita gente que tem grande dificuldade em aceitar a crítica; quando os "referees" criticam os artigos umas vezes com justiça e outras sem, e mesmo quando um artigo é rejeitado, há muita gente que sofre...

**Consideram uma afronta pessoal...**

Pois, mas este é um dos aspectos mais positivos da Ciência. Como estamos sujeitos a uma crítica permanente quando submetemos artigos e como desenvolvemos, obviamente para poder sobreviver, uma capacidade de enfrentar a rejeição, isso acaba por se tornar numa lição de humildade.

Voltando às razões pelas quais os autores portugueses publicam pouco nas melhores revistas, a primeira que referi era a falta de tarimba técnica, a segunda era um problema psicológico, diga-

mos uma barreira, e a terceira é, isso é muito claro em algumas áreas pelo menos, um problema de equipamento. Não é um problema que nos afecte muito aqui em Aveiro, mas cada vez mais se exige para publicar numa revista de topo que se façam análises ou utilizem certas técnicas (ainda que por vezes não deêm resultados extraordinariamente relevantes para o artigo em causa...) que dão alguma confiança aos "referees" de que naquele sítio há condições para fazer investigação. Na impossibilidade de irem ver o trabalho que se faz e o laboratório em que se faz, o facto de se utilizarem determinado tipo de técnicas avançadas, dispendiosas etc, é quase como uma pseudo garantia de que há um ambiente favorável à investigação.

**Quer então dizer que o uso de técnicas sofisticadas pode substituir a criatividade?**

Eu acho que os meios técnicos vieram apenas permitir que se concretizem ideias. Não concordo nada com a sua afirmação. Um artigo não é publicado numa boa revista, enfim às vezes é mas em geral não é, se não tiver ideias. Se for apenas um conjunto de resultados obtidos mesmo por técnicas sofisticadas, em geral não é publicado, porque não tem história nenhuma. Portanto tem de haver ideias. As novas técnicas permitem verificar e desenvolver ideias. Eu tenho exemplos concretos. Na primeira fase do meu doutoramento, como fui trabalhar em argilas não sabendo sequer o que era uma argila, uma das coisas que fiz foi ler a literatura que tinha 20, 30, 40 anos. E descobri muitas ideias interessantes. As pessoas, usando apenas ácidos e bases estavam a tentar aprender imensa coisa sobre a estrutura das argilas, e tinham imensas ideias e especulavam imenso em torno dos resultados. E houve muito trabalho que fiz, que consistiu simplesmente em pegar nessas ideias e verificá-las usando uma técnica sofisticada (RMN), não apenas ácidos e bases. Verifiquei que nalguns casos as ideias eram boas e noutros não. Aqui está um exemplo claro de como a disponibilidade de uma nova técnica me permitiu investigar

ideias e especulações que eram anteriores.

**O dilema "ensino versus investigação" é algo que afecta particularmente o docente universitário português. Pelo menos há muita gente que se lamenta da falta de tempo para investigar devido à carga horária lectiva ser muito grande. Na sua opinião a carga lectiva é de facto excessiva e existe mesmo dilema?**

Há muitos problemas aí. Provavelmente a carga horária lectiva em alguns Departamentos de algumas Universidades é excessiva, nomeadamente para um investigador em início de carreira, mas pessoalmente verifiquei que aquilo que me retira mais tempo para investigar não é dar aulas. O que retira tempo é um certo caos que existe no nosso sistema. E que não tem a ver com a educação, mas com a vida que se tem nas Universidades: a descoordenação; o imprevisível, o não podermos fazer uma planificação do que vai ser a nossa semana, o nosso mês; isso é que retira tempo. O facto de haver uma Universidade que está em grande transformação, obriga a que coisas que ontem não tínhamos de fazer temos de fazer hoje e para ontem. Isso sim, isso é que cria complicações.

**A segunda parte da pergunta anterior a "excessiva carga horária lectiva" está relacionada com um artigo escrito por um Professor Visitante do MIT no IST, que circulou pela internet, não sei se leu...**

Sim li, li...

**Em que ele afirma ser uma aberração o tempo que dedicamos à avaliação...**

Penso que aí há duas questões. Uma questão é perguntar se o tempo que dediquei às aulas foi tempo que comprometeu alguma investigação que eu quisesse fazer. E a resposta é não. O que compromete o tempo que eu posso dedicar à investigação é um conjunto de coisas que estão à volta das aulas e não só, de burocracia, de trabalho de papel, de tarefas provavelmente inúteis que temos de fazer e que são imprevisíveis. Uma coisa diferente é perguntarmos se

todo o tempo que utilizamos no ensino é bem utilizado. E aí eu estou de acordo com o tal professor. Uma das coisas que se diz nesse artigo, "que damos comida à colher", (risos), ensinamos os alunos como se fossem alunos do ensino secundário, com isso estou inteiramente de acordo.

**Retomando a primeira parte da pergunta, existe de facto dilema entre ensino e investigação? Ajuda na investigação o facto de ser Professor Universitário? E vice-versa?**

Não considero que se possa conceber um Professor Universitário que não faça nem que seja uma pequena quantidade de investigação. O conhecimento hoje muda... pelo menos de dez em dez anos o conhecimento é totalmente diferente, portanto uma pessoa que não acompanhe o desenvolvimento da Química ou de outra Ciência qualquer, não é professor universitário, aliás não é professor de coisa nenhuma.

**Pensa que ser professor universitário pode ajudar na investigação?**

Sim, pode ajudar de várias formas. Em primeiro lugar, há uma certa tendência para a investigação se tornar cada vez mais especializada, e portanto perde-se aquilo que é a grande fonte de ideias novas, que é o transportar ideias de outros campos da Ciência para o campo em que nós estamos a trabalhar. Muitas vezes a inovação surge desta forma. E portanto se nos limitamos a trabalhar num domínio muito especializado, como a investigação tende a ser, então temos dificuldade em sair dos limites do nosso universo. Ao dar aulas somos obrigados a ensinar em áreas muito distintas e até um pouco longínquas do nosso domínio de investigação. E isso é importante. Por outrô lado, permite-nos desenvolver uma grande capacidade de comunicação, e não acredito que no mundo moderno seja fácil a um cientista sobreviver sem capacidades de comunicação; diria que é praticamente tão importante como a sua capacidade técnica. Primeiro porque é assim que a Ciência funciona, é preciso ser-se capaz de escrever, de falar para apresentar o nosso trabalho em conferências, é pre-

ciso ser-se capaz de justificar ao público ou a futuros alunos de doutoramento qual é o interesse daquilo que fazemos. A comunicação é muito importante e quando se dá aulas, em princípio, esta capacidade desenvolve-se.

Por outro lado eu gosto de dar aulas porque fui treinado como professor. O meu curso foi em ensino de Física e Química, fiz o meu estágio e dei aulas numa escola do ensino secundário de Aveiro. Inclusivamente o meu primeiro artigo é sobre a experiência desse ano, publicado no Boletim da SPQ. Gosto de dar aulas. No entanto confesso que há algum grau de desilusão actualmente porque ao dar aulas tenho muita dificuldade em ter algum retorno por parte dos alunos.

#### Um confronto ?

Um confronto, questões, dúvidas pertinentes, qualquer coisa que me incomode, que me obrigue a estudar. Falta uma resposta por parte dos alunos. Também noto actualmente que as notas no final das disciplinas são quase independentes do professor. O que me leva a questionar muito qual é a função do professor universitário. Não é certamente a do professor do ensino secundário, mas não sei muito bem qual é. Certamente despertar a curiosidade e o interesse dos alunos para aquela disciplina é importante, mas mesmo aí, por vezes, não se tem uma resposta positiva. É um problema de cultura científica. Ainda recentemente perguntava a alunos meus se alguma vez tinham lido qualquer coisa que tivesse a ver com Ciência, fora da Universidade. Tinham, por exemplo, lido no jornal uma notícia, ou visto um programa na televisão, sobre temas científicos. E a resposta foi, quase sempre, não.

**Nesse aspecto muita gente tem opinião que a Universidade necessitava de uma reforma profunda. O professor João Rocha vê condições políticas e sociais para que, nos tempos mais próximos, possa haver alguma reforma profunda na Universidade.**

Há coisas que têm de ser melhoradas na Universidade, certamente, embora seja um bocado céptico em relação a

existirem essas condições actualmente. Para mudar substancialmente penso que teremos de esperar ainda um pouco, talvez uma geração. Mas o mais importante aqui é estimular uma cultura científica na sociedade. Há algumas coisas que estão a ser feitas actualmente, pelo Ministério da Ciência e da Tecnologia, sem dúvida. As crianças têm naturalmente uma curiosidade por questões científicas. Já fui a escolas, algumas até do ensino básico, fazer pequenas experiências e sei como as crianças aderem e acham interessante. Mas algures no processo educativo perde-se essa atracção, esse interesse que as crianças têm pela Ciência e pelas questões científicas. E isso é que é preciso mudar. Creio que aos 18 anos é muito tarde, mesmo mudando a Universidade, para estarmos a desenvolver um grande interesse pela Ciência. Quando os alunos chegam à Universidade e escolhem uma área científica, já devem ter interesse pelas questões científicas.

**Já em 1974, o Professor George Pimentel referia o problema da motivação dos estudantes, da sua descrença em encarar a educação como um valor, uma grande oportunidade.**

Não sei. Talvez para muita gente a educação não seja tanto um valor como já foi, mas não creio que esteja aí a razão. O que eu creio é que há hoje outros interesses na sociedade e muitos estímulos que distraem os alunos da Ciência. E por outro lado, ao longo do processo educativo não temos estado a apresentar a Ciência usando os mesmos meios poderosos que se utilizam, por exemplo, para vender *Coca-Cola*. E temos que o fazer. Temos que arranjar novas fórmulas mais estimulantes de despertar o interesse das crianças para a Ciência. Nós tornamos a Ciência muito "chata", esse é o problema. Temos que usar os novos meios que a sociedade moderna coloca à disposição para estimular os alunos a fazer Ciência. Senão perdemos.

**Nos anos 1991 a 1993, muitos dos seus trabalhos são publicados em colaboração com o Prof. Klinowski, mas em 1994 publica um artigo na revista *Nature* com o Prof. Anderson, autor**

**com quem tem mantido uma colaboração constante. A partir de 1996 as suas colaborações diversificam-se imenso. Quer comentar sobre a importância das colaborações que tem mantido com outros investigadores?**

Estas colaborações foram certamente muito importantes inicialmente, logo a seguir ao doutoramento. O meio científico português é muito pequeno e portanto a única forma que nós temos de encontrar pessoas que se interessam pelos nossos problemas, capazes de discutir conosco, é realmente procurando-as lá fora. Muitas das colaborações em que eu me envolvi tiveram origem simplesmente em encontros, aqui ou acolá, que motivaram discussões sobre um determinado tópico e depois se concretizaram em artigos. Outras vezes, começaram quando pessoas me escreveram. Há uma certa diversidade no tipo de problemas químicos que tenho tratado e algumas colaborações têm a ver com isso também. Há alguns colaboradores mais fixos, como o Prof. Michael Anderson tem sido, embora hoje um pouco menos. Isso resulta de um aspecto totalmente diferente e que eu acho muito interessante: em Ciência podem-se fazer grandes amigos. E muitas vezes é fascinante descobrir que há pessoas que vivem em países totalmente diferentes, que foram educadas de maneira muito diferente e no entanto têm enorme afinidade intelectual conosco. Com o Michael, em particular, uma hora de discussão leva-nos muito longe e é por isso que temos feito muita coisa em conjunto. O artigo da *Nature* resulta dum projecto europeu. Quando o espectrómetro de RMN foi comprado, em 1991, senti-me obrigado obviamente a arranjar fundos para o manter e também para arranjar forma de poder ter os primeiros estudantes de doutoramento. Nesse âmbito eu e esse meu colega submetemos um projecto europeu, Joule II, e nessa altura tivemos muito sucesso. Tivemos um financiamento que considero extraordinário. E foi isso que permitiu começar a sério. Aí está, se alguém é agradecido a estes esquemas europeus, eu sou uma dessas pessoas. O artigo da *Nature* resulta precisamente desse trabalho que nos

propusemos fazer no projecto e que teve uma linha lateral particularmente interessante.

**Em resumo, é de opinião que a internacionalização da Ciência portuguesa é algo positivo?**

É muito positivo, e não é só para a Ciência portuguesa. Mas há sempre um risco. É claro que quando alguém de uma Universidade menos conhecida no mundo, publica um artigo com alguém de uma Universidade muito conhecida no mundo, a tendência natural é para se pensar que quem é importante no artigo é a pessoa da Universidade importante. E demora muito tempo, talvez dez anos de trabalho permanente, continuado, aturado, até as pessoas ganharem alguma reputação a nível mundial. A forma que encontrei para lidar com este risco foi a seguinte: actualmente procuro publicar uns 20 a 30 por cento da minha produção anual apenas com autores portugueses.

**Os estudantes de doutoramento têm sido determinantes na investigação desenvolvida nas Universidades portuguesas nos últimos 10 anos. O que procura num jovem investigador que deseje fazer um doutoramento consigo?**

Procuro um estudante de doutoramento...(risos). Em primeiro lugar procuro um estudante de doutoramento. Sem estudantes de doutoramento na maior parte dos sistemas de investigação ocidentais não é muito fácil fazer investigação. Em segundo lugar, a experiência de quase dez anos mostra-me que é muito difícil, apenas com base no registo académico decidir como é que o aluno vai ser como investigador; embora obviamente tenha que haver uma base; estamos a falar de alunos que têm uma classificação de pelo menos bom. Tive alunos com médias de 15, 16 valores e superior que ficaram aquém das minhas expectativas e outros até com média de 14 valores que cumpriram as expectativas. Procuro alguém que tenha interesse, que tenha uma certa curiosidade científica, que seja capaz de trabalhar durante períodos de tempo consideravelmente longos. Porque fazer um

doutoramento ou investigação significa essencialmente muito trabalho, antes de mais nada. Portanto, é preciso ter uma certa capacidade de trabalho e, obviamente, sem motivação não se consegue investigar. Certamente não sou (não posso ser) muito exigente, nem em relação à média geral do curso, nem à área científica de onde veio o aluno.

**Ao contrário do que sucede em muitas Universidades na Europa e nos EUA, a maioria dos doutoramentos em Química, em Portugal, faz-se sem um plano curricular de estudos. Qual a sua opinião sobre este assunto?**

Em Aveiro também temos um plano curricular deste tipo. Se o aluno não tiver 16 ou nota superior tem que fazer um doutoramento via curricular. Isso significa que no 1.º ano tem de obter um certo número de créditos. O orientador decide com o aluno de doutoramento que disciplinas de mestrado, por exemplo, ou às vezes até de licenciatura de outros cursos, este deve fazer. Tipicamente, o aluno faz duas disciplinas e um relatório no final do ano.

**Pensa que em Portugal deveríamos ter um sistema curricular para os estudantes de doutoramento?**

Não estou certo que seja importante, há muitos sistemas possíveis. Estar a planificar de início toda a formação... não tenho ainda evidência de que isso seja necessário. Temo muito que essa via curricular seja um prolongamento daquela ideia de ensinar os alunos como no ensino secundário. É mais importante fazer um treino na investigação e isso faz-se com um doutoramento e um pós-doutoramento.

**Retomando o problema da motivação, gostaríamos de ter o seu comentário sobre a resposta, dada pelo Professor George Pimentel numa entrevista em Abril de 1974 ao J. Chem. Ed., a uma pergunta sobre a preparação dos estudantes em Ciências Exactas:**

*"Suspeito que os nossos actuais estudantes entram com um maior capital de conhecimento do que aquele possuído pelos de há vinte anos atrás. No entanto, a existir uma mudança marcante,*

*essa poderá ser no sentido da motivação. Parece existir entre os jovens um retrocesso no pensar a educação como grande oportunidade. Muitos estudantes universitários colocam (encaram) a sua educação universitária algures entre um direito e uma obrigação imposta. Como consequência, diminui a tendência (necessidade) de extrair o máximo dessa oportunidade. Isto implica que existe uma maior necessidade do professor transferir o seu próprio entusiasmo e motivação para o estudante."*

A nossa sociedade é muito mais complicada do que era há vinte ou trinta anos. As pessoas sabiam como é que a vida era, sabiam que tinham que fazer um ensino assim, depois, no caso português, iam à tropa; e depois casavam e tinham filhos e depois tinham emprego: a vida estava toda programada. E era muito óbvio que uma coisa levava a outra e outra levava a outra. E hoje não é. Não é óbvio quais são as vantagens em fazer um doutoramento em Química. A vida está em mutação muito acelerada, os estímulos que há para as pessoas são muito diferentes, e aquilo que era a norma, está a mudar completamente. Nós hoje temos uma textura social muito mais diversificada e complicada, os desejos e as ambições de cada grupo social são muito diferentes, e a noção daquilo que é ensino, daquilo que é necessário saber para a vida também mudou muito. Há jovens que acham que é muito mais importante o tipo de conhecimento que se adquire vivendo, do que o tipo de conhecimento que se aprende na escola. Principalmente quando não é claro que vantagens é que esta lhes traz. Acho que é muito simplista explicar tudo dizendo que os jovens hoje estão menos motivados para aprender. Há muitos novos estímulos, e o ensino e a Química têm que viver neste novo mundo. E portanto têm que constituir um estímulo muito mais forte.

**Estamos a falar de um público muito geral. Alunos motivados e com curiosidade existem sempre.**

Cada vez há mais separação entre aquilo que a escola formal acha que os alu-

nos devem saber e aquilo que os alunos acham que precisam de saber.

**Portanto pensa que eles sabem o que precisam saber?**

Acho que fazemos opções fundamentais na vida, em termos de educação, na pior altura para as fazer. Não é quando se tem 15 ou 16 anos, que planear a nossa vida científica é prioridade número 1. Nessa altura há outras coisas que são muito mais interessantes. Pior que isso, se calhar são **mesmo** muito mais importantes. Eu oponho-me totalmente ao julgamento moral de uma geração. Temos que dar mais tempo aos jovens para resolver a sua vida pessoal, para que possam ler, pensar e serem estimulados para a Ciência.

**Sabemos que é um amante da natureza, tendo tido uma intervenção cívica nessa área, é um apaixonado observador de pássaros e jardineiro nas horas vagas. Entretanto a Química e os Químicos têm na opinião pública uma imagem negativa para o ambiente.**

Efectivamente a Química é frequentemente conotada com aspectos negativos, no entanto também creio que começa já a emergir uma certa consciência de que os Químicos são auxiliares importantes na protecção do meio ambiente, quanto mais não seja pela sua capacidade de medir. No entanto o ser Químico ou estudar Ciência é uma opção pessoal, e não há nenhuma incompatibilidade porque aquilo que me fascina na Química e na Física é também aquilo que me fascina na Biologia e noutras áreas. É um esforço de compreensão da natureza. E também uma capacidade de actuação sobre ela. Quando sintetizo um análogo de um mineral raro, por exemplo, de alguma forma sinto-me em competição com Deus, talvez...

**Mas não acha que esta má imagem da Química é extremamente injusta?**

Essa é uma velha questão. Se os cientistas têm melhorado o mundo ou não. Os Químicos deram contribuições importantíssimas para o desenvolvimento de medicamentos, técnicas de diagnóstico de doenças ou do estado do

meio ambiente. É injusto nesse sentido que só se apresente o lado negativo. A Química é uma Ciência mas quando aplicada é como qualquer outra actividade humana, tem benefícios e tem riscos também. O que é preciso é utilizar o conhecimento tendo sempre em conta esses riscos e procurando minimizá-los. Agora a minha motivação para estudar Química, ou Ciência em geral, é razoavelmente independente destas considerações. Estou convencido que qualquer cientista que goste realmente do que faz tem um problema grande com qualquer limitação colocada ao desenvolvimento do seu trabalho. Se eu soubesse que era possível fazer a cisão do átomo e tivesse os meios para o fazer, e se isso fosse proibido, provavelmente fá-lo-ia. Nem que fosse na minha garagem. Portanto, não se pode desresponsabilizar totalmente o cientista, porque quando desenvolve determinado tipo de trabalho deve estar consciente de que este pode ter consequências negativas. Mas não consegue parar. A Ciência é para os cientistas uma paixão e ninguém pára uma paixão. Este é um aspecto a ter em linha de conta.

**Começa a tomar forma a ideia que a Universidade de Aveiro será, neste momento, provavelmente a melhor do País. Qual é a sua opinião sobre isso?**

A Universidade de Aveiro tem oferecido condições interessantes para as pessoas poderem trabalhar. Particularmente, tem permitido a pessoas mais jovens definir a sua carreira e ir em frente. Agora, obviamente, não faz qualquer sentido dizer que é a Universidade melhor, ou número um, ou número dois. No entanto, isto pode ter importância em termos de imagem pública. Quando os pais de um aluno consideram uma dada Universidade para onde enviar o seu filho talvez pensem mais seriamente na Universidade de Aveiro, porque se vem nos jornais que ela é a melhor Universidade é capaz de ser verdade... Esta qualificação, por essa via, é importante mas também é muito perigosa. Porque se se é número um já não se pode ser melhor, no País pelo menos. E isso é receita para rapidamente se passar a ser número dez....(risos).

**Pode passar a ser a melhor da Península, depois passar à melhor da Europa....podemos sempre aumentar o universo da competição...**

Até porque hoje em dia o melhor se refere às condições que se oferecem aos alunos e docentes. Do ponto de vista de condições físicas a Universidade de Aveiro tem muito boas condições, quer em termos de edifícios quer em termos de equipamento. Alguns departamentos da Universidade de Aveiro estão também muito bem equipados de pessoal docente, toda a gente é doutorada.

Não há certos vícios que há noutras Universidades mais antigas e portanto há uma certa liberdade para que os jovens professores que iniciam as suas carreiras possam em larga medida determinar essas mesmas carreiras; o que é difícil noutras sítios.

**A razão desta pergunta é a seguinte: há-de haver um motivo pelo qual Aveiro, que parecia ser à partida uma Universidade pouco viável, de certa maneira "ensanduichada" entre Porto e Coimbra, teve sucesso. O Professor João Rocha poderá dizer-nos porque razão Aveiro teve sucesso?**

Houve vários factores que terão contribuído para o sucesso. Em primeiro lugar creio que a estrutura orgânica é muito simples e flexível. Temos Departamentos, não temos Faculdades, e portanto há uma articulação bastante fácil entre o poder mais central, a Reitoria, e os Departamentos. Por outro lado, houve claramente, de vários Reitores, uma estratégia de longo prazo, tomaram-se algumas decisões acertadas, que implicaram esperar e também fazer as coisas da forma mais lenta, tendo em vista o futuro. Também procurámos ter condições de infra-estruturas físicas adequadas ao número de alunos que temos. A Universidade de Aveiro tem à volta de oito mil alunos. Não tem um número muito elevado de alunos. Há condições de trabalho muito satisfatórias. Há residências para um número muito significativo de alunos. Neste aspecto do planeamento a longo prazo, houve em vários Departamentos, por parte de alguns professores, o cuidado de pensar

a formação dos grupos, dos assistentes, tendo vários sido enviados para boas Universidades. E depois eu creio que tivemos a sorte de ter em vários Departamentos algumas pessoas muito capazes. Não há propriamente um único ingrediente, é um conjunto de ingredientes. É justo que se diga que a cidade de Aveiro também se tem desenvolvido de uma forma harmoniosa. As duas coisas estão muito em sintonia. É agradável viver em Aveiro, o que cria condições para atrair docentes com qualidade. Tudo isto se reforça mutuamente. Mas há muitos problemas ainda por resolver. O que nós conseguimos foi não criar alguns vícios que outros têm.

**Quais são esses vícios e como se evitam?**

Bom...há muitos e muitos deles são bem conhecidos... O nosso sistema ainda é muito feudal. Há grande dificuldade em um jovem professor determi-

nar a sua carreira e a sua investigação. Se é evidente que cada Professor Auxiliar contratado não pode desenvolver uma linha de investigação totalmente independente do que já existe no Departamento, porque não há condições, não há meios; também é igualmente verdade que deve ter condições para poder criar o seu grupo de trabalho, desenvolver as suas ideias, propor os seus projectos e avançar. Creio que este é um ingrediente muito importante que há em Aveiro e não há noutros sítios. Por outro lado, até há pouco tempo atrás, em Aveiro havia possibilidade de progressão na carreira. Não existia o problema das pessoas estarem a trabalhar e de alguma maneira sentirem que não eram compensadas, através da progressão na carreira, pelo trabalho que desenvolviam.

**Quer deixar alguma mensagem final para os leitores do boletim?**

A minha mensagem é dirigida aos Químicos mais novos. Aos investigadores, às pessoas que gostam de Química e consideram seriamente fazer uma carreira em Química. Em primeiro lugar, quando se pensa num doutoramento em Química é natural que se pense no lado utilitário, na profissão que um dia se virá a ter, mas também se deve pensar que se está a investir num certo desenvolvimento intelectual e humano. A Química é um meio, e é um bom meio, para nos melhorarmos. O segundo aspecto, que é muito importante, é que não há nenhuma razão para pensar que os investigadores portugueses são menos capazes que os investigadores de outros países. Podemos ter menos oportunidades, mas eu penso que a nossa maior barreira é o pessimismo. Globalmente, temos meios e financiamento para desenvolver hoje em dia investigação com qualidade, pelo menos tão boa como noutros sítios.

**Perfil Biográfico do Professor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha**

João Rocha nasceu a 15 Agosto 1962, tendo completado a sua Licenciatura em Física e Química (Ensino) em 1985, na Universidade de Aveiro. Em 1991 obteve o grau de Ph. D. na Universidade de Cambridge (Reino Unido), voltando seguidamente à Universidade de Aveiro onde obteve a Agregação em Química Inorgânica, em 1997.

A sua carreira académica foi iniciada após a Licenciatura na Universidade de Aveiro, como Assistente Estagiário do Departamento de Química. Foi para Cambridge como Assistente, lugar que só ocupou simbolicamente, pois, tendo regressado Doutorado, foi logo após o regresso provido como Professor Auxiliar. Em 1995 passou a Professor Associado, através de Concurso Público, e em 1999 foi provido

como Professor Catedrático, após ter ficado classificado em primeiro lugar num Concurso Público da Universidade de Aveiro.

Durante a sua permanência no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. João Rocha foi Director do Laboratório de RMN de Sólidos desta Universidade, e Secretário Executivo do Instituto de Investigação, entidade que coordena as actividades de investigação na Universidade de Aveiro. Foi ainda, durante vários anos, o responsável por uma vasta área de investigação na área da Química Inorgânica, tendo nessa qualidade supervisionado vários investigadores post-doutorais e estudantes de Doutoramento, e dinamizado em geral uma actividade significativa, a nível local, nacional e internacional, na sua área. Da extensão

dessa actividade dá testemunho a sua participação na supervisão de estudantes de Doutoramento em Lisboa (IST) e em Liège (Bélgica). No campo da docência, foi responsável pela regência de diversas disciplinas na área da Química Inorgânica e dos Materiais.

A sua actividade de Investigação incluiu um Prémio do Emmanuel College, Cambridge, (bolsa para estudos post-doutorais em reconhecimento de compleição do grau de Ph. D. em Cambridge em 2 anos) e uma bolsa para trabalho com vista ao grau de Ph. D. oferecida pela "English China Clays International Ltd.", tendo ainda englobado diversos projectos europeus e nacionais (Joule(II), Capital Humano e Mobilidade; PRAXIS XXI, STRIDE; e outros projectos menores).

O trabalho de João Rocha no campo da investigação científica tem sido caracterizado sempre pela inovação, pela dedicação a novos campos, pela abertura de novas fronteiras. O interesse dedicado à RMN de sólidos no início da sua carreira científica nunca foi abandonado, e o seu grupo de investigação continua a ter nesse campo uma das suas mais fortes valências, tendo sido pioneiro no desenvolvimento de importantes técnicas para o estudo de núcleos quadrupolares. Nos últimos dez anos, o seu grupo tem alargado o seu interesse à síntese de materiais microporosos (foram sintetizados mais de 20 compostos inovadores de Ti, Zr, V, Nb, Sn, Ca, Y, Ce e outros lantanídeos, os chamados materiais AV e AM) e à sua caracterização por um conjunto de técnicas espectroscópicas sofisticadas. A aplicação desses materiais em

processos catalíticos e em optoelectrónica tem sido outra das suas preocupações.

Outros interesses de investigação incluem a síntese de materiais mesoporosos do tipo MCM e derivados contendo complexos inorgânicos e organometálicos, hidróxidos duplos em camadas, e perovskites e outros compostos (PMN, SnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnO-PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para aplicações dieléctricas, tendo estado ainda envolvido na síntese e caracterização de substâncias ligno-celulósicas.

A descrição da actividade de João Rocha ficaria largamente incompleta se não fossem mencionados outros factores para além da sua pujante e significativa actividade científica, traduzida em cerca de 130 publicações em revistas internacionais (é um dos poucos cientistas Portugueses com

uma publicação na Nature), uma patente e inúmeras comunicações em reuniões científicas, para além de trabalhar como "referee" em várias publicações internacionais da sua especialidade. Verdadeiro turbilhão intelectual em todas as actividades em que se envolve, os seus interesses alargam-se a vários aspectos da Química em geral (incluindo o Ensino da Química), o que justifica a sua dedicação à Sociedade Portuguesa de Química, com quem tem colaborado por diversos formas (sempre de modo entusiástico). Deve ainda ser assinalado o seu interesse pela Natureza e por aspectos da Fauna Ibérica (nomeadamente no campo ornitológico).

A J Ferrer Correia  
Aveiro, 4 de Agosto de 2001



**APCER** Certificado  
de Conformidade

Certificate of Registration

Sede:  
Edifício Prometeia  
R. de Santos Pedroso 15-17-19, 2.º e 3.º  
1500-207 LISBOA Portugal  
Tel: (351) 21 716 5169  
Fax: (351) 21 716 5169

NÚMERO/number: **96/CEP.410**

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

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

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

**NP EN ISO 9002:1995**

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

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

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

Luis Fonseca  
Director Geral/General Director



**SOQUÍMICA**  
Sociedade de Representações de Química, Lda

R. Coronel Santos Pedroso 15 · 1500-207 Lisboa **Tel 21 716 5160 · Fax 21 716 5169**

R. 5 de Outubro 269 · 4100-175 Porto **Tel 22 609 3069 · Fax 22 600 0834**

E-mail: [soquimica@mail.telepac.pt](mailto:soquimica@mail.telepac.pt)

[www.soquimica.pt](http://www.soquimica.pt)

# Wine, chemistry and song\*

JORGE CALADO<sup>(1)</sup>

## 1. Origins

[The lecture starts with a video of Carl Orff's *Carmina Burana* (1937) showing the section "In taberna quando sumus", in the 1975 production by Jean-Pierre Ponnelle. The men's chorus describe what is going on in the tavern: the drinking, the gambling, the nudity – especially the former. Everyone drinks: the mistress, the master, the soldier, the cleric, the man, the woman, the servant, the maid-in-waiting, the quick man, the lazy man, the white man, the black man, the regular and the stray customer, the greenhorn and the wise man, the poor man, the invalid, the exile and the man nobody knows, the boy, the greybeard, the president and the deacon, the sister and brother, the old man, the mother, that woman, this man, a hundred drink, a thousand drink.]

I began the preparation of this lecture by looking into an old edition of the *Encyclopædia Britannica*, always a good starting point. There I learned that the three most commendable drinks are water, milk and wine. (Three is, of course, a biblical number and the proverb tells us that good things, as well as bad ones, come in threes.)

"Wine is as old as civilization, and no drink except water and milk has won such commendation through the ages. It is used to perform rites in churches; to observe memorable occasions; to launch ships; to minister to the sick; to welcome guests; to inspire the mind. It

is essentially a drink of moderation; when used to excess, wine itself is abused."

Water is so common that it is almost taken for granted. Seventy per cent of our bodies and three quarters of the surface of the terrestrial globe (which should really be called Water instead of Earth) are water. As for milk, many of us have forgotten what it tastes like. The general perception is that milk is for children and wine for grown-ups.

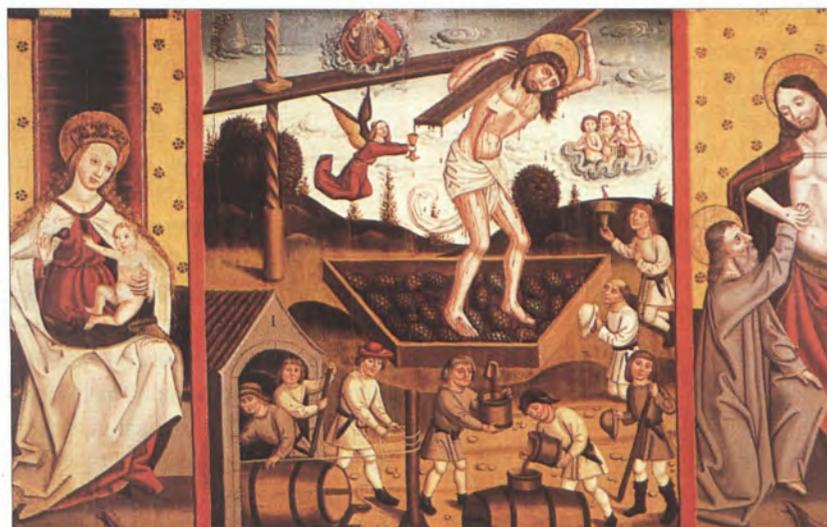
Wine is an old creation, probably over 10 000 years old. Egyptian papyruses from 2500 BC refer to the use of grapes for making wine. Vineyards existed and wine was cultivated in the Middle East as far back as 4000 BC, most likely even

earlier, around 8000 BC. The evidence of cultivated vines in Georgia goes back to 7000 BC. China, too, appears to have known wine around 4000 BC. In *Paradise Lost* (1667), John Milton seemed to have entertained the idea that the fruit that Eve and Adam had eaten was of an intoxicating nature – arbutus-berries rather than apples, perhaps?

*Soon as the force of that fallacious fruit,  
That with exhilarating vapour bland,  
About their spirits had played, and  
inmost powers  
Made err, was now exhaled.*

It is well known that the Bible ascribes the discovery of wine to Noah, maybe as

fig. 1 The Mystic Press, Bavarian painting, c. 1500



\*Lição inaugural do XXIII Congresso Mundial da Vinha e do Vinho (78.ª Assembleia Geral do OIV), proferida no Grande Auditório do Centro Cultural de Belém a 22 de Junho de 1998.

<sup>(1)</sup>Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa

a thanksgiving celebration after the Flood and the safe landing of the Ark on Mount Ararat. According to the Book of Genesis, "And Noah began to be an husbandman, and he planted a vineyard. And he drank of the wine, and was drunken; and he was uncovered within his tent" (9:20-21). After forty days and forty nights of torrential rain and one hundred and fifty days of the Flood he had more than earned the novel pleasure of wine tasting!

Plenty of vineyards, wine miracles, transmutation of water into wine and vinous metaphors can be found in the Bible, particularly in Isaiah. A good example is the Mystic Press – fig. 1 – with its clear identification of wine with Christ's blood: "Who is this that cometh from Edom, with dyed garments from Bozrath? This that is glorious in his apparel, travelling in the greatness of his strength? I that speak in righteousness, might to save. Wherefore art thou red in thine apparel, and thy garments like him that treadeth in the winefat? I have trodden the wine press alone; and of the people there was none with me: for I will tread them in mine anger and trample them in my fury; and their blood shall be sprinkled upon my garments, and I will stain all my raiment" (63:1, 2, 3).

The drink is also expressed by a simple, beautiful word, made up of only four or five letters, a bit like a molecule with a small number of atoms. That word has a similar sound (and look) in a number of languages: Wine, Vin (French), Wein (German), Wijn (Dutch), Wino (Polish), Vynas (Lithuanian), Vino (Spanish), Vinho (Portuguese), Vinum (Latin), Yayin (Hebrew), etc. All these denominations derive probably from Oinos (Greek), an indication that wine came into Western Europe from Greece, through Italy. Most likely it originated in the Middle East or even further East, in Asia. Wherever it came from, the truth is that cultivation of the vine and wine production are synonymous with civilization. The culprit is the common vine or *Vitis vinifera*, seen here in an unusually pictorialist photograph by the great landscape photographer, Ansel Adams – fig. 2. This is a picture full of life, with

the young leaves shooting out like the wings of a butterfly ready to take flight. Vines bear grapes and the rest, as in photography, is chemistry – the chemistry of wine.

## 2. The Drink of Gods

Ambrosia and nectar were the food and drink of the Gods, but wine must have run a very close second to nectar in the Gods' preferences. Bacchus/Dionysus would have made sure of that. During the Renaissance, as Edgar Wind wrote,



fig. 2 ANSEL ADAMS, *Vitis vinifera*, 1959

"to laugh at the pagan gods with understanding became a sign of humanist grace". This is precisely what some great Renaissance artists did. I am particularly fond of a famous painting by Giovanni Bellini, *The Feast of the Gods*, now in the National Gallery of Art, in Washington, DC – fig. 3. The painting has an interesting story. Although signed and dated 1514 by Bellini, it was partially repainted (background landscape, changes and additions to the main figures) by Titian, most probably in 1529. We know this from Giorgio Vasari's *Lives of the Artists* (1568): "and as, being an old man [Bellini was an octogenarian in 1514], he was not able to finish the work completely Titian was sent for to do so, as the most capable of all the other painters".

*The Feast of the Gods* had been created to decorate the private rooms of Alfonso d'Este, Duke of Ferrara, at the instigation of his sister, Isabella d'Este. It shows the Gods involved in much drinking and groping, in what looks like the beginning of a bacchanalia! They are easily recognizable by their symbols and attributes: the staff of Mercury, the trident of Neptune, the wreath of wheat in Ceres's hair, the laurel wreath and lyre of Apollo, the eagle of Jupiter, the flute of Pan, etc. As usual, Priapus (all dressed-up) is abusing a half-naked Ceres. Nymphs and satyrs complete the composition. The odd thing about this painting is that the Gods do not look happy and do not seem to be having a good time. Maybe Bellini's heart was not in the picture – he was an old man, and had made a name as a painter of saints, not of profane scenes. More likely, the wine (or nectar) the Gods were drinking was not of a good vintage year...

Grapes were a popular subject for painting throughout the nineteenth and eighteenth centuries. The main reason for this was obvious: coming in bunches or abundantly endowed clusters, grapes stood for wealth and fertility. They were common components of still lifes and also provided good topics for trompe-l'oeil paintings. There is a story that Apelles, the greatest painter of antiquity (4th century B.C.), created such a realistic picture of grapes that birds would come through the open window to peck at them. A recent (1999) exhibition at the Musée de Beaux-Arts in Bordeaux, *The Grapes of Silence*, was devoted to grapes in painting.

## 3. Drinking Songs

Alfonso d'Este's wife was the (in)famous Lucrezia Borgia. According to legend, she often did away with her enemies by poisoning their drinks. She was the daughter of a Spanish cardinal (later Pope Alexander VI). Despite her several betrothals and marriages, her last, to Alfonso, seems to have been a tranquil one and she spent a life devoted to charitable works and the education of her eight children. Her bad reputation is totally undeserved, but it has made for



fig. 3 GIOVANNI BELLINI, *The Feast of the Gods*, 1514

great fiction and great art. Titian painted a famous portrait of her. In Gaetano Donizetti's opera, *Lucrezia Borgia* (1833), she unknowingly poisons her long-lost son, Gennaro.

There is a tradition of drinking songs in opera that goes back to the very beginning of the form. In Claudio Monteverdi's *L'Incoronazione di Poppea* (1643), the Roman emperor Nerone and his friend the poet Lucano carouse and get drunk while singing a madrigal. Donizetti's opera, *Lucrezia Borgia*, is no exception, for it boasts a famous drinking song; it is sung by one of Lucrezia's enemies, Maffeo Orsini (a mezzo in a trouser role). At Princess Negroni's party the roisterers praise the wines of Madeira, Cyprus, Syracuse and the Rhine. Little they know that soon they will die in agony – the wine having been poisoned by Lucrezia. The title of the song is "Il segreto per esser felice" and it goes like this:

*The secret of happiness*

*I've learned by living – I'll teach it to my friends.*

*Whether the sky be cloud or clear,*

*In any weather, hot or freezing,*

*I frolic and drink and laugh at the fools*

*Who worry about the future.*

Wine drinking causes both enjoyment and derangement. In Giacomo Puccini's *Il Tabarro* (1918) the stevedore Tinca drinks to forget and drown thoughts of revolt. He who drinks does not think; he who thinks does not laugh – and the 'improviso' ends in a burst of syncopated laughs. Likewise, Turiddu, in Pietro Mascagni's *Cavalleria Rusticana* (1890), in a moving farewell to his mother, attributes the nonsense of his words to the wine that he has just been drinking. He then rushes out to meet his rival, Alfio, in a duel that will prove fatal.

The most famous drinking song is, perhaps, the so-called (erroneously) 'champagne aria', sung by Don Giovanni to urge his servant Leporello to round up all the pretty girls in the village and bring them to the super-party he is holding at the palace. The aria "Fin ch'han dal vino" bubbles with energy, confidence and zest for life, and is a challenge – among many others – to the baritone who sings the title-role in Mozart's opera.

*Now prepare  
a great feast*

*until the wine  
makes all heads reel:  
any girls you may find  
in the square  
bring them  
along too.*

It is often said that Don Giovanni is the Hamlet of operatic characters – so multifarious that no single singer can do it justice. I was lucky to hear, as a young student of chemical engineering, one of the best interpreters of the part, the Austrian baritone Eberhard Wächter. He came to Teatro de São Carlos, Lisbon, in 1960, for a famous production of *Don Giovanni* conducted by Michael Gielen. At the age of thirty, he was at the peak of his career and totally convincing in the role. The rest of the cast was no less distinguished: Montserrat Caballé, Teresa Stich-Randall, Erich Kunz, Waldemar Kmentt. This is a production fortunately preserved on disc. It should be remembered that one of the greatest Don Giovannis of all time was the Portuguese singer Francisco de Andrade (1859-1921), who was immortalized by his friend, the German expressionist painter Max Slevogt (1868-1932), in a series of paintings and drawings – fig. 4.

Song and wine are interwoven. You may be too shy to speak the truth, but after a few glasses of wine, you can go further and blare it out in song. It is said that the best way to appreciate our national song, 'fado', is in the company of a bottle of good wine. Singer and listener establish a bond through drink. An example is a picture by one of our latter day realist painters, José Malhoa (1855-1933), *O Fado* (1910) – fig. 5. The abuse of wine (mentioned in the initial quote from the *Britannica*) is just around the corner... Nothing new in this: as Anacharsis, the philosopher, said, the vine bears three clusters, "one for pleasure, the second for drunkenness and the third for repentance".

Already in the 16th century, it was said that there were five good reasons for drinking wine: the arrival of a guest, because you are thirsty, because you may be thirsty later, because it is good and ANY OTHER reason. François

Rabelais (c. 1494-1553), who was an expert on these matters, advised us to be prepared and drink before thirst stroke. That way we would never feel thirsty... Drunk in moderation, wine provides a life-enhancing experience. It is drink that revives Falstaff after his dunking in the Thames. In Verdi's opera, after the incident, he calls the innkeeper and asks for a tankard of mulled wine ("un bicchier di vin caldo"). He can then relax and look at life and the world with renewed pleasure. Wine reaches parts of his body that no other fluid can attain.

#### 4. A Bit of Chemistry

What is wine? Why is it so good? These are essentially chemical questions. The first is the identity problem, to be solved by analytical chemistry; the second lies in that gray area between chemistry and perception which is at the very root of the experience of being alive. The answer to the first question is never simple because in the real world nothing is ever pure and many of the impurities – most of them, in fact – may exist in concentrations well below the detection limit (with the standard methods of analysis). We tend to associate crystals with the purity of the solid state, but even the most beautiful crystal has been contaminated with an alien atom or ion here and there, and is blemished with defects and dislocations. Purity is a divine attribute and does not belong in nature. The drama is that some of those traces of impurities may contribute to our appreciation (or distaste) of the product. (We should remember that we love people for their faults as well as for their qualities.) It is essential to find out what those impurities are. In modern wine technology, better and better techniques are needed to identify the crucial components responsible for wine's colour, texture and taste.

Natural products – and wine is, certainly, a gift of nature – are even more impure than synthetic ones. The complexity of natural things (in terms of structure, composition, etc) is a corollary of evolution. Ultimately, everything derives from nature. Even synthetic materials have to be made from what already

exists on our planet. Stainless steel can be eventually traced to iron ore and coal; cellulose and rayon come from wood. The adjective 'synthetic' usually means that nature has been helped by the hand of man (which is often the hand of woman).

What is the chemical composition of wine? Since wine is made from grapes, we have to look into the different components of this fruit. Grapes contain a lot of water and also sugars (fructose and glucose), acids (tartaric, malic, citric, tannic), phenols (in red grapes), pectins, aromatic compounds (terpenes, like geraniol) and metals – mainly potassium (but also calcium and magnesium). The by-products of yeast activity during fermentation should also be con-

sidered. Sucrose, whether natural or added, is enzymatically split into glucose and fructose. Alcohols are formed, mostly ethanol but also glycerol. Tartrate salts (mainly of potassium) crystallize and tend to precipitate as wines age in bottles and old casks. All in all, quite a substantial body of chemistry.

For the imaginative chemist, tartaric acid is probably the most interesting of all the major wine components, for it can serve as the introduction to a new molecular property, that of chirality. Molecules exist that are composed of the same atoms connected in a similar way, and yet they are different in the same way that our right hand (or foot) differs from our left hand (or foot). (To feel the difference, try to shake the left hand of a

fig. 4 MAX SLEVOGT, *Francisco de Andrade as Don Giovanni*, 1902





fig. 5 JOSÉ MALHOA, *O Fado*, 1910

friend with your own right hand!). Chiral molecules, like a pair of hands, are similar but not identical. They are mirror images of one another but not superimposable. Two such objects – hands, shoes, molecules, etc – are said to be chiral (from the Greek,  $\chi\epsilon\iota\rho$  (cheiro), for hand; the same root as in chiromancy or chiropractice). Because of their similarity, some of their properties will be the same, but not all the properties. It was Louis Pasteur (1822-1895) who, literally, shed light upon the amazing structure of this organic compound – butane-diol-dioic, better known as tartaric acid, fig. 7.

### 5. In Praise of Pasteur

At the beginning of the 19th century people knew a lot about light but very little about chemical bonds. The properties of light, investigated by Isaac Newton (1642-1727) and Christiaan Huygens (1629-1695) in the 17th century, had a tremendous impact on language and man's perception of nature. Unlike the *Principia* (1687), Newton's *Opticks* (1704) was written in English and as such became much more accessible to the layman (also because it dealt with natural phenomena involving light and colour, familiar to all). Old figures of

speech came back with a vengeance. Henry Brooke's philosophical poem, *Universal Beauty*, written in 1728, refers to light as "the spark, the lamp, the ray, Essence or effluence of Essential Day". A new style of poetry arose – that of the "Scientific" poets (to which Brooke belonged). In the late 1700s and early 1800s, light had few secrets for both scientists and artists. Phenomena like double refraction, polarization and interference were well known. The painter Joseph Wright of Derby (1734-1797) specialized in the depiction of scenes where primary and secondary light sources (both natural and artificial) played a central role.

The phenomenon of polarization had been known since the time of Huygens (who discovered it, but was unable to find an explanation for it). Newton, too, had affirmed that a ray of light may have "sides". Polarized light looks no different from normal light (it has the same frequencies or colours), but in it the electric and magnetic fields each oscillate on a single plane. In time, it was found that certain crystals – like quartz – and solutions of certain substances – like sucrose – had the ability to rotate, by a certain angle, the plane of polarization of light: some to the right (dextrorotatory) and some to the left (levorotatory). The

corresponding property is called "optical rotation". Jean-Baptiste Biot (1774-1862), a very imaginative French professor of mathematics, applied these tools to the analysis of sugars, thus founding modern saccharimetry. For this work he was awarded, in 1840, the Rumford Medal of the (London) Royal Society.

Pasteur completed his first startling piece of research, on racemic acid, in 1848. He was then twenty-six. It was known that racemic acid, found during wine-making, had the same chemical formula and composition of commercial tartaric acid; however, whereas the latter is optically active and rotates the plane of polarized light, racemic acid is, in that respect, inactive. Being interested in crystals, Pasteur prepared and studied some nineteen different tartrates, but concentrated his attention on a particular salt of racemic acid – the sodium ammonium one. By close observation under the microscope, he discovered that its crystals were of two geometric types, mirror-images of one another. He carefully separated the two classes of crystals, and later found that their solu-

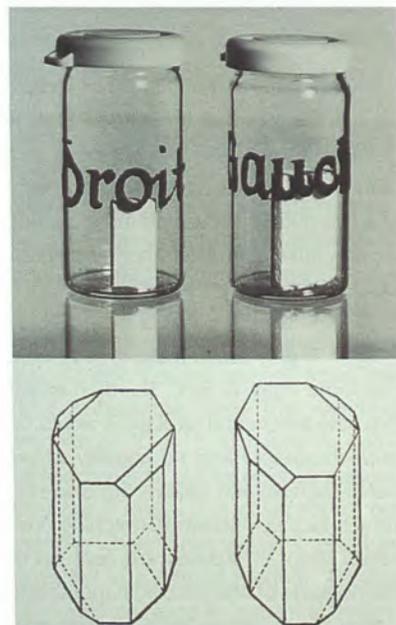


fig. 6 Mirror-image crystals of sodium ammonium tartrate, synthesized by Pasteur, and drawings of similar crystals

tions had opposite optical rotations: one was dextrorotatory and the other levorotatory. This explained why racemic acid, being an equal mixture of the two, was optically inactive. A new molecular property had been discovered: chirality. Pasteur was so excited by his discovery and conclusions that he told a chemistry assistant: "I am so happy that I am shaking all over and am unable to set my eyes again to the polarimeter!"

Pasteur was, indeed, very lucky, for most substances that are a mixture of enantiomers (the jargon for structures which are nonsuperimposable mirror images of one another) do not separate so easily into crystals that contain only molecules of one type (say, left-handed molecules) or another (right-handed ones). In the case of racemic acid, the left-handedness of a microscopic molecule was carried over into the macroscopic crystal (and the same with the right-handed molecule and corresponding crystal). To make his case clear, Pasteur prepared large, beautiful crystals of each form and stored them in bottles that he labelled "droit" (right) and "gauche" (left) – fig. 6. Later he repeated the optical rotation experiment for Biot, who was so excited that he declared: "My dear child, I have loved science so deeply throughout my life that this stirs my heart."

What is behind the chirality of tartaric acid is the fact that the carbon atom is tetravalent, with the four valences in a tetrahedral arrangement. Each one of the two middle carbon atoms of tartaric acid is linked (in a tetrahedral disposition) to four different groups: H, OH, CO<sub>2</sub>H and the other half of the molecule – fig. 7. If only two of these groups were the same – say, A, B, C, B – then all the possible tetrahedral structures would be superimposable and no chirality would occur. Screws and helices are also chiral – a fact well known to machine operators. Also all proteins are built up of amino acids of one specific handedness – they are all lefthanded! God, who may or may not play dice, is surely lefthanded.

Righthandedness (and lefthandedness) are also important in our appreciation of

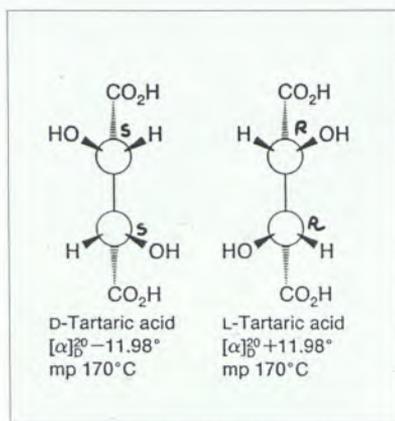


fig. 7 Mirror-image structures (enantiomers) of tartaric acid

paintings. In the West, we read and analyse pictures both clockwise and from left to right. As an example, look again at Bellini's *The Feast of the Gods* – fig. 3. Obviously, it does not make sense to examine it from right to left, as it does not make sense to tell a tale backwards (flashback). The effect usually follows the cause, not the other way round. Even if there is no lettering involved, it is often easy to notice that a projected slide is back to front. On a two-dimensional screen, this is yet another form of chirality. Looking at a painting of the Madonna and Child, the Child appears on the right (close to the heart of the Holy Mother) and our eyes describe a clockwise rotation, going from the head of the Virgin to that of young Jesus.

If the picture is back to front, it does not feel right, for the movement is now anti-clockwise. It should be noted that the Japanese read from back to front and from right to left, so their cultural appreciation of a picture is the opposite of ours. This is why a print such as *The Great Wave of Kanagawa* (1830-31) by Hokusai is so much more terrifying to a Japanese than to a European. By reading it from right to left, a Japanese is facing head-on the destructive power of such a gigantic wave. A European, on the contrary, looks at it from the safe side of the wave's back – fig. 8

## 6. Wine Goes Bad

Pasteur's contributions to the development of the wine industry did not stop with his investigations of tartaric acid. After all, he came from Arbois, in the Jura plateau (a wine-producing region) and considered wine to be "the most healthful and most hygienic of beverages". In 1862 he was called by Emperor Louis Napoléon to the Palace of the Tuileries to solve a pressing national problem: while in storage, wine was turning vinegary – a disastrous event for French exports. By this time, Pasteur had already studied several fermentation processes and discovered the important role played by micro-organisms in such processes. Later he was able to show that the minute organisms causing fer-



fig. 8 HOKUSAI, *In the Hollow of a Wave off the Coast at Kanagawa*, c. 1830-1

mentation were not spontaneously generated, but came from similar organisms that impregnated ordinary air. The spoiling of wine could then be prevented by what came to be known as "Pasteurization" – a heating treatment (to about 57°C, for a few minutes) that kills the bacteria without affecting the flavour and aroma of wine. Pasteur's contributions to chemistry, food science and medicine are immense, and he richly deserved all the honours bestowed upon him – fig. 9. He was also an accomplished draughtsman and painter.

The abnormal fermentation of wines was not the only problem affecting the wine industry in the 19th century. Three (a biblical number) plagues devastated the European vineyards: oidium and mildew, which are parasitic fungi; and the phylloxera or grape louse, introduced into Europe between 1858 and 1863 when American vines were brought over for grafting purposes. Very few castes in Europe escaped the phylloxera plague – one of them was Quinta do Noval in Portugal, nowadays a famous brand of Port Wine.

## 7. Ten Thousand Secrets

Over nine hundred volatile aroma compounds have been isolated from wines. More than 160 esters alone have been identified. Most of those 900 substances occur at concentrations between  $10^{-4}$  and  $10^{-9}$   $\text{g l}^{-1}$ , well below the limit of sensory perception (which lies around 0.1  $\text{g l}^{-1}$ ). Rabelais was probably referring to all those compounds when he wrote

*Bottle, whose mysterious deep*

*Does ten thousand secrets keep.*

However, all those small concentrations add up, and in combination they may be very significant. Besides ethanol, ordinary wine contains about one gram of aromatic (in the common sense of smell, rather than the chemical one of having a benzene ring) compounds per



fig. 9 To the glory of Louis Pasteur

liter. As Griffith Edwards has remarked, "it is the dirt in the drink which makes it attractive to the nose and the palate".

In many cases it is possible to associate an identifiable chemical substance (or group of substances) with a specific sensory attribute, like the odour or flavour of a particular type of wine. Once that has been established, the gates are open to forgery: the substance or substances in question can then be added to an inferior wine with the aim of recreating the more superior (and dearer) one. Analytical chemistry techniques, which can distinguish between naturally produced substances and synthetic ones (or originating from other sources), have to be devised. One such a technique, appropriately named SNIF-NMR (from site-specific natural isotope fractionation by NMR), looks at isotope ratios, for instance the deuterium/protium ratio, D/H, wherever a Hydrogen atom appears in the molecule. Another useful ratio is that

of the carbon isotopes,  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}$ . These ratios vary with the type of grapes, wine region, etc. A European isotopic data bank has been set up at the Institute of the Environment in Ispra, Italy, and SNIF-NMR has become the officially recommended technique to spot the addition of sugar in wines. The radioactive  $^{14}\text{C}$  content is another revealing indicator: natural substances have  $^{14}\text{C}$ , but synthetic products, made from petroleum derivatives that have decayed ages ago, do not. Forgers already spike the right substances with the required amounts of  $^{14}\text{C}$  or  $^{13}\text{C}$  to imitate the natural components, but for obvious reasons they put it where it is cheapest to, not over the whole molecule, as it would be expected in a natural product. Another strict method, good for detecting forgery, is IRMS (isotope ratio by mass spectrometry) which yields the spatial distribution of oxygen isotopes,  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ . Values of  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$  ratios for water from musts and wines show variations according to

vine growing site, harvest season and vintage year.

## 8. Playing with Statistics

One of the aims of the wine industry is to characterise and preserve the wines' individual tastes and qualities. Hence the old advice of never putting new wine in old bottles. It comes from the Bible (Mark 2:22): "And no man putteth new wine in old bottles: else the new wine doth burst the bottles, and the wine is spilled, and the bottles will be marred: but new wine must be put into new bottles;" ("and both are preserved.", added Luke 6:30). Being the top producer of cork, Portugal has made a contribution towards the preservation and distribution of wine – fig. 10. The use of corks in wine bottles seems to have become common towards the end of the seventeenth century, in large part as a result of the work of Dom Pierre Pérignon, a Benedictine monk appointed treasurer of the Abbey of Hautvillers in 1668, at the age of twenty-nine. He is universally considered to be the father of the champagne trade.

An important development was the accidental discovery in 1775 that grapes left to rot on the vines produced a sweetness and bouquet unobtainable otherwise – the so-called "pourriture noble". Wine tasting is a ceremony. Conducted properly and slowly, it amounts to what we call, in thermodynamics, a fractional distillation. The first components to escape when we rotate the glass in anticipation of a good drink are the more volatile and ethereal substances; as we drink the wine and the volume decreases, the heavier, fattier odours come out; at the bottom of the glass, the rancid esters and residue are better left alone.

In what regards wine quality control, instrumental methods of analysis are accurate and objective, but they are not sufficient for a proper evaluation, in line with customer's preferences. They should be complemented by a descriptive sensory analysis, involving attributes such as appearance, colour, odour, flavour, body, etc. In the 1980s, A. C. Noble and collaborators developed a

sensory vocabulary that has proved useful in the characterization of a whole variety of wines. Einer Risvik and Hanne Sivertsen, from MATFORSK (the Norwegian Food Research Institute), have chosen seventeen sensory attributes – including nine from the standard aroma terminology of Noble – to describe thirty French red wines, selected from the main regions of France. The used terms divided into twelve sensory attributes and five integrated terms, as follows

Colour intensity  
 Colour tone  
 Astringency  
 Fruit acidity  
 Fruitberry aroma  
 Vegetal aroma  
 Spicy aroma  
 Wood/vanilla aroma  
 Animal aroma  
 Floral aroma  
 Chemical aroma  
 Earthy aroma  
 Suppleness  
 Body  
 Harmony  
 Potential  
 Elegance

These attributes were assessed, for each wine, by a panel of eight wine tasters using a scale from "none" to "strong" (except for *colour tone*, which ranged from "yellow/red" to "red/blue"); as for the five integrated terms, they were

simply listed as "present" or "not present". A two-way analysis of variance (ANOVA) was run. Principal Component Analysis (PCA) was used to examine the overall pattern among wines. It became obvious that it was possible to obtain a good separation of the various wines by region and vintage year utilizing those techniques. Fruity attributes like "fruity acidity", "floral aroma", "fruitberry aroma" and "colour tone" are negatively correlated to "chemical aroma", "earthy aroma", "wood/vanilla aroma", "animal

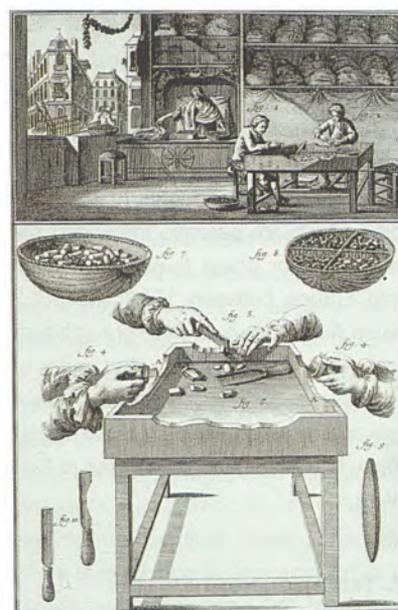


fig. 10 DIDEROT (Ed.), *Encyclopédie* 1751-72, The corkmaker

aroma", etc – fig. 11 (Ref. 5). Two principal components accounted for 65% of the variation: the first, PC1, an aroma axis, progressing from fruit and berry aromas to vegetal aroma and the more ripened animal and vanilla aromas; the second, PC2, could be described as a mouthfeel and colour axis, going from suppleness to astringency, potential, colour intensity and colour tone. As can be seen from fig. 12 (Ref. 5), Bordeaux and Rhône wines score higher in astringency, colour intensity and colour tone than Burgundy and Beaujolais wines, which are suppler. Curiously, a rotation of 180° around the horizontal axis of the diagram – an operation chemists are expert at – replicates the geography of

France's wine producing regions: Rhône south of Burgundy and Bordeaux west of Rhône.

It was Bordeaux wine, of course, that revived Nemorino's fortunes in Donizetti's *L'Elisir d'Amore* (1832). The best love potion is, very often, a good wine. Wine liberates the spirit and turns people into daring heroes. As Dr. Samuel Johnson (1709-1784) said, "He who aspires to be a hero must drink brandy". On the other hand, if you pretend to look innocent or prudish, you claim that you do not drink wine. This is what Mariandel does in the last act of Richard Strauss's *Der Rosenkavalier* (1911): "Nein, nein, nein, nein! I trink' kein Wein". Of course, the audience knows better. The singer is a double impersonator: a female soprano playing a man disguised as a woman (who is, in turn, being courted by a 'real', boorish man). Only in opera!

### 9. Time for a Waltz

In 1869 Johann Strauss Jr. composed a waltz for the Festival Ball of the journalists' association, 'Concordia'. Jacques Offenbach, then living in Vienna, won the competition with *Abendblätter*. Strauss's entry, *Wein, Weib und Gesang* – in other words, "Wine, Woman and Song" – became, however, of his most popular waltzes. The title comes from a famous saying of Johann Heinrich Voss

*Wer nicht liebt Wein, Weib und Gesang  
Der bleibt ein Narr sein Leben lang.*

or

*He who doesn't love wine, woman and  
song  
Remains a fool his whole life long.*

It is one of Strauss's most elaborate waltzes, consisting of a long introduction, a march, four little waltzes and a coda. The unusually long orchestral prelude evokes the romanticism of Mendelssohn and Weber and stretches through ninety-one bars, running into seventeen pages of the score; the march has something of the pomposity which we

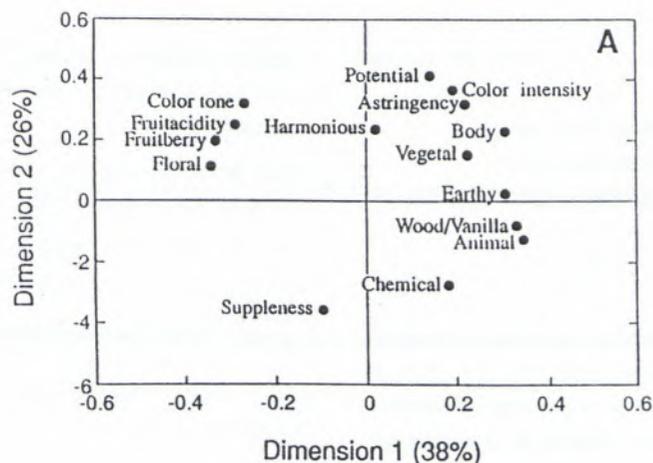


fig. 11 PCA loadings for PC1 and PC2 (ref. 7)

associate with Wagner's *Die Meistersinger von Nürnberg* (1868); the second of the four waltzes is a quotation from his own *Geschichten aus dem Wiener Wald* (1868) or "Tales from the Vienna Woods". Richard Wagner, never known for his generosity towards fellow composers, called Johann Strauss Jr "the most musical brain I've ever known". *Wein, Weib und Gesang* was Wagner's favourite waltz. There is story that on his sixty-third birthday (1876, the year *Der Ring des Nibelungen* was premiered at Bayreuth), while he was being fêted by an amateur orchestra conducted by Anton Seidl, Wagner became impatient, got up, took the bâton and led the orchestra in a stirring account of "Wine, Woman and Song".

As Peter Conrad has observed, "opera generally contents itself with raising glasses; operetta is fond of showing what happens afterwards". This is the difference between, say, Verdi's *La Traviata* (with its famous "Brindisi") and Strauss's *Die Fledermaus* (The Bat, 1874). At the end of the II act of Strauss's operetta, Prince Orlofsky (usually played by a female singer) proclaims champagne the king of all wines. Champagne bubbles are little stars; drinking champagne, is surely the quickest way to Heaven.

*In the grape's fiery stream,  
tralalalala  
a heavenly substance is sparkling  
tralalalalala*

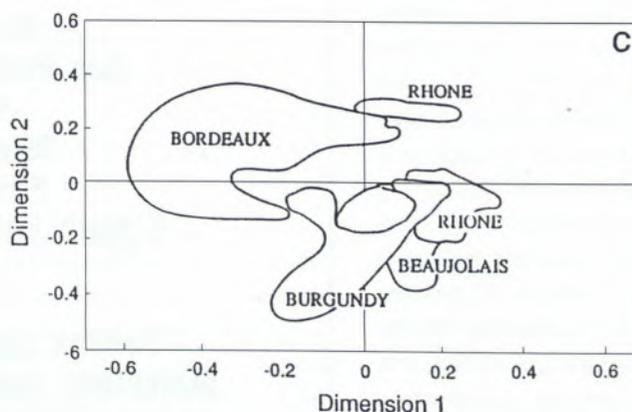


fig. 12 PCA consensus scores for PC1 and PC2 (ref. 7)

*kings as well as emperors  
are fond of laurel wreaths  
but as the same time they are equally  
fond  
of the grapes's sweet juice.  
Raise your glasses, then,  
and together drink a toast  
to the king of all wines,  
to the king of all wines!*

Its imperial majesty, King Champagne the First, commands allegiance throughout the world, and a kind of communion is forged between all drinkers, men and women. Falke, the original batman of the operetta's title, realizes that each person has found a partner, so it is time to celebrate the delights of brotherhood and sisterhood. It all gets rather sentimental and syrupy, but soon the "Thunder and Lightning" polka animates everyone into a frenzy. Needless to say, the third act takes place in a prison! Wine should indeed be enjoyed but not abused.

*[The lecture ends with a video of the Finale of the II act of Die Fledermaus, in the Otto Schenk production for the Bayerischen Staatsoper in Munich, with Eberhard Wächter, Pamela Coburn, Janet Perry, Wolfgang Brendel, Brigitte Fassbaender, conducted by Carlos Kleiber in 1985.]*

#### Acknowledgements

I prepared this lecture during my sabbatical term at the Department of Chemistry, Cornell University, in the Spring of 1998. I am most grateful to Professor Roald Hoffmann for his hospitality and for many stimulating discussions and suggestions. I should also like to thank Dr Einar Risvik, from the Norwegian Food Research Institute, for providing me with copies of his papers on the interaction between people and the products they/we consume, such as wine. I am very much looking forward to the publication of a book he is co-editing on consumer values and behaviour.

#### Bibliography

1. Lloyd Eric Reeve and Alice Means Reeve, *Gift of the Grape*, Filmer Publ. Co., San Francisco, 1959.
2. Hugh Johnson, *Vintage: The Story of Wine*, Simon & Schuster, New York, 1989.
3. Ron S. Jackson, *Wine Science – Principles and Applications*, Academic Press, San Diego, 1994.
4. Roald Hoffmann and Shira Leibowitz Schmidt, *Old Wine*, New Flasks, W. H. Freeman, New York, 1997.
5. Rene J. Dubos, *Louis Pasteur – Free Lance of Science*, Little Brown, Boston, 1950.
6. Griffith Edwards, *Alcohol – The Ambiguous Molecule*, Penguin Books, London, 2000.
7. Hanne K. Sivertsen and Einar Risvik, "A Study of Sample and Assessor Variation: A Multivariate Study of Wine Profiles", *Journal of Sensory Studies*, 9 (1994), 293-312.
8. Hanne K. Sivertsen, Borge Holen, Frithjof Nicolaysen and Risvik, "Classification of French red wines according to their geographical origin by the use of multivariate analyses", *J. Sci. Food Agric.*, 79 (1999), 107-115

# KONIK - TECH®

## Kromatografia + Espectroscopia

**CROMATOGRAFIA: HRGC / HPLC  
ESPECTROSCOPIA/ESPECTROMETRIA  
ENGENHARIA  
EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO  
PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS  
CIÊNCIA DE MATERIAIS/VÁCUO**

**Konik-Tech, S.A.**

**Rua Prof. Veiga Ferreira, 6B**

**1600 Lisboa**

**Telef. 21757 35 47**

**Fax. 21757 34 85**

**E-mail: [lisboa@konik-group.com](mailto:lisboa@konik-group.com)**

**Vendas: [sales@konik-group.com](mailto:sales@konik-group.com)**

**Marketing: [marketing@konik-group.com](mailto:marketing@konik-group.com)**

**Serviço Técnico: [SAT@konik-group.com](mailto:SAT@konik-group.com)**

**[www.konik-group.com](http://www.konik-group.com)**

## EPTIS

### A nova base de dados europeia de esquemas de ensaios de aptidão para laboratórios analíticos

J. M. F. NOGUEIRA, C. A. NIETO DE CASTRO

**N**UM MUNDO CADA VEZ MAIS COMPETITIVO, a qualidade representa definitivamente um papel decisivo na credibilidade dos laboratórios analíticos. Neste contexto, o desempenho dos mesmos deve ser sistematicamente demonstrado através da participação em esquemas de ensaios de aptidão, coordenados por intermédio de entidades organizadoras independentes, que estabelecem as regras de execução e de interpretação dos resultados e desta forma, avaliam a competência técnica dos laboratórios analíticos.

A base de dados EPTIS, pretende fundamentalmente criar um importante elo de ligação entre todos os potenciais laboratórios participantes e os organizadores de esquemas de ensaios de aptidão, assim como sistematizar toda a informação europeia disponível.

#### Introdução

Na actual era da qualidade, qualquer laboratório analítico que pretenda ser acreditado tem de demonstrar periodicamente que desempenha o mais correctamente possível as funções a que se propõe, podendo desta forma evidenciar maior credibilidade e competitividade com a mais directa concorrência. Assim, os laboratórios que efectuem análises de rotina, devem ser alvo de uma verificação regular da rastreabilidade dos métodos assim como da competência dos analistas envolvidos.

Uma forma pertinente de avaliar o desempenho dos laboratórios analíticos consiste na participação em estudos interlaboratoriais. No entanto e apesar de muito úteis, o número de participantes envolvidos, por vezes inferior a dez,

não é estatisticamente consistente podendo introduzir distorções na avaliação dos resultados.

De acordo com o guia ISO 43, define-se esquemas de ensaios de aptidão (PTS: "proficiency testing schemes"), como sendo comparações interlaboratoriais organizadas regularmente e destinados a avaliar a competência dos laboratórios assim como do pessoal analítico. A grande maioria dos PTS operam no campo da química analítica sobretudo em ensaios ambientais e alimentares, mas também no domínio da física e da tecnologia em geral, sendo concebidos, executados e avaliados por organizadores privados e institutos governamentais. Consistem genericamente na distribuição continua de amostras aos vários laboratórios participantes, no sentido de serem efectuadas análises a diversos parâmetros, recorrendo para tal aos métodos analíticos que usualmente adoptam ou previstos pelo organizador.

Há basicamente dois tipos de PTS, que são os destinados a verificar a competência de um dado grupo de laboratórios para efectuar uma análise muito específica (ex. chumbo no ar) e os destinados a julgar a competência dum laboratório numa determinada área ou numa técnica analítica em particular (ex. análise vestigial de metais por espectrofotometria de absorção atómica).

Independentemente do tipo, os PTS são habitualmente organizados numa sequência de passos bem definidos, sendo o "z-score" ( $z=(x-V)/D$ ) o sistema de classificação mais amplamente utilizado para avaliação da competência dos laboratórios, consistindo no cálculo da razão entre a diferença do valor

medido ( $x$ ) com o valor verdadeiro ( $V$ ) de um dado parâmetro e o correspondente desvio padrão ( $D$ ).

Neste contexto, houve necessidade de desenvolver uma nova base de dados, fundamentalmente para conhecer todo o tipo de PTS organizados ao nível europeu, com o intuito de qualquer laboratório analítico ter a possibilidade de participar em circuitos apropriados, podendo desta forma criar condições para uma avaliação mais consistente da respectiva competência a custo reduzido.

#### A base de dados EPTIS

Desde a década de oitenta que a Comissão Europeia, através do programa de Normas, Medições e Ensaios – SMT (1994-1998), tem vindo a financiar diversos tipos de projectos de investigação e desenvolvimento relacionados por exemplo, com a implementação dos materiais de referência certificados (CRM's) e de novos métodos de medida, bem como na tentativa do levantamento de informação relativa aos PTS em alguns estados membros. As principais conclusões retiradas até então, foi a inexistência de informação suficiente em sintonia com as necessidades da procura, a utilização de sistemas diferenciados de avaliação por parte dos organizadores dos países em questão, bem como uma limitada participação internacional. Foi no sentido de colmatar todas as deficiências constatadas, que se elaborou e desenvolveu uma base de dados relativa aos PTS, acessível via Internet e sem restrições aos potenciais utilizadores, capaz de sistematizar toda a informação europeia.



figura 1 Países participantes na construção da base de dados EPTIS.

A base de dados EPTIS (European Proficiency Testing Information System) disponível em inglês, foi justamente desenvolvida numa acção concertada dos coordenadores nacionais dos PTS de dezasseis países europeus, nomeadamente, Alemanha, Áustria, Bélgica, Dinamarca, Espanha, Finlândia, França, Grécia, Holanda, Irlanda, Itália, Noruega, Portugal, Reino Unido, Suécia e Suíça. Esta acção foi financiada pela Comissão Europeia ao abrigo do programa de Normas, Medições e Ensaios (SMT) – 4.º Programa Quadro (Contrato SMT4-CT98-8002) como é apresentado na figura 1 e teve o apoio da "European co-operation for Accreditation" (EA), da "European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories" (EUROLAB) e da "Analytical Chemistry in Europe" (EURACHEM).

A implementação da EPTIS (ORACLE Database – EURING), cujo logotipo é reproduzido na figura 2, contém informação relativa aos organizadores de PTS que operam regularmente na União Europeia em vários campos de verificação, nomeadamente química analítica, física e tecnologia em geral, tendo sido coordenada pela BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing – Alemanha) entre 1998 e 2000. Desde 1 de Março de 2000, que toda a informação relativa aos PTS europeus pode ser consultada na Internet, através do endereço <http://www.eptis.bam.de/>, sendo o acesso gratuito. A estrutura da EPTIS possibilita desta forma a pesquisa relativa aos PTS europeus, tendo toda a informação sido disponibilizada pelos correspondentes organizadores e baseada

num questionário uniforme em sintonia com o guia ISO / IEC 43-1.

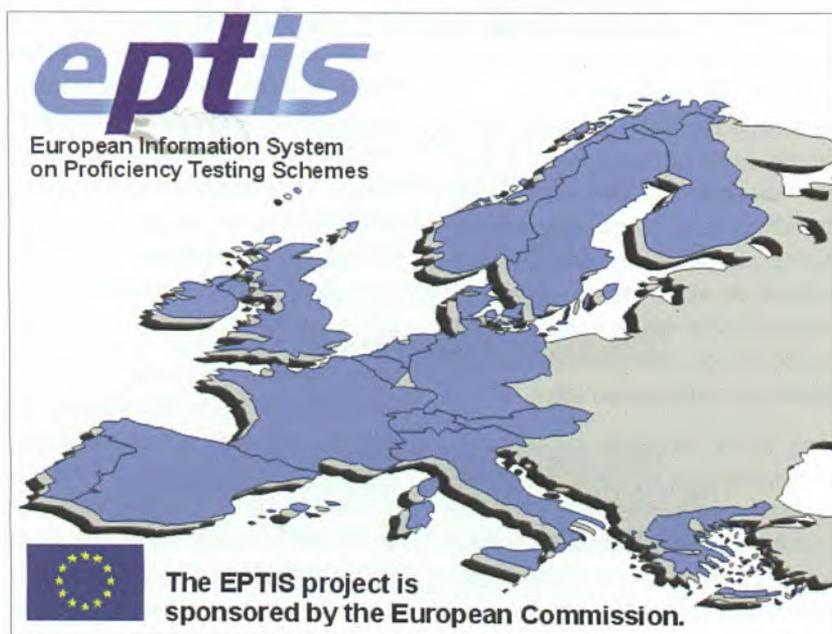
O acesso à base de dados é de fácil manipulação, podendo a consulta ser efectuada aos grupos de produtos e/ou aos campos de verificação de cada país envolvido. Por exemplo, se a escolha do país for Alemanha, o produto for água e o campo de verificação for química analítica, surgem todos os PTS organizados por entidades alemãs (ex. AQS–Leitstelle Bayern), assim como a designação (ex. "Intercomparison No. 3 – Herbicides"), objectos testados (ex. água de consumo humano), propriedades testadas (ex. atrazina), métodos de ensaio (ex. HPLC) e normas adoptadas (ex. DIN 38407). Neste contexto, a informação base relativa a cada PTS demonstra ser uma ferramenta de consulta de grande utilidade para todos os laboratórios analíticos.

A figura 3 reproduz o número de PTS contabilizados em cada país europeu envolvido na concepção e desenvolvimento da base de dados EPTIS. Os 670 PTS actualmente disponíveis são organizados por 248 fornecedores de diferentes tipos de laboratórios, instituições públicas e privados, organismos e corpos de acreditação de dezasseis países europeus. Os correspondentes 520 objectos teste subdividem-se em 52 grupos de produtos, sendo os cinco

mais importantes: comida e bebida (210), águas (134), solos, lamas e locais contaminados (66), agricultura (58) e materiais de construção, agentes acessórios e produtos de construção (54). Distribuem-se por 25 campos de verificação, sendo os principais: química analítica (444), protecção/condições ambientais (207), microbiologia (85), avaliação de materiais (80) e física (30). Globalmente, a base de dados EPTIS inclui 1.120 propriedades testadas, 334 métodos de ensaio e 552 normas.

Informação complementar, relativa às características de qualidade observadas nos PTS organizados na Europa está igualmente disponível na EPTIS, fundamentalmente no que diz respeito às condições requeridas para participação, à documentação e sistemas de gestão da qualidade, à caracterização dos objectos teste, à análise dos resultados dos ensaios e avaliação dos laboratórios, assim como à troca de informação entre o organizador e os respectivos participantes, possibilitando igualmente o acesso ao contacto dos correspondentes fornecedores envolvidos para esclarecimentos adicionais. A base de dados propõe igualmente as características de qualidade a que têm de obedecer os PTS em ensaios no futuro, em sintonia com o guia ISO 43.

figura 2 Logotipo referente à base de dados EPTIS.



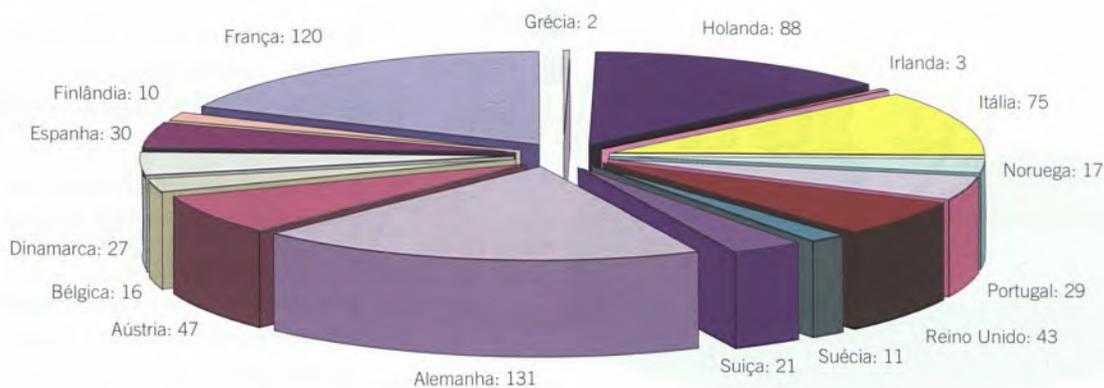


figura 3 Relação do número de PTS organizados em cada país europeu envolvido no desenvolvimento da base de dados EPTIS.

Foi com este objectivo que se elaborou a EPTIS, tendo sido já divulgada na base de dados CORDIS da União Europeia, na secção relativa aos projectos de investigação e desenvolvimento, estando a actualização sistemática, o alargamento a outras áreas de ensaio e a outros países igualmente prevista no futuro.

A base de dados EPTIS representa assim uma poderosa ferramenta para pesquisa de todo o tipo de ensaios de comparação na Europa, enquadrando-se claramente no conceito de harmonização da Comissão Europeia, promovendo igualmente acordos comerciais tanto no espaço europeu como entre a Europa e o resto do mundo.

### Situação nacional

Portugal participou no desenvolvimento da base de dados EPTIS através do Departamento de Química e Bioquímica da FCUL (coordenador nacional dos PTS), tendo numa primeira fase efectuado um inquérito exaustivo.

A recolha de toda a informação nacional, evidenciou a existência efectiva de quatro organizadores de PTS, nomeadamente, o Instituto Português da Qualidade (IPQ), a Rede de Laboratórios Acreditados (RELACRE), a Associação da Indústria Papeleira (CELPA) e o Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge (INSRJ). Como é reproduzido na figura 4, verifica-se a existência de vinte e nove PTS, sendo vinte e dois organizados pelo IPQ (76,0%), cinco pela RELACRE

(17,0%), um pela CELPA (3,5%) e um pelo INSRJ (3,5%).

No Serviço de Acreditação do IPQ, os produtos testados distribuem-se nos materiais de construção, agentes acessórios e produtos de construção, revestimento e tratamento de superfícies, componentes eléctricos / electrónicos, dispositivos e equipamento, engenharia de fluidos, comida e bebida, gás, laboratório e equipamento científico, instrumentos de medição, solos, lamas e locais contaminados e águas. Os Ensaios de Comparação Interlaboratorial da RELACRE, distribuem os produtos testados nos componentes eléctricos / electrónicos, dispositivos e equipamento, comida e bebida, instrumentos de medição, pasta e papel, solos, lamas e locais contaminados, têxtil e vestuário e águas. O Protocolo CELPA / pastas da CELPA, contempla necessariamente os PTS relativos à pasta e papel, enquanto as Análises Médicas do INSRJ os enquadra na tecnologia de cuidados de saúde.

Desta forma, os PTS que actualmente são organizados no território nacional, enquadram-se em termos dos campos de verificação na acústica, química analítica, electrotecnia e electrónica, emissão de gases e vapores, protecção ambiental, dinâmica de fluidos, geologia, avaliação de materiais, mecânica, análises médicas, ensaios de materiais não destrutivos, física, amostragem e termodinâmica. Toda a informação nacional referente à base de dados EPTIS inclui, 29 objectos teste, 53 pro-

priedades testadas, mais de 7 métodos de ensaio e 18 normas.

A maioria dos PTS nacionais os quais se iniciaram na década de oitenta, adoptam genericamente normas e alguns evidenciam intenção na validação dos métodos de ensaio, sendo a execução efectuada semestral / anualmente. Somente participação nacional está envolvida o qual é por vezes obrigatória por imposição legal e em certos casos os participantes são responsáveis pelo pagamento dos custos associados aos PTS.

Os sistemas de gestão da qualidade são baseados no guia ISO / IEC 43, sendo de realçar a existência de grupos de aconselhamento para a supervisão de cada PTS e a garantia da confidencialidade dos mesmos.

Do inquérito efectuado, constatou-se igualmente que os valores atribuídos às quantidades testadas são geralmente determinados de diversas formas, nomeadamente, pelo processo de preparação (ex. valor pesado,...), por medições de um laboratório seleccionado rastreável a referências estabelecidas, pelos resultados de diversos laboratórios seleccionados e também através dos resultados dos participantes nos PTS. A incerteza, porém, é determinada de acordo com o guia ISO GUM, guia EA-4/02 ou através do desvio padrão dos resultados (incerteza tipo A). A distribuição dos objectos teste é usualmente administrada em cadeia e/ou estrela (ex. materiais de referência, soluções

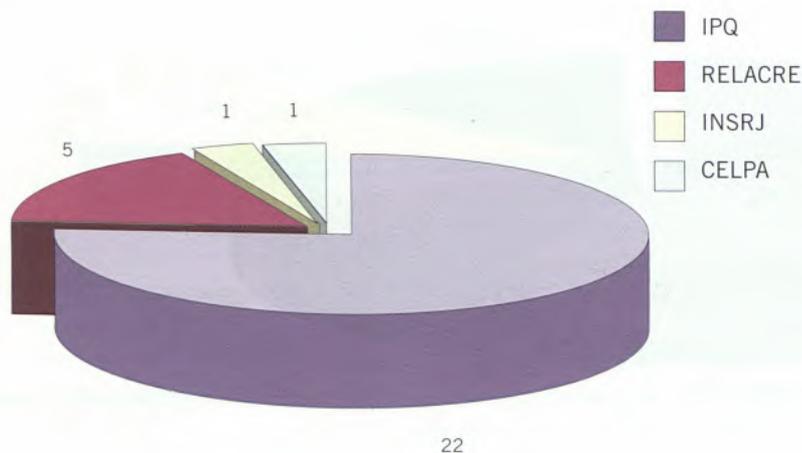


figura 4 Entidades organizadoras e número de PTS nacionais.

calibrantes e padrões) e a estabilidade e homogeneidade dos mesmos é sempre estudada. A análise estatística dos resultados nos PTS nacionais está genericamente de acordo com o descrito na literatura ou através de normas e são em certos casos usados procedimentos de robustez, no sentido de minimizar a influência de valores anómalos.

Os critérios ou seriações estatísticas usadas na avaliação dos laboratórios são sobretudo o "z-score", sendo o desempenho considerado satisfatório quando é obtido um valor compreendido entre -3 e 3. O período no qual os laboratórios participantes apresentam os resultados pode ir desde as duas às dezasseis semanas e a entrega posterior dos correspondentes relatórios por parte dos organizadores, onde toda a informação é compilada, está geralmente compreendida entre um e três meses.

Recomenda-se desta forma, uma consulta integral e mais aprofundada da base de dados EPTIS, para uma visualização mais ampla de toda a informação relativa aos PTS organizados quer a nível nacional quer europeu.

A divulgação alargada desta nova base de dados, fundamentalmente a laboratórios analíticos interessados em participar e a todos os organizadores de PTS, torna-se assim indispensável no sentido da melhoria da qualidade da medição na Europa.

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Departamento de Química e Bioquímica  
Centro de Ciências Moleculares e Materiais  
Campo Grande Ed. C8 – 3.º Piso  
1749-016 Lisboa  
nogueira@fc.ul.pt  
ccastro@fc.ul.pt

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. M. Golze (BAM) toda a coordenação efectuada e o financiamento da Comissão Europeia (Contrato: SMT4-CT98-8002).

#### Referências

- Analytical Methods Committee, "Proficiency Testing of Analytical Laboratories – Organisation and statistical assessment", *Analyst* 117 (1992) 97.
- Analytical Methods Committee, "Robust Statistics – How not to reject outliers. Part 1: Robust Statistics", *Analyst*, 114 (1989) 1693.
- Analytical Methods Committee, "Robust Statistics – How not to reject outliers. Part 2: Inter-laboratory trials", *Analyst* 114 (1989) 1699.
- CD/ISO 13528. "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons", ISO, Geneva, 1998.

E. Prichard, *Quality Assurance for Chemical Analysis – QUACHA training course book*, EUR Report, 19088 EN, European Commission, Brussels – Belgium, 1998.

E. Prichard, *Quality in the Analytical Chemistry Laboratory*, John Wiley & Sons Ltd, UK, 1995.

European Co-operation for Accreditation of Laboratories guidance (EA-2/03) *Interlaboratory Comparisons*, 1996.

European Co-operation for Accreditation of Laboratories guidance (EA-4/02) – *Expressions of the Uncertainty of Measurements in Calibration*, 1999.

ISO & CEI & OIML & BIPM & IUPAC & IFCC & IUPAP. "Guide to the expression of uncertainty in measurement", International Organisation for Standardisation, 1992.

ISO & IUPAC & AOAC. "The International Harmonised Protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories", ISO/REMCO n. 231, Geneva, 1992.

ISO/IEC Guide 43-1, *Proficiency testing by interlaboratory comparison – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes*, 1997.

J.M.F. Nogueira, C.A. Nieto de Castro, L. Cortez, *EPTIS: The New European Database of Proficiency Testing Schemes for Analytical Laboratories*, *Trends Anal. Chem.*, (2001), aceite para publicação.

J.M.F. Nogueira, C.A. Nieto de Castro, Relatório sobre os Ensaios de Aptidão de Âmbito Nacional, 1.º Congresso Nacional da Qualidade, Lisboa – Portugal, 2000.

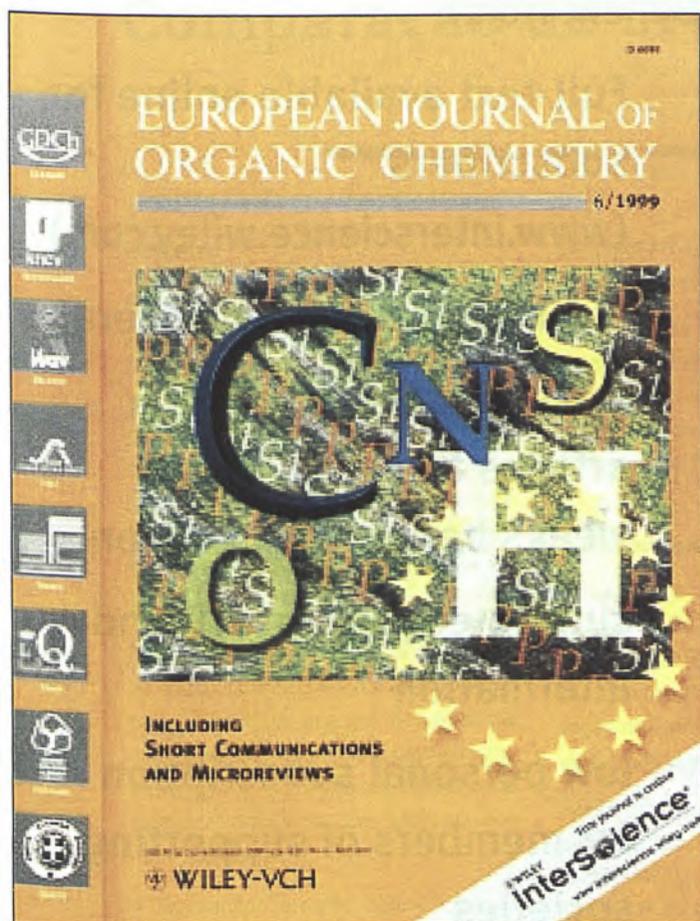
M. Golze, *Information Network and Qualifying Criteria for Proficiency Testing Schemes*, Final Report, STM4-CT98-8002, BAM, 2001.

Ph. Quevauviller, *The BCR framework: 25 years of quality measurement within the European Union*, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999), 302.

R.E. Lawn, M. Thompson and R.F. Walker, *Proficiency Testing in Analytical Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, UK, 1997.

W.P. Cofino, in: *Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry*, H. Günzler (Ed.), 209-227, 1996.

# European Journal of Organic Chemistry



Benefit from:

- Full-text available online for subscribers ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com))
- strong international coverage
- faster publication times: articles available online weeks before print edition
- cutting-edge research and information
- low personal subscription rate for members of supporting societies

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

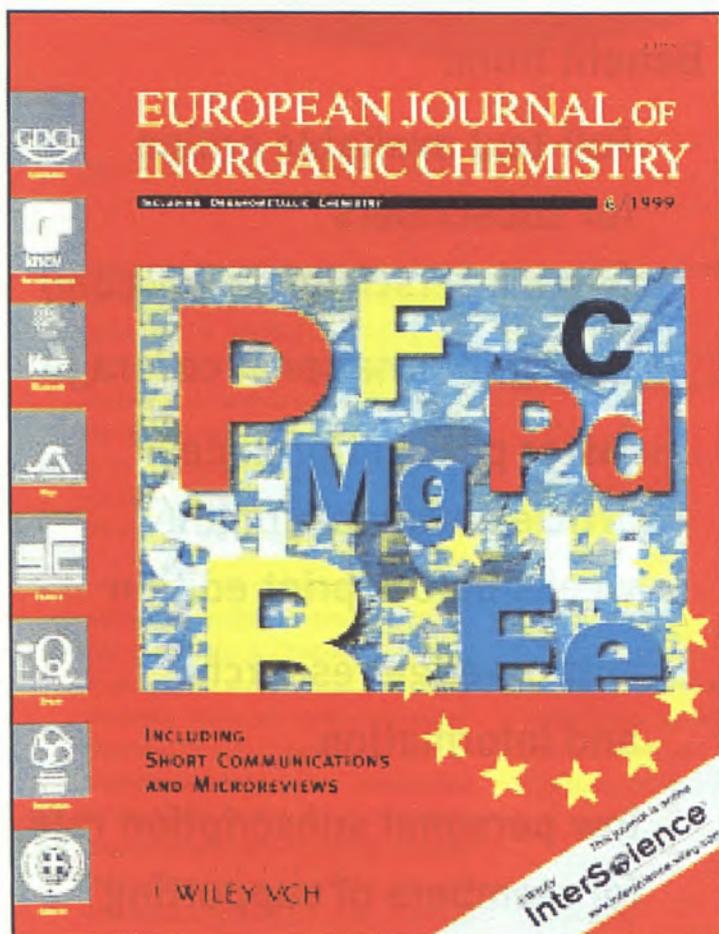
*supported and owned by Chemical Societies from*

*B • D • E • F • GR • I • NL • P*

To order please contact your society  
or [EJIC-EJOC@wiley-vch.de](mailto:EJIC-EJOC@wiley-vch.de)

 **WILEY-VCH**

# European Journal of Inorganic Chemistry



Benefit from:

- Full-text available online for subscribers ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com))
- strong international coverage
- faster publication times: articles available online weeks before print edition
- cutting-edge research and information
- low personal subscription rates for members of supporting societies

**12 % more pages  
planned for 2000**

*supported and owned by Chemical Societies from*

**B • D • E • F • GR • I • NL • P**

To order please contact your society  
or [EJIC-EJOC@wiley-vch.de](mailto:EJIC-EJOC@wiley-vch.de)

 **WILEY-VCH**

# Análise de resíduos de contaminantes em águas de consumo usando técnicas de injeção de grandes volumes. Comparação de LVPTVI, LVOCI e SPME

L. ANELLI<sup>1</sup>, F. MUNARI<sup>1</sup>, A. TRISCIANI<sup>1</sup> E J. R. CASTANHO<sup>2</sup>

## Resumo

A água é uma das substâncias mais indispensáveis à vida. A presença de resíduos de poluentes orgânicos na água, como resultado da urbanização, processos industriais e desenvolvimento agrícola, e da utilização de grande quantidade e variedade de pesticidas e substâncias tóxicas, tem tido um impacto fortemente negativo no ambiente e na saúde pública.

Actualmente são exigidos aos serviços de abastecimento de água à rede pública o controlo de uma grande variedade de parâmetros químicos e bioquímicos. Destes os tri-halometanos (THM) e os pesticidas organoclorados (OCP) são dos mais analisados.

A legislação corrente define para os THM e OCP um valor máximo admissível na gama dos poucos mg/l (ppb). Os métodos cromatográficos tradicionais, que cumprem esta exigência implicam um grande dispêndio de tempo e solventes na preparação da amostra antes de ser possível a injeção de uns poucos microlitros em GC.

Os métodos que aqui propomos, como preparação da amostra, usam simplesmente a "técnica de extracção *in-vial*" [1] seguida de injeção de um grande volume de extracto, usando injeção directa na coluna ou vaporizador de

temperatura programada, dependendo da gama de volatilidades dos analitos.

Foi efectuado também um estudo comparativo destas técnicas de injeção de grandes volumes com as técnicas de microextracção em fase sólida (SPME) e injeção directa de água [2] (DAI-ECD).

## 1. Introdução

A determinação de poluentes orgânicos em água consiste essencialmente de três passos: colheita, preparação e análise da amostra. Destes passos a preparação da amostra é normalmente o mais demorado e tedioso.

Além da extracção é frequentemente necessário um processo de limpeza, dado que alguns interferentes são coextractados com os analitos de interesse. Por vezes os processos de concentração, através da evaporação do solvente, provocam a perda de analitos voláteis.

Nos últimos anos foram efectuados uma série de estudos [1-6] que introduziram novas técnicas de análise reduzindo o tempo da mesma, o consumo de solventes e o risco de erros (nomeadamente discriminação) na preparação da amostra. São estas:

- 1) Injeção de Grandes Volumes (LVI)
- 2) Microextracção em fase sólida (SPME)

A primeira, como o nome sugere, é uma técnica em que se introduz um grande volume (50 µl a 250 µl) no Cromatógrafo de Gases (GC) equipado com o sistema de injeção adequado. A vantagem imediata é a obtenção de maior sensibilidade analítica (de 100 a 200 vezes a da técnica de injeção convencional). Ainda o passo de evaporação de solvente, é eliminado (sendo este imprescindível num processo analítico clássico), como consequência da extracção líquido-líquido. Isto tem uma série de vantagens adicionais: menor tempo de preparação da amostra, menor probabilidade de contaminação durante o habitual procedimento preparativo, e poupam-se solventes com o consequente ganho em termos económicos e ambientais.

Praticamente a extracção dos analitos é feita de uns poucos mililitros de amostra aquosa com uns poucos mililitros de solvente orgânico colocados no vial seguidos de um ligeiro período de agitação. 50 a 250 µl de fase orgânica são depois injectados pelo amostrador automático usando o respectivo sistema de injeção (LVI).

As principais técnicas correntemente usadas em LVI são:

- a) Injeção directa na coluna (LVOCI)
- b) Vaporização com temperatura programada (LVPTVI)

1 ThermoQuest Italia S.p.A., Strada Rivoltana, I-20090 Rodano, Milão, Itália

2 Unicom, Est. da Rocha n. 2A, Apt. 47, 2795 Linda-a-Velha, Portugal

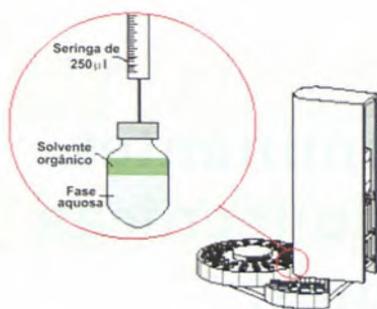


figura 1 Extração in-vial usando o amostrador automático.

Em ambas as técnicas o solvente é parcial ou quase totalmente evaporado no sistema de injeção não entrando na coluna analítica.

### 1.1. Vaporização com temperatura programada (LVPTVI)

A injeção LVPTVI consiste na introdução da amostra na coluna indirectamente através de uma câmara de vaporização, donde é vaporizada e parcial ou totalmente transferida para a coluna com ou sem divisão (*split* ou *splitless*).

A amostra é introduzida no injector a uma temperatura próxima do ponto de ebulição do solvente à pressão a que se encontra o gás de arraste. Após a injeção a temperatura é aumentada até ao valor necessário para transferir os analitos para a coluna.

O aquecimento da câmara de vaporização é um passo crítico devendo ser rápida de modo a libertar os analitos no

mínimo tempo possível produzindo bandas iniciais estreitas [6].

O volume máximo de líquido que pode ser injectado depende da natureza do solvente, da temperatura do injector, do volume da câmara de vaporização e do fluxo através da válvula de ventilação do solvente.

O líquido deverá ser retido no insersor de modo a que o gás de arraste não o desloque para a coluna ou para a saída.

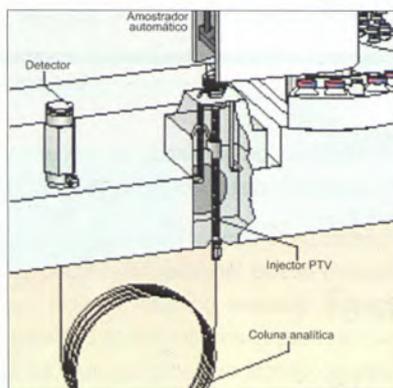


figura 2 Injector PTV de grandes volumes com AS 2000

Isto pode ser feito enchendo o insersor com lã de quartzo silanizada.

O grande volume de amostra é introduzido a velocidade controlada de modo a não exceder o volume do insersor. Normalmente conseguem-se picos estreitos e simétricos sem o recurso a pré-colunas, a não ser que a quantidade de sol-

vente que permanece no injector após ventilação seja considerável.

Com o injector PTV a contaminação da coluna é evitada dado que os componentes não voláteis da matriz ficam depositados no insersor.

As desvantagens do injector PTV são as possíveis perdas de compostos voláteis assim como a degradação térmica de compostos lábeis associada à presença de algum tipo de material que se acumule no insersor.

Afim de evitar este problema, neste trabalho, foram testados vários insersores para a análise de pesticidas organoclorados e organofosforados: um insersor de "silcosteel" vazio, o mesmo com lã de quartzo, insersor de vidro silanizado e vidro sinterizado.

Com insersor de vidro desactivado ou lã de quartzo obtiveram-se resultados similares. Em ambos os casos a amostra é retida à superfície e liberta depois de aquecer o injector. Devido à longa permanência na superfície e de acordo com a sua sensibilidade a superfícies catalíticas, a amostra pode ser degradada ou retida. Este fenómeno pode em certos casos reduzir a aplicabilidade do injector PTV. Uma alternativa é o uso de um insersor com uma superfície de vidro sinterizado. Este insersor, devido à sua grande superfície desactivada, evita a inundação com a amostra. A sua inércia é suficiente para evitar fenómenos catalíticos.

figura 3 Insersor com lã de quartzo

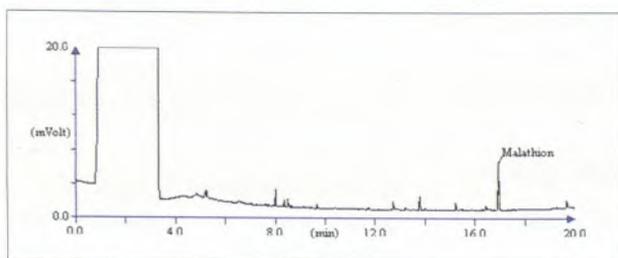
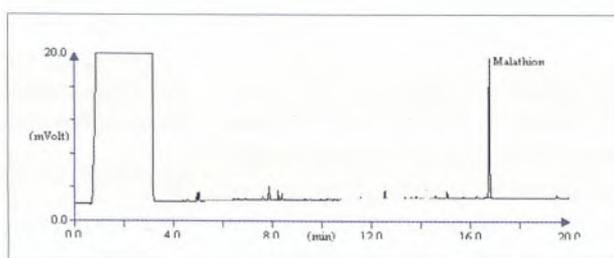


figura 4 Insersor com vidro sinterizado



Análise (GC-FID) de um 1µl de malatião 10ng/µl em hexano, usando uma coluna de 15mX0,25 mm i.d. revestida com 0,25 µm de espessura de filme de DB-5MS. Em ambos os casos o gás de arraste é o hélio a 50kPa. Programa de forno: 40°C durante 4 min, 20°C/min até 140°C (1 min), 10°C/min até 250°C durante 2 min. Injector PTV a 55°C durante 40 s, 10°C/s até 275°C durante 2 min, tempo sem divisão é 1 min.

## 1.2. LVOCI

Na injeção directa na coluna a amostra é introduzida directamente na coluna capilar.

Na injeção directa na coluna de grandes volumes, temos um sistema composto por uma pré-coluna (UNCORET®) de 0,53 mm d.i. com um segmento inicial de uns 12 metros não revestido, e um outro a seguir inferior a 11 metros, este revestido, para reter os analitos enquanto o solvente (parcial ou quase totalmente) é eliminado por uma válvula de saída de solvente.

Este sistema tem duas vantagens:

- Evita-se a câmara de vaporização bem como outros locais de contacto com a amostra.
- O ponto de injeção está termostaticado. Não há nenhum passo prévio

de vaporização antes da entrada na coluna.[5]

A injeção directa na coluna permite dois efeitos de solvente conhecidos como retenção de solvente e embebiamento de fase ("*solvent trapping*" e "*phase soaking*").

Durante a injeção, a amostra líquida, arrastada pelo gás, forma uma camada na parede interna da coluna. A evaporação do solvente faz-se principalmente de trás para a frente desta zona inundada o que permite retenção de solvente. Os componentes voláteis são retidos pela espessa camada de líquido até que todo o solvente seja evaporado e a zona de retenção da pré-coluna ajuda a reduzir o risco de perda de voláteis, caso a válvula seja fechada com atraso excessivo. A partir deste momento a válvula de saída do solvente é fechada e todo o

material inicia o processo cromatográfico numa banda estreita.[1]

O segundo efeito de solvente, embebiamento de fase [5], ajuda a concentrar os componentes mais voláteis que não foram completamente retidos pela camada de solvente: à medida que o gás vector saturado com solvente passa da entrada para a zona de retenção da pré-coluna, a fase estacionária absorve solvente e entumece. Este fenómeno é tanto mais pronunciado quanto maior for a afinidade entre a fase estacionária e o solvente usado e quanto maior for a espessura de filme da fase estacionária. O efeito embebiamento de fase foi particularmente importante durante o desenvolvimento do método de análise de tri-halometanos em água.

O comprimento da pré-coluna deve ser pelo menos igual ao comprimento da

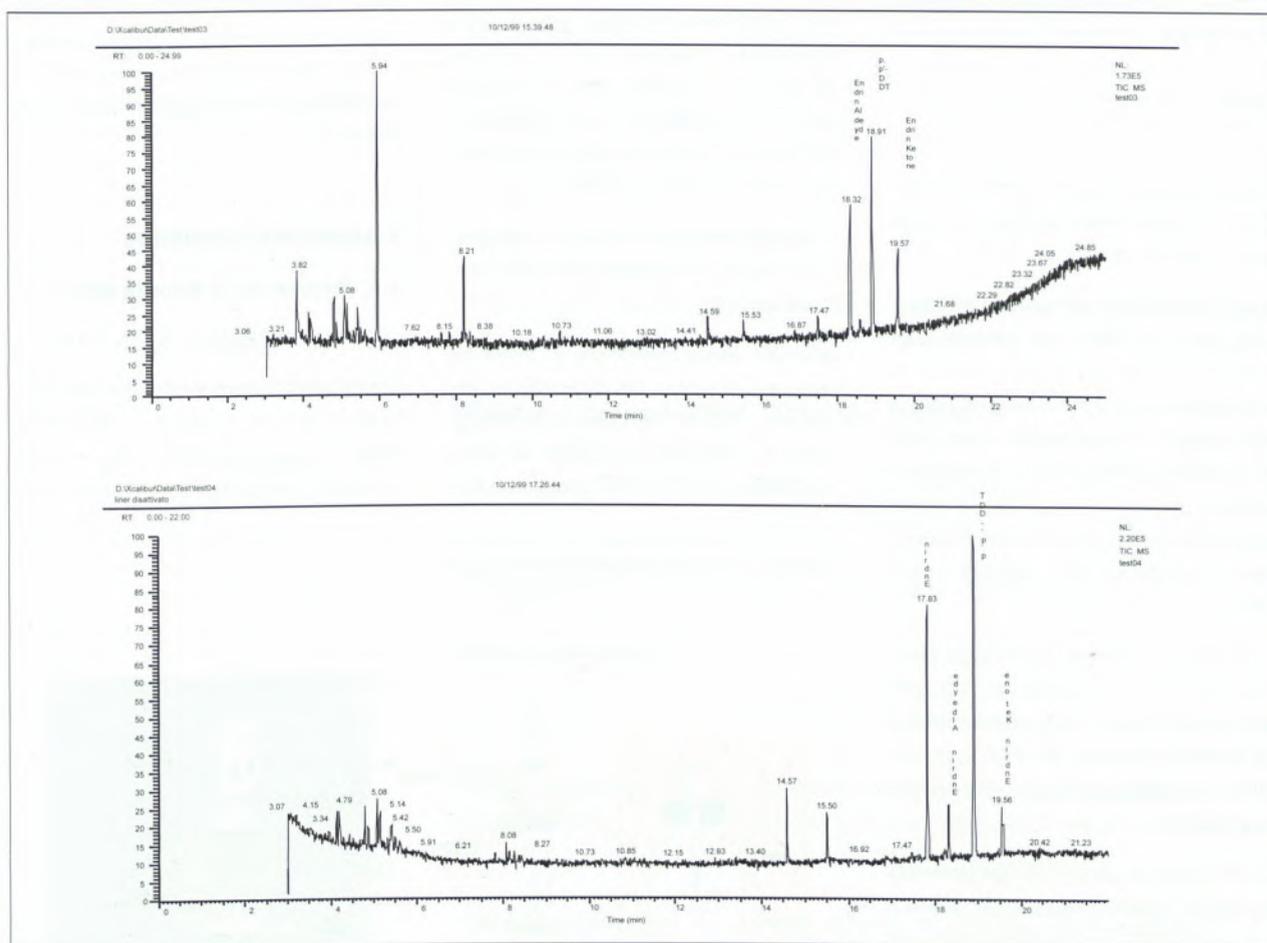


figura 5 Análise por GC-MS de 1µl de mistura de pesticidas (p,p'-DDT e endrina a 0,2 ng/ml) com insersor de vidro não-desactivado (pi-rer) (cromatograma superior), e insersor de vidro sinterizado (cromatograma inferior). A degradação da endrina em endrina aldeído e endrina cetona é fortemente reduzida no liner de vidro sinterizado desactivado.

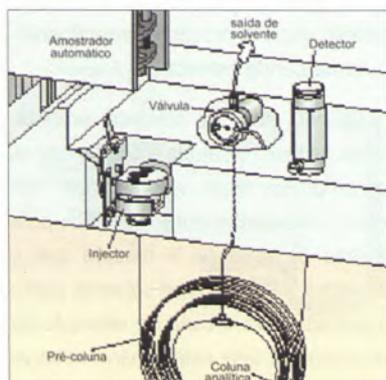


figura 6 Sistema LVOCI com amostrador automático

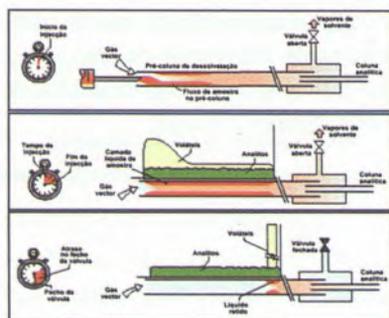


figura 7 Passos da injeção directa na coluna de grandes volumes.

zona inundada devido à injeção de um grande volume, evitando assim o alargamento da banda.

Para ajustar automaticamente as condições para um efeito de solvente ideal e manter a zona inundada dentro do comprimento da zona não revestida da pré-coluna, o cromatógrafo usado neste trabalho (TRACE GC e amostrador AS2000, CE Instruments), dispõe de um programa especialmente desenvolvido para o efeito (LARGE VOLUME ASSISTANT).

A técnica de injeção directa de grandes volumes na coluna (LVOCI) tem grandes vantagens comparativamente à de grandes volumes em PTV, quer em termos qualitativos quer em termos quantitativos.

A LVOCI evita a perda de componentes voláteis e possível degradação térmica dos compostos. A injeção directa na pré-coluna evita discriminação entre componentes devido à transferência da amostra a partir de uma câmara de

vaporização como no caso da técnica LVPTVI. A principal desvantagem da LVOCI é a impossibilidade de injectar amostras sujas sem perder a eficiência e a inércia do sistema cromatográfico.

### 1.3. DAI-ECD

Esta técnica, injeção directa de água, descrita por K. Grob alguns anos atrás [2], é uma técnica particular para análise de tri-halometanos, aplicável a águas de consumo com sensibilidade na ordem dos poucos  $\mu\text{g/l}$ .

É uma técnica simples que consiste simplesmente na injeção de 1-2  $\mu\text{l}$  de água directamente na secção não revestida duma coluna de um filme espesso (5  $\mu\text{m}$ ) de fase estacionária de silicone. A detecção é feita por captura electrónica (ECD). Neste trabalho o método DAI foi usado para comparação com as técnicas de injeção de grandes volumes.

### 1.4. SPME

Nos anos mais recentes uma técnica alternativa à *Purge & Trap* e à injeção de grandes volumes para análises de água foi proposta por Janus Pawliszyn [8] ficando conhecida pela microextração em fase sólida ou SPME.

O método tem sido aplicado a compostos voláteis e não voláteis, amostras sólidas e líquidas.

Não são usados solventes e, portanto, nenhum processo de extração é necessário. A técnica envolve uma seringa especial, contendo uma fibra de sílica revestida com 20 a 100  $\mu\text{m}$  de espes-

sura de uma ou uma combinação de várias fases estacionárias.

A fibra é imersa directamente na amostra de água ou exposta aos vapores com esta em equilíbrio e normalmente depois de 10 a 30 minutos, o necessário para atingir o equilíbrio, a fibra é retirada e inserida no injetores de vaporização do GC, donde os compostos adsorvidos são termicamente desorvidos como se mostra na figura 8.

A quantidade de analito adsorvido pela fibra depende da espessura do polímero de revestimento e da constante de distribuição do analito. O tempo de extração é determinado pelo tempo necessário para obter uma extração precisa dos analitos com maior constante de distribuição.

## 2. Objectivos

Este trabalho compara as três técnicas descritas (LVPTVI, LVOCI, SPME) para análise de compostos orgânicos voláteis e pesticidas em água, descrevendo as vantagens e desvantagens destas três técnicas.

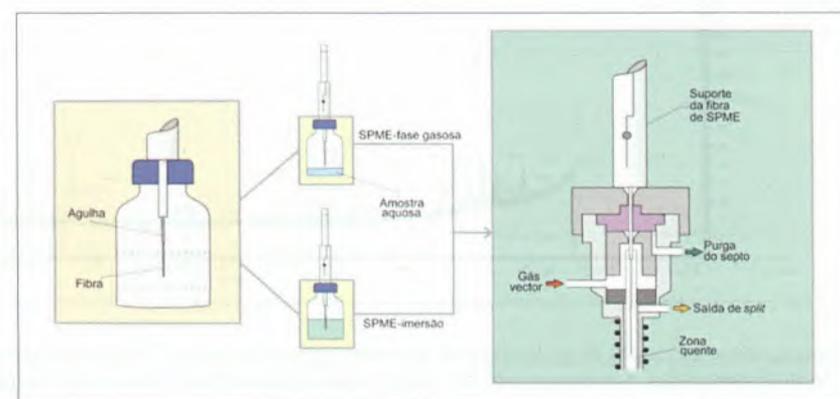
## 3. Materiais e métodos

### 3.1. Preparação da amostra teste

#### COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Foram seleccionados os seguintes compostos para análise com a técnica de SPME e OCLVI: clorofórmio, bromodiclorometano, dibro-mo-clorometano, bro-

figura 8 Processo de adsorção/desorção da SPME



mofórmio, tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,1,1-tricloroetano.

As soluções padrão foram preparadas em água na concentração de 0,04, 1, 2, 5 ppb.

#### SOLUÇÃO DE PESTICIDAS

Foram seleccionados os seguintes pesticidas organoclorados:  $\alpha$ -HCH, HCB, Lindano,  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH, Heptacloro, Aldrina, Epóxido de heptacloro, 4,4'-DDE,  $\alpha$ -Endossulfão, Dieldrina, Endrina, 4,4'-DDD,  $\beta$ -Endossulfão, 4,4'-DDT, Endrina aldeído, Metoxicloro, Sulfato de endossulfão, Endrina cetona (SV Calibration Mix #6 Restek Corporation).

Os padrões foram preparados em n-hexano e em água nas seguintes concentrações: 0,05, 0,1, 1 e 2 ppb.

### 3.2 Instrumentos e condições analíticas

As análises foram efectuadas simultaneamente em dois instrumentos:

#### 3.2.1. Análise por LVOCI

Um ThermoQuest modelo TRACE GC 2000 series com *software* Chromcard incluindo o *software* Large Volume Assistant, detector de captura electrónica (ECD) e amostrador automático AS 2000. O ECD foi mantido a 300°C e a sua base a 250°C.

- Para a análise de **THM's** por LVOCI (Tabela 1) foram usados três tipos de pré-coluna/coluna.
- Para a análise de **pesticidas** (Tabela 2) foi usada uma UNCORET®[1] de 15m x 0,53 mm x 0,45  $\mu$ m de espessura de filme ligada a uma coluna DB-5 30m x 0,32mm x 0,25  $\mu$ m de espessura de filme.

#### 3.2.2. Microextracção em fase sólida (SPME)

Para a análise por esta técnica foram usados os seguintes instrumentos: cromatógrafo gasoso modelo GC 8000 TOP e um TRACE GC 2000 (ThermoQuest, Italy), *software* Chromcard, HS2000 ThermoQuest, detector de captura electrónica a 300°C, um injector BEST-PTV com um insensor silcosteel desactivado de 1,2 mm ID.

**Tabela 1 – THM's por LVOCI – Condições analíticas**

Forno	40°C durante 2min (rampa 10°C/min) até 70°C durante 0,5min (rampa 3°C/min) até 150°C durante 0,5min (rampa 20°C/min) até 310°C durante 2 min
Volume injectado	100 $\mu$ l
Velocidade de injeção	8 $\mu$ l/s
Eliminação de solvente	17 s
Pressão	65 kPa, He, (pressão constante)
Processo de extracção	7 ml de amostra aquosa (em <i>vial</i> de 10ml) com 3 ml de éter dietílico e agitação

**Tabela 2 – Pesticidas por LVOCI – condições analíticas**

Forno	56°C durante 1min (rampa 10°C/min) até 170°C, (rampa 5°C/min) até 230°C durante 6 min (rampa 25 °C/min) até 253°C.
Volume injectado	180 $\mu$ l
Velocidade de injeção	3 $\mu$ l/s
Eliminação de solvente	34 s
Pressão	80 kPa
Processo de extracção	7 ml de amostra aquosa (em <i>vial</i> de 10 ml) com 3 ml de n-Hexano e agitação

**Tabela3 – THM's por SPME – Condições analíticas**

Forno	35°C durante 10 min (rampa 4°C/min) até 150°C durante 2 min
Programa PTV	<i>Splitless</i> , temperatura constante 150°C
Tempo de <i>splitless</i>	3 min
Fluxo de <i>split</i>	100 ml/min
Modo de extracção da fase gasosa	2 ml de amostra + 2 ml de solução de NaCl 25% colocada no <i>vial</i> de 10mL do amostrador HS2000 a 45°C durante 20 min com agitação
Modo de extracção por imersão	6 ml de amostra no <i>vial</i> de 10 mL do amostrador automático à temperatura ambiente durante 10min
Fibra SPME	• 100 $\mu$ m polidimetilsiloxano • 65 $\mu$ m polidimetilsiloxano/ divinilbenzeno

Tabela 4 – Pesticidas com PTV e SPME – Condições analíticas

Forno	150°C durante 1 min (rampa 6°C/min) até 300°C durante 2 min	150°C x 1 min (rampa 6°C/min) até 300°C x 2 min
Programa PTV	35°C durante 30s (rampa 15°C/sec) até 275°C durante 2 min	260°C
Modo de injeção	<i>Split</i> do solvente	<i>Splitless</i> , temperatura constante
Tempo de <i>Splitless</i>	1 min	3 min
Fluxo de <i>Split</i>	100 ml/min	100 ml/min
Pressão	95 kPa	95 kPa
Velocidade de injeção	5 µl/s	
Modo de extracção	7 ml de amostra aquosa (em vial de 10 ml) com 3 ml de éter dietílico e agitação	Imersão: 6 ml em vial de amostrador automático (10ml) à temperatura ambiente durante 20 min
Fibra SPME		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 100 µm polidimetilsiloxano</li> <li>• 85 µm poliacrilato</li> </ul>

- Para a análise de **THM's** (Tabela 3) a coluna usada foi uma DB-624 (J&W) 30m x 0,32 mm ID x 1,8 µm de espessura de filme.

### 3.2.3. Pesticidas com PTV e SPME

Para esta análise (Tabela 4) uma pré-coluna 2m x 0,25 mm ID desactivada foi ligada à coluna com uma união de vidro; a coluna usada foi uma SE-52MS (5%-fenilmetilpolissiloxano) 30m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme.

O insensor para PTV foi um de vidro sinterizado, 2 mm ID.

## 4. Resultados e discussão

O primeiro problema na análise de tri-halometanos em água por LVOCI foi a selecção do solvente para a extracção que permitisse o efeito retenção de solvente.

Quando um composto, como o clorofórmio, tem tendência a evaporar-se prematuramente da camada de solvente, a retenção de solvente não é eficiente (consegue-se retê-lo apenas parcial-

mente), e o resultado é o alargamento da banda no espaço, traduzindo-se por picos largos e distorcidos (figura 9). Este problema reconhece-se por picos em forma de "cadeira", com as "costas da cadeira" eluídas após a "base".

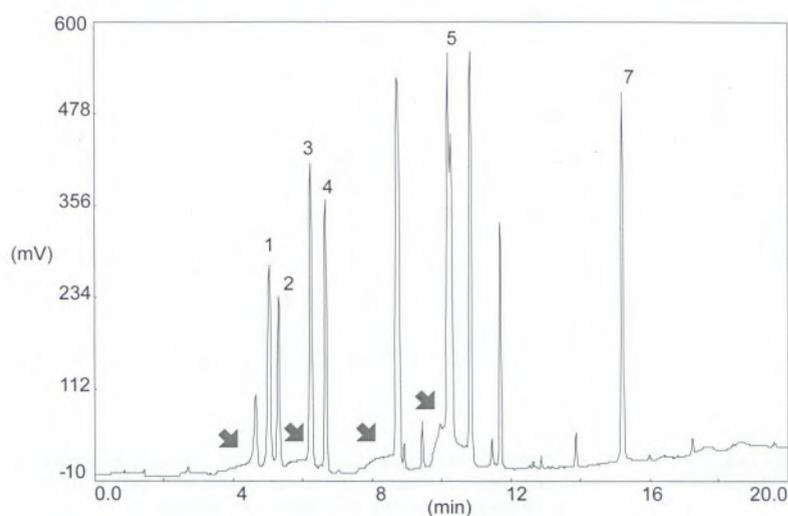
A "base da cadeira" representa o composto parcialmente focado que escapou da camada de amostra e começou o processo cromatográfico na secção revestida da pré-coluna durante o tempo de evaporação do soluto. As "costas da cadeira" são devidas à parte do composto completamente focado, acumulado atrás da camada de solvente e libertado após o período de evaporação do solvente.

As experiências aqui efectuadas demonstraram que a combinação de um filme espesso (1 mm de fase estacionária OV1701) na parte de retenção da pré-coluna, um filme de 5 µm de espessura na coluna analítica e o uso de éter dietílico como solvente de extracção pode melhorar a linearidade e a reproductibilidade da análise de clorofórmio e outros THM's em água.

As análises foram efectuadas inicialmente usando n-pentano como solvente e uma coluna DB-624 (25 m x 0,32 mm x 1,8 µm) com uma pré-coluna de 0,53 mm de diâmetro interno com 10 m desactivada e 5 m revestida com 3,5 µm de fase estacionária SE-52. A reproductibilidade do método foi boa (RSD inferior a 5%) embora as curvas de calibração

tabela 5 Identificação dos picos de THM's

Pico n.º	Composto
0	Diclorometano
1	Clorofórmio
2	tricloroetano
3	Tricloroetileno
4	Bromodiclorometano
5	Tetracloroetileno
6	Dibromoclorometano
7	Bromofórmio
8	Tetraclorometano
9	Dibromometano



**figura 9** OCLVI – Análise GC-ECD de 100  $\mu$ l (1-2pg/ $\mu$ l) de mistura de THM's em pentano usando: 10m de pré-coluna desactivada + 5 m x 0,53 mm i.d. de pré-coluna de retenção SE-52 3,5 mm de espessura de filme, e 25 m x 0,32 mm i.d. de coluna revestida com DB-624 1,8  $\mu$ m espessura de filme. A dessolvatação foi efectuada a 100 kPa(He). Programa de forno: 42°C durante 2 min (10°C /min) até 200°C durante 3 min (ver identificação dos picos na tabela 5).

não fossem lineares, devido ao solvente e ao tipo de colunas. Os picos eram distorcidos (em forma de cadeira), sendo que só se obtinha uma integração correcta se efectuada manualmente (figura 9).

Com base num trabalho anterior de Grob [7] experimentá-mos então o éter dietílico como solvente de extracção.

Com éter como solvente experimentá-mos na parte de retenção da pré-coluna a fase PoraPlotQ (3,5 m x 0,53 mm d.i.

x 20  $\mu$ m espessura de filme, Chrom-pack) e uma coluna de 30 m x 0,32 ID, 5  $\mu$ m DAI2ECD (MEGA) afim de aumentar a recuperação e melhorar a forma de pico.

Deste modo os picos em forma de cadeira foram eliminados, contudo a dessorção dos analitos do leito poroso foi incompleta e lenta provocando picos largos e resultados irreprodutíveis (figura 10).

Finalmente usou-se como pré-coluna, 10 m de tubo desactivado ligado a uma secção de 3m revestida com 1mm de espessura de OV1701 (14%-cianopropil metilpolisiloxano), seguido de uma coluna analítica de 30m, 0,32mm d.i., e 5 $\mu$ m de fase DAI2ECD.

Com esta combinação foi conseguido um bom efeito de solvente focando-se o clorofórmio e os outros THM's, figura 11.

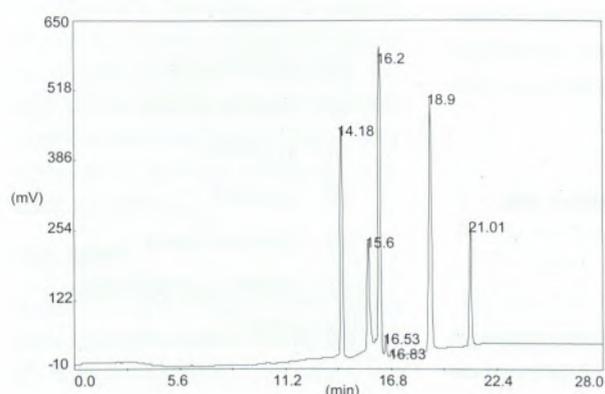
A reproductibilidade do método é boa com um limite de detecção quantitativo cerca de 0,05 ppb ou ligeiramente abaixo.

O problema deste método é que na injeção de grandes volumes (100  $\mu$ l), impurezas ocasionais do solvente são significativamente ampliadas causando interferências, especialmente usando o ECD como detector. Testaram-se solventes de três fabricantes e nenhum estava isento de substâncias detectáveis pelo ECD.

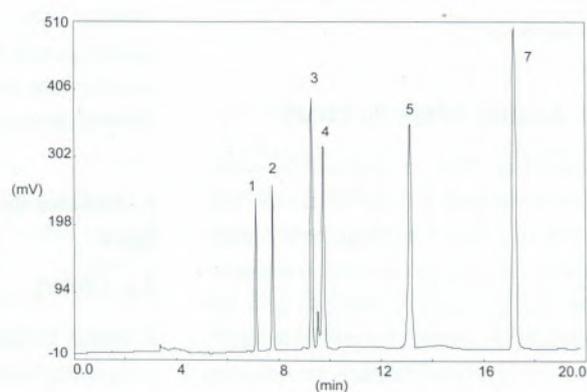
Com este método a análise de água fortificada com quantidades diferentes de THM's deu boa reproductibilidade e boa linearidade excluindo o bromofórmio que é dificilmente extractável por éter dietílico: RSD= abaixo de 2%.

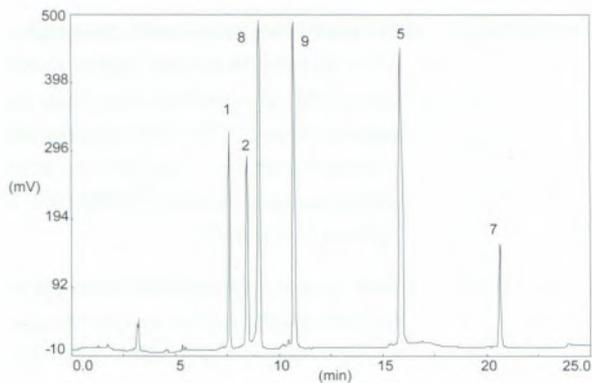
Linearidade: Clorofórmio  $R^2=0,9996$ , Tricloroetano  $R^2=0,9988$ , Tetraclorometano  $R^2=0,9978$ , Dibromometano  $R^2=0,9906$ , Tetracloroetileno  $R^2=0,9995$ .

**figura 10** Análise GC-ECD de 100  $\mu$ l (1-2 pg/ $\mu$ l) de uma mistura de THM's em éter dietílico, usando na pré-coluna de retenção a fase poraplotQ e a coluna analítica DAI2ECD com 5mm de espessura de filme. Programa do forno: 40°C durante 2 min (rampa 10°C/min) até 210°C durante 2 min à pressão de 110kPa, injeção directa na coluna, velocidade de injeção 10  $\mu$ l/s.

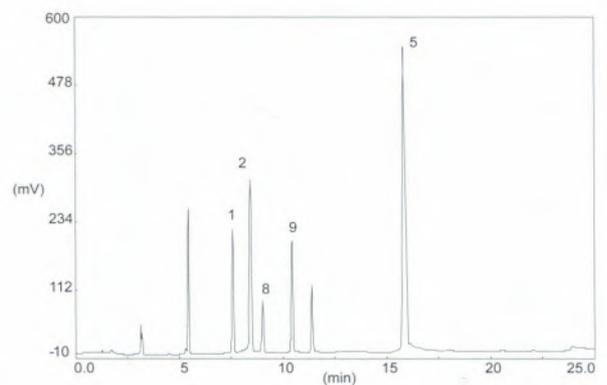


**figura 11** Análise GC-ECD de 100  $\mu$ l de solução de THM's (5ppb) em éter dietílico com injeção directa na coluna usando OV1701 como pré-coluna de retenção. As condições analíticas estão descritas na tabela 1 (ver tabela 5 para a identificação dos picos).





**figura 12** Análise GC-ECD de 100 µl de água fortificada com THM's na concentração de 2ppb, extraída com éter dietílico (ver tabela 5 para a identificação dos picos).



**figura 13** Análise GC-ECD de 100 µl de água do rio extraída com éter dietílico. Injecção directa na coluna (ver tabela 5 para a identificação dos picos). A concentração de THM's está na gama de 2 a 4 ppb.

A mesma análise foi feita com amostras de água da torneira, água mineral e água do rio.

## 5. Análise DAI-ECD

A DAIECD é uma técnica bem descrita que usa a injeção directa na coluna para análise de THM's [2]. Com esta técnica 1 a 4 µl de água podem ser directamente injectados à temperatura de 104°C numa coluna com um filme espesso de uma fase de silicone. Com este método o pico da água é eluído antes do diclorometano e todos os outros THM's.

Para a análise aqui descrita foi utilizada uma coluna DAI-ECD (Mega) injectando 1 µl de água fortificada com compostos clorados na concentração de 1 ppb.

Este método tem a possibilidade de detectar substâncias mais voláteis, tais como o diclorometano (pico 0), que com outros métodos não são facilmente detectáveis.

## 6. Análise SPME de THM's

Quanto ao SPME, a principal desvantagem observada é a rigidez da técnica. De facto a fibra é muito sensível e deste modo, em injeção manual, o operador tem que ter particular atenção para não contaminar a fibra. Outra desvantagem é a má reproductibilidade do processo

de adsorção/dessorção (RSD≅20%) para injeções manuais.

Apesar da baixa reproductibilidade, a linearidade obtida em SPME para a fase gasosa em equilíbrio com a amostra, é razoável (clorofórmio  $R^2=0,994$ , tricloroetano  $R^2=0,937$ , tricloroetileno  $R^2=0,932$ , bromofórmio  $R^2=0,999$ , bromodichlorometano  $R^2=0,997$ , tetracloroetileno  $R^2=0,976$ , dibromoclorometano  $R^2=0,999$ ), mas os resultados são piores usando a técnica de imersão, mesmo que o RSD seja melhor.

Ao contrário, como mostrado na figura 17, a recuperação na técnica de SPME-imersão é melhor que a SPME-Fase gasosa.

Também neste caso foram efectuadas análises de água da torneira, água mineral e água do rio, ver figura 18.

A análise de THM's com SPME demonstrou uma sensibilidade mais baixa em comparação com a extracção *in-vial* e injeção LVOCI. Para melhorar a sensibilidade o uso da técnica de extracção com barra de agitação pode ser vantajosamente usada [10].

## 7. Análise de pesticidas em água

### 7.1. LVPTVI

A análise de pesticidas organoclorados e organofosforados por LVPTVI pode ser

feita normalmente sem problemas de maior, devido à sua baixa volatilidade. Isto é demonstrado por comparação das figuras 19 e 20, onde 0,5 µl de uma solução concentrada (200 ppb) de pes-

**tabela 6** Identificação dos picos dos pesticidas

1	α-HCH
2	β-HCH
3	Lindano
4	δ-HCH
5	Heptacloro
6	Aldrina
7	Epóxido de Heptacloro
8	α-Endossulfão
9	Dieldrina
10	p,p'-DDE
11	Endrina
12	β-Endossulfão
13	Endrina Aldeído
14	p,p'-DDD
15	p,p'-DDT
16	Endrina Cetona
17	Sulfato de endossulfão
18	HCB

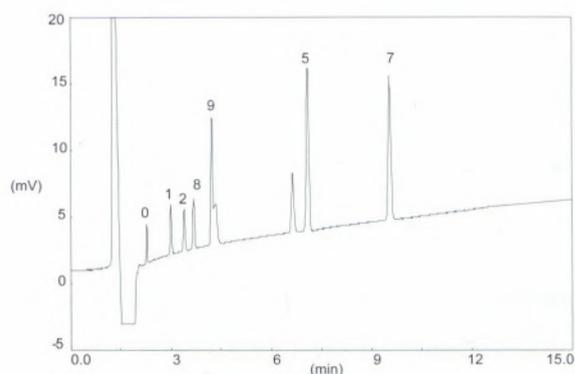


figura 14 Análise GC-ECD de 1  $\mu$ l de água com THM's na concentração de 4ppb com injeção directa na coluna. Condições analíticas: forno 104°C x 2 min (rampa 6°C/min) até 200°C, temperatura do detector 350°C, gás auxiliar, azoto 50 ml/min (ver tabela 5 para identificação de picos).

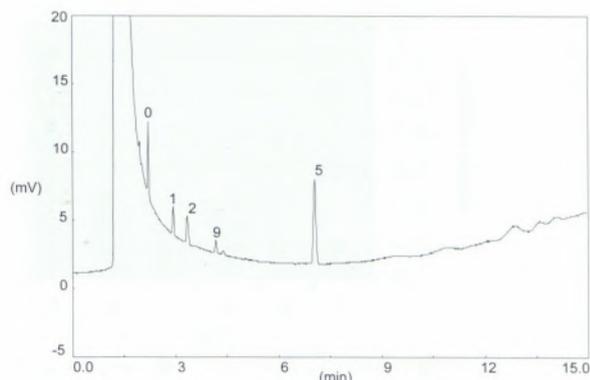


figura 15 Análise GC-ECD de 1  $\mu$ l de água do rio filtrada, com injeção directa na coluna (Uma amostra de água da torneira foi analisada mas não revelou existência de hidrocarbonetos) (ver tabela 5 para a identificação dos picos).

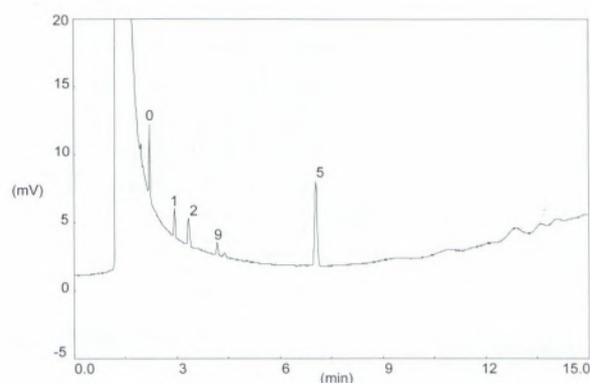


figura 16 Análise GC-ECD de THM's (1ppb) com extração por SPME (100 $\mu$ m de fibra de polidimetilsiloxano) com imersão em água e desorção térmica em PTV (ver tabela 5 para identificação de picos).

ticidas organoclorados dá as mesmas áreas que 100 ml de uma solução diluída (2 ppb).

## 7.2. LVOCI

Demonstrou-se que a análise de pesticidas organoclorados e organofosforados em água por extração *in-vial* seguida de injeção directa de grandes volumes na coluna é rápida e viável [9]. Um exemplo de análise LVOCI de pesticidas organoclorados extraídos de água fortificada com 1 ppb com n-hexano é mostrado na figura 22.

## 7.3. SPME

A análise de pesticidas com SPME é uma possibilidade atractiva, considerando que é um método simples e que

nenhum solvente é necessário. No entanto, durante a análise descobriram-se alguns problemas, essencialmente relacionados com a discriminação de alguns compostos, com a baixa linearidade e reproductibilidade da extração.

*Linearidade da técnica SPME:*  $\alpha$ -HCH  $R^2=0,9423$ ,  $\gamma$ -HCH  $R^2=0,9617$ ,  $\beta$ -HCH  $R^2=0,9475$ ,  $\delta$ -HCH  $R^2=0,9961$ , Heptacloro  $R^2=0,9120$ , Aldrina  $R^2=0,9452$ , Epóxido de Heptacloro  $R^2=0,9467$ , 4,4'-DDE  $R^2=0,9664$ ,  $\alpha$ -Endossulfão  $R^2=0,9590$ , Dieldrina  $R^2=0,8801$ , Endrina  $R^2=0,9754$ , 4,4'-DDD  $R^2=0,9896$ ,  $\beta$ -Endossulfão  $R^2=0,9995$ , 4,4'-DDT  $R^2=1,003$ , Endrina aldeído  $R^2=0,9661$ , Endrina cetona  $R^2=1,003$ .

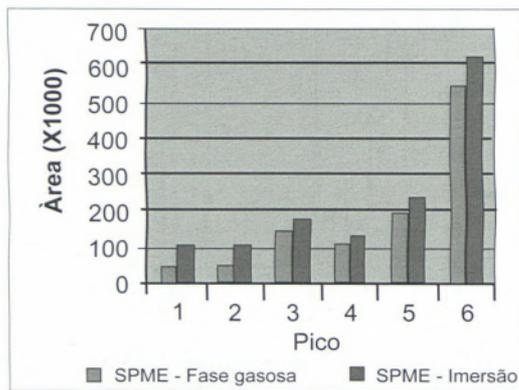
## 8. Análise de pesticidas:

### Conclusões

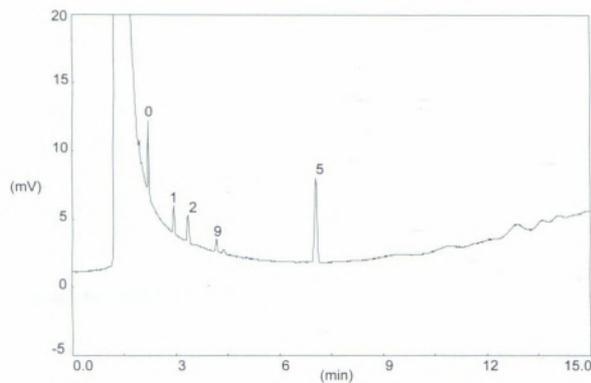
#### 8.1. LVOCI

As análises de pesticidas efectuadas com LVOCI deram boa reproductibilidade e linearidade ( $R^2=0,999$  para a maioria dos pesticidas considerados) com um limite de detecção abaixo dos 0,05 ppb. Também, a pré-coluna desactivada assegura o ambiente ideal para os pesticidas termolábeis.

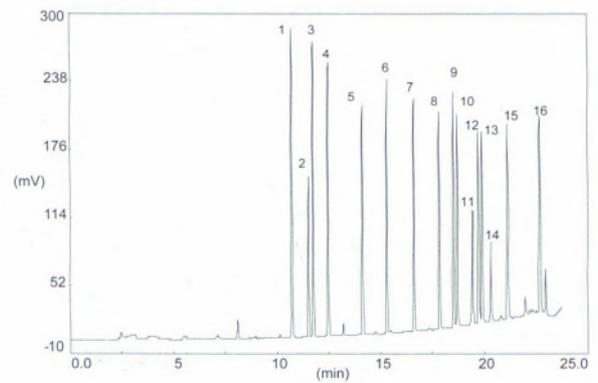
A análise é reprodutível e completamente automatizada quando se utiliza a técnica de extração *in-vial*.



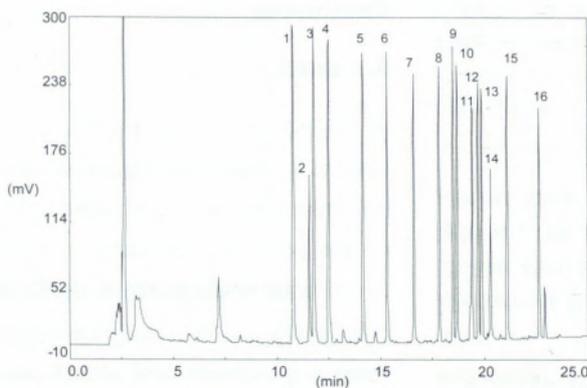
**figura 17** Comparação dos resultados obtidos com extracção SPME HS e SPME imersão de THM's em água com fibra de 100 $\mu$ m de polidimetilsiloxano. 1.Clorofórmio, 2.Tricloroetano, 3. tricloroeti-leno, 4. Bromodichlorometano, 5. Dibromoclorometano, 6. Bromofórmio.



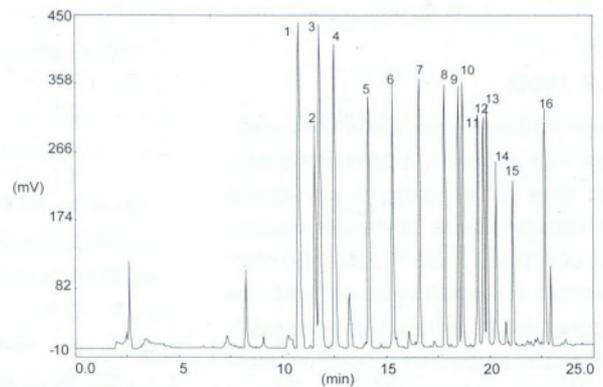
**figura 18** Análise GC-ECD de THM's em água do rio por SPME (100 mm polidimetilsiloxano) (ver tabela 5 para identificação dos picos).



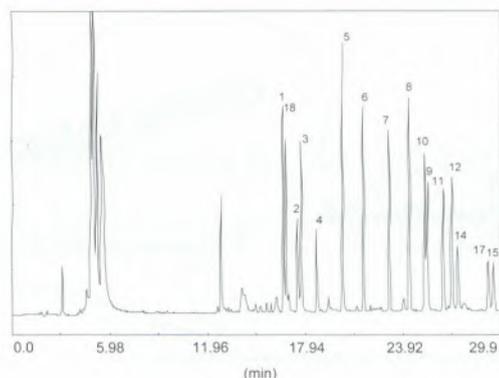
**figura 19** Análise GC-ECD de 0,5  $\mu$ l de uma solução de OCP's 200 ppb em éter dietílico com o injetor PTV. Injecção sem divisão. Programa do forno: 150°C durante 1 min (rampa 6°C/min) até 300°C durante 2 min. Programa de PTV: 35°C durante 30 s (rampa 15°C) até 275°C durante 2 min, tempo sem divisão 1 min. insersor de vidro sinterizado. Coluna: SE-52MS 0,25  $\mu$ m, 30 m, 0,25 mm com 2 m de pré-coluna desactivada (ver tabela 6 para identificação de picos).



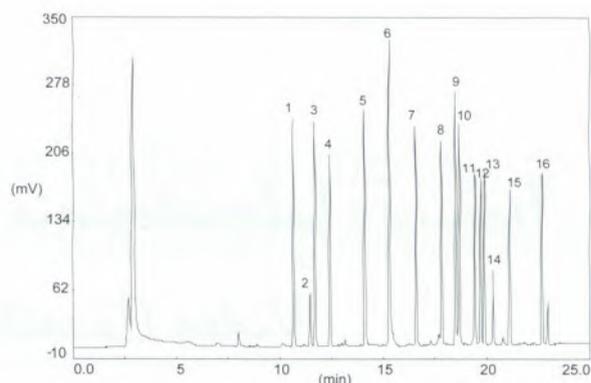
**figura 20** Análise GC-ECD de 100  $\mu$ l de OCP's (2ppb) em éter dietílico com injetor PTV. Injecção com split do solvente. Condições analíticas descritas na tab.4 (ver tabela 6 para identificação de picos).



**figura 21** Análise GC-ECD de 100  $\mu$ l de OCP's (2ppb) em água, extraídos com éter dietílico, em injetor PTV. Injecção com split de solvente. Condições analíticas descritas na tabela 4 (ver tabela 6 para identificação de picos).



**figura 22** Análise GC-ECD de 180  $\mu$ l de OCP's (1ppb) em n-hexano com injeção directa na coluna (ver tabela 6 para identificação de picos).



**figura 23** Análise GC-ECD de OCP's (2ppb) em água com extracção SPME (100  $\mu$ m de fibra de polidimetilsiloxano) e desorção térmica em PTV (ver tabela 6 para identificação de picos).

## 8.2. LVPTVI

As extracções efectuadas com éter dietílico em amostras de água fortificada, deram boa reproductibilidade e linearidade. O limite de detecção situou-se abaixo dos 0,05 ppb. A análise feita através de extracção *in-vial* e injeção pelo amostrador automático é rápida e automática.

## 8.3. SPME

Nas condições de análise usadas neste trabalho, a SPME mostrou discriminação para os pesticidas de mais alto peso molecular, o que pode ser atribuído à fibra seleccionada ou a condições analíticas não completamente optimizadas. A velocidade de análise não é ideal, pelo menos quando realizada manualmente, porque o tempo de adsorção é longo (15 min) e o manuseamento da fibra é fastidioso.

Futuramente outras experiências com fibras com outros revestimentos e outras condições analíticas serão efectuadas no sentido de melhorar quer a reproductibilidade quer a recuperação.

### Referências:

- [1] F. Munari, Pier Albino Colombo, Paolo Magni, Giacinto Zilioli, Sorin Trestianu (Fisons Instruments, I-20090 Rodano, Milan, Italy)
- [2] K.Grob (Kantonales Labor, P.O.Box, CH-8030 Zurich, Switzerland) "GC Instrumentation for On-Column Injection of Large Volumes: Automated Optimization of Condition" (1995)
- [3] M. Termonia, B. Lacomblez, and F. Munari, J.HRC & CC, 11, 890 (1988)
- [4] J.Staniewski and J.A.Rijks, in P.Sandra (ed.) Proceedings of the 13th International Symposium on Capillary Chromatography,

Riva del Garda, Italy, 1991, Huthig Verlag, Heidelberg (1991), 1334-1347.

- [5] K.Grob, "On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography", (Huthing, Heidelberg, Germany, 1987, 1991)
- [6] K.Grob Classical split and splitless injection in capillary GC, 3rd Edition (Huthing Buch Verlag Heidelberg 1993)
- [7] K.Grob, Jr. and B. Schilling Solvent effect in capillary gas chromatography Determination of trace amounts of chloroform as an example Kantonales Labor, P.O. Box, CH-8030 Zurich, Switzerland (1993)
- [8] D. Louch, S. Motlagh, and J. Pawliszyn, Analytical chemistry, 64, 1187 (1992)
- [9] P. Magni, F. Munari, P.A. Colombo, F. Guidugli and S. Trestianu, Applications of Ultra-Trace<sup>TM</sup> GC and GC-MS to the Analysis of Pollutants from Ground Waters, 18th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Italy, 1996.
- [10] E.Baltussen, P.Sandra, F. David, C. Cramers, Journal of Microcolumn Separation, 11(10) 737-747 (1999)

"(...) Che la nobiltà dell'Uomo, acquisita in cento secoli di prove e di errori, era consistita nel farsi signore della materia, e che io mi ero iscritto a Chimica perché a questa nobiltà mi volevo mantenere fedele. Che vincere la materia è comprenderla, e comprendere la materia è necessario per comprendere l'universo e noi stessi: e che

quindi il Sistema Periodico di Mendeleev, che proprio in quelle settimane imparavamo laboriosamente a dipanare, era una poesia, (...)"

"(...) Que a nobreza do Homem, adquirida em cem séculos de tentativas e de erros, tinha consistido em assenhorear-se da matéria, e que eu me tinha inscrito a Química porque a

esta nobreza me queria manter fiel. Que vencer a matéria é compreendê-la, e compreender a matéria é necessário para compreender o Universo e nós mesmos: e que portanto a Tabela Periódica de Mendeleev, que justamente naquelas semanas aprendíamos laboriosamente a desenredar, era uma poesia ..."

Primo Levi

# Técnicas Laboratoriais de Química

## Video Cassette



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

### Índice

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

### Ficha Técnica

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

Encomendas à SPQ, Av. da República 37, 4º, 1050 Lisboa

Tel: 217934637 / Fax: 217952349

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

Sócios 6000\$00 + IVA + portes

# Proteomas: a interface entre a biologia molecular e a bioquímica das proteínas

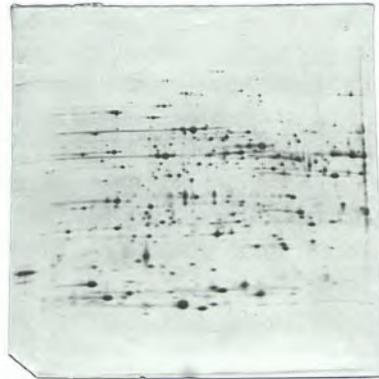
GABRIELA ALMEIDA<sup>1</sup>, CARLA RODRIGUES<sup>1</sup>, JORGE LAMPREIA<sup>1</sup>

## 1. Introdução

A sequenciação dos genomas de diversos organismos está a decorrer a um ritmo consideravelmente rápido, gerando vastas quantidades de informação genética, cujas possibilidades de aplicação são diversas: virtualmente, todas as áreas da Biologia e da Biomedicina serão por elas influenciadas. [1] Contudo, tem sido fraco o impacto destes dados nas experiências bioquímicas, especialmente quando direccionadas para a caracterização de proteínas individuais e de complexos proteicos. [2] Esta situação deve-se à existência de certas lacunas na informação potencialmente contida nos Genomas. De facto, à medida que se tem vindo a identificar novos genes, tornou-se evidente que a mera inspecção, mesmo que pormenorizada, da sequência de ácidos desoxirribonucleicos (DNA), não é suficiente para elucidar a função biológica das proteínas por eles codificadas, nem tão pouco deduzir outras informações importantes, como o nível de expressão proteica e as modificações co- e pós-tradução, que por seu turno, podem influenciar algumas propriedades das proteínas, tais como a carga, a hidrofobicidade, a conformação e a estabilidade. [3-6]

Esta problemática tem incentivado o desenvolvimento de alguns projectos de análise descritiva, em larga escala, das PROTEÍNAS expressas pelo genOMA de determinados organismos, tecidos, células ou fluidos biológicos – o PROTEOMA. A técnica suporta à produção de

Proteomas é a electroforese bidimensional (2DE), uma técnica poderosa na resolução de misturas complexas de proteínas. No gel 2D resultante é possível observar inúmeras manchas, cada qual correspondendo a uma única espécie proteica (figura 1). Feita a identificação e caracterização e posterior anotação de todas as proteínas obtém-se o Proteoma, que não é mais do que um mapa de referência, pleno de informação sobre a amostra examinada. [8]



**figura 1** Gel 2D das proteínas da fracção solúvel da bactéria redutora de sulfato *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774. [8]

Para além da possibilidade de catalogação extensiva das proteínas complementares de um dado Genoma, um outro aspecto relevante dos Proteomas advém do seu carácter dinâmico, dado reflectirem os estados dos sistemas biológicos, ao modificarem-se com o nível de desenvolvimento, o tipo de tecido ou com as condições ambientais e de

*stress* às quais o organismo está sujeito; em contrapartida, o Genoma permanece imutável durante a totalidade da vida de um organismo. Esta mais valia contribuiu fortemente para que a análise de Proteomas – a PROTEÓMICA – se tornasse numa área de investigação emergente, capaz de oferecer novas ferramentas para o estudo de problemas biológicos complexos, nomeadamente nos ramos biomédicos, farmacêuticos, biotecnológicos e na agricultura. [3,6,9]

Embora recentes, os projectos proteómicos são um assunto de extrema importância, tal como pode ser comprovado pelo gráfico da figura 2, onde se ilustra a pronunciada evolução do número de publicações nalgumas revistas de prestígio, incluindo as conceituadas *Science* e *Nature*, dedicadas à análise dos proteomas completos de alguns organismos relativamente simples, e à caracterização dos perfis de expressão proteica em determinadas células e tecidos de organismos superiores. [10]

É importante referir que a expansão vertiginosa da Proteómica, só foi possível mediante o simultâneo desenvolvimento, integração e automatização de uma pletera de técnicas, que permitem resolver (2DE), identificar (micro-sequenciação, composição dos aminoácidos, espectrometria de massa, etc.) quantificar e caracterizar proteínas, bem como armazenar (bases de dados de géis 2D) e interligar esta informação com a obtida a partir dos programas genómicos (Bioinformática). [4,11,12]

<sup>1</sup>Departamento de Química, Centro de Química-fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

## 2. Do Genoma para o Proteoma

Tal como foi anteriormente referido, o aparecimento de projectos proteómicos é uma consequência directa do desenvolvimento de projectos de caracterização de diversos genomas. Na era *genómica*, o principal objectivo consistia em expor o genoma completo de todos os organismos Eucariotas e Procariotas existentes, de forma a compreender a complexidade e diversidade dos mesmos.[3]

Desde a publicação em 1995, da primeira sequência nucleotídica de um genoma microbiano (*Haemophilus influenzae* Rd), foram já depositadas nas bases de dados 56 sequências genómicas completas. Entre estas, 4 são de proeminentes organismos Eucariotas, nomeadamente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (1999) e os 3 únicos genomas de organismos multicelulares, o verme *Caenorhabditis elegans* (1998), a mosca da fruta *Drosophila melanogaster* (1999) e a planta *Arabidopsis thaliana* (2000). Dos restantes genomas, 10 pertencem ao reino Archae e 42 pertencem ao reino Bactéria, incluindo-se neste último grupo importantes organismos modelo, como as bactérias *Bacillus subtilis* (1997) e *Escherichia coli* (1998).[10]

Entre todos os projectos de sequenciação em curso ou já terminados sobressai, indiscutivelmente, o do genoma Humano, um projecto ambicioso, liderado pela empresa *Celera Genomics Group* e pelo consórcio público *Human Genome Sciences Inc.*, e que tem recebido uma cobertura invulgar por parte da comunicação social, dado a expectativa e a controvérsia em torno dele criadas. O esboço oficial do genoma Humano (32.000 genes, dos quais foram identificados 22.000) foi já publicado no início do corrente ano, quatro anos antes da data prevista, e as conclusões foram, em parte, surpreendentes. Quando comparado com os genomas conhecidos, o número total de genes é inferior ao esperado, demonstrando que a complexidade de um organismo não é directamente proporcional à dimensão do seu DNA. Por outro lado, ficou patente que o perfil genético de um indivíduo

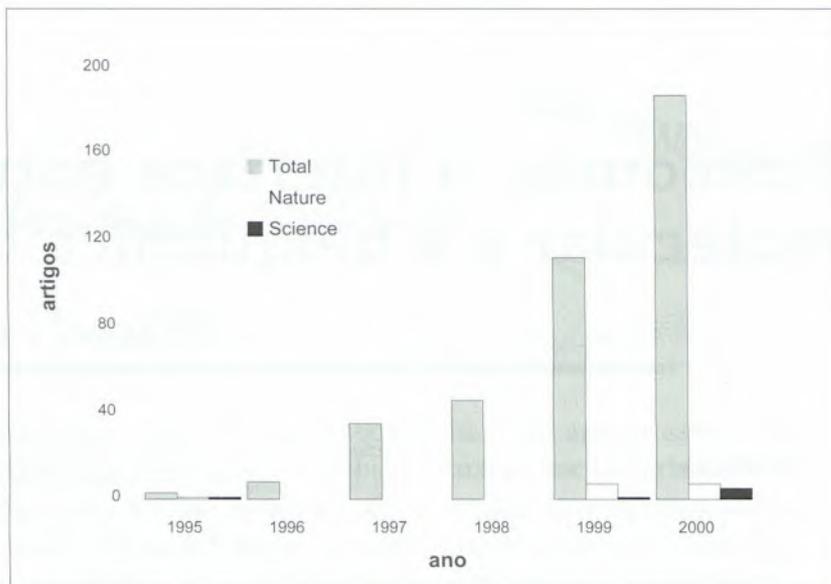


figura 2 Evolução do número de publicações de artigos científicos sobre o tema "Proteoma", de acordo com uma pesquisa na base de dados da PUBMED.[10]

por si só é insuficiente para determinar a sua evolução. O próximo passo consistirá na análise descritiva das moléculas funcionais propriamente ditas – as proteínas.[1]

Com efeito, embora a sequência genómica possa ser usada, por um lado, para prever os correspondentes produtos genéticos e como tal, trazer inúmeras vantagens para a compreensão dos fenómenos biológicos, por outro lado, deixa em aberto, questões não menos importantes, como por exemplo, *quando i.e.*, em que nível de desenvolvimento ou diferenciação é que um certo gene é transcrito e traduzido, *a que velocidade* ocorrem estes processos e quais os *produtos finais* deste gene. Além disso, a descodificação da sequência de ácidos nucleicos tem-se mostrado claramente insuficiente para atribuir *funções* até cerca de 40 a 60% dos genes estru-

turais de um organismo em particular, e não permite sequer saber, em organismos multicelulares, *em que células* as proteínas serão expressas (figura 3). Ou seja, a complexidade funcional de um organismo excede largamente as indicações fornecidas isoladamente pela sequência genética. O desvendar desta complexidade, constitui pois, o grande desafio da era *pós-genómica* e a solução parece residir na análise directa dos produtos genéticos, nomeadamente do ácido ribonucléico (RNA) e/ou das proteínas.[3,13,14]

Os primeiros estudos relacionados com a expressão genética baseavam-se preferencialmente em análises e quantificações do RNA mensageiro (mRNA), o que não é de todo surpreendente dado ser mais fácil trabalhar com os ácidos nucleicos do que com as proteínas: a estrutura básica dos ácidos nucleicos é

figura 3 Proteómica: a tradução da genómica nos seus produtos.



tabela 1 listagem representativa da diversidade de Base de Dados de Géis 2D, disponíveis na Web

BASE DE DADOS	ORGANIZAÇÃO	ESPÉCIE(S)
SWISS-2DPAGE <sup>(1)</sup>	Swiss Institute of Bioinformatics, Geneva University Hospital (Suíça)	Homem, Rato, <i>Arabidopsis thaliana</i> , <i>Dictyostelium discoideum</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
SIENA-2DPAGE <sup>(1)</sup>	Department of Molecular Biology, University of Siena (Itália)	Homem, <i>Chlamydia trachomatis</i> , <i>Caenorhabditis elegans</i>
2-DE database <sup>(1)</sup>	Max Planck Institute for Infection Biology, Berlin (Alemanha)	Homem, <i>Mycobacterium bovis</i> , <i>Mycobacterium tuberculosis</i> , <i>Helicobacter pylori</i> , <i>Borrelia garinii</i>
Argonne Protein Mapping Group	Center for Mechanistic Biology and Biotechnology, Argonne National Laboratory (EUA)	Homem, Rato, <i>Pyrococcus furiosus</i>
Large Scale Proteomics	Large Scale Biology Corp. <sup>(2)</sup> (EUA)	Homem, Rato, Milho, Trigo
HSC-2DPAGE <sup>(1)</sup>	Heart Science Centre, Harefield Hospital	Homem, Rato, Cão
RAT Heart-2DPAGE and HEART-2DPAGE <sup>(1)</sup>	German Heart Institute, Berlin (Alemanha)	Homem, Rato
Human and Mouse 2DPAGE Databases <sup>(1)</sup>	Danish Centre for Human Genome Research, (Dinamarca)	Homem, Rato
BALF 2D Database	Department of Biological Chemistry, University of MonsHainaut (Bélgica)	Homem, Rato
HP-2DPAGE <sup>(1)</sup>	MDC, Berlin (Alemanha)	Homem
Inner Ear Protein Database <sup>(1)</sup>	Washington University (EUA)	Homem, Porco da Guiné
PMMA-2DPAGE <sup>(1)</sup>	Purkyne Military Medical Academy (Rep. Checa)	Homem
2D-Database of Human Lysosomal Proteins	Joint Protein Structure Lab. (Austrália)	Homem
Toothprint (2DE gels of dental tissues) <sup>(1)</sup>	University of Otago, Dunedin (Nova Zelândia)	Rato
PHCI-2DPAGE <sup>(1)</sup>	Department of Medical Microbiology and Immunology, University of Aarhus	Interação Parasita/Célula Hospedeira (Dinamarca)
ECO2DBASE	Department of Microbiology and Immunology, University of Michigan Medical School (EUA)	<i>Escherichia coli</i>
Cyano2Dbase	Kazuka Research Institute (Japão)	<i>Synechocystis sp</i>
Sub2D – 2D PROTEIN INDEX <sup>(1)</sup>	Department of BioSciences, University of Greifswald (Alemanha)	<i>Bacillus subtilis</i>
Human PSD <sup>TM</sup> YPD <sup>TM</sup> Yeast Protein Database	Proteome Inc. <sup>(2)</sup> (EUA)	Homem <i>Saccharomyces cerevisiae</i>

Notas: (1) Base Federada (2) Empresa privada: consulta mediante subscrição.

Para uma listagem mais completa, consultar o site [http:// www.lecb.ncicrf.gov/EP/table2Ddatabases.html](http://www.lecb.ncicrf.gov/EP/table2Ddatabases.html)

mais simples e mais homogênea, são mais estáveis e, através da técnica *Polymerase Chain Reaction* (PCR) é possível amplificá-los rapidamente. Porém, foi cedo demonstrado que a correlação entre a abundância do mRNA e a quantidade das proteínas num dado momento é bastante pobre, devido principalmente aos diferentes tempos de meia-vida biológica das duas famílias de moléculas. Por outro lado, o actual conhecimento da existência de rearranjos do material genético (*splicing* alternativo<sup>1</sup>, *editing* do mRNA<sup>2</sup>) e das modificações pós-tradução (fosforilações, glicosilações, acetilações, etc.) mostrou haver forte probabilidade de ocorrência de variação molecular entre os genes e o seus correspondentes produtos activos, derrubando consequentemente o paradigma "um gene, uma proteína". Um simples segmento de DNA é, portanto, capaz de gerar inúmeros produtos proteicos complexos<sup>3</sup>. [1-3,5,6]

Pode-se assim afirmar que os estudos baseados nos ácidos nucleicos, embora altamente eficientes, têm necessariamente de ser acompanhadas por uma análise massiva das proteínas, quer ao nível qualitativo, quer ao nível quantitativo. Deste modo, sempre que se pretender uma visão global da complexidade de um organismo, deve proceder-se tanto à análise do Genoma como do Proteoma. [5,13]

Actualmente, estão já em pleno desenvolvimento projectos de análise do proteoma de diversos organismos, muitos dos quais têm o genoma completamente mapeado. A Tabela 1 descreve algumas das principais bases de dados disponíveis na Web, ilustrando a diversidade de organismos e materiais celulares em estudo, bem como das instituições públicas e privadas envolvidas na Proteómica.

### 3. Tecnologia Proteómica

Os estudos Proteómicos baseiam-se na caracterização sistemática de amostras complexas de proteínas, envolvendo para tal, uma série de técnicas de separação, identificação e quantificação sistemática e simultânea de muitas proteí-

nas, provenientes de uma única amostra.

O primeiro passo em qualquer projecto e, por sinal, um dos mais críticos, é a **preparação da amostra**. A solubilização completa da totalidade das espécies proteicas é crucial, de molde a produzir resultados válidos e reprodutíveis. Contudo, a complexidade da análise é, por vezes, de tal ordem que se prefere proceder a uma purificação parcial do material de partida. [3,15]

O segundo passo consiste na separação das várias proteínas do extracto numa só experiência. A técnica bioquímica que presentemente oferece melhor capacidade de resolução dos componentes de misturas complexas de proteínas é a **electroforese 2D**. Outras técnicas, como a cromatografia líquida ou a electroforese capilar acoplada à detecção por espectrometria de massa, estão actualmente em fase experimental, não conseguindo ainda providenciar proteínas purificadas com elevada resolução.[3] Os princípios básicos da 2DE, estipulados há 25 anos atrás por O'Farrel e J. Klose, mantiveram-se até à data inalterados. Essencialmente, as proteínas de uma amostra biológica são separadas, numa 1.<sup>a</sup> dimensão, de acordo com a sua carga ou, mais correctamente, com o seu ponto isoeléctrico (pI) e, a seguir, na 2.<sup>a</sup> dimensão, com base no tamanho molecular ( $M_r$ ), resultando um mapa característico de manchas, cada qual correspondendo a uma única espécie proteica. Na prática, corresponde a efectuar consecutivamente, uma focagem isoeléctrica (FIE) e uma electroforese desnaturante em gel de poliacrilamida (SDS-PAGE). Idealmente, podem ser separadas em simultâneo milhares de proteínas diferentes, das quais se pode obter informação directa sobre o pI, a  $M_r$  e a quantidade. Originalmente, a FIE era realizada em tubos de géis e o gradiente de pH era estabelecido através de anfólitos transportadores. Esta metodologia apresentava algumas limitações sérias, sobretudo no domínio da reprodutibilidade. Tais inconvenientes foram recentemente ultrapassados com a introdução no mercado de gradientes de pH imobilizados

(IPG) em tiras de géis de acrilamida. Os mapas 2D assim produzidos têm um elevado nível de resolução e reprodutibilidade.[4,16] O recurso às tiras de IPG também alargou o intervalo de pH de utilização e aumentou a capacidade de carga da amostra. Todavia, persistem alguns problemas ao nível da sensibilidade da 2DE: as proteínas hidrófobas não são convenientemente solubilizadas e/ou introduzidas na primeira dimensão e as proteínas existentes em pequena quantidade (*low copy number*), que frequentemente constituem as proteínas chave nos sistemas em estudo, não são detectadas ou são mascaradas pelas proteínas predominantes (*high copy number*).[4,8] Importa salientar que muitas vezes, as proteínas minoritárias constituem justamente os marcadores de resposta biológica.

A **deteção** das manchas num gel 2D poderá ser feita no próprio gel, sendo a visualização tipicamente feita por coloração com Azul de Coomassie ou com Nitrato de Prata. Actualmente, existe uma alternativa de coloração com moléculas fluorescentes (por exemplo: laranja e vermelho SYPRO), que combina as vantagens dos dois métodos anteriores: tem um limite de detecção comparável ao do Nitrato de Prata e, tal como o Azul de Coomassie, é simples de executar, fornece uma análise quantitativa e é reprodutível. É ainda compatível com as técnicas de análise de espectrometria de massa e de sequenciação de aminoácidos. Requer porém, equipamento especial para visualização e registo de imagem, de custo relativamente elevado. Recentemente, tem-se igualmente vindo a assistir à recuperação dos métodos de detecção mais sensíveis, como a Autoradiografia e a Fluorografia, usados na visualização e quantificação de proteínas marcadas *in vivo* com isótopos rádioactivos como o <sup>35</sup>S, <sup>14</sup>C, <sup>3</sup>H, <sup>32</sup>P ou <sup>125</sup>I. [4,8,9]

Qualquer um destes modos de revelação dos géis 2D não são específicos. Assim, a utilidade do sistema é bastante limitada, resumindo-se à informação resultante da comparação dos perfis proteicos em géis distintos. [14] O progresso experimental depende então da

**identificação** de cada uma das manchas detectadas. Para tal, recorre-se a técnicas analíticas capazes de fornecer informações de outro tipo, tais como a Microsequenciação Química, a Análise dos Aminoácidos e a Detecção Imunoquímica, agora viável devido à grande variedade de anticorpos disponíveis. Todas estas tecnologias são eficazes e têm a vantagem de necessitarem de quantidades mínimas de amostra. Deve-se porém sublinhar que são relativamente morosas, comprometendo o tempo de resposta da análise.[8,15] Por esse motivo, a técnica preferencial de análise e identificação das proteínas exibidas num gel 2D é, presentemente, a *Espectrometria de Massa*, uma estratégia ímpar, que conjuga precisão com elevada sensibilidade e rapidez de resposta. Nesta abordagem, as proteínas são retiradas directamente do gel 2D e, ou são imediatamente analisadas, ou são digeridas química ou enzimaticamente, para produzir um padrão de degradação único, que possa ser reconhecido por espectroscopia de massa (*peptide mass fingerprint*). É assim possível derivar informação sobre a sequência de aminoácidos, que poderá ser cruzada com a informação disponível nas bases de dados genómicas, permitindo a identificação da proteína original. [12,15]

Em articulação com estas técnicas, encontra-se a **Bio-informática**, uma área de investigação na qual a biologia, a ciência computacional e a tecnologia de informação se fundem numa única disciplina. No âmbito da proteómica, a metodologia Bio-informática põe à disposição *hardware* e *software* muito potentes e eficientes para avaliações computadorizadas rotineiras dos perfis obtidos nos géis 2D com especial destaque para o *software* de imagem contendo as ferramentas indispensáveis para analisar, quantificar e caracterizar as proteínas nos mapa 2D. Permite ainda processar, comparar e catalogar um conjunto de informações complexas em bases de dados próprias, e interligá-las, quando requerido, com as bases de dados genómicas. [3,9] A possibilidade de relacionar os dados proteómicos textuais ou de imagem com as diferentes

bases de dados existentes, abre as portas para um futuro promissor, onde questões como a identificação de uma proteína pertencente a qualquer espécie viva, a comparação automática inter-espécies e a possível postulação sobre as suas estrutura e função biológica, podem ser respondidas em questão de poucos minutos! [3]

#### 4. A Tecnologia Proteómica na Análise de Expressão Proteica

A compreensão, ao nível molecular, de como as células e tecidos operam em situação saudável e patológica (ou quando alterados pela acção de estímulos externos), requer o conhecimento das proteínas e dos outros componentes celulares presentes, saber como estas entidades interactivam e qual o resultado dessas interacções. A tecnologia proteómica permite obter uma descrição global e instantânea da expressão proteica, numa dada fase de desenvolvimento. [1,8] A abordagem experimental segue, genericamente, a estratégia a seguir descrita (figura 4). Em primeiro lugar, é feita a caracterização do proteoma do sistema biológico, em condições consideradas normais: o proteoma constitutivo. Depois, submete-se o sistema a determinados estímulos que correspondem frequentemente a situações de *stress* ambiental ou patológico. Seguidamente, procuram-se alterações no perfil proteómico, quer ao nível da posição quer ao nível da abundância das proteínas que, para finalizar, deverão ser devidamente identificadas e caracterizadas. Poderá assim, ser possível providenciar o reconhecimento de marcadores de resposta biológica e estabelecer uma correlação entre factores exógenos e a expressão proteica que, por sua vez, poderão contribuir para o esclarecimento do mecanismo de funcionamento de processos celulares.

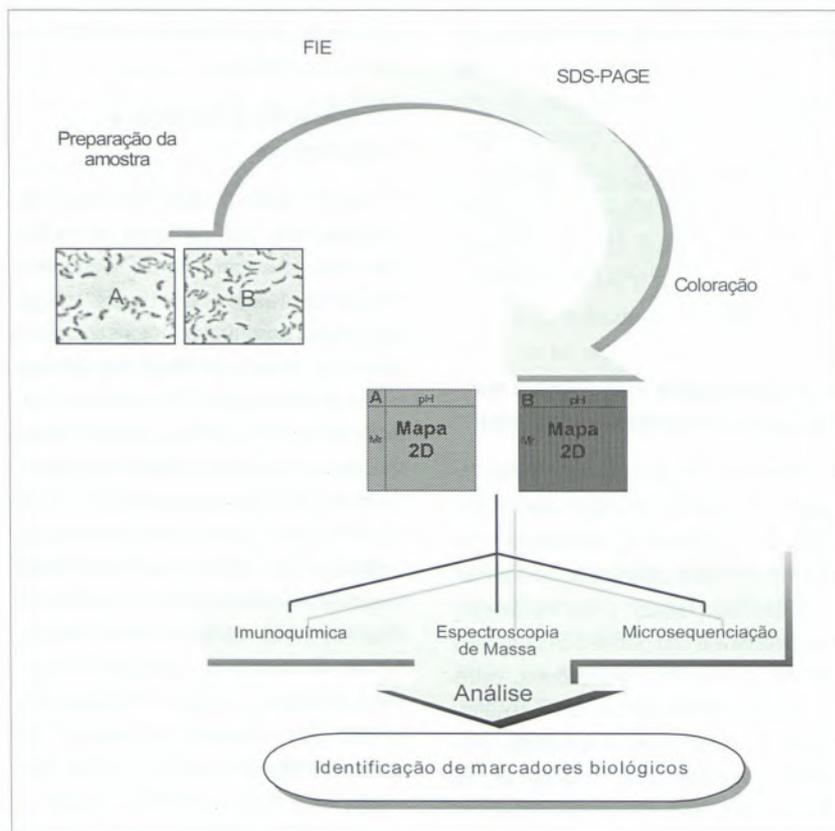
Tal como poderemos seguidamente apurar, esta metodologia poderá ser utilizada na descoberta de novos marcadores de doença, na validação de alguns alvos de drogas, contribuir para o desenvolvimento de novos antibióticos e

vacinas e, inclusivamente, facilitar as análises toxicológicas. [3,17]

#### 4.1 Aplicações Biomédicas e Farmacêuticas

O esforço desenvolvido em torno da compreensão do Genoma Humano, quer ao nível da análise das sequências dos genes, quer ao nível da sua regulação, tem contribuído decisivamente para o progresso da **Medicina Clínica**, especialmente pela capacidade demonstrada em revelar determinados processos inerentes ao desenvolvimento de doenças de origem genética. Todavia, o impacto destes conhecimentos na medicina laboratorial, nomeadamente na concepção de novas ferramentas de diagnóstico clínico e de novas terapias, não foi tão profundo. Uma das explicações plausíveis é o facto de apenas 2% do total das doenças humanas ser de causa monogénica. Além disso, as condições de vida do indivíduo modulam a predisposição hereditária para o desenvolvimento de patologias. Assim, torna-se particularmente útil efectuar o estudo dos marcadores biológicos de doenças (proteínas que aparecem ou desaparecem ao longo do seu decurso) em certos fluidos corporais ou em biópsias de tecidos. Como tal, não será surpreendente constatar que a aproximação proteómica tem vindo a assumir um papel de destaque na investigação sobre patologias diversas, como é o caso da diabetes, do cancro e das doenças cardiovasculares e cerebrais (ver Tabela 1). Através da análise de mapas 2D de amostras clínicas, é possível monitorizar terapias individualizadas, descobrir novos marcadores de doenças, analisar fenótipos proteicos e identificar a origem das amostras. [3,5,6]

A abordagem proteómica tem igualmente aplicabilidade na área da **Imunologia**, já que pela comparação do proteoma do soro de indivíduos infectados com o proteoma do agente infeccioso, é possível identificar as proteínas imunogénicas que, como se sabe, são potenciais candidatas a vacinas contra organismos patogénicos. É pois provável que a aproximação Proteómica se torne no protocolo base para o estudo de doenças infecciosas, bem como de alergias, uma



**figura 4** Esquema genérico ilustrando a estratégia experimental usada na análise de Proteomas. As células (ou tecidos) A e B foram recolhidas em duas condições distintas (fase de diferenciação ou desenvolvimento, estímulos externos, etc.). As alterações na expressão proteica são manifestadas nos mapas 2D. Feita a identificação das proteínas marcadoras, é possível relacioná-las com o mecanismo de resposta biológico.

área de investigação onde o conhecimento da imunogenicidade das proteínas é também crucial. [3]

Outra das principais aplicações da análise de proteomas é na área da **Investigação Farmacêutica** e da **Toxicologia**. Alguns dos principais vectores que governam a Indústria Farmacêutica são a eficácia e a rapidez na proposta de novos medicamentos. Ora, a química combinatória é capaz de desenhar e produzir muito rapidamente centenas de compostos químicos que poderão eventualmente ser usados para esse fim. A comparação entre proteomas de tecidos saudáveis com a de tecidos alterados pela acção de uma determinada droga pode acelerar a selecção, entre vários candidatos, do químico mais específico e eficaz. Paralelamente, providencia informação sobre os seus efeitos colaterais e a sua toxicidade; em várias situações, os efeitos farmacológicos e metabólicos das drogas ocorrem ao nível das modificações pós-tradução, pelo que expô-las através de uma mapa proteómico, pode ser extremamente útil

para a análise dos mecanismos bioquímicos envolvidos, incluindo os que induzem efeitos secundários. [3,17]

Quer a Medicina quer a Farmacologia irão, num futuro relativamente próximo, beneficiar dos resultados daquele que se pode considerar, hoje em dia, um projecto central na investigação proteómica. Trata-se do "Índice de Proteínas Humano" (HPI, do inglês *Human Protein Index*), que tem por finalidade mapear e identificar na íntegra, o proteoma humano. Pretende, por conseguinte, compilar as proteínas expressas na espécie Humana na forma de um inventário compreensivo, específico para cada tecido. Esta base de dados caracterizará as diferenças entre os cerca de 252 tipos de células diferentes existentes no Homem e providenciará os alicerces para a descoberta sistemática das alterações moleculares decorridas ao longo de um processo de doença, descobrir o efeito real das drogas no corpo humano e a identificação de novos alvos para agentes terapêuticos. [18] É, indiscutivelmente, uma tarefa enormíssima,

ainda mais audaciosa do que a sequenciação do Genoma Humano mas, provavelmente, mais profícua para o desenvolvimento das Ciências da Saúde.

#### 4.2 Aplicações Biológicas e Biotecnológicas

Tal como já foi referido, a Proteómica pode servir para investigar a influência de condições de *stress* sobre a regulação e expressão proteica dos organismos. Todas as espécies vivas – desde as bactérias ao Homem, passando pelas plantas – respondem a agressões produzindo "proteínas anti-*stress*". É o caso das proteínas de choque térmico (HSP, do inglês *Heat Shock Proteins*), que têm por função defender o organismo de alterações bruscas de temperatura. Tomemos, por exemplo, as bactérias hipertermófilas habituadas a um meio ambiente de 100°C que sofrem um choque térmico quando a temperatura externa sobe para 105°C, ou o caso das algas de águas glaciares do Antártico que estão adaptadas a temperaturas próximas dos 0°C e entram em *stress* se a temperatura subir para 5°C. Quer

numa situação quer noutra, a resposta é a produção de proteínas HSP. A análise proteómica facilitou a pesquisa sistemática destas proteínas, uma vez que certas alterações na resposta celular são visíveis num mapa 2D. [19]

Na mesma lógica do exemplo anterior, a abordagem proteómica tem sido aplicada ao estudo da influência da composição do meio de crescimento na indução e/ou repressão da síntese proteica de alguns microorganismos. É o caso do projecto em curso sobre a bactéria redutora de sulfato *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774, capaz de crescer em nitrato como via alternativa ao sulfato. Um dos principais objectivos é investigar a expressão genética induzida por alterações nos nutrientes (meio rico em nitrato ou sulfato, com e sem ferro), com especial ênfase nas enzimas envolvidas na respiração do nitrato.[8] Outro exemplo comparável prende-se com o estudo sobre o efeito da concentração salina na síntese de proteínas no periplasma da cianobactéria *Synechocystis sp.* O proteoma de células adaptadas a concentrações elevadas de sal exibiu três novas proteínas e mostrou um aumento substancial na abundância de outras seis. Pensa-se que estas proteínas estejam envolvidas na alteração da estrutura da parede celular. [20]

Um exemplo com implicações importantes no domínio da Biotecnologia é o estudo levado a cabo sobre a bactéria hipertermófila *Pyrococcus furiosus* (ver Tabela 1). O facto deste microorganismo ter eventuais aplicações industriais que requerem actividade biológica a temperaturas elevadas incentivou o estudo da sua biologia molecular e bioquímica, com particular interesse na termoestabilidade das suas enzimas. O registo celular proteico num mapa 2D tornou possível a caracterização da estrutura, função e regulação de algumas das proteínas desta bactéria, providenciando as bases para futuras manipulações bioquímicas, de molde a otimizar a produção de enzimas de utilidade. [15]

Outro exemplo relevante prende-se com a investigação realizada sobre relações taxonómicas entre diferentes espécies de leveduras usadas no fabrico indus-

trial de cervejas (as mais modernas estirpes são híbridas, consistindo em pelo menos dois genomas). A caracterização das estirpes foi feita por comparação com os proteomas de várias espécies de *Saccharomyces* isoladas nos fermentadores de fábricas de cerveja *lager*. [21]

A proteómica pode também ser usada no estudo das interações patogénio-hospedeiro ou parasita-hospedeiro. É o caso da fixação de azoto em legumes, através da formação de nódulos por associação com bactérias do género *Rhizobium*. Cada tipo de bactéria possui diferente capacidade de formar nódulos e de fixar o azoto, pelo que a análise proteómica de cada estirpe poderá dar uma visão das moléculas que são importantes neste processo.[3] Como é obvio, os conhecimentos adquiridos através deste tipo de experiências poderão trazer alguns benefícios no domínio da **Agricultura**. Aliás, esta última sofreu recentemente uma revolução biotecnológica, em consequência do aparecimento da tecnologia transgénica que permitiu, por exemplo, a introdução de resistência a patogénios / parasitas (virais, bacterianos, fúngicos ou insectos) na própria planta; muitos dos mecanismos de resistência envolvem a produção de proteínas tóxicas. Ora, não seria surpreendente se, muito brevemente, se começasse a recorrer à Proteómica para descobrir novas proteínas tóxicas ou para identificar plantas que, supostamente, parecem ser resistentes a um patogénio, ao exprimirem elevados níveis de uma proteína relevante imediatamente após a transformação. [3]

Um outro campo de aplicação a considerar futuramente será certamente o do **Controlo de Qualidade**. Um produto bem especificado evita mal entendidos na relação entre produtor e consumidor e, permite estabelecer bases legais sobre a responsabilidade de um determinado produto. Através de um mapa 2D é possível precisar, definir e especificar ao mais alto nível todos os produtos de origem proteica. [3]

## 5. Considerações Finais

A simples descodificação dos genomas mostrou ser nitidamente insuficiente para decifrar a complexidade dos sistemas biológicos. Ela representa apenas a primeira etapa na busca de respostas para questões relacionadas com o desenvolvimento e o funcionamento dos seres vivos. Decifrar a complexidade dos sistemas biológicos requer não só o entendimento do genoma como também das proteínas por ele expressas. A comparação dos mapas proteómicos em diferentes situações ou fases de desenvolvimento pode fornecer informações únicas e essenciais para a compreensão dos eventos biológicos.

Apesar de residirem algumas dificuldades técnicas associadas à 2DE, nomeadamente ao nível da reprodutibilidade, da sensibilidade e da incapacidade de analisar determinadas proteínas "difíceis", o contínuo melhoramento da plataforma tecnológica para a análise da expressão proteica, especialmente ao nível da caracterização das proteínas, conferem-lhe alguma automatização e grande capacidade de resposta, o que leva a crer que, em combinação com a sequência genómica completa, a aproximação proteómica possa ser usada, a curto prazo, com eficácia e rapidez na identificação de cada uma das proteínas observadas num mapa 2D. Parece pois que a proteómica e a genómica são dois campos de investigação que se complementam de uma forma sinérgica, esforçando-se por, num futuro próximo, caracterizar com pormenor os seres vivos, desde os organismos mais simples aos mais complexos, como o Homem, e providenciar à próxima geração de investigadores um "inventário contendo alguns dos ingredientes fundamentais que compõem a vida". [3,9,22]

### Agradecimentos

Os autores agradecem aos Professores Doutores Isabel Moura e José J.G. Moura pelo incentivo e pelas facilidades de trabalho concedidas nos seus grupos de investigação. A Gabriela Almeida

agradece ainda ao programa Praxis XXI, pelo apoio financeiro.

#### Bibliografia

- 1 – <http://www.nature.com>
- 2 – Shevchenko A. *et al.* (1996), *Proc. Natl. Acad. Sci.* **93**, 14440-5.
- 3 – Wilkins M.R., Williams K.L., Appel, R.D., Hochstrasser D.F. (Ed.s) *Proteome Research: New frontiers in functional genomics – Principles and Practice*, 1997, Springer, Alemanha.
- 4 – Dove A. (1999) *Nature Biotech.* **17**, 233-236.
- 5 – Kahn P. (1995) *Science* **270**, 369-370.
- 6 – Blackstock W., Weir M. (1999) *Trends Biotech.* **17(3)**, 121-127.
- 7 – Almeida, G, Rodrigues, C., Lino, A.R., Lampreia, I. Moura, J.J.G. Moura, "Nutrients Influence on Protein Expression of a Sulfate Reducing Bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774", poster comm. on 27th FEBS Meeting, Lisbon 2001.
- 8 – Berkelman T., Stenstedt T. *2D Electrophoresis Using Immobilized pH gradients, Principles & Methods*, Amersham Pharmacia Biotech (1999), 80-6429-60.
- 9 – Rabilloud T. (ed.) *Proteome Research: Two-Dimensional Gel Electrophoresis and Identification Methods*, 2000, Springer, Alemanha.
- 10 – <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>
- 11 – Celis, J.E., Ostergaard, M., Jensen, N.A., Gromova, I., Rasmussen, H.H., Gromov, P. (1998) *FEBS Lett* **430**, 64-72.
- 12 – James P. (1997) *Bioch Biophys Res Comm* **231**, 1-6.
- 13 – Hochstrasser D.F. (1998) *Clin Chem Lab Med* **36**, 825-836.
- 14 – Pennington S.R., Wilkins M.R., Hochstrasser D. (1997) *Trends in Cell Biology* **7**, 168-173.
- 15 – <http://www.expasy.ch/>
- 16 – <http://www.anl.gov/BIO/PMG/text.html>
- 17 – Steiner S, Anderson NL (2000) *Ann N Y Acad Sci* **919**, 48-51.
- 18 – Anderson, NG, Matheson, A, Anderson, NL (2001) *Proteomics* **1**, 3-12.
- 19 – Groß M. (1999) *La Recherche* **317**, 82-86.
- 20 – Fulda S, Huang F, Nilsson F, Hagemann M, Norling B (2000) *Eur. J. Biochem* **267**, 5900-7.
- 21 – Joubert J., Brignon P., Lehman C., Mouribot C., Gendre F., Boucherie H. (2000) *Yeast* **16**, 511-22.
- 22 – S.R. Pennington and M.J.Dunn (Ed.s) "Proteomics: from protein sequence to function", 2001, Bios Scientific Pub. Ltd.

#### Notas

- <sup>1</sup> Splicing – remoção das partes não codificadas do mRNA. Ocorre antes da tradução da proteína.
- <sup>2</sup> Editing – alteração do mRNA por inserção de novos nucleótidos ou por deleção de alguns existentes.
- <sup>3</sup> Estudos preliminares mostraram que, em média, nas bactérias, um simples gene codifica uma ou duas manchas num gel 2D; nas leveduras, um gene codifica cerca de 3 manchas e nos seres humanos, um gene pode codificar entre 3 a mais de 6 manchas. [1,12]



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

**Vidros e Plásticos de Laboratório**  
 Distribuidores NORMAX

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

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

# História Breve dos Pigmentos:

## III – Das Artes Grega e Romana

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL (\*)

<Sem>Os textos de Vitruvius e de Plínio o-Velho constituem fontes inestimáveis de informação sobre os materiais usados na feitura de obras de arte na época romana. No presente artigo coligem-se alguns apontamentos das notas deixadas por estes dois autores acerca dos pigmentos. Reúnem-se ainda alguns resultados de estudos físico-químicos de numerosos pigmentos empregados na pintura grega e romana, realizados por vários investigadores tendo em vista a determinação da sua natureza. Comparam-se, por fim, essas notas com os referidos resultados.

### 1. Introdução

Quase toda a arte grega que chegou até aos nossos dias, com excepção da cerâmica pintada, foi achada com a cor dos materiais usados na sua produção; branco no caso do mármore e verde ou azul (da pátina) no caso do bronze. Sabe-se, no entanto, que não foi assim que os artistas a criaram. Nos monumentos, por exemplo, aplicavam-se elementos decorativos às molduras a fim de as tornar mais evidentes e pintavam-se os fundos dos baixos-relevos, geralmente de azul ou vermelho, para os fazer sobressair. Por outro lado, nas estátuas de mármore, coloriam-se os cabelos, os olhos e os lábios, pintavam-se e ornamentavam-se as vestes com motivos decorativos e, em certas épocas, cobriam-se também os corpos com uma fina camada de tinta. Mesmo nas estátuas de bronze, que como os mármore eram postas quase sempre no exterior, enriquecia-se a sua superfície com dourados e incrustações de cobre



**figura 1** Cabeça de jovem conhecida pelo nome de "a parisiense". Fragmento de um fresco cretense, de c. séc. XV a.C., proveniente de Cnossos e conservado no Museu Arqueológico de Héraclion.

e prata, polia-se o metal para lhe avivar o brilho e preenchiam-se as órbitas com pedras semipreciosas ou vidros coloridos [1].

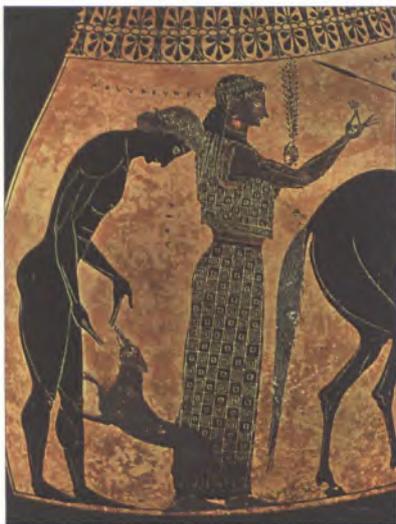
Grande parte dessa arte, sobretudo da pintura propriamente dita que se encontrava em templos e outros edifícios e decorava os muros interiores de pórticos das cidades e santuários, acabou todavia por se perder. Como aconteceu aos enfeites de monumentos e estátuas, de tal pintura mural e da pintura sobre painéis restam actualmente apenas raros vestígios (figura 1). Deste modo, para se fazer uma ideia da pintura grega torna-se necessário recorrer à cerâmica pintada (figura 2) [1].

O tema do presente artigo não é, contudo, a estética da pintura mas sim a sua

técnica, em particular o estudo da natureza dos pigmentos usados na sua feitura. Por conseguinte, embora muitas informações sobre alguns desses pigmentos nos tenham sido reveladas através de fontes literárias da Antiguidade Clássica [2, 3], para se efectuar um estudo completo sobre tal matéria não se poderá deixar de recorrer aos referidos vestígios.

No que diz respeito à arte romana, as coisas apresentam-se mais favoráveis devido sobretudo à descoberta de pinturas murais em Pompeia (figura 3) e Herculano (figura 4) a partir de meados do séc. XVIII, muitas delas encontradas num excelente estado de conservação, e aos achados nesses e noutros sítios de vasos com pigmentos (figura 5). É interessante notar que, logo no início do séc. XIX, alguns desses pigmentos foram examinados por químicos ilustres, nomeadamente Chaptal [4] e Davy [5], cujos trabalhos se contam entre os primeiros que deram início à área hoje designada por Arqueometria. O campo destes estudos veio a alargar-se apreciavelmente com novas descobertas na Gália Romana (Vaison-la-Romaine, Vienne, Lero), Suíça, Alemanha e Inglaterra. Quase todas estas pinturas são frescos, *i.e.*, feitas sobre argamassa de cal fresca, que, como se sabe, não toleram o uso de certos pigmentos como o realgar e o auripigmento. Em contrapartida, permitem uma magnífica conservação da camada pictural, a qual fica praticamente selada por debaixo duma camada transparente de carbonato de cálcio que se forma no momento da secagem. Além disso, tanto a camada

\* Investigador Coordenador Jubilado do ITN e Prof. Catedrático Jubilado do IST.



**figura 2** Pormenor de uma pintura sobre cerâmica, assinada pelo pintor-oleiro ateniense Exekides, do 3.º quartel do séc. VI a.C., proveniente de Vulci (Etrúria). O vaso pertence ao Museu Etrusco Gregoriano do Vaticano.

de argamassa como a camada pictural podem ser alisadas, o que confere à pintura um aspecto brilhante que, no caso por exemplo de algumas obras de Pompeia e Herculano, se manteve até ao presente.

Fizeram-se já numerosas análises físico-químicas a pinturas da Antiguidade Clássica, principalmente a pinturas murais romanas, seja para obter informações indispensáveis à sua eventual conservação, seja para esboçar algumas perspectivas relacionadas com as seguintes questões: 1) quais eram os pigmentos disponíveis nessa época à escala local, regional e imperial; 2) donde provinham; 3) que técnicas de preparação e aplicação se utilizavam para eles? Assim, alargando a investigação a um número significativamente grande de pinturas, espera-se que se possam estabelecer as redes de comercialização de tais produtos, caracterizar certas oficinas de pintores, definir as deslocações intra- e inter-regionais desses pintores e, finalmente, conhecer a influência mútua – cultural e artística – entre regiões adjacentes [6].

Como era de esperar, verificou-se que não há praticamente nenhum pigmento usado por artistas de épocas precedentes [7, 8] que não fosse também empregado pelos pintores gregos e romanos, o

que não impediu que novos pigmentos viessem pouco a pouco enriquecer a sua paleta. Devido a limitações de espaço, daremos destaque somente a estes últimos. Uma vez, porém, que sobre todos eles existem informações oriundas de textos de autores romanos [2, 3], procurar-se-á em todos os casos comparar essas informações com os resultados das referidas análises.

## 2. Pigmentos amarelos

De acordo com Vitrúvio e Plínio-o-Velho, os pintores romanos dispunham de um número apreciável de pigmentos amarelos nomeadamente os seguintes: um conjunto de pigmentos agrupados sob a designação de *sil* ou *ochra* (do grego), o *sil falso* e o *auripigmentum*. Todos eles já eram conhecidos antes.

Plínio classificou os primeiros em função da origem (Ática, Gália, Siros, etc.) e

apontou as suas aplicações de acordo com as respectivas características. Crê-se que corresponderiam a minerais à base de ferro – goetite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), limonite (1), ocre amarelo, terra de Úmbria e certas margas. Tais pigmentos têm sido detectados em pinturas murais romanas [6, 9], fazendo-se a distinção entre goetite e ocre amarelo com base em geral num critério de pureza: no caso da goetite, este mineral encontra-se mais ou menos puro, ao passo que no caso do ocre aparece sempre uma certa percentagem de argila. As margas foram detectadas apenas numa pintura de fachada em Vallon (Suíça) e, neste mesmo sítio arqueológico, foram encontradas também num vaso ainda por utilizar.

Segundo Vitrúvio, por vezes, falsificava-se o *sil* ático mediante o uso de corantes de origem vegetal, o que foi confirmado analiticamente por Augusti numa pintura de Pompeia [9].

**figura 3** Chegada de Io a Canopo. Fresco de Pompeia, conservado no Museu Arqueológico Nacional de Nápoles.



O *auripigmentum* é, como se disse já [8], um sulfureto de arsénio ( $As_2S_3$ ). Plínio chamou-lhe também *arrhenicum*. Tem sido igualmente detectado nalgumas pinturas romanas de Pompeia [9] e de Argentomagus [11].

Note-se, todavia, que os pintores da Antiguidade Clássica não se restringiram apenas aos pigmentos amarelos mencionados por Vitruvius e Plínio. Na verdade, a análise química permitiu identificar ainda mais dois pigmentos, um que foi também herdado do passado – a jarosite [8] – detectado em pinturas murais gregas [12] e romanas [13], e outro até então desconhecido (ver alínea 2.1), descoberto em Pompeia [9], de cambiante entre o amarelo-rosado e o amarelo-acastanhado, constituído sobretudo por monóxido de chumbo e um pouco de carbonato de chumbo, acompanhados de sílica, ferro e cálcio. O emprego da jarosite na pintura mural romana parece, contudo, ter sido bastante reduzido.

### 2.1 Massicote

Ao novo pigmento amarelo, descoberto por Augusti [9] em Pompeia, chamam certos autores massicote, outros litargírio, havendo ainda alguns que consideram que estes dois nomes são sinónimos. Gettens e Stout [10] fizeram notar, porém, que eles não têm exactamente o mesmo sentido, o qual depende da natureza da fonte donde deriva o óxido.

Massicote é o nome geralmente usado para designar o monóxido de chumbo –  $PbO$  – de cor de enxofre, obtido a partir do branco-de-chumbo (ver a alínea 6.5) por aquecimento a cerca de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Litargírio é o nome normalmente utilizado para designar uma mistura de óxidos de chumbo, de que fazem parte não só o  $PbO$  como ainda o  $Pb_3O_4$  (vermelho-de-chumbo, ver alínea 3.1) e que se obtém a partir do chumbo liquefeito por oxidação directa. Apresenta um tom alaranjado, em virtude da presença de  $Pb_3O_4$ . Desde há muito que é também um subproduto da refinação da prata pelo processo de copelação. Plínio chamou-lhe *escória de chumbo* e ainda *espuma de prata*.



figura 4 Amantes na cama. Pormenor de um fresco de Herculano, conservado no Museu Arqueológico Nacional de Nápoles.

### 3. Pigmentos vermelhos

Tanto Vitruvius como Plínio deixaram-nos diversas informações sobre pigmentos vermelhos. Existem, todavia, algumas divergências entre os dois autores. Enquanto o primeiro menciona quatro pigmentos – *minium*, *rubrica*, *sandaraca* e *sandaraca* artificial –, o segundo refere, além destes, mais cinco designadamente os seguintes: *ochra* artificial, *sandaraca* falsa, *sandyx*, *sinopis* e *syricum*. Quase todos eles são pigmentos que já eram conhecidos em épocas anteriores.

Com efeito, o *minium* é o mineral cinábrio ( $HgS$ ) [8] o qual, segundo Plínio, se extraía de certos jazigos em Espanha, Cáucaso, Etiópia, Ásia Menor e Irão. Contava-se entre os pigmentos romanos mais caros, não sendo por isso de estranhar que se encontre em regra associado a decorações de alta qualidade e/ou em edifícios sumptuosos (figura 6). A sua presença em pinturas murais roma-

nas tem sido confirmada analiticamente por Augusti [9] e Béarat *et al.* [6].

A *rubrica* e a *sinopis* são produtos à base de hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Vitruvius referiu-se apenas à primeira, indicando várias proveniências em particular a cidade de Sinope, o Egipto, as Baleares e a ilha de Lemnos. Plínio vai mais longe, reconhecendo diferentes variedades de *rubrica* consoante a sua origem e qualidade – *sinopis*, *cicerculum*, *pressior* e *sphragis*. Da variedade *sinopis* (de Sinope) distingue três espécies – vermelha, vermelha pálida e vermelha intermédia. Por outro lado, caracteriza a variedade *pressior* como vermelha escura, acrescentando que custava o mesmo que a precedente e era usada para pintar as zonas inferiores dos painéis. Quanto à variedade *sphragis*, de cor parecida com a do cinábrio e proveniente de Lemnos, refere que era a mais apreciada e que se utilizava para aplicar sub-camadas de vermelho antes da aplicação do *minium*. As análises efectuadas a diversas amostras de rubrica

têm revelado a presença de três espécies de hematite [6]: uma quase pura e bem cristalizada; uma segunda mal cristalizada, associada a quartzo e minerais argilosos como a caulinite e a illite, constituindo uma espécie de ocre vermelho; e uma terceira desordenada, obtida muito provavelmente por aquecimento da goetite. A hematite bem cristalizada é a que se tem encontrado mais frequentemente.

O *ochra* artificial corresponderia possivelmente a um pigmento produzido mediante aquecimento de um ocre amarelo (contendo goetite e limonite).

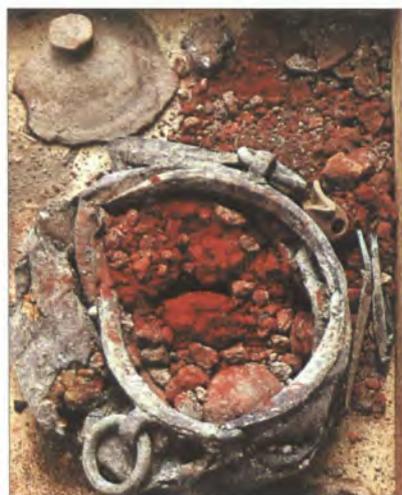
Quanto à *sandaraca*, admite-se que fosse o realgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$ ) [8] embora este sulfureto não tenha sido ainda identificado nas análises feitas à pintura romana.

Assim, o único pigmento vermelho que só teria começado a ser produzido na Antiguidade Clássica foi a *sandaraca* artificial, à qual se chamou também *secundarium minium*, *usta*, *cerussa usta* e *purpurea*. Actualmente, é conhecida pelo nome de vermelho-de-chumbo.

### 3.1 Vermelho-de-chumbo

Este pigmento é um óxido de chumbo –  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – no qual o metal se encontra em dois estados de oxidação, II e IV. Ocorre na natureza sob a forma do mineral minio, muito raro, mas desde há muito que se sabe produzi-lo artificialmente a

figura 5 Vaso em bronze cheio de ocre vermelho da villa de Poppaea, em Oplontis.



partir quer do branco-de-chumbo (ver alínea 6.5), quer do litargírio, aquecendo-os a uma temperatura de cerca de 480 °C durante algumas horas.

Segundo Vitruvius, a descoberta de que o vermelho-de-chumbo se pode obter do branco-de-chumbo teria sido feita acidentalmente num fogo. O mesmo autor escreveu ainda que "por este processo se chega a um resultado muito melhor do que o conseguido a partir da substância natural extraída das minas". Isto tem levado alguns investigadores a admitir que o produto sintético teria começado a substituir o natural logo nos primórdios da época clássica.

O vermelho-de-chumbo tem sido detectado em várias análises efectuadas a pinturas murais romanas, aparecendo nalguns casos misturado com ocre vermelho [6, 9]. Béarat [6] sugeriu que esta mistura talvez corresponda aos pigmentos *sandyx* ou *syricum*, citados por Plínio. Tem sido também encontrado ainda por utilizar, no decurso de escavações efectuadas em certos sítios arqueológicos da época romana.

### 4. Pigmentos azuis

No caso da cor azul, as informações dadas por Vitruvius e Plínio são inteiramente concordantes. Ambos citam quatro espécies de pigmentos, em particular as seguintes: *caeruleum*, *armenium*, *indicum* e *indicum falso*.

Na espécie *caeruleum* Plínio incluiu diversas variedades, destacando três denominadas *aegyptium*, *cyprum* e *scythicum*. A variedade *caeruleum aegyptium* era o azul egípcio que, como se disse já [8], começou a ser sintetizado no Egipto durante a IV dinastia (c.2575-c.2465 a.C.). A variedade *caeruleum cyprum* era a azurite [8]. A variedade *caeruleum scythicum* devia ser o azul ultramarino natural, preparado a partir da pedra ornamental lápis-lazúli (ver alínea 4.1). Ainda na espécie *caeruleum* Plínio incluiu outras variedades, nomeadamente as seguintes: *vestorianum*, *puteolanum*, *coelon*, *lomentum* e *hispaniense*. Segundo Augusti [9], as quatro primeiras seriam diferentes qualidades de azul egípcio fabrica-

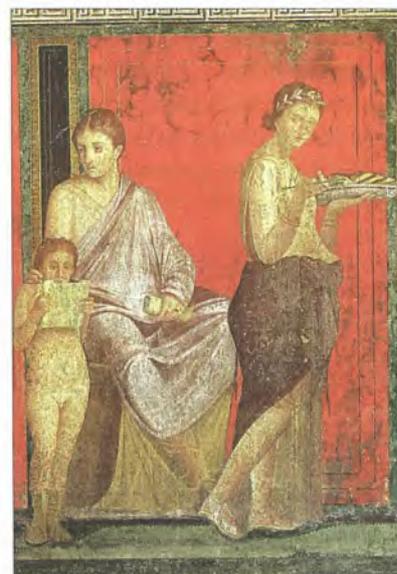


figura 6 Pormenor de um fresco da villa dos Mistérios, em Pompeia, notável como outros da mesma villa por ter o fundo pintado de cinábrio.

das localmente (Pozzuoli). Quanto à *caeruleum hispaniense*, embora as informações deixadas se afigurem pouco precisas, admite-se que fosse um produto natural importado de Espanha, relativamente barato, constituído por uma mistura de azurite e malaquite [8] e usado sobretudo para preparar pigmentos verdes.

A espécie *armenium* era, como a *caeruleum cyprum*, um pigmento natural composto por azurite, distinguindo-se do *cyprum* por ser mais claro. Note-se, todavia, que a palavra *armenium* se utilizava também para designar um pigmento verde constituído por malaquite. Ela deriva do nome do país donde provinham os referidos produtos (Arménia) e a circunstância de ter dois significados deve-se ao facto de os minerais azurite e malaquite se encontrarem em regra associados.

A espécie *indicum*, igualmente denominada *indicum purpurissum*, era o índigo [9] (ver alínea 4.2) que se extraía de certas plantas do género *Indigofera*, designadamente da *Indigofera tinctoria* originária da Índia. Segundo Plínio e outros autores latinos, esta espécie prestava-se muito a falsificações, sendo a mais corrente a que se fazia a partir da espuma que sobrenadava nas águas

das caldeiras das tinturarias onde a referida planta era também empregada para tingir tecidos.

Análises efectuadas por Augusti [9] a diversas amostras de azul colhidas nalgumas pinturas murais de Pompeia permitiram identificar três pigmentos – o azul egípcio, a azurite e o azul ultramarino natural. O facto de não se ter detectado o índigo não deve estranhar-se, dado que, por ser uma substância orgânica, é facilmente alterável (2). Por seu turno, Béarat [6], em 35 amostras da mesma cor, seis das quais colhidas em Pompeia e as restantes em diferentes lugares romanos da Suíça, apenas conseguiu identificar o azul egípcio. Assim, tudo leva a crer que, na época romana, o pigmento azul mais utilizado fosse o azul egípcio.

Note-se que este último pigmento, quando moído finamente, fica pálido impedindo a obtenção de azuis carregados. Por esse motivo, para se obterem tons escuros, era frequentemente aplicado sobre uma sub-camada negra. Por outro lado, para se obterem tons mais claros, era em geral diluído com dolomite e, às vezes, com cré ou aragonite [6].

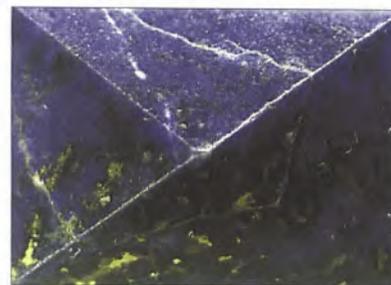
#### 4.1 Azul ultramarino, natural

O azul ultramarino era produzido a partir do lápis-lazúli, que é uma pedra semi-preciosa constituída por uma mistura de vários minerais, sobretudo lazurite (um feldspatóide calcossódico, de cor azul-forte) acompanhada às vezes por sodalite (um feldspatóide sódico, também de cor azul) e haüynite (um feldspatóide alumino-cálcico, próximo da sodalite) e normalmente por calcite e pirite. Estes dois últimos minerais apresentam-se como pequenas manchas brancas e douradas num fundo azul, as quais conferem à pedra um aspecto característico que alguns autores clássicos descreveram como semelhante a um céu estrelado (figura 7). Daí que ela tenha sido sempre muito apreciada desde a antiguidade mesopotâmica até aos nossos dias.

O lápis-lazúli seria importado do Oriente, provavelmente das minas de Badakshan, no Afeganistão, mencionadas por Marco Polo na descrição da sua

odisseia através da Ásia, iniciada em Veneza em 1271, o qual chegou mesmo a afirmar que era usado no fabrico dum pigmento azul. Desconhece-se o processo empregado na Antiguidade Clássica para o efeito. É provável, no entanto, que não se limitasse apenas à moagem e lavagem da pedra, como se procede na preparação doutros pigmentos minerais designadamente da azurite, a menos que ela fosse de muito boa qualidade, pois desse modo obtém-se um produto azul acinzentado pálido de fraca qualidade. Tanto quanto se sabe, foi só depois de 1200 que no Ocidente se começaram a desenvolver processos destinados à concentração e purificação da lazurite, embora a matéria-prima continuasse a vir do Oriente [14]. Alguns deles vêm descritos em fontes literárias dos sécs. XIV e XV, os mais detalhados dos quais são o redigido por Cennino Cennini [15] e os relatados no Manuscrito Bolonhês [16].

Repare-se que na Antiguidade Clássica o nome azul ultramarino, derivado de *azurrum ultramarinum*, não era ainda utilizado para designar o pigmento produzido a partir do lápis-lazúli. Todavia, segundo Merrifield [16], no início do séc. XIV ele já estaria em uso na Itália a fim de se poder distingui-lo facilmente da azurite, à qual, por não ser importada do ultramar, se passou a chamar *azurrum citrarinum*, *azzurro della*



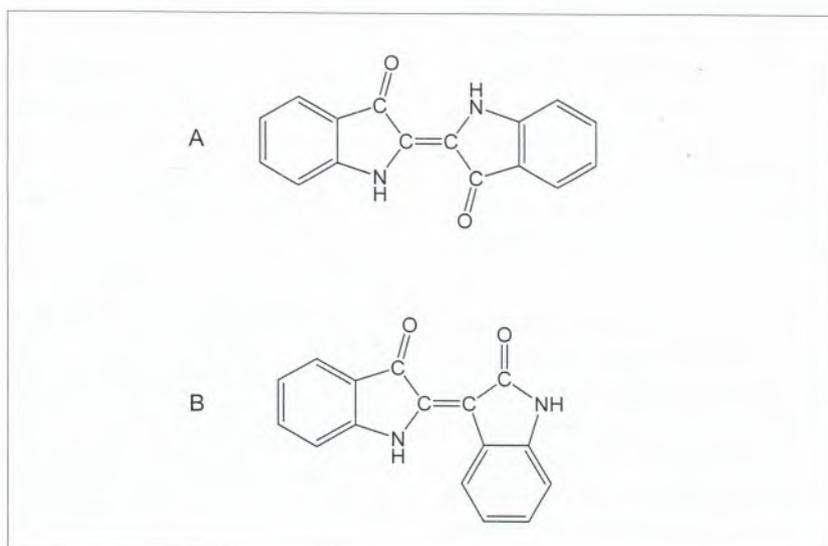
**figura 7** Fragmento polido de lápis-lazúli, do Afeganistão, onde se podem ver alguns veios brancos de calcite e pequenos flocos de pirite. Espécime conservado no Museu Britânico de História Natural.

*magna ou azurro dell'Alemagna*. A esse nome é costume acrescentar ainda a palavra natural para não o confundir com o produto artificial, que foi sintetizado pela primeira vez por Guimet [17] em 1826 (a comunicação científica só foi publicada em 1831) e, pouco tempo depois, por Gmelin [18], produto esse que começou a ser fabricado em 1830 tanto em França como na Alemanha.

#### 4.2 Índigo

O índigo, como se disse atrás, extraía-se da planta indiana *Indigofera tinctoria* sendo, pois, uma substância orgânica ( $\delta^{2,2'}$ -biindoline-3,3'-diona) –  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  – com a estrutura molecular da figura 8A. Era usado não só como pigmento, em pintura, mas também como corante, na indústria têxtil. Note-se que, nessa

**figura 8** Estruturas moleculares (A) do índigo e (B) do seu isómero indirubina.



extracção, se separa juntamente uma quantidade variável do seu isómero indirubina ( $\delta^{2,3}$ -biindoline-2',3-diona), também chamado vermelho-índigo, cuja estrutura molecular está esquematizada na figura 8B. No índigo de Bengala, por exemplo, a percentagem de indirubina no produto fabricado oscila normalmente entre 2% e 4% [19].

O índigo, quando purificado, é um produto azul escuro (figura 8) insolúvel na água, álcool, éter e ácido clorídrico. Na presença de álcalis, pode ser reduzido por diversos agentes redutores a leuco-índigo (2,2'-diindoxilo), solúvel, redução esta que constitui um passo fundamental no processo usado nas tinturarias. Com efeito, o corante é fixado pelas fibras têxteis na sua forma reduzida, sendo depois transformado em índigo, insolúvel, por oxidação ao ar.

Importa registar que, em 1870, Baeyer e Emmerling [20] conseguiram sintetizar pela primeira vez o índigo, a partir da isatina (indole-2,3-diona). Em 1897, ele passou a ser produzido industrialmente na Alemanha, por iniciativa da BASF.

## 5. Pigmentos verdes

Concordantes são também as informações dadas por Vitruvius e Plínio sobre os pigmentos de cor verde. De facto, ambos mencionam quatro espécies, conhecidas pelos nomes de *chrysocolla*, *aeruca* ou *aerugo*, *creta viridis* e *chrysocolla* falsa.

A *chrysocolla* nada tinha a ver com o mineral actualmente chamado crisocola [8], o qual é um silicato de cobre, mas sim com a malaquite que, na antiguidade, se designava igualmente por *armenium* e é, como se disse já [8], um carbonato básico de cobre. De acordo com aqueles dois autores, este pigmento pertencia ao grupo dos pigmentos mais caros.

A *aeruca* ou *aerugo* seria o verdigris, que é um acetato básico de cobre [8]. Mas o termo *aerugo* parece ter sido usado por Plínio num sentido mais amplo para designar qualquer substância produzida pela corrosão do cobre e do bronze. Plínio descreveu diferentes

processos de fabricação deste pigmento e indicou algumas variedades – *scolex*, *santerna* e *hieracium* –, anotando que eram aplicadas não só em pintura como ainda em medicina e em metalurgia.

Segundo Vitruvius, a *creta viridis* ou terra verde existia em vários lugares mas a melhor vinha de Esmirna. Este seu apontamento é normalmente interpretado como querendo referir-se à celadonite de Chipre, a qual seria exportada através do porto de Esmirna. Julga-se, todavia, que o termo *creta viridis* era utilizado para designar rochas ricas em quaisquer minerais argilosos verdes, *i.e.*, não só em celadonite mas também em glauconite, clorite, etc.. É importante notar que Plínio se referiu ainda a um



figura 9 Amostra de índigo natural, da Índia.

pigmento denominado *appianum*, mas admite-se que tal nome designasse especificamente um lugar de extracção de terra verde, como o Vale Appiana na cadeia do Monte Baldo próximo de Verona [21].

Análises efectuadas a 80 amostras de pigmentos verdes colhidas de pinturas murais romanas, oito das quais em Pompeia e as restantes em diversos sítios romanos localizados na Suíça, indicaram que os pigmentos mais usados teriam sido as terras verdes, sobretudo as celadonites, a que se seguiram por ordem de frequência as glauconites e as clorites [6]. Identificaram-se, pelo menos, duas variedades de celadonite: uma, semelhante à de Chipre, que existe na maior parte dos sítios estudados da Suíça; outra, semelhante à do Monte

Baldo, que foi detectada unicamente em Avenches, Bössingen e Vallon. Verificou-se, por outro lado, a presença de mais dois pigmentos – a malaquite e o verdigris – mas cada um deles apenas numa única amostra e, no caso do verdigris, misturado com uma terra verde e azul egípcio. O uso da malaquite em pinturas murais romanas foi também comprovado por Augusti [9] e Guineau *et al.* [11], e o do verdigris por Augusti [9] e Delamare *et al.* [21].

## 6. Pigmentos brancos

Os pigmentos brancos citados por Vitruvius foram o *paraetonium*, o *melinum* e a *cerussa* artificial, o último dos quais corresponderia ao produto conhecido hoje pelo nome de branco-de-chumbo. Plínio menciona ainda a *cerussa* natural, que corresponderia ao mineral cerussite, e diversas variedades de cré como a *anularia*, a *eretria*, a *selinusia*, a *argentaria* e a *cimolia*. É interessante notar que, inicialmente, apesar de o número de pigmentos referidos pelos dois autores ser apreciável, muitos analistas persistiram em atribuir esta cor apenas a três substâncias – cal apagada, carbonato de cálcio e calcite. Análises posteriores, em maior quantidade e mais cuidadosas, realizadas por Augusti [9] e Béarat [6], vieram todavia modificar tal perspectiva. Com efeito, elas permitiram pôr em evidência um conjunto grande de pigmentos os quais são, por ordem de frequência, os seguintes: nas preparações, a cal apagada, a cré, a dolomite e a aragonite; nos motivos, a aragonite, a cré, a dolomite, a cal, a cré anular, a cerussite e a diatomite.

### 6.1 Cal apagada

A cal apagada era um dos componentes principais da argamassa romana onde desempenha o papel de cimento ao transformar-se em calcite, mediante reacção com o dióxido de carbono do ar. Era igualmente utilizada na aplicação da última camada do suporte – *intonaco* – sobre a qual se pintavam os motivos.

Como pigmento, admite-se que fosse usada exclusivamente para os fundos e, por vezes, para preparar também cores pouco intensas, como o rosa, em com-

binação com outros pigmentos. Trata-se porém duma hipótese, dado que a sua existência só pode deduzir-se através da não-identificação de quaisquer outros pigmentos brancos [6].

## 6.2 Aragonite

A aragonite é outra forma mineral de carbonato de cálcio, seja de origem sedimentar marinha, fazendo parte dos esqueletos fósseis de certos animais como corais, moluscos, equinodermes, etc., seja de origem hidrotermal, formando espeleolitos diversos como tra-vertinos, estalactites, etc.. É instável nas condições termodinâmicas de superfície, transformando-se, mesmo espontaneamente, em calcite.

Tem sido o pigmento mais frequentemente detectado em motivos brancos de pinturas murais romanas, encontrando-se por vezes misturado com pigmentos doutras cores – vermelho, verde e amarelo – muitos dos quais são pigmentos ditos caros, como o cinábrio, a malaquite e a folha de ouro, o que leva a crer que a aragonite fosse considerada o pigmento branco por excelência da época romana.

É curioso notar que o cinábrio puro não era aplicado directamente sobre a preparação mas sim sobre uma camada de aragonite colocada em primeiro lugar. No caso em que a preparação era branca, a camada intermédia era composta por uma mistura de aragonite e cinábrio.

Segundo Béarat [6], no branco de aragonite observam-se muitas vezes minúsculas conchas de moluscos, inteiras ou fragmentadas consoante a granulometria do produto. Como o único pigmento contendo conchas, citado por Plínio, é o *paraetonium*, aquele investigador sugeriu que esse pigmento corresponderia à aragonite.

## 6.3 Cré

A cré já era usada como pigmento pelos egípcios [8]. Na pintura mural romana, pelo menos em certas regiões [6], parece ter sido muito corrente, sendo empregada para pintar motivos, diluir e preparar outras cores – azul, amarelo, verde, rosa e cinzento – e fazer prepara-

ções. É de notar que nas pinturas de Avenches, caracterizadas pela riqueza dos pigmentos, nenhuma cré foi detectada em motivos brancos o que sugere que ela talvez tivesse uma cotação relativamente baixa.

A *creta anulare*, mencionada por Plínio, era um derivado da cré, que se preparava juntando-lhe vidro moído. Foi identificada numa amostra bruta de Pompeia e, excepcionalmente, em dois motivos brancos de Avenches [6].

## 6.4 Dolomite

A dolomite é um carbonato duplo de cálcio e magnésio –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – essencialmente sedimentar e diagenético, que se forma pela dolomização do calcário (substituição parcial do cálcio pelo magnésio sob o efeito de água salina rica neste último elemento) ou por precipitação directa. É também um mineral de origem hidrotermal.

Segundo Béarat [6], nas pinturas murais da Suiça romana este pigmento parece ser tão frequente como a cré. Em Pompeia, parece ser igualmente tão vulgar como a aragonite, havendo sítios em que na mesma parede se aplicaram a dolomite e a aragonite. Em Avenches, estes dois pigmentos foram usados pelo mesmo pintor para realizar decorações contrastadas. O mesmo se verificou numa casa de Pompeia, onde o pintor que a decorou utilizou ainda a cerussite e a cré anular. É possível, portanto, que a escolha dos pigmentos brancos pelos pintores romanos se baseasse em critérios físicos diferentes.

A dolomite é o pigmento branco mais correntemente utilizado para a diluição do azul.

## 6.5 Branco-de-chumbo

Dois pigmentos brancos à base de chumbo foram citados por Plínio: a *cerussa* artificial, também chamada *psimithium*, e a *cerussa* natural, as quais corresponderiam, como se disse já, ao actual branco-de-chumbo e à cerussite respectivamente. O primeiro é um carbonato básico de chumbo –  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  – e o segundo um carbonato normal –  $\text{PbCO}_3$ .

Raras vezes, porém, se conseguiu detectá-los, o que tem sido atribuído à sua instabilidade na pintura a água e/ou na pintura exposta a gases sulfurosos [9, 10]. Apesar disso, conhecem-se algumas obras onde se identificou a cerussite, como por exemplo uma pintura grega [22] e uma pintura de Pompeia [6].

Tanto Vitruvius como Plínio descreveram como se preparava o branco-de-chumbo com base na reacção do vinagre com o chumbo. É interessante notar que o processo de preparação se manteve praticamente inalterável na sua essência até quase aos nossos dias, variando apenas umas vezes por outras no que respeita a pequenos pormenores de ordem técnica [23].

## 6.6 Diatomite

A diatomite, igualmente conhecida por terra de infusório, terra de diatomáceas, farinha fóssil, etc., é uma rocha sedimentar leve e porosa, formada sobretudo por restos de esqueletos de radiolários e diatomáceas e constituída essencialmente por sílica amorfa.

Esta rocha foi detectada por Augusti [9] ao analisar uma amostra de material violeta duma pintura de Pompeia, suposto ser o *purpurissum* referido por Plínio. O mesmo investigador verificou ainda que a diatomite se achava nesse material misturada com um corante orgânico de composição complexa, o qual corresponderia à púrpura – o *ostrum* de que fala Vitruvius – extraída de conchas de moluscos mediterrâneos pertencentes à família do múrice. Assim, Augusti, tendo em conta que Plínio mencionara a *creta argentaria* ao falar da preparação de pigmentos violeta, concluiu que o mencionado produto seria diatomite, que ele desempenharia a função de fixador do referido corante e que, portanto, o material violeta analisado não seria um pigmento mas sim uma laca [24].

Note-se que a púrpura é talvez um dos corantes mais célebres em tinturaria, devido ao facto de os imperadores romanos terem reclamado para si o uso exclusivo de vestes tingidas com ela. Nero chegou mesmo a ameaçar com a pena de morte todos aqueles que não

cumprissem essa norma. Dois factores teriam contribuído para essa preferência: o preço, que era enorme (precisavam-se de c. 10 000 animais para obter 1g de corante), e a beleza da cor, que toda a gente achava excepcional.

## 7. Pigmentos negros

Sob o nome de *atramentum* Vitruvius agrupou alguns pigmentos negros artificiais, de origem vegetal, designadamente os derivados da fuligem, da madeira e da borra de vinho. Sob o mesmo nome Plínio distinguiu dois conjuntos, um de negros artificiais e outro de negros naturais. Além disso, dividiu o conjunto dos pigmentos artificiais em dois grupos, um de origem vegetal, idêntico ao referido por Vitruvius, e outro de origem animal onde incluiu os derivados do osso e do marfim – *elephantinum* –. Quanto aos pigmentos naturais mencionou dois, que foram interpretados como vitríolos (sulfatos) de ferro e de cobre. Nenhuma referência foi feita, porém, pelos dois autores a certos pigmentos naturais já usados no passado nomeadamente a grafite, piro-lusite e magnetite.

Análises realizadas a 52 amostras de pigmentos negros colhidas em diversas pinturas murais, existentes nalguns sítios arqueológicos romanos localizados na Suíça, e baseadas quer na morfologia dos grãos, quer na sua composição química e/ou mineralógica, permitiram identificar três espécies: a fuligem, o carvão de madeira e o negro de osso [6]. Mostraram, além disso, que o pigmento mais frequentemente utilizado foi sem dúvida a fuligem, que se apresenta com grão muito fino e parece ter sido aplicada juntamente com um ligante orgânico, ou misturada com argila, ou ainda sobreposta à argila.

A utilização de pigmentos naturais parece ter sido rara e característica apenas de certas regiões, como a ilha de Chipre ou a Grécia onde os minerais de manganês são abundantes.

## Agradecimentos

Agradece-se aos Doutores Maria João Melo e M. Justino Maciel a amabilidade de lerem criticamente o original e algumas sugestões destinadas à clarificação do texto.

## Referências Bibliográficas

1. M. Robertson, *La Peinture Grecque*, SKIRA, 1959.
2. Vitruve, *De l'architecture*, Livre VII, trad. B. Liou, M. Zuinghedau, com. M.-Th. Cam, Paris, Les Belles Lettres, 1995.
3. Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, Livre XXXIII, trad. H. Zehnacker, Paris, Les Belles Lettres, 1983.
- Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, Livre XXXIV, trad. H. Le Bonniec, com. H. Gallet de Santerre, H. Le Bonniec, Paris, Les Belles Lettres, 1983.
- Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, Livre XXXV, trad. J.-M. Croisille, Paris, Les Belles Lettres, 1985.
- Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, Livre XXXVI, trad. R. Bloch, com. A. Rouveret, Paris, Les Belles Lettres, 1981.
4. M. Chaptal, *Annales de Chimie* 70 (1809) 22.
5. H. Davy, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 105 (1815) 97.
6. H. Béarat, em H. Béarat, M. Fuchs, M. Maggetti, D. Paunier (Editores), *Roman Wall Painting: Materials, Techniques, Analysis and Conservation*, Institute of Mineralogy and Petrology, Fribourg, 1997, 11.
7. J.M.P. Cabral, *Química* 62 (1996) 11.
8. J.M.P. Cabral, *Química* 66 (1997) 17.
9. S. Augusti, *I Colori Pompeiani*, De Luca Editore, Roma, 1967.
10. R.J. Gettens, G.L. Stout, *Painting Materials a Short Encyclopaedia*, Dover Publications Inc., 1966.
11. B. Guineau, I. Fauduet, *J.M. Biraben*, *Germania*, 73/2 (1995) 369.
12. A. Wallert, *Studies in Conservation*, 40/3 (1995) 177.
13. E. Jägers, E. Jägers, *Comunicação oral*, Colloque de Fribourg (1997).
14. J. Plesters, em A. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1993, 37.

15. Cennino Cennini, *Il Libro dell'Arte (The Craftsman's Handbook)*, D.V. Thompson, Jr. (Editor), New Haven, 1933, 37.

16. M. Merrifield, *Ancient Practice of Painting (Original Treatises on the Art of Painting from the XIIIth to the XVIIIth Centuries)*, 2 vols., London, 1849.

17. J.B. Guimet, *Annales de Chimie*, 46 (1831) 431.

18. C.G. Gmelin, em Schweiger (Editor), *Jahrbuch der Chemie und Physik*, Band 24, Halle, 1828, 360.

19. H. Scheweppe, em E.W. Fitzhugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1997, 81.

20. A. Bayer, A. Emmerling, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 3 (1870) 514.

21. F. Delamare, L. Delamare, B. Guineau, G.S. Odin, em *Pigments et Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age*, 1987, 103.

22. A. Wallert, *Studies in Conservation*, 40/3, 177.

23. R.J. Gettens, H. Kühn, W.T. Chase, em A. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1993, 67.

24. S. Augusti, *Rend. Accad. Archeologia, Napoli*, XXXVI (1961) 123.

25. H. Van Olphen, *Science*, 154 (1966) 645.

## Notas

(1) Mistura natural complexa de óxidos e hidróxidos de ferro com algum carbonato.

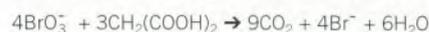
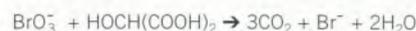
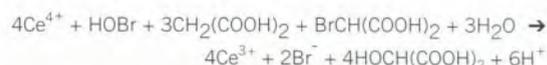
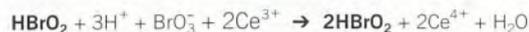
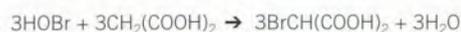
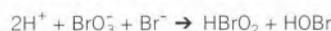
(2) Curiosamente, o azul maia, que de acordo com a sugestão de Van Olphen [25] teria sido produzido aquecendo uma mistura de índigo com atapulgite, é extremamente estável, mesmo aos ácidos e à biocorrosão, o que permitiu que se conservasse praticamente inalterável em numerosas pinturas mesoamericanas, como por exemplo nas de Bonampak, província de Chiapas, México, datadas do fim do séc. VIII d.C., apesar de terem permanecido vários séculos sob a influência do clima austero da selva de Chiapas.

A complexidade das reacções químicas surge quando nos interrogamos sobre o seu desenrolar; embora todas as reacções evoluam no sentido de atingir o equilíbrio, ou seja, de entropia crescente ou de potencial químico decrescente, nem todas o atingem de um modo regular e uniforme. Tudo depende dos mecanismos que se encontram em jogo; se existem várias reacções químicas *autocatalíticas* acopladas, podem produzir-se fenómenos não-lineares, dos quais os mais conhecidos são as reacções oscilantes e o caos químico.

A primeira reacção oscilante foi observada em 1917 por William Bray quando estudava a decomposição catalítica de peróxido de hidrogénio por iodato de potássio, com produção de  $O_2$  e  $I_2$ . Mais tarde, em 1951, ao tentar preparar um meio que mimetizasse alguns dos aspectos do processo metabólico que dá pelo nome de glicólise, o bioquímico russo Boris Pavlovitch Belousov descobriu que, em meio ácido, a oxidação de ácido malónico por bromato de potássio catalizada por iões cério ou ferro dá origem a uma complexa mistura reaccional, na qual as concentrações de reagentes e produtos oscilam no tempo. Os trabalhos de Belousov não tiveram qualquer reconhecimento por parte da comunidade científica. Eram de tal forma inesperados, que se pre-

feriu ignorar e atribuir os resultados obtidos a uma deficiente execução experimental. Actualmente tal comportamento talvez seja dificilmente compreendido devido à nossa familiarização com o tema. No entanto, o fenómeno é de facto extraordinário. Usando uma analogia de Philip Ball, é como se, ao deitarmos uma colherzinha de natas no nosso café de repente a vissemos *repetidamente* espalhar-se uniformemente pela superfície produzindo um castanho uniforme e depois separar-se de novo, desenhando uma espiral branca num líquido preto. Será apenas nos anos 60 que um outro bioquímico russo, Anatoly Zhabotinsky, levará a sério os resultados obtidos por Belousov, e os reproduzirá experimentalmente de forma irrefutável. A importância desta reacção será então reconhecida, passando a dar pelo nome de reacção Belousov-Zhabotinsky ou reacção BZ. Quando a reacção BZ é efectuada num reactor aberto alimentado em continuo as oscilações são regulares e podem manter-se indefinidamente. Actualmente, são cada vez mais numerosos os trabalhos publicados que demonstram a generalidade e importância dos sistemas não lineares, em áreas científicas tão diversas como, por exemplo, a Biologia [1,2], Geologia [3] Meteorologia [4] e Demografia [4].

### A reacção de Belousov-Zhabotinsky



### Interesse da actividade

O estudo de sistemas longe do equilíbrio tem aplicações práticas em áreas científicas tão diversas como a das Ciências Naturais, as Ciências Sociais, a Física e a Química. Trabalhos recentes publicados em revistas de elevado impacto científico como *Science* e *Nature* são disso exemplo. O estudo da *Dinâmica Química* de sistemas longe do equilíbrio permite a introdução de conceitos como complexidade e irreversibilidade que, por sua vez, permitem a compreensão da expressão "a flecha do tempo" criada por Ilya Prigogine. São conceitos intelectualmente muito estimulantes, possíveis de ser explicados com o mesmo entusiasmo a um aluno de Química, Biologia, Geologia ou Sociologia. As reacções oscilantes são um exemplo deste tipo de sistemas. Podem ser integradas em contextos muito diversos devido à sua beleza e pelo surpreendente do aparecimento de padrões complexos, como uma espiral, a partir do nada. As reacções oscilantes e

a sua racionalização podem ser dadas a um nível muito elementar, por exemplo quando se introduz pela primeira vez o conceito de equilíbrio químico e se fala do Princípio de Le Chatelier. Neste caso podem ser exploradas as diferenças entre os dois tipos de sistema, simplicidade *versus* complexidade, reversibilidade *versus* irreversibilidade, tempo monótono *versus* flecha do tempo. Esta actividade pode facilmente ser integrada numa cadeira, seminário ou *workshop* de História da Química, não só pelo aspecto unificador do pensamento como pelas histórias científicas que traz, como a do russo Belousov. Pode também ser estudada em toda a sua complexidade numa aula prática de cinética em Química-Física, em que se desenvolvem as equações cinéticas do sistema e se simulam em computador para comparação com os dados obtidos experimentalmente [5].

### Acerca da actividade

Para que a reacção BZ decorra sem problemas não pode ser usado um vidro de relógio em substituição da placa de Petri e o conteúdo desta não deve ser agitado. A temperatura deve ser mantida entre os 15°C e os 25°C e a inexistência de iões cloreto deve ser garantida pela adição de Triton X ou através de outro método ( $AgNO_3$ ).

Os estudantes deverão observar a formação de pontos de germinação azuis sobre o fundo vermelho, a partir de onde se começam a formar as oscilações azuis-vermelhas que atravessam a solução. Em alguns

casos é possível observar a formação de espirais. A estruturação espacial pode durar dezenas de minutos até que, finalmente, o contraste se apaga quando os reagentes iniciais são completamente consumidos.

As oscilações azuis-vermelhas observadas correspondem à oscilação da concentração dos complexos  $[Fe^{III}(fen)_3]^{3+}$  /  $[Fe^{II}(fen)_3]^{2+}$  ou seja da razão das formas [oxidada] / [reduzida].

(nota: fen = 1,10-fenantrolina)

### Resposta às perguntas

2) As oscilações observadas entre a cor azul e vermelha correspondem à oscilação da concentração dos complexos  $[Fe^{III}(fen)_3]^{3+}$  /  $[Fe^{II}(fen)_3]^{2+}$ .

3) Estar em presença de reacções interligadas, simultâneas, cujos produtos de umas são reagentes de outras. As reacções podem ser mantidas longe do equilíbrio fornecendo reagentes e/ou removendo produtos.

### Outras experiências e referências

- [1] E. O Budrene, H. Berg, *Nature*, 376 (1995) 49.
- [2] R. A. Gray, J. Jalife, *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 6 (1996) 415.
- [3] P. Heaney, A. Davis, *Science*, 269 (1995) 1562.
- [4] artigo neste número da *Química* da autoria de J. C. Micheau et al.
- [5] O. Benini, R. Cervellati, P. Fetto, *J. Chem. Educ.*, 73 (1996) 865.
- [6] referências no artigo, neste número da *Química*, dedicado a reacções oscilantes.

## A reacção de Belousov-Zhabotinsky

Quando perturbamos um sistema químico que se encontra perto do equilíbrio, o sistema responde regressando ao equilíbrio. Este princípio é conhecido como Princípio de Le Chatelier, e resulta de uma lei fundamental da termodinâmica, que nos diz que todos os sistemas tendem para a desordem, para um aumento de entropia, que é máxima no equilíbrio. Em 1977, Ilya Prigogine recebeu o prémio Nobel da Química por ter mostrado que longe do equilíbrio, normalmente, a monotonia da resposta em relação a perturbações se perde. Longe do equilíbrio existem sempre vários caminhos, criados por bifurcações sucessivas, ou seja, existem inúmeras possibilidades de escolha. O sistema escolhe um dado caminho; se se repete a experiência o sistema pode escolher um caminho diferente. Esta escolha está associada à probabilidade. Por outras palavras, o futuro não se encontra determinado e o tempo tem um sentido (antes e depois de uma escolha). A probabilidade que aqui se introduziu não se encontra associada a alguma limitação da nossa mente ou dos nossos instrumentos de medida, ela é uma consequência da nossa forma de descrever a natureza. Na proximidade das bifurcações umas poucas moléculas

podem decidir o destino de milhares de outras. Este conceito é muitas vezes expresso através da palavra auto-organização.

Os sistemas vivos são sistemas químicos que se encontram longe do equilíbrio. Para um ser vivo o equilíbrio é a morte. Estranhamente, ou seja, ao contrário do que se pensava, a desordem é saudável! Os belíssimos padrões das asas das borboletas, as riscas na pelagem das zebras ou a miríade de cores de um peixe tropical resultam de reacções longe do equilíbrio. Também o bater do coração é mantido, longe do equilíbrio, através de um processo que resulta de um intrincado balanço de concentrações de várias espécies químicas.

Um exemplo deste tipo de reacções é a reacção Belousov-Zhabotinsky ou reacção BZ, cujo nome deriva dos cientistas russos que a descobriram e estudaram. Nesta reacção quando os reagentes não são agitados, as concentrações das espécies químicas envolvidas nos vários equilíbrios variam não só no tempo como também no espaço, originando círculos ou mesmo espirais de cor, gerando-se ordem a partir da desordem.



### Experimente

Para estas experiências necessita do seguinte material: 3 erlenmeyers de 100ml com tampa, 1 erlenmeyer de 50ml, 1 proveta de 100ml, 1 pipeta de 2ml, 5 copos de pirex de 25ml, 1 placa de Petri de diâmetro aproximado 10cm, espátulas e balança com precisão às casas decimais.

Os produtos necessários são: bromato de sódio ( $\text{NaBrO}_3$ ), ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido malónico ( $\text{COOCH}_2\text{COOH}$ ), brometo de sódio ( $\text{NaBr}$ ), sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), cloridrato de 1,10-fenantrolina ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Triton X-100, água destilada.

### Preparação das três soluções iniciais

SOLUÇÃO A: num erlenmeyer de 100 ml dissolver 5g de bromato de sódio em 67ml de água destilada e 2ml de ácido sulfúrico concentrado.

SOLUÇÃO B: num erlenmeyer de 100ml dissolver 5g de ácido malónico e 2.5g de brometo de sódio em 75ml de água destilada.

SOLUÇÃO C: num erlenmeyer de 100ml dissolver 0.75g de 1,10-fenantrolina e 0.35g de sulfato de ferro heptahidratado em 50ml de água destilada com duas gotas de Triton X-100.

### Realização da experiência

Num erlenmeyer de 50ml misture 20ml de solução A e 5ml de solução B, obtendo uma solução de cor amarela. Agite suavemente até que cesse a libertação de bromo e a solução descolore por completo (cerca de 5min). Neste momento adicione 3ml de solução C, agite e transfira o conteúdo do erlenmeyer para uma placa de Petri de diâmetro aproximado 10cm colocada sobre uma folha de papel branco.

Anote cuidadosamente todas as suas observações.

### Para responder

- 1) Descreva o que observou na reacção de Belousov-Zhabotinsky.
- 2) Explique a que se devem as oscilações entre a cor azul e vermelha observadas.
- 3) Quais pensa que sejam as condições mais importantes para poder observar uma reacção longe do equilíbrio?

# Autocatálise e complexidade\*

D. LAVABRE<sup>1</sup>, G. LEVY<sup>1</sup> E J. C. MICHEAU<sup>1\*</sup>

**A** Química ocupa um lugar muito importante no nosso quotidiano. No entanto, é frequentemente relegada para um plano de simples técnica poluente ou, ainda mais insidiosamente, de Ciência menos fundamental do que seriam a Física ou a Matemática. O que se ignora, no entanto, é que do ponto de vista conceptual ela se encontra na encruzilhada entre a Física e a Biologia, sendo esta posição privilegiada a consequência directa de duas das suas características muitas vezes negligenciadas mas essenciais: a irreversibilidade e a complexidade.

A irreversibilidade das reacções químicas está ligada ao consumo dos reagentes. As reacções desenvolvem-se até à dissipação total do potencial químico. No fim da reacção, o sistema atinge um estado de equilíbrio a partir do qual não evolui mais. A reacção química fornece assim um sentido à flecha do tempo: um antes, onde os reagentes não foram ainda consumidos e um após, onde a reacção já terminou e onde o sistema se encontra relaxado num estado de equilíbrio.

A complexidade das reacções químicas surge quando nos interessamos pelo seu desenvolvimento; por exemplo, quando passamos de uma situação de equilíbrio (onde não existe nenhuma evolução visível) a uma situação de não-equilíbrio (onde as reacções se encontram em desenvolvimento). Comporta-

mentos dinâmicos fora do normal podem ocorrer. Tudo depende dos mecanismos que se encontram em jogo. Se existem várias reacções autocatalíticas acopladas, podem produzir-se fenómenos não-lineares, em que os mais conhecidos são as *reacções oscilantes* e o *caos químico*. A observação destes fenómenos de evolução química não é trivial, pois as teorias que foi necessário desenvolver para os explicar têm consequências nas ciências físicas e naturais.

A *Dinâmica Química* é um ramo da Química que se interessa pela evolução das reacções químicas e, em particular, com os aspectos relacionados com a sua irreversibilidade e complexidade.

## O equilíbrio químico

A tendência de um sistema químico para o equilíbrio é uma necessidade que resulta do segundo princípio da termodinâmica. Este princípio de entropia crescente ( $\Delta S \geq 0$ ), ou de potencial químico decrescente ( $\Delta G \leq 0$ ) continua válido, tanto para as reacções industriais como para as reacções bioquímicas.

O equilíbrio é um *estado atractivo*: os sistemas químicos em evolução são para ele atraídos. Ele é estável, uma vez que se encontra no fundo de um fosso de potencial: o sistema retorna sempre ao equilíbrio quando dele é afastado ligeiramente (figura 1).

Este efeito é conhecido pelo nome de Princípio de Le Chatelier<sup>2</sup>. Neste estado, não é visível nenhuma evolução macroscópica: a reacção parece parada. Esta aparente tranquilidade resulta simplesmente da igualdade das velocidades das reacções directa e inversa.

## O não-equilíbrio

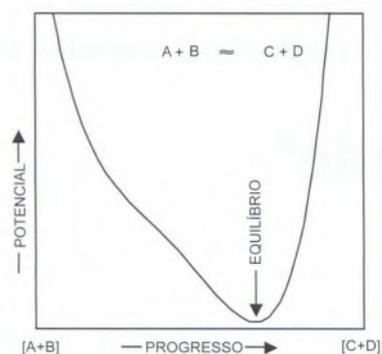
Os efeitos conhecidos e espectaculares das reacções químicas (efeito térmico, mecânico, eléctrico, farmacológico etc.) não se manifestam *nunca* no equilíbrio, mas apenas quando as reacções progredem, ou seja, quando o sistema evolui. Diz-se então que ele se encontra numa situação de não-equilíbrio.

Nos casos mais simples a velocidade da reacção química é proporcional à concentração dos reagentes por consumir. A dinâmica é então linear e as evoluções efectuam-se de forma monótona (figura 2). Num sistema fechado (ou seja, que não é alimentado com reagentes frescos), a situação de não-equilíbrio só se mantém até que o equilíbrio seja atingido. A evolução de uma reacção química simples ou de uma substância radioactiva odedecem a esta dinâmica.

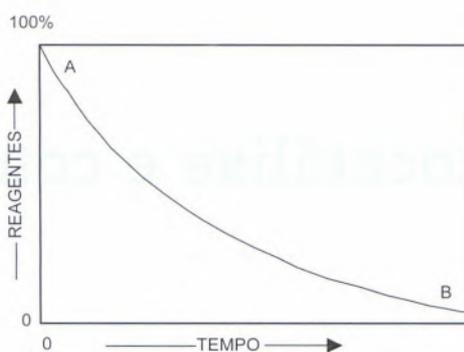
Pelo contrário, se a reacção química se efectua num sistema aberto, alimentado continuamente de matéria e energia, a situação de não-equilíbrio pode ser mantida indefinidamente. Para melhor clarificar as ideias, mencionemos al-

<sup>1</sup> Laboratoires des IMRCP, Université P. Sabatier, F-31062 Toulouse, France

\* Artigo publicado na revista *Fréquence Chimie*, escrito com base num capítulo de um livro "Le défis de la complexité". Tradução e publicação autorizada pelos autores para a *Química*. Tradução de Maria João Melo, revisão de A. J. Parola e F. Pina, consultor científico M. N. Berberan-Santos



**figura 1** Variação do potencial químico de um sistema em função do avanço da reacção. O mínimo de energia corresponde à posição de equilíbrio onde temos uma mistura de reagentes [A+B] e de produtos [C+D].



**figura 2** Evolução monótona de uma reacção química simples que se processa num sistema fechado. A velocidade é máxima no início (A) e vai diminuindo (B) até o sistema atingir o equilíbrio.

guns sistemas abertos comuns: um reactor químico trabalhando em modo contínuo, um motor de explosão, um ser vivo... Estes sistemas abertos são o lugar de estados de funcionamento peculiares: os estados estacionários de não-equilíbrio.

Para ilustrar a noção de estado estacionário de não-equilíbrio, tomemos como exemplo um reactor químico industrial funcionando em modo contínuo (figura 3A).

Este reactor tem como função a conversão de reagentes de partida em produtos finais. A sua taxa de conversão depende do tempo de permanência dos reagentes. Se o tempo de permanência é longo, a quantidade de reagentes por consumir será pequena. Pelo contrário,

se o tempo de permanência for curto, a quantidade de reagentes que sobram será grande porque a reacção química não terá tido tempo para se completar. Para um determinado tempo de permanência, observa-se uma taxa de conversão determinada que se mantém enquanto o sistema for alimentado: chamam-se estes regimes de *estados estacionários*.

Se a evolução da reacção não é influenciada pelos produtos resultantes, encontramos-nos num domínio linear. Uma situação deste género produz relaxações monótonas em sistema fechado e, em sistema aberto uma relação *unívoca* entre a restrição (neste caso, tempo de permanência) e a resposta (neste caso,

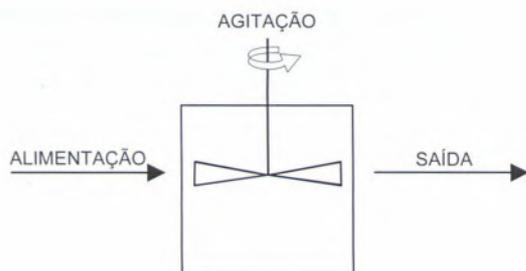
a quantidade estacionária de reagentes por reagir) (figura 3B).

Nesta situação, as propriedades dinâmicas dos estados estacionários são iguais às dos equilíbrios. Estes estados são caracterizados pelo princípio de moderação que lhes garantiu a estabilidade.

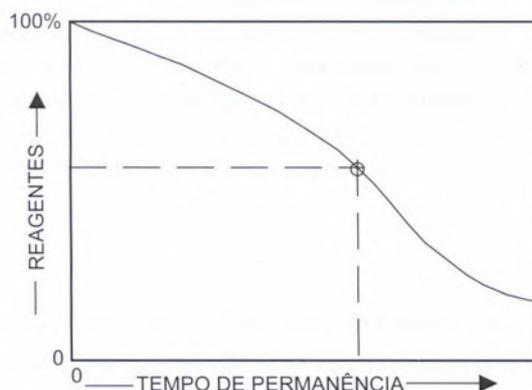
### Fenómenos não-lineares

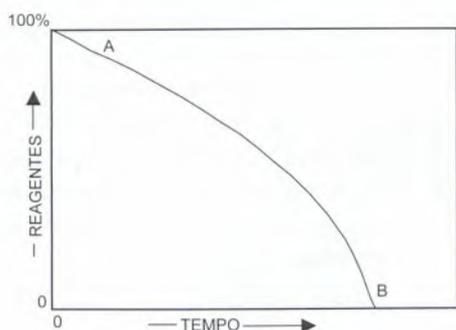
Se pelo contrário, os processos químicos em jogo não são lineares (ou seja, a velocidade depende da concentração de várias espécies e, em particular, dos produtos da reacção) podem surgir comportamentos dinâmicos de uma riqueza espantosa.

**figura 3A** Representação esquemática de um reactor químico funcionando em regime de fluxo contínuo. É a relação entre o volume total do reactor e o débito de alimentação que determina o tempo de permanência. Desde que alimentado e agitado correctamente este reactor pode funcionar indefinidamente num determinado estado/regime estacionário. A composição do fluxo de saída é igual à composição interna.

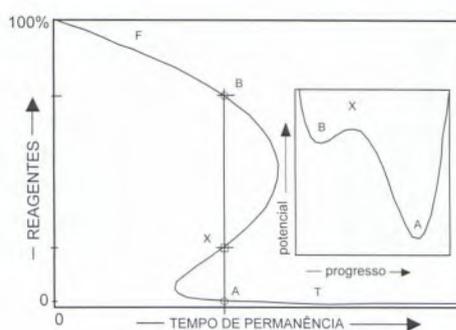


**figura 3B** Relação entre o tempo de permanência no reactor químico e a quantidade de reagentes não consumidos em estado/regime estacionário. Para tempos de permanência curtos, a reacção não tem tempo para se realizar e a quantidade de reagentes por consumir é máxima.





**figura 4** Evolução temporal de uma reacção auto-catalítica em reator fechado. Observe-se a existência de uma fase lenta (A) seguida de uma fase mais rápida (B). Observe-se ainda a diferença de forma geométrica quando comparada com a de uma cinética monótona (ver fig 2).



**figura 5** Relação entre a quantidade de reagentes no estado estacionário e o tempo de permanência num reator aberto onde ocorre uma reacção autocatalítica biestável. Observe-se o plissar da curva. Na inserção representa-se em diagrama o "potencial" vs progresso que mostra que os dois estados estáveis (A e B) enquadram um estado estacionário instável (X). Mesmo que fracasse, uma pequena flutuação pode afastar definitivamente o sistema deste estado intermediário.

Em Química, uma fonte importante de não-linearidade é a autocatalise. Caracteriza-se por um *feedback* positivo (quanto maior a quantidade de catalizador, ou seja, de produto da reacção, mais rápida é a reacção; quanto mais rápida a reacção maior a quantidade de catalizador formado...). A sua dinâmica manifesta-se por um período de latência seguido de uma fase de aceleração (figura 4).

Encontramos reacções autocatalíticas em certos processos biológicos (glicólise, replicação do DNA).

### Biestabilidade

Quando efectuamos uma reacção auto-catalítica num reator alimentado em contínuo, podemos observar em certos casos uma *biestabilidade*. A curva dos estados estacionários não é unívoca: dobra-se sobre si própria. Um mesmo tempo de permanência pode dar lugar a duas taxas de conversão diferentes (figura 5).

Para tempos de permanência longos, a autocatalise encontra-se no seu período de expansão, forma-se muito catalizador, a reacção é portanto muito rápida e a quantidade de reagentes não consumidos é pequena: o sistema encontra-se no ramo termodinâmico (T). Pelo contrário, para tempos de permanência curtos, a autocatalise encontra-se no seu período de latência, não se produz

catalizador, a reacção é lenta e a quantidade de reagentes não consumidos mantem-se elevada: o reator funciona em regime de fluxo (F).

É para os tempos de permanência intermédios que aparece a biestabilidade. Com efeito, uma ou outra das duas situações descritas anteriormente é possível. Tudo depende da *história* do sistema, ou seja, do seu estado anterior. Se se parte de uma situação de expansão, ou seja, rica em autocatalizador, o estado estacionário corresponde a uma quantidade de reagentes baixa (A). Por outro lado, se se parte de um período de latência, logo pobre em catalizador, o sistema estabilizará no outro estado estacionário, correspondente a uma quantidade de reagentes por reagir elevada (B).

A biestabilidade é um dos mais simples dos fenómenos não-lineares; parecendo contradizer a afirmação intuitiva segundo a qual as mesmas causas produzem os mesmos feitos. No fundo, não há qualquer contradição, basta incluir a história do sistema na lista das causas.

A passagem de um estado monoestável a um estado biestável é um fenómeno de bifurcação. O parâmetro que determina o plissar da curva dos estados estacionários é denominado *parâmetro de bifurcação*.

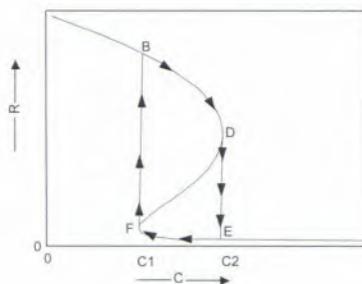
De uma forma geral, o termo bifurcação designa uma mudança radical (ou uma

descontinuidade) no tipo de comportamento macroscópico de um sistema não-linear.

### Oscilações

Podemos compreender o princípio de um oscilador químico a partir de um biestável. Para isso, consideremos um reator alimentado em contínuo no qual uma reacção é biestável em função da injeção lenta de um aditivo químico, cuja presença influencia o evoluir da reacção. Aumentando ou diminuindo a velocidade de injeção desse aditivo, podemos descrever um ciclo de histerese, por exemplo o ciclo BDFEB (figura 6).

Uma rotação regular em torno de um ciclo de histerese deste tipo vai provocar oscilações. Por isso, é necessário que a variação do valor da restrição C que define o biestável seja acoplado convenientemente ao estado de resposta R. A restrição C deve crescer quando R é grande: o que produz o deslizamento (B D). De seguida, a queda (D E) é devida ao facto de a partir de C2, existir um só estado estacionário (R é baixo quando  $C > C2$ ). Quando R é pequeno, a restrição C decresce, o que produz um deslizamento no sentido inverso (E F). Enfim, o salto (F B) é devido ao facto de abaixo de C1 existir um só estado estacionário (R é grande quando  $C < C1$ ). O ciclo de histerese é assim percorrido indefinidamente no sentido B D E F, o que provoca a manutenção das oscilações.



**figura 6** Ciclo de histerese descrito em redor de um biestável. A restrição  $C$  representa por exemplo o débito de injeção de um aditivo químico que cataliza a reacção; a resposta  $R$  representa a quantidade de reagentes por consumir.

Um ciclo deste género é denominado ciclo *limite*. Representa o papel de atractor, pois o sistema químico acaba sempre por ir ao seu encontro para produzir oscilações regulares.

As oscilações químicas correspondem assim a variações periódicas nas concentrações das espécies intermediárias da reacção. Se estas são coradas, o fenómeno traduz-se em mudanças de cor (ver folha de Actividades na sala de aula).

### Caos

Quando a reacção de Belousov-Zhabotinsky<sup>3</sup> (reacção BZ) é efectuada num reactor aberto e alimentado em contínuo as oscilações são regulares e podem manter-se indefinidamente. Por outro lado, para alguns valores de débito da alimentação, as oscilações deixam de ser perfeitamente regulares. Não é possível atribuir estas irregularidades a erros experimentais ou a defeitos no instrumento de medida: trata-se de turbulência química (por analogia com turbulência hidrodinâmica) que é uma manifestação particular do *caos determinista*.

A sua origem reside unicamente na não-linearidade dos processos e não numa qualquer indeterminação no mecanismo reaccional ou nas condições experimentais. Para ilustrar as propriedades do caos determinista, podemos considerar o comportamento dado pela fórmula de Feigenbaum:

$$X_{n+1} = kX_n(1-X_n)$$

Trata-se de uma fórmula iterativa que traduz a evolução de uma população que se reproduz num espaço limitado. Ela exprime que a população na  $(n+1)$ ésima geração é proporcional, simultaneamente, à população da geração precedente,  $X_n$ , e ao espaço disponível que resta  $(1-X_n)$ .

O parâmetro  $k$  é a taxa de crescimento da população: é o parâmetro de bifurcação utilizado. A evolução temporal do sistema é simulado por iterações sucessivas.

Em função do valor do parâmetro de bifurcação  $k$ , esta fórmula conduz a diferentes tipos de atractores.

### A importância do caos

O exemplo da fórmula de Feigenbaum, tão simples, permite pensar que numerosos fenómenos naturais possam ser de natureza caótica.

Actualmente, conhecem-se numerosos sistemas deterministas simples que se comportam de forma caótica: dois pêndulos ligados por um íman, uma torneira com fuga, a reacção de Belousov-Zhabotinsky, uma bússola num campo magnético, etc. Não é necessário que o sistema seja muito complicado, 3 graus de liberdade são suficientes.

Isso vai contra a antiga ideia segundo a qual o caos derivava de um número elevado de graus de liberdade.

O aparecimento da noção de caos ilustra o carácter pluridisciplinar da aproximação dinâmica, como vamos mostrar com alguns exemplos.

### Em Meteorologia:

Não é possível prever como será o tempo para períodos tão grandes quanto o desejado. Não basta acumular um número máximo de dados sobre o estado da atmosfera, incorporá-los em modelos numéricos cada vez mais sofisticados e utilizar super-computadores. De facto, o comportamento da atmosfera é caracterizado por diversas variáveis (vento, temperatura, pressão, densidade do ar...) relacionadas entre si por leis deterministas cuja evolução pode tor-

nar-se caótica. Deste modo se explica que haja um limite "teórico" para a precisão das previsões meteorológicas feitas a longo prazo. Existe um modelo simplificado (de Lorenz) que descreve o comportamento dinâmico da atmosfera. Resume-se a 3 equações diferenciais não-lineares:

$$dX/dt = Pr(X-Y)$$

$$dY/dt = -XZ + rX-y$$

$$dZ/dt = XZ-bZ$$

Este modelo apresenta um comportamento caótico para certos valores dos seus parâmetros (figura 7A).

A figura 7B ilustra uma outra característica importante dos sistemas caóticos: a sua sensibilidade às condições iniciais.

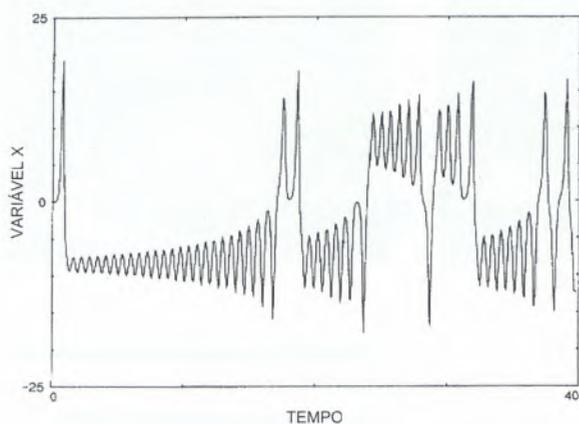
### Em Biologia:

Ainda que seja difícil distinguir, em Biologia, entre resultados puramente aleatórios e os pertencentes ao caos determinista, torna-se cada vez mais plausível que muitos aspectos da vida apresentam propriedades caóticas.

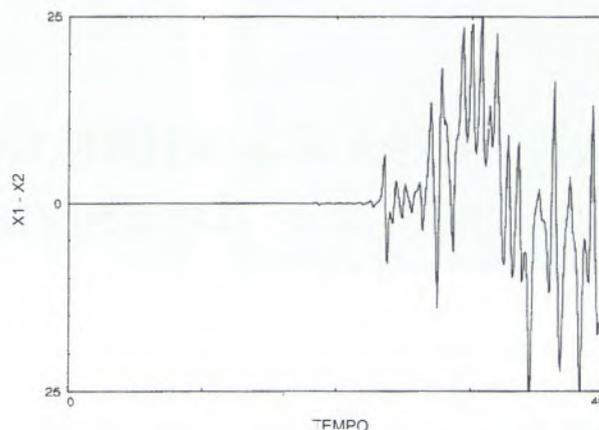
O ritmo cardíaco de um indivíduo são varia muito, mesmo em repouso. Análises minuciosas mostram que o espectro de frequência é amplo e que o estado atractor correspondente apresenta uma dinâmica caótica. Estes mecanismos têm provavelmente origem nos efeitos antagónicos do sistema simpático e parasimpático. Por outro lado, numerosas patologias são caracterizadas por uma perda de variabilidade e uma periodicidade mais vincada. Deste modo, indivíduos doentes apresentarão uma dinâmica mais regular e menos complexa. Contrariamente ao que se poderia pensar antigamente, uma dinâmica caótica é sinal de boa saúde! Em certas patologias, como arritmia e palpitações, a dinâmica é diferente do caos determinista.

O indivíduo saudável apresenta variações diárias caóticas no número de glóbulos; em certas leucemias, por outro lado, essas variações tornam-se periódicas.

De forma semelhante, o sistema nervoso pode sofrer de uma perda de variabi-



**figura 7A** Modelo de Lorenz, evolução de X em função do tempo para  $X_0=0.01$ ,  $Pr=10$ ,  $b=8/3$  e  $r=28$ .



**figura 7B** Sensibilidade às condições iniciais:  $X1-X2$  representa a diferença entre 2 simulações onde o valor inicial variou de 0.01 para 0.0100001. Observe-se a divergência que aparece para tempos mais longos: o desvio fica da mesma ordem de grandeza do sinal.

lidade e de um aumento de periodicidade. É o que sucede em doenças como a epilepsia ou a doença de Parkinson.

### Conclusão

Todos os sistemas físico-químicos tendem a evoluir de forma a consumir os gradientes que lhes são impostos (temperatura, pressão, potencial químico, concentração, etc.). Esta evolução atrai-os de forma irreversível para o equilíbrio. Apesar disso, existem muitas variantes no que diz respeito ao tipo, forma e duração dessa evolução. Recordemos a propósito, que a termodinâmica clássica apenas prevê o sentido global da evolução de um sistema, mas não a sua natureza, forma ou duração. Se algumas condições são respeitadas (não-linearidade), podem surgir fenómenos de auto-organização que por sua vez produzem, de forma transitória, estruturas dissipativas temporais ou espaciais. Num sistema aberto, estes fenómenos de auto-organização podem ser mantidos indefinidamente desde que os débitos de alimentação sejam mantidos.

Aparecem, sempre em maior número, resultados que demonstram a generalidade dos sistemas não-lineares. Em Química é um dado adquirido que a aproximação dinâmica se revela parti-

cularmente frutuosa, tanto quando aplicada na análise quantitativa dos mecanismos reaccionais, como no domínio e compreensão da evolução de sistemas químicos complexos. É justo recordar que os Químicos tiveram um papel pioneiro graças ao seu trabalho de experimentalistas, permitindo a disciplinas vizinhas, como a Física ou a Biologia, beneficiar dos conceitos resultantes da dinâmica não-linear. Podemos citar, por exemplo, os trabalhos sobre as estruturas espaciais que conhecem um sucesso seguro, dado que permitem compreender melhor os processos da morfogénese biológica. Os resultados obtidos em Bordéus por Kepper e Boissonade e em Austin por Ouyang e Swinney mostram como uma reacção química não-linear é capaz, quando colocada num reactor apropriado, de produzir estruturas espaciais estacionárias (rolos, hexágonos). A existência destes últimos tinha sido prevista em 1952 por um matemático inglês, Turing, mas ainda não tinha sido demonstrada experimentalmente.

### Algumas leituras recomendadas

J. D. Murray, *Mathematical Biology*, Springer Verlag, 2.ª edição, 1993

P. Bergé, Y. Pomeau e C. Vidal, *L'ordre dans le chaos*, Hermann, 1984.

C. Vidal e H. Lemarchand, *La réaction créatrice*, Hermann, 1988.

P. W. Atkins, *The 2<sup>nd</sup> Law: Energy, chaos and form*, Scientific American Library, 1994.

C. Vidal, G. Dewel, P. Borckmans, *Au delà de l'équilibre*, Coll. Enseignement des Sciences, Hermann, 1994.

I. Prigogine e I. Stengers, *La Nouvelle Alliance*, Gallimard, 1979.

I. Prigogine e I. Stengers, *Entre le temps et l'éternité*, Fayard, 1988.

I. Stengers, *D'une science à l'autre-Des concepts nomades*, Le Seuil, 1987.

I. Prigogine, *La fin des certitudes*, Odile Jacob, 1996.

D. Driebe, *Fully chaotic maps and broken time symmetry*, Kluwer Academic Publishers, 1999.

P. Ball, *The self-made tapestry: pattern formation in nature*, Oxford University Press, 1999.

Textos publicados no n.º20 do Boletim da SPQ (Junho 1985); estarão também acessíveis na publicação electrónica deste número da Química.

### Notas

<sup>2</sup> Também designado pelos autores de Princípio de "moderação" ou de "acção-reacção" (nota do tradutor)

<sup>3</sup> Segundo as regras de transliteração russo-português, em português, Zhabotinsky escreve-se e lê-se Jabotinski

# Algumas Receitas de Oscilações Químicas e de Estruturas Espaciais

COMO COMPLEMENTO AO ARTIGO DE J.-C. Micheau *et al.*, este número do boletim dedica as secções de Actividades na sala de aula e de Actividades no laboratório a reacções oscilantes. Optou-se aqui por fornecer os pontos de partida, isto é, as receitas para algumas dessas reacções. O estudo cinético e mecanístico deste tipo de reacções tem bons pontos de apoio em literatura recente, de onde se destacam os trabalhos de Pojman *et al.* [1-3] e um trabalho recente de Cervellati *et al.* [4].

Existem diversas fontes para receitas de reacções oscilantes, sendo as mais citadas os livros gerais de Summerlin e Ealy [5] e de Shakhshiri [6], assim como diversos artigos no *J. Chem. Ed.* [7]; tendo-se recorrido ainda a um artigo de J.-C. Micheau [8]. As reacções oscilantes podem dar origem a variações de cor no tempo – reacções "relógio" – ou a estruturas espaciais organizadas. Nas primeiras, os reagentes são adicionados e mantidos sob agitação, ocorrendo oscilações entre duas cores após um período de indução – é o caso das reacções 1. e 2. abaixo apresentadas e que são exemplos clássicos de reacções "relógio". Na ausência de agitação, colocando por exemplo a mistura como uma camada fina numa placa de Petri, a difusão acopla com a reacção oscilante levando à propagação da reacção pelo meio, o que se traduz pela formação de anéis ou espirais de cor diferente da do fundo. A reacção de Belousov-Zhabotinsky catalizada pela ferroína e apresentada na folha de Actividades na sala de aula é um exemplo deste tipo de reacções oscilantes.

A receita 3. abaixo apresentada dá origem a estruturas espaciais de natureza

diferente. Quando uma camada horizontal de um líquido (por exemplo entre duas placas de vidro) é submetida a um fluxo de calor pela parte inferior, é possível observar a formação de células de convecção térmica acima de um determinado gradiente de temperatura ao longo da camada de líquido. São as designadas células de Bénard, que foi quem observou o fenómeno pela primeira vez em 1900. O afastamento do equilíbrio aumenta com a diferença de temperatura entre as placas e o sistema usa parte da energia para se auto-organizar. Na receita apresentada, usa-se uma reacção fotoquímica para melhor visualizar essas células de convecção térmica.

## 1. Oscilações químicas I – Relógio de iodo

### 1.1. Objectivo

Pretende-se realizar a reacção de Briggs e Rauscher, conhecida pelo nome de relógio de iodo ou de oscilador de iodato/iodo/peróxido. Podem observar-se oscilações temporais amarelo-azul escuro.

### 1.2. Material necessário

Um erlenmeyer de 100 ml; uma barra de agitação; uma placa de agitação magnética com aquecimento; 2 copos de 100 ml; um copo de 250 ml.

### 1.3. Produtos necessários

Iodato de potássio ( $\text{KIO}_3$ ); ácido sulfúrico 2 M; ácido malónico ( $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ ); sulfato de manganês(II) ( $\text{MnSO}_4$ ); amido; peróxido de hidrogénio a 30% (v/v); água destilada.

### 1.4. Preparação das três soluções iniciais

SOLUÇÃO A. Preparar uma solução de iodato de potássio do seguinte modo: adicionar 4,28 g de  $\text{KIO}_3$  e 8 ml de ácido sulfúrico 2 M a uma pequena quantidade de água destilada; acertar o volume a 100 ml com água destilada.

SOLUÇÃO B. Preparar uma solução de ácido malónico e Mn(II) do seguinte modo: adicionar 1,56 g de ácido malónico e 0,45 g de  $\text{MnSO}_4$  a uma pequena quantidade de água destilada; acertar o volume a 100 ml com água destilada.

SOLUÇÃO C. Preparar uma solução de amido a 1% do seguinte modo: fazer uma pasta de 1 g de amido com um pouco de água destilada quente e adicioná-la a água destilada em ebulição para um volume final de ~100 ml.

### 1.5. Realização da experiência

Misturar 20 ml de cada uma das soluções A, B e C no erlenmeyer de 100 ml e iniciar a reacção por adição de 20 ml de peróxido de hidrogénio a 30% (v/v), sob agitação magnética. Após 1 a 2 min, a solução inicialmente azul (devido à formação de iodo que forma um complexo azul com o amido), muda a cor para amarelo pálido (à medida que o iodo desaparece) e de novo, abruptamente, passa a azul, iniciando um novo ciclo. As oscilações acabam ao fim de 15 a 20 min, uma vez que alguns reagentes são consumidos em cada ciclo sem serem repostos.

Ao fim de alguns minutos, a mistura liberta  $\text{CO}_2$  devido à oxidação do ácido malónico.



figura 1 Formação de estrias de convecção.

Se a mistura não for agitada, é também possível observar mudanças de cor mas agora sob a forma de manchas amarelas e azuis através da solução.

### 1.6. A evitar...

É importante que a solução de ácido malónico não esteja preparada há muito tempo pois ela decompõe-se ao fim de algumas semanas.

## 2. Oscilações químicas II Reacção de Belousov-Zhabotinsky catalisada por $Ce^{4+}/Ce^{3+}$

### 2.1. Objectivo

Pretende-se realizar a reacção de Belousov-Zhabotinsky catalisada por  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Podem observar-se oscilações temporais incolor-amarelo. Esta foi a mudança de cor inicialmente observada por Belousov ao estudar o Ciclo de Krebs.

### 2.2. Material necessário

Um erlenmeyer de 200 ml; uma barra de agitação; uma placa de agitação magnética com aquecimento; um copo de 50 ml; dois copos de 25 ml.

### 2.3. Produtos necessários

Bromato de potássio ( $KBrO_3$ ); ácido sulfúrico 6 M; ácido malónico ( $CH_2(CO_2H)_2$ ); sulfato de cério(IV) ( $Ce(SO_4)_2$ ); água destilada.

### 2.4. Preparação das três soluções iniciais

SOLUÇÃO A. Preparar 40 ml de uma solução aquosa 0,5 M de ácido malónico (52,1 g de ácido malónico por litro).

SOLUÇÃO B. Preparar 20 ml de uma solução de sulfato de cério(IV) 0,01 M em ácido sulfúrico 6 M.

SOLUÇÃO C. Preparar 20 ml de uma solução aquosa de bromato de potássio 0,25 M (41,8 g de  $KBrO_3$  por litro). (O uso de  $NaBrO_3$  torna mais fácil esta preparação, dada a sua maior solubilidade em água).

### 2.5. Realização da experiência

Misturar as soluções A e B num erlenmeyer ou copo de precipitação de 250 ml e adicionar a solução C, sob agitação. Após cerca de 3 min, a solução começa a oscilar, alternando entre incolor e amarelo. As oscilações perduram, no mínimo, 10 a 15 min.

### 2.6 A evitar...

É importante que a solução de ácido malónico não esteja preparada há muito tempo pois ela decompõe-se ao longo do tempo.

## 3. Estruturas espaciais convectivas

### 3.1. Objectivo

Pretende-se visualizar a convecção térmica natural em camada fina (do tipo Rayleigh-Bénard) com a ajuda de uma reacção fotoquímica. Observa-se a formação de estrias brancas num fundo azul.

### 3.2. Material necessário

Uma caixa de Pétri em pyrex com fundo bastante plano e 100 a 150 mm de diâmetro; uma microespátula; 3 frascos de 100 ml; uma proveta de 25 ml; uma lanterna (com lâmpada de halogénio de 150 W) que possa ser posta vertical-

mente (experimentar também com um retroprojector, iluminando a placa de Pétri por baixo).

### 3.3. Produtos necessários

Azul de metileno; solução aquosa tamponizada a  $pH=9$ ; sal dissódico dihidratado do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA); água destilada.

### 3.4. Preparação das suas soluções iniciais

SOLUÇÃO A. No primeiro frasco de 100 ml, adicionar 25 g do sal de EDTA a 90 ml da solução tamponizada a  $pH=9$ .

SOLUÇÃO B. No segundo frasco, colocar 75 ml de água destilada e alguns mg (uma ponta de microespátula) de azul de metileno; obtém-se uma solução azul escura.

As soluções assim preparadas conservam-se durante várias semanas.

### 3.5. Realização da experiência

Colocar a caixa de Pétri sobre uma folha de papel branco numa superfície bem horizontal. Num frasco de 100 ml, misturar 10 ml da solução A com 10 ml da solução B. Deitar lentamente essa mistura na caixa de Pétri até que o fundo esteja completamente coberto. Com a lanterna, iluminar então a superfície da placa. Começam a aparecer pequenas estrias brancas sobre o fundo azul. A estruturação espacial perdura durante a irradiação. O contraste esvai-se quando se pára a irradiação, mas é ainda possível observar o processo inverso (estrias azuis sob fundo branco) durante o arrefecimento, figura 1. A solução torna a ser completamente azul e pode ser reutilizada diversas vezes.

### 3.6. A evitar...

As correntes de ar podem perturbar o processo de evaporação-convecção. Não aquecer demasiado a superfície livre pois isso inibe a convecção. Não concentrar demasiado o azul de metileno pois isso torna o fenómeno mais lento.

#### Referências

- [1] J. A. Pojman, R. Craven, D. C. Leard, *Chemical Oscillations and Waves in the Physical Chemistry Lab*. J. Chem. Educ. **1994** 71 84.
- [2] J. A. Pojman, W. W. West, *A Unified Physical Chemistry Laboratory Based on Oscillating Reactions and Traveling Fronts*. J. Chem. Educ. **1996** 73 35.
- [3] O. Benini, R. Cervellati, P. Fetto, *The BZ Reaction: Experimental and Model Studies in the Physical Chemistry Laboratory*. J. Chem. Educ. **1996** 73 865.
- [4] I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns and Chaos* by, New York, Oxford University Press, 1998.
- [5] L. R. Summerlin, J. L. Ealy, Jr., *Demonstrações de Química: Um livro de Consulta para Professores*, Sociedade Portuguesa de Química, 1983.
- [6] B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*, Vol. 2, University of Wisconsin Press, Madison, Wisconsin, 1985.
- [7] ver, por exemplo, W. Jahnke; A. T. Winfree, *Recipes for Belousov-Zhabotinsky reagents*. J. Chem. Educ., **1991**, 68 320 e referências aí citadas.
- [8] J. C. Micheau, *Quelques recettes d'oscillations chimiques et de structures spatiales*. Bulletin de L'Union des Physiciens, **1992**, 86 363.

### Tutorial Chemistry Texts e Oxford Chemistry Primers

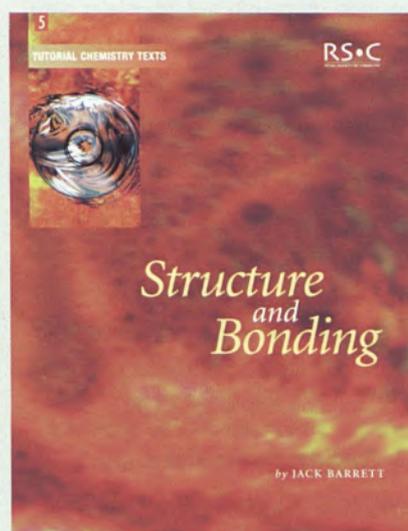
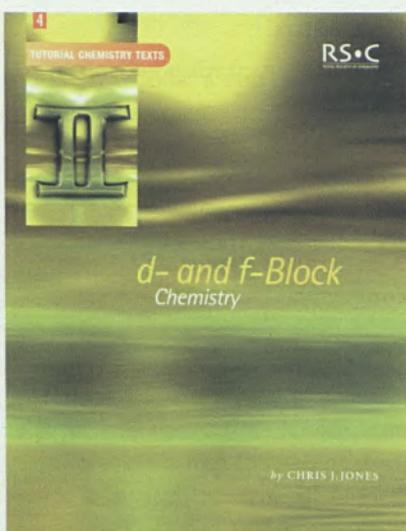
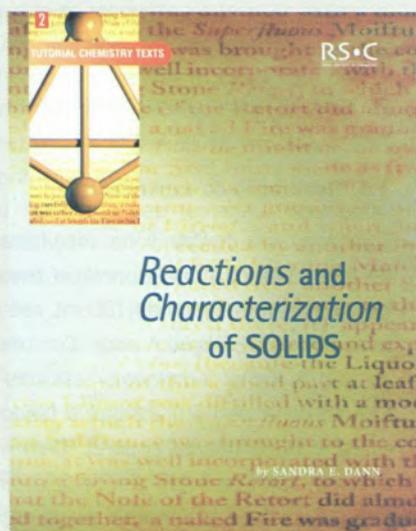
#### Literatura fundamental para alunos e professores

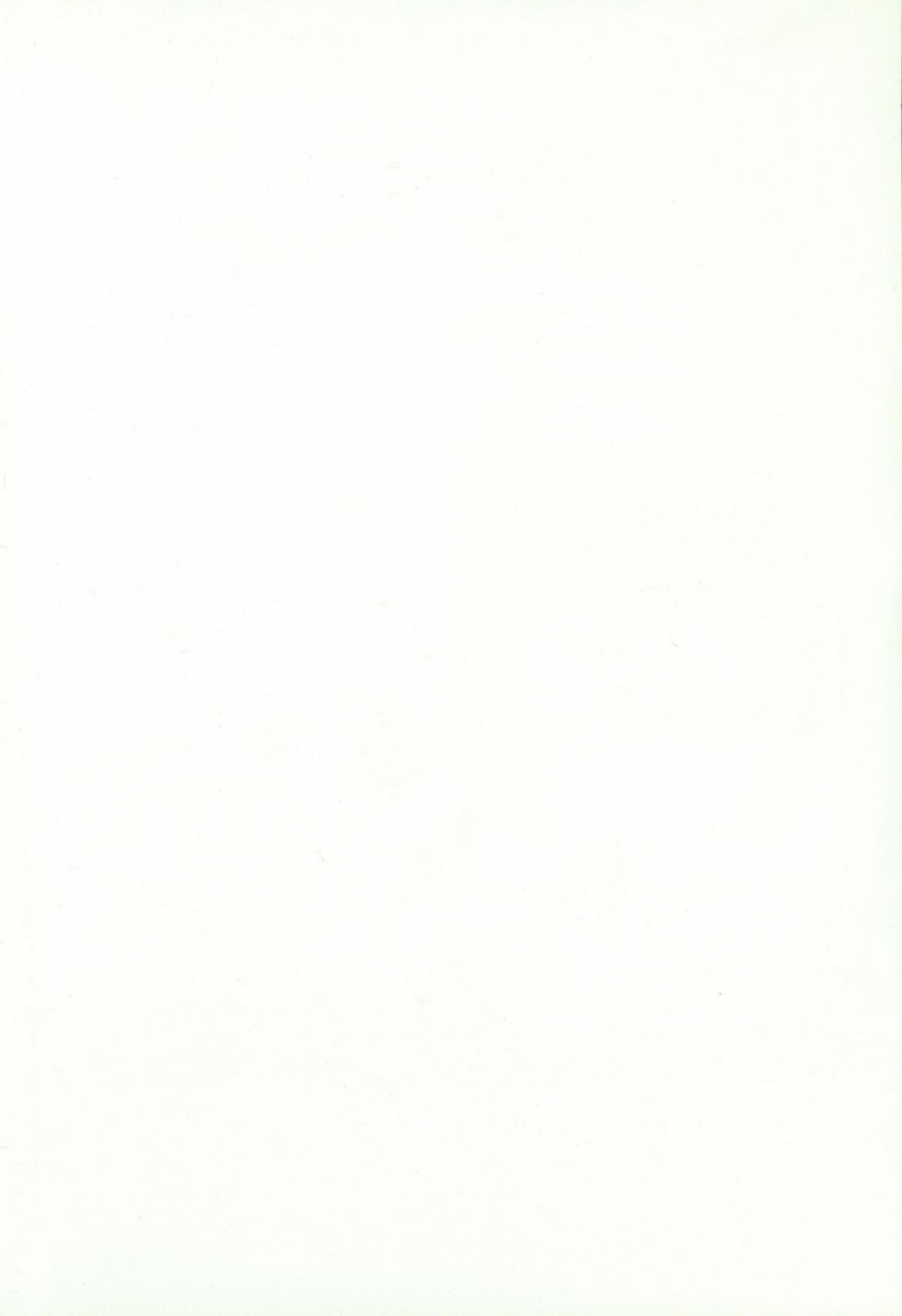
Destaque para duas excelentes coleções de livros de Química. No primeiro caso a Royal Society of Chemistry (Reino Unido) tem vindo a editar uma

série de pequenos textos sobre áreas fundamentais da Química para os alunos pré-Universitários e Universitários. Para o mesmo tipo de público, a Oxford Science Publications (Reino Unido) já editou centenas de títulos em temas mais especializados, todavia mantendo o nível introdutório. Para quem não saiba o suficiente de um

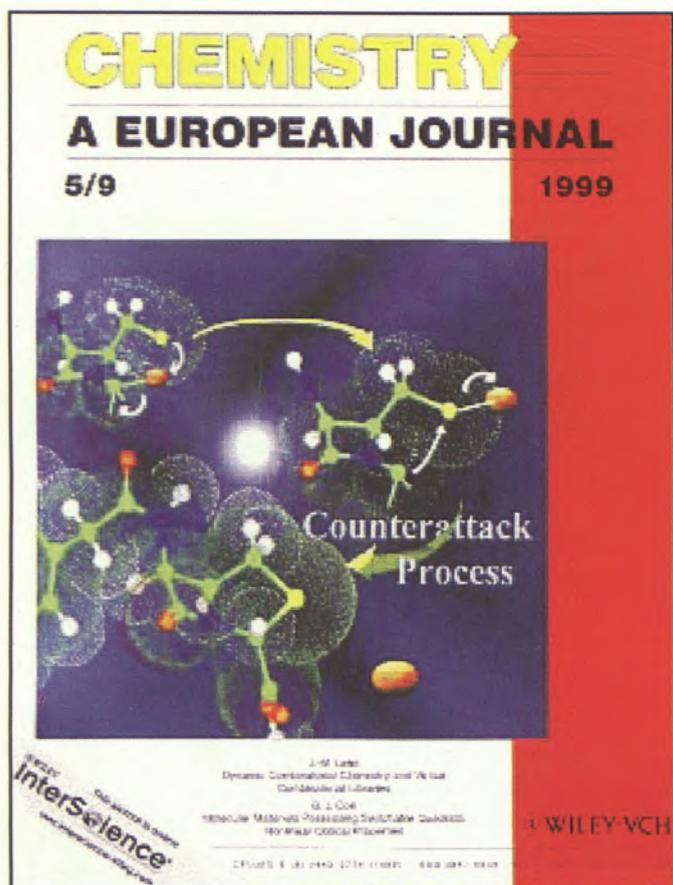
dado tema da Química, estes textos são muito úteis porque permitem adquirir facilmente a informação que permite passar a outros voos. E já agora, tudo isto a um preço convidativo.

F.P.





# Chemistry – A European Journal



Benefit from:

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

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

latest  
Impact Factor: 5.153

supported and owned by Chemical Societies from

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

To order please contact your society  
or [CHEMISTRY@wiley-vch.de](mailto:CHEMISTRY@wiley-vch.de)

 **WILEY-VCH**