

ÍNDICE

EDITORIAL	2
NOTICIÁRIO SPQ	3
OUTRA QUÍMICA	9
<i>João Rodrigues</i>	
ARTIGOS	
Química Kamikaze	11
<i>Vasco D.B. Bonifácio</i>	
Filmes Finos de Materiais Semicondutores Orgânicos e Líquidos Iônicos: dos Fundamentos à Aplicação	15
<i>José C. S. Costa, Adélio Mendes, Luís M. N. B. F. Santos</i>	
História Breve dos Pigmentos: 6 - Época Barroca (2. ^a Parte)	21
<i>João M. Peixoto Cabral</i>	
Linus Carl Pauling – A Natureza da Ligação Química	35
<i>Raquel Gonçalves Maia</i>	
Pioneiros do Caos	41
<i>Jorge C. G. Calado</i>	
Breve Ensaio Sobre o Galenismo e Iatroquímica na Farmácia Portuguesa do Século XVIII	47
<i>Wellington Bernardelli Silva Filho</i>	
O Ensino Farmacêutico e a Química na Reforma Pombalina da Universidade (1772)	53
<i>João Rui Pita, Victoria Bell</i>	
O Odor Suspeito dos Mortos e a Lição da Ciência Química: Vicente Seabra e a Reforma dos Cemitérios	59
<i>Ana Cristina Araújo</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
Concepção, Construção e Operação de uma Unidade Experimental Volumétrica/Manométrica para Estudos de Equilíbrio de Adsorção – Uma Ferramenta de Aprendizagem <i>Hands-On</i>	65
<i>Rui P. P. L. Ribeiro, Ricardo J. S. Silva, Isabel A. A. C. Esteves e José P. B. Mota</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS	73
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES	77
AGENDA	80



Neste número do QUÍMICA, Boletim da SPQ, verifica-se algo curioso: um trio de fiéis colaboradores que marcou presença, por convite, no primeiro número da responsabilidade desta equipa editorial (número 129), agora de forma totalmente espontânea volta a estar presente na última edição que leva a nossa assinatura. Refiro-me aos Professores Raquel Gonçalves-Maia, Jorge Calado e Peixoto Cabral. Coincidência, poder-se-á dizer, mas não deixa de constituir uma forma harmoniosa de encerrar um ciclo. Um ciclo que ao longo de mais de três anos revelou vários desafios e oportunidades que a todos nós que participámos neste projecto editorial enriqueceu.

Um dos grandes desafios que se apresentam ao QUÍMICA é a (baixa) capacidade de captação de contribuições voluntárias dos autores. Não se tratando de uma revista indexada em nenhuma base de dados de artigos científicos, muito menos com factor de impacto, agravado pelo facto de vivermos numa época em que do sentido da contribuição para o colectivo existe uma ideia cada vez mais vaga, nem sempre é fácil reunir trimestralmente um conjunto de artigos que possa fazer mais um número do Boletim. O lado positivo é que foram raras as vezes em que vimos declinadas as nossas solicitações de manuscritos. Por isso, a todos os autores que participaram desde o número 129 até ao presente, e em particular aos que de forma gentil corresponderam aos nossos convites, um grande agradecimento. Gostaria de agradecer também a todos os que directa ou indirectamente nos apoiaram - por vezes apenas com uma simples palavra encorajadora.

Em momento de despedida, transmito à nova Direcção da SPQ, presidida pelo Professor Artur Silva, e à nova equipa editorial do QUÍMICA, liderada pelo Professor Augusto Tomé, os meus cumprimentos e votos de sucesso para o triénio que se avizinha. Aproveito para divulgar desde já o novo endereço de *email* do Boletim: **bspq@ua.pt**.

De si leitor, razão de ser deste boletim, despeço-me com estima e a promessa de continuar a divulgar a química. Afinal de contas, NÃO HÁ UM DIA SEM QUÍMICA.

João Paulo André

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 142, Julho – Setembro 2016

Redacção e Administração

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

Editor

João Paulo André

Editores-Adjuntos

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

Comissão Editorial

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

Publicidade

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

Design Gráfico e Paginação

Paula Martins

Impressão e Acabamento

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

Tiragem

1 500 exemplares

Preço avulso

€ 5,00
Assinatura anual – quatro números
€ 18,00
(Continente, Açores e Madeira)
Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

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

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

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

Publicação subsidiada pela

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

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

OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR 2016 – FEUP/DEQ

A 9 de abril realizou-se mais uma edição das semifinais regionais das Olimpíadas de Química Júnior na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), marcando a continuidade deste evento nesta unidade orgânica da Universidade do Porto (UP). A abertura oficial das Olimpíadas de Química Júnior 2016 foi feita pelo Senhor Diretor da FEUP, o Professor Doutor João Falcão e Cunha, que reforçou a ideia da importância dos valores do convívio e camaradagem como pedra basilar desta. O Diretor da FEUP fez ainda questão de colocar a tônica na paixão que deve acompanhar o percurso de todos os estudantes, independentemente de prosseguirem ou não uma carreira em Química.

Estiveram em prova 26 equipas num total de 77 alunos participantes e 26 professores provenientes de 15 concelhos: Barcelos, Espinho, Gondomar, Madeira (!), Maia, Matosinhos, Paços de Ferreira, Paredes, Porto, Póvoa de Varzim, Santo Tirso, Valongo, Viana do Castelo, Vila Nova de Famalicão e Vila Nova de Gaia. Antes do início das provas tirou-se a tradicional foto de grupo nas escadarias do átrio da FEUP (Figura 1). Enquanto os alunos se concentravam em resolver as questões no laboratório e na sessão multimédia, os professores acompanhantes assistiram a uma palestra de enquadramento histórico/pedagógico intitulada "100 Anos de Engenharia Química na UP – Que Futuro para os Nossos Jovens?", pelo Professor José Miguel Loureiro (DEQ-FEUP), seguida de uma visita guiada à exposição "Centenário da Técnica: documentos com história" em exibição no Piso 0 da Biblioteca da FEUP. Esta exposição inicialmente planeada para estar patente ao público de 25 de novembro a 1 de abril, prolongou o seu calendário de abertura até 16 de abril propositalmente para permitir esta visita. Os professores acompanhantes puderam assim em ambiente privilegiado observar um espólio dos arquivos da FEUP



Figura 1 – Foto de Grupo

raramente exposto. Tratou-se de um gesto de enorme generosidade da direção da Biblioteca da FEUP que a SPQ e DEQ agradecem reconhecidamente. Ambas as ações decorreram debaixo do âmbito das celebrações dos 100 anos de Engenharia Química na UP, coordenadas pelo DEQ.

Seguiu-se o almoço na cantina dos serviços sociais da Faculdade de Economia (polo da Asprela), oferecido pelo Departamento de Engenharia Química da FEUP.

À tarde, o programa continuou com uma sessão de âmbito demonstrativo-pedagógico para professores e alunos, intitulada 'Ciência Interativa', pelo Professor Adélio M.M. Mendes (DEQ-FEUP), bastante apreciada por todos e que contou com a ativa participação da audiência.

Ao mesmo tempo o júri das provas apurava os resultados, que mais uma vez foram particularmente disputados e com um nível muito elevado. A todos os alunos foram atribuídos Certificados de Participação. As três primeiras equipas foram distinguidas com Diplomas e simbolicamente com Medalhas de Ouro, Prata e Bronze. As equipas medalhadas com Ouro e Prata seguiram rumo à final desta competição que teve lugar na Universidade de Aveiro a 30 de abril.

O programa terminou com a atuação do Grupo Académico Musical de Atuações de Rua (G.A.M.A.R.), com o intuito de mostrar aos jovens alunos das escolas o tipo de possíveis atividades em que participam os estudantes universitários da FEUP. Seguiu-se um lanche servido a todos os alunos participantes.

Além dos professores atrás mencionados participaram na organização outros colegas do DEQ (Prof. Margarida Bastos), tendo-se contado com o apoio incondicional do seu Diretor, a Professora Arminda Alves. Participaram também Investigadores dos vários Laboratórios e Unidades e de Investigação (Luísa Pastrana, Sérgio Morales, Carla Orge, Eliana de Sousa), Bolseiros (Raquel P. Rocha, M. José Lima, Vanessa Martins, Tânia Silva, Marta Pedrosa, Nuno Moreira, Maria João Regufe, Diogo Santos e Lucília Ribeiro), Técnicos (Arminda Monteiro, Sónia Medeiros, Liliana Pereira, Maria do Céu Lopes, Maria de Fátima Ferreira), bem como aos elementos do Núcleo de Estudantes de Engenharia Química (NEEQ) da FEUP (Soraia Neves, Ana Alves, Emanuel Sampaio, Francisco Cardoso, Luís Gonçalves, João Ferreira, Bruno Rola). Finalmente uma palavra de apreço ao pessoal dos Eventos da FEUP, bem como a todos os convidados e participantes, que tornaram possível a concretização bem sucedida deste evento.

Resultados apurados:

Medalha de Ouro (Figura 2)

Alunos: Diogo de Sousa Matos, Inês Correia Duarte, André Pinheiro Nunes

Nome da Equipa: INA

Escola: Instituto Nun'Álvares

Professor Acompanhante: Erica Moreira Rossi Reis Costa Fonseca e Castro



Figura 2 – Medalha de Ouro: Instituto Nun'Álvares (à frente), Prof. Adélio Mendes (palestrante convidado, atrás)

Medalha de Prata (Figura 3)

Alunos: Rui Bernardo Pereira Carvalhal, Tiago André Calado Pereira Bastos, Beatriz Santos Esteves
 Nome da Equipa: Coolgaia
 Escola: Colégio de Gaia
 Professor Acompanhante: Alda Susana Silva



Figura 3 – Medalha de Prata: Colégio de Gaia (4 elementos à direita), Prof. Margarida Bastos (organização, à esquerda)

Medalha de Bronze (Figura 4)

Alunos: Maria João Amaro de Carvalho, Pedro Manuel Pereira Moita Rebelo, Cláudia Rodrigues Fernandes
 Nome da Equipa: Flavinhos
 Escola: Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Dr. Flávio Gonçalves
 Professor Acompanhante: Helena Tavares



Figura 4 – Medalha de Bronze: Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Dr. Flávio Gonçalves (4 elementos à direita), Doutora Carla Orge (organização, à esquerda)

Porto e FEUP, 18 de maio, 2016
Joaquim L. Faria

NOVA PARTICIPAÇÃO HONROSA NA EUSO 2016: OURO PARA PORTUGAL!

A 14.^a Olimpíada da Ciência da União Europeia (14th *European Union Science Olympiad*, 14th EUSO) decorreu em Tartu e Tallinn, na Estónia, de 7 a 14 de maio do corrente ano, com a participação de 23 países (todos os países apresentaram delegações completas, com duas equipas de estudantes, exceto a Estónia que apresentou quatro equipas na competição), num total de 288 estudantes e 101 mentores e observadores. Refira-se que a olimpíada EUSO destina-se à participação de estudantes do ensino secundário, com limite de idade de 16 anos em 31 de dezembro do ano anterior à competição, e tem como principal objetivo estimular o interesse por carreiras científicas, proporcionando a troca de experiências e contactos entre os jovens participantes dos Estados-membros da União Europeia, envolvidos em diferentes programas e perspetivas para o ensino das ciências.

A participação portuguesa nesta competição europeia é coordenada pela Direção-Geral da Educação (DGE), conjuntamente com a Sociedade Portuguesa de Química, a Sociedade Portuguesa de Física e a Ordem dos Biólogos. A DGE garante o financiamento para a preparação científica das equipas, bem como todas as despesas referentes à deslocação dos estudantes e dos acompanhantes para a participação internacional.

A organização deste evento, em 2016, foi de muito elevado nível, nos seus diversos aspetos. Em relação à conceção (bastante criativa) e preparação das provas, à organização da discussão entre todos os membros do Conselho Científico, às condições laboratoriais disponibilizadas e ao apoio técnico durante as mesmas, pode dizer-se que tudo foi muito bem sucedido. As componentes de acolhimento e cultural para os estudantes e professores foram também bastante satisfatórias. Portugal participou nesta competição científica europeia pela oitava vez, o que traduz um envolvimento regular nas edições das EUSO desde 2009, designadamente esta, a realizada em Múrcia, Espanha, a de Gothenburg na Suécia (2010), a de Pardubice, Hradec Králové na República Checa (2011), a de Vilnius na Lituânia (2012), a do Luxemburgo (2013), a de Atenas na Grécia (2014), e a de Klagenfurt, na Áustria (2015). A edição das EUSO 2016 teve a direção de Karin Hellat, do *Institute of Chemistry* da Universidade de Tartu, e decorreu sob o lema

“Think like a proton – stay positive”,

que nos parece ter inspirado o bom ambiente de acolhimento aos participantes, dinamizando-o até à finalização do evento. Os nossos estudantes puderam disfrutar de uma vivência diferente, num ambiente propício a fomentar o estabelecimento de contactos entre os participantes das várias nacionalidades europeias, muito contribuindo para estimular a sua integração e participação ativa nas provas.

Os seis estudantes que constituíram as duas equipas con-correntes foram selecionados, da forma habitual, numa prova realizada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da

Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), em provas experimentais com conteúdos de Biologia, Química e Física, para que foram convidados a participar as duas primeiras equipas classificadas nas Olimpíadas de Química Júnior de 2014 e nas Olimpíadas de Física de 2014, escalão A, bem como os seis estudantes melhor classificados nas Olimpíadas de Biologia de 2015 (todos os estudantes satisfaziam o requisito de idade exigido pela EUSO).

Os melhores resultados foram atingidos por Maria Matilde Silva (Colégio Rainha Santa Isabel, Coimbra), Rodrigo Leal Rosmaninho (Colégio Nossa Senhora da Assunção, Anadia) Luís Miguel Martins Costa e Silva (Escola Secundária Aurélia de Sousa, Porto), Guilherme Vilela Alves (Agrupamento Escolas Nuno Álvares, Castelo Branco), Raul Pombo Monteiro (Agrupamento Escolas Nuno Álvares, Castelo Branco) e Constança Silva Albuquerque (Escola Secundária Pedro Nunes, Lisboa). Estes estudantes foram sujeitos a preparação científica específica e treino experimental na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL) e no Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária (INIAV). Esta formação foi assegurada pelos Prof. Eurico Cabrita e Prof. João Carlos Lima da FCT/UNL (área de Química), pela Prof.^a Célia Henriques da FCT/UNL (área da Física) e pelos Prof. José Matos do INIAV, Prof. Sérgio Filipe da FCT/UNL e Prof.^a Joana Capucho da Escola Secundária Fernando Lopes Graça (área da Biologia). Nas Escolas frequentadas pelos estudantes houve, genericamente, uma adesão dos respetivos professores a esta iniciativa, com uma colaboração muito empenhada na formação dos seus estudantes. Em termos de participação na competição, os estudantes foram acompanhados pelas Professoras Isaura Vieira, Célia Henriques, Joana Capucho e Maria das Dores Ribeiro da Silva, respetivamente Coordenadora Nacional da EUSO, Mentora de Física, Mentora de Biologia e Mentora de Química.



Raúl Pombo Monteiro (à esquerda), Luís Miguel Costa e Silva (ao centro) e Guilherme Vilela Alves, vencedores de uma medalha de ouro, acompanhados pelo Diretor da EUSO e pelo o Ministro da Educação e Ciência da Estónia

Os estudantes que participaram na EUSO 2016 foram envolvidos na resolução de vários problemas em duas provas práticas, subordinadas aos temas “O Dia do Leite” e “O Dia da Bateria”. Estas provas, criadas pelo Comité Científico da EUSO 2016 e organizadas nos laboratórios da



Maria Matilde Silva (à esquerda), Rodrigo Leal Rosmaninho (ao centro) e Constança Silva Albuquerque (à direita), vencedores de uma medalha de bronze

Universidade do Tartu, estavam muito bem estruturadas, integrando os assuntos das três áreas de ciência (Física, Biologia e Química) de uma forma real e exigindo aos três estudantes do grupo uma colaboração efetiva: atendendo à sua relativa complexidade, as provas exigiram um significativo esforço por parte dos estudantes para coordenarem a informação disponibilizada, organizando-a e analisando-a em conjunto.

Integrando o Júri Científico internacional da EUSO 2016, os mentores tiveram como função a verificação de que estavam garantidas condições para a boa execução das provas laboratoriais, além da discussão de detalhes/forma relacionados com os conteúdos constantes dos enunciados das provas e a respetiva tradução para Português. Como já é habitual nestas competições, a tradução das provas foi uma longa tarefa, embora este ano tal esteja relacionado com a extensão dos enunciados e não com questões significativas relacionadas com os conteúdos das provas.

As duas equipas portuguesas tiveram uma participação nas provas muito empenhada e competente, evidenciando um grande esforço dos estudantes para corresponderem aos desafios inerentes a provas de elevado grau de dificuldade, atendendo à formação ainda não muito vasta destes jovens. Os resultados foram muito positivos, com uma das equipas a conseguir uma medalha de ouro, ficando em segundo lugar num total de cinco medalhas atribuídas! A segunda equipa não atingiu a “barreira da prata”, mas ficou muito perto... Foi a primeira vez que Portugal ganhou uma medalha de ouro nesta Olimpíada de Ciência (até 2016, tínhamos ganho três medalhas de prata, duas no Luxemburgo e uma na República Checa). Na classificação geral, os resultados obtidos por Portugal na Estónia são, assim, os mais bem sucedidos desde que iniciou a sua participação nas EUSO. Este desempenho dos estudantes está certamente associado ao seu trabalho, indissociável do ensino ministrado nas respetivas Escolas, conjuntamente com a preparação intensiva a que foram sujeitos, após terem sido selecionados.

As atividades académicas da EUSO 2016 foram muito bem complementadas, e até amenizadas, por atividades

culturais, e/ou desportivas, organizadas para os estudantes, nos períodos em que estes não estavam em competição, e também para os mentores, nos escassos tempos livres, complementares às suas tarefas (após a discussão e tradução dos enunciados das provas, a verificação da correção dos testes é essencial para que se garanta uma correcta classificação). É de destacar o brilho das cerimónias de abertura e encerramento desta Olimpíada de Ciência: duas lindas criações artísticas levadas a cabo por estudantes da Universidade, com alegres exhibições teatrais e intervenções musicais, muito consonantes com o ambiente olímpico que se viveu.



Delegação portuguesa que participou na EUSO 2016, após a cerimónia de encerramento

Vamos aguardar, com curiosidade, a próxima Olimpíada de Ciência que decorrerá na Dinamarca em 2017.

Isaura Vieira (Direção-Geral da Educação)

Maria das Dores Ribeiro da Silva (Faculdade de Ciências da Universidade do Porto)

12.º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA-FÍSICA E 1.º SIMPÓSIO DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

Decorreram na Universidade de Évora, no Colégio do Espírito Santo, entre os dias 22 e 24 de Junho, o 12.º Encontro



Sessão de Abertura do I Simpósio de Química Computacional
Créditos das fotografias: Universidade de Évora (GabCom)

Nacional de Química-Física (12ENQF) e o 1.º Simpósio de Química Computacional (1SQC). O 12ENQF e o 1SQC foram organizados sob os auspícios da Divisão de Química-Física e Grupo de Química Computacional, respectivamente, da Sociedade Portuguesa de Química. Os eventos, que contaram no total com cerca de 80 participantes, pretendiam ser fóruns de discussão e momentos privilegiados de troca de ideias e de experiências entre investigadores que desenvolvem a sua actividade nas diferentes áreas da Química-Física e da Química Computacional. Os eventos destacaram-se, a nível científico, pela excelente qualidade das comunicações apresentadas, e a nível social, pela atmosfera bastante agradável que se viveu nos três dias dos trabalhos.

No primeiro dia teve lugar a primeira edição do Simpósio de Química Computacional, com cerca de meia centena de participantes. O programa científico contou com a presença de treze oradores e uma sessão de comunicações em painel onde os autores tiveram oportunidade de apresentar uma comunicação *flash*. Nos dois dias seguintes decorreu o 12.º Encontro Nacional de Química-Física, que teve um total de cerca de sete dezenas de participantes. O programa científico contou com a presença de vinte e quatro oradores e duas sessões de comunicações em painel. No que se refere ao programa social, durante os três dias de trabalhos houve sempre espaço para o convívio entre os participantes, nomeadamente nos *coffee-breaks*, almoços, Alentejo de Honra e Jantar do Encontro Nacional de Química-Física.



Lição Plenária do XII Encontro Nacional de Química-Física
Créditos das fotografias: Universidade de Évora (GabCom)

É de realçar que foi a primeira vez que se realizou na Universidade de Évora uma edição do Encontro Nacional de Química-Física, tendo a instituição também apadrinhado o nascimento do Simpósio de Química Computacional. O *feedback* recebido dos participantes foi extremamente positivo, pelo que a Comissão Organizadora crê que ambos os eventos foram um sucesso e que se alcançaram os objectivos que tinham sido propostos.

A Comissão Organizadora agradece a todas as pessoas e entidades que colaboraram e contribuíram indubitavelmente para o sucesso dos dois eventos. Uma palavra de reconhecido agradecimento é devida à Universidade de Évora e à Sociedade Portuguesa de Química. Por último, um agradecimento a todos os participantes que, com as suas contribuições, garantiram a qualidade do 12.º En-

contro Nacional de Química-Física e do 1.º Simpósio de Química Computacional. Mais informações sobre os eventos podem ser consultadas em <http://12enqf.eventos.chemistry.pt/>.

A Comissão Organizadora

João Paulo Ramalho, Alfredo Carvalho, Cristina Galacho, Jorge Marques, José Richard Gomes, Luís Martins, Margarida Figueiredo, Paulo Mendes, Teresa Ferreira

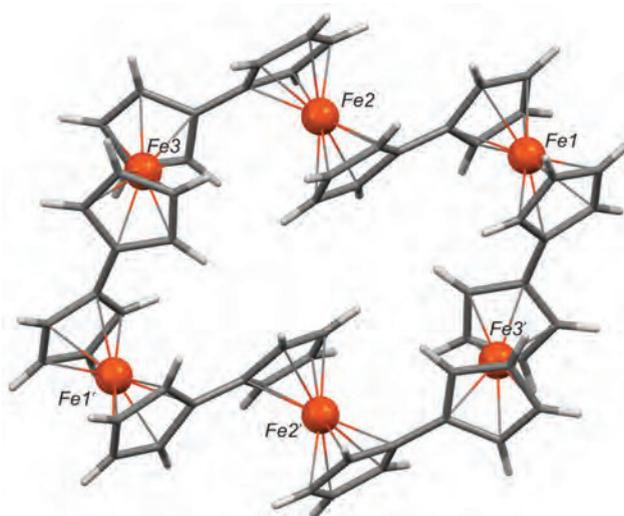
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

ESTRUTURAS CÍCLICAS FORMADAS POR UNIDADES DE FERROCENO

Uma equipa de investigadores europeus sintetizou um sistema cíclico constituído por unidades de ferroceno. O sistema poderá encontrar aplicações, nomeadamente, na área dos dispositivos electrónicos.

Desde a sua descoberta, em 1951, que o ferroceno tem sido alvo de intensa pesquisa. É conhecido pela sua estabilidade, propriedades redox e possibilidade de funcionalização dos seus anéis de η^5 -ciclopentadienilo. O ferroceno e seus derivados têm sido estudados com vista a inúmeras aplicações, nomeadamente, na área da química dos materiais, química farmacêutica e como ligandos em reacções catalisadas por metais de transição.

Foram obtidos vários sistemas cíclicos contendo derivados de ferroceno, principalmente usando processos de montagem supramolecular, havendo também alguns exemplos em que um número limitado de monómeros de ferroceno se ligam de forma covalente. No entanto, não existem oligómeros cíclicos grandes em que as unidades de metaloceno se liguem desta forma. Recentemente, uma equipa de investigadores liderados por Nicholas Long do Imperial College London concebeu um método de síntese *one-pot* de oligómeros cíclicos de ferroceno que permitiu unir cinco, seis, sete e nove unidades de ferroceno. As ligações covalentes entre as unidades de ferroceno fazem com que estes sistemas sejam bastante estáveis, tendo a equipa investigado também as suas propriedades em relação ao tamanho do anel formado.



Estes sistemas em anel têm bastantes potencialidades na área do reconhecimento molecular, sistemas redox e uma variedade de aplicações, nomeadamente em dispositivos de comutação molecular.

(adaptado de “Bringing ferrocene full circle”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/06/ferrocene-ring-oligomers-come-full-circle> e de M.S. Inkpen, S. Scheerer, M. Linseis, A.J.P. White, R.F. Winter, T. Albrecht, N.J. Long *Nat. Chem.* (2016) DOI: 10.1038/nchem.2553)

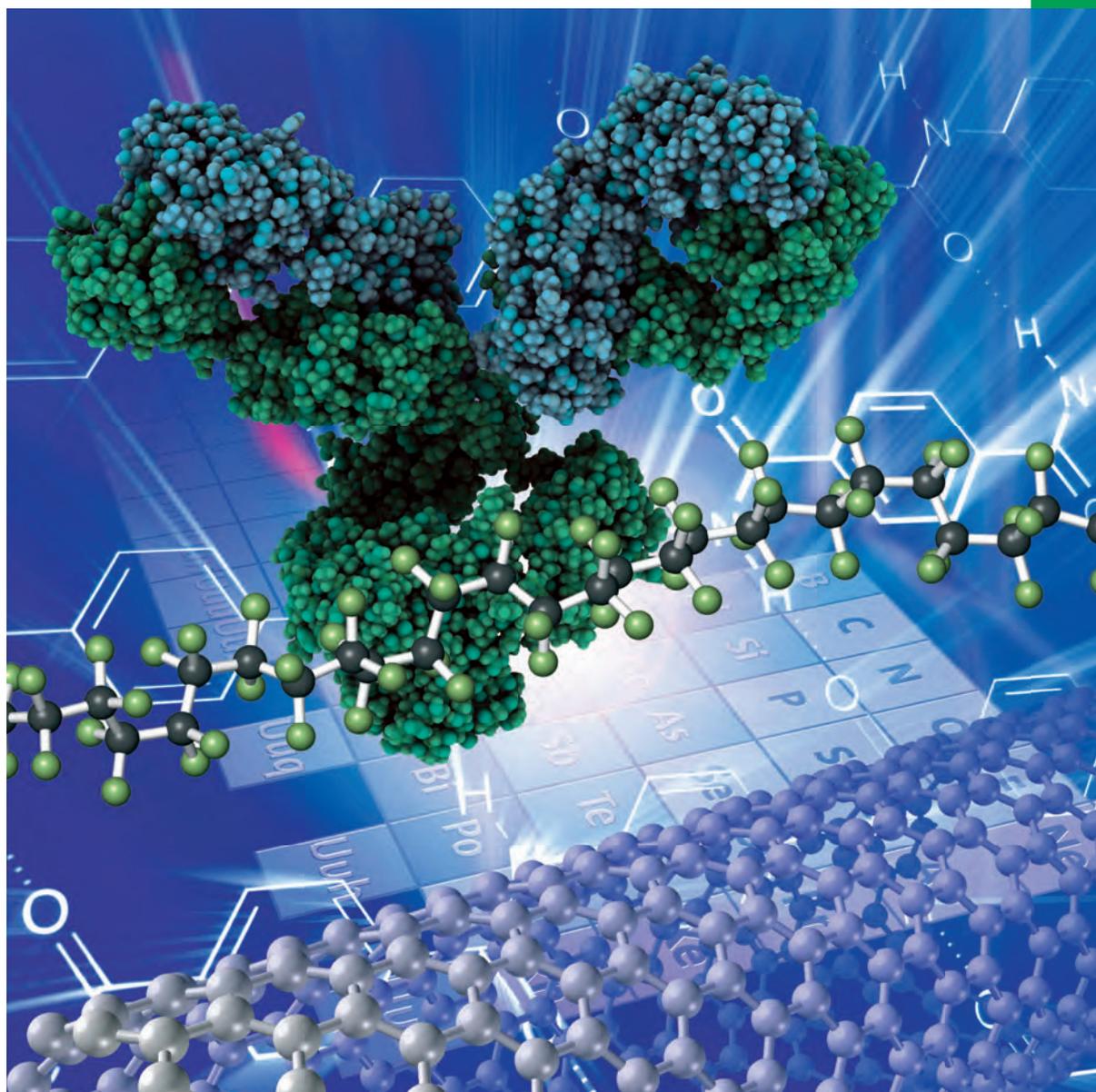
Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

Chemistry **SELECT**



www.chemistryselect.org

A journal of



2016-01/01

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



João Rodrigues

João Rodrigues obteve o doutoramento em Química/Química Inorgânica pela Universidade de Lisboa (FCUL), em 1999, sob a orientação da Professora Maria Helena Garcia. Actualmente é Professor Auxiliar na Universidade da Madeira e responsável pelas áreas de química inorgânica e organometálica, nanoquímica e nanomateriais. É Coordenador do Centro de Química da Madeira desde 2006, Director do Mestrado em Nanoquímica e Nanomateriais desde 2012 e membro do Conselho Geral da Universidade da Madeira desde 2013. Integra a Comissão de Gestão da Rede Nacional de Ressonância Magnética Nuclear (PTNMR) e o painel do ACS Insight Lab da American Chemical Society. No âmbito do Sistema Regional para o Desenvolvimento da Investigação, Tecnologia e Inovação (SRDITI-Madeira) e do Programa Operacional da Região Autónoma da Madeira 2014-2020 (Madeira 14-20), integra o grupo de trabalho para a área da Saúde e do Bem-estar.

É investigador visitante em diversas universidades estrangeiras (e.g. China, Índia, Brasil e Finlândia), Professor convidado no Mestrado em Engenharia Biomédica na Donghua University, Xangai, e no programa em Ciência e Engenharia dos Materiais da Escola de Ciências e Engenharia dos Materiais da Northwestern Polytechnical University em Xi'an, China. Possui ainda actividade regular como revisor em várias publicações científicas. Os seus ex-alunos de pós-doutoramento, doutoramento e mestrado, obtiveram posições em várias universidades e empresas em Portugal e no estrangeiro (e.g. EUA, Suécia, Brasil e China). É/foi o principal investigador/membro de vários projectos de investigação e de redes científicas, nacionais e estrangeiras.

É autor de 55 artigos científicos em revistas com elevado factor de impacto, 1 capítulo de livro e 8 proceedings.

Apresentou, um pouco por todo o mundo, cerca de três dezenas de palestras convidadas e 60 outras apresentações orais em conferências internacionais, instituições de investigação e universidades.

Os seus principais interesses de investigação centram-se no design, síntese e caracterização de materiais moleculares, nomeadamente, dendrímeros/metalodendrímeros, fios moleculares, nanopartículas e polímeros para aplicações, optoelectrónicas (e.g. sensores e conversores de luz) e biomédicas (e.g. doenças emergentes e cancro).

Para lá da científica, que outras leituras o acompanham regularmente? Existe também espaço para a música, o cinema ou o teatro? Que sugestões daria ao leitor nestas matérias?

No tempo disponível, e particularmente durante as férias, procuro desviar-me das “leituras científicas”. Nem sempre é possível, mas tento. Para férias costumo levar literatura de viagens relacionada com os países que visito por razões profissionais, ensaios sobre geopolítica e romances históricos. O último que li foi “O Corsário dos Sete Mares” (Deana Barroqueiro/Leya), sobre as venturas e desventuras do nosso Fernão Men(t)des Pinto. Como tenho tido a sorte de visitar algumas das terras por onde Fernão Mendes Pinto passou, nomeadamente a Índia e China, costumo fazer um exercício engraçado: redescobrir os lugares de Fernão Mendes Pinto e, comparando com os dias de hoje, imaginá-lo a viajar naquele tempo. Quis o destino que este andarilho, mercenário e escravo, nascesse português. Outra origem tivesse e estaria hoje na galeria dos grandes viajantes universais. Nas próximas férias vou levar um livro de Maria Filomena Mónica (“A minha Europa/A esfera dos livros), apontamentos de viagem sobre as diferentes Europas. Um olhar sobre a Europa de ontem e hoje dividida entre os valores humanistas e os extremismos que todos os dias cavam mais fundo a bestialidade humana.

Quanto a música, procuro acompanhar aquilo que as minhas filhas vão ouvindo. Por exemplo, Stromae. Filho de pai ruandês e mãe belga, mistura o hip-hop com a rumba e outros sons afro-cubanos e textos autobiográficos e de crítica social. Um som fantástico! Depois vou navegando pela música do mundo, tendo por porto de abrigo, Cesária Évora, Caetano Veloso, Elis Regina, Piazzola, Buena Vista Social Club, Papa Wemba (recentemente falecido) e alguns “clássicos” de outras paragens como os “The Doors”, Leonard Cohen e os nossos, The Belle Chase Hotel, Rui Veloso, Paulo Gonzo e Pedro Abrunhosa.

Infelizmente, não tenho ido ao teatro, nem ao cinema nos últimos tempos, pelo que não me atrevo a sugerir nada recente. Mas, no cinema, não resisto a recomendar dois filmes da minha lista de bolso: “Encontros Imediatos de Terceiro Grau” e “Apocalypse Now”. O sonho e a brutalidade da guerra em dois magníficos filmes!

Uma viagem de sonho levá-lo-ia onde e por quanto tempo? Ilhas desertas ou selvagens fariam parte do roteiro? Sob que forma colocaria a experiência vivida: fotografia, vídeo ou livro?

Esta é uma pergunta de resposta fácil... Gostava de poder visitar durante seis meses, e naturalmente de barco, o arquipélago do Palau (conjunto de ilhas no oceano pacífico, na vizinhança das Filipinas). Não só pela beleza das ilhas e dos seus mares (é um paraíso para os amantes do mergulho) mas, também, porque é um pedaço da história universal pouco conhecido deste lado do mundo. Foi colonizada por espanhóis, alemães, ocupada pelos japoneses durante a primeira guerra, é hoje uma república com um tratado de associação com os Estados Unidos. Mas precisaria de outra vida para cumprir todos os meus sonhos de viagens...

As minhas “viagens” guardo-as na memória e na forma de fotografias (um ótimo auxiliar de memória). Graças mais uma vez às minhas filhas, descobri o Instagram e é lá que coloco algumas das minhas impressões de viagem ou de vadiagens e imagens de uma paixão-aviões.

Que interesses abraça, para além da actividade científica? Os direitos civis, a assistência humanitária e a política ainda fazem parte do seu ADN?

Procuro todos os dias cumprir e exercer o meu direito de cidadania. Embora sem uma participação no voluntariado activo como há alguns anos atrás, continuo a seguir e apoiar a Assistência Médica Internacional e o excelente trabalho que realizam dentro e fora do país.

Qual é o melhor fio condutor para a vida?

O sonho! Sem mais comentários.

O que sente que tem sido mais útil até hoje na sua vivência diária nas mais variadas vertentes: ser convergente ou ser divergente?

Sempre divergente. Mesmo quando não tenho razão. Talvez também, por isso, goste tanto da música do Zeca “A formiga no carroiro”.

Qual é para si a melhor terapia para o infortúnio e a desilusão? E o pior defeito de um ser humano? A infinita estupidez humana referida por Albert Einstein? E a sua melhor virtude?

São muitas perguntas, todas de resposta complicada e por certo incompletas. Assim, vou recorrer à preguiça - um dos meus defeitos - para responder de forma curta.

A melhor terapia para o infortúnio e a desilusão é o trabalho!

Por certo, a estupidez associada à ignorância e à inveja estão na frente dos piores defeitos do ser humano. Melhor virtude?... Hum! Seremos sonhadores?

Para lá da actividade científica, a que situações da vida é que gostaria de aplicar os seguintes termos: pesquisar, supervisionar, reagir, isolar.

Não sei bem o que responder...mas aqui vai, talvez e mais uma vez, às viagens: *pesquisa* para a escolha do local, história e sítios possíveis de visitar; *supervisionar* - na organização dos preparativos; *reagir* - no disfrutar da viagem nos seus diferentes aspectos; *isolar* - a memória da viagem, aquilo que perdura no tempo e que de vez em quando nos ocorrer: uma cor, um som, um cheiro, um rosto, um espaço.

Paulo Mendes
pjpgm@uevora.pt



Contribua para a
BOA QUÍMICA das
suas revistas!



QUÍMICA KAMIKAZE

Vasco D. B. Bonifácio

CQFM e IN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

Hell's chemistry – *Chemistry has a dark side. Hidden in the deep oceans or growing in our gardens and forests, there are highly toxic compounds that freckle any chemist. Our History is full of poisoning reports but some chemical out there are really fearful. Explosives, corrosives, stinky, bitter or spicy, our lab can be a hell! But, who's afraid of kamikaze chemistry?*

A química também tem um lado negro. Escondidos nas profundezas dos oceanos ou mesmo nos nossos jardins há compostos cuja toxicidade deixa qualquer químico nervoso. Os relatos por envenenamento acompanham a nossa História, mas para além dos venenos há outros compostos igualmente temíveis. Explosivos, corrosivos, malcheirosos, amargos ou picantes, a química tem todos os ingredientes para um verdadeiro inferno. Mas... quem tem medo da química *kamikaze*?

Dosis sola venenum facit*
Paracelsus (1493–1541)

Quando decidi tirar a licenciatura em Química Aplicada, ramo de Química Orgânica, todos acharam que tinha enlouquecido. Depois de três anos a estudar Engenharia Química, entre equações, reatores, tubagens e outras “pressões”, a Química Orgânica, mais do que uma paixão surgiu como um admirável mundo novo. A ideia de poder sintetizar, com as próprias mãos, as moléculas que nos rodeiam ou aquelas dos nossos sonhos é de tal forma extraordinária que, diria, quase toca o divino. Já devem saber que os Químicos Orgânicos adoram desenhar estruturas químicas em todo o lado, e que qualquer pedaço de papel se transforma rapidamente num amontoado de setas e outros rabiscos, indecifráveis aos outros mortais da mesa do lado. Bem... entre o que desenhamos no papel e o que depois sai dos balões do laboratório vai uma grande diferença!

A excitação na hora de começar a reação é (normalmente) grande! Depois de tudo calculado, pesado e enfiado no balão, resta esperar. Nesta fase começa a ser testada a nossa capacidade de resistência, isto porque as reações cuidadosamente desenhadas por nós em geral não avisam que vão simplesmente (puff!) explodir ou impestar o laboratório e os colegas...

Para se ser Químico Orgânico não é só preciso imaginação. Para além de dominar a difícil arte de domesticar moléculas teimosas (muitas simplesmente recusam-se a reagir e lá ficam a andar à roda), é também necessário uma pitada de coragem! Na realidade, nas histórias que vou aqui relatar uma pitada não é de todo suficiente.

A natureza tem sido uma fonte rica nos mais diversos e complexos venenos, e a História está cheia de relatos en-

volvendo a manipulação de toxinas (do grego *toxicon*, setas envenenadas) desde os Sumérios (circa 4500 anos a.C.) até aos nossos dias, muitas eternizadas na Literatura de ficção, em Óperas [1] e na Arte. As bochechas vermelhas, sinal de beleza e saúde nas senhoras do século XVIII, eram obtidas esfregando na face o famoso pó *rouge*, o cosmético *cinnabar*, que era nada mais do que sulfureto mercúrico (HgS). Isto para não falar na base para o rosto *Venetian ceruse*, o branco puro, usado desde o século XVI, e que era obtido misturando ‘chumbo branco’ ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e vinagre (Figura 1).

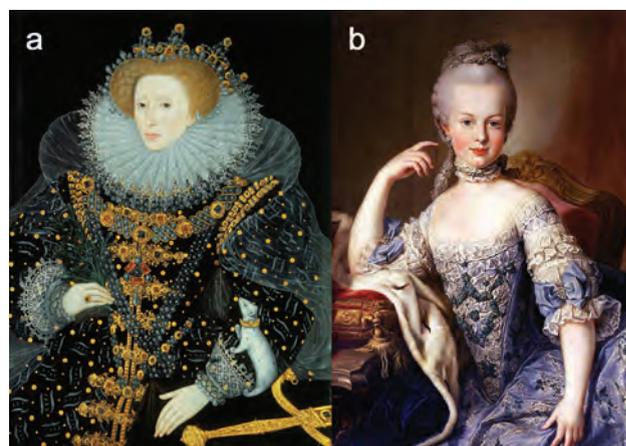


Figura 1 – Beleza mortal: Rainha Elisabete I usando o famoso *Venetian ceruse*, base para o rosto de cor branca, óleo em painel, circa 1600, (a) e Arquiduquesa Maria Antonieta da Áustria usando nas bochechas o pó *cinnabar*, de cor vermelha, óleo s/ tela, 1767-1768, (b).

Numa estratégia de pura sobrevivência, algumas plantas e animais desenvolveram ao longo de milhares de anos de evolução armas de defesa altamente mortíferas. Em termos de venenos, os compostos mais letais são proteínas de elevado peso molecular, com efeitos tóxicos na ordem do sub-

* Tudo são venenos, só a dose faz a distinção.

-nanograma. O grau de toxicidade é determinado calculando a dose letal necessária para matar 50% dos indivíduos de uma população teste (DL_{50} , $mg\ kg^{-1}$ peso corporal). São muito poucos os compostos produzidos pelo Homem que se aproximam destes níveis de toxicidade, como é o caso da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo[*b,e*] [1,4] dioxina (TCDD) (Tabela 1 e Figura 2).

O caso mais mediático com envenenamento com TCDD ocorreu em 2004 e envolveu o candidato presidencial da Ucrânia, Viktor Yushchenko que sobreviveu após ingerir uma dose superior a $25\ \mu g$ por kg de peso corporal. Embora a maioria destes potentes venenos não esteja ao nosso alcance, outros há que abundam nos nossos jardins (*e.g.* ricina) e campos.

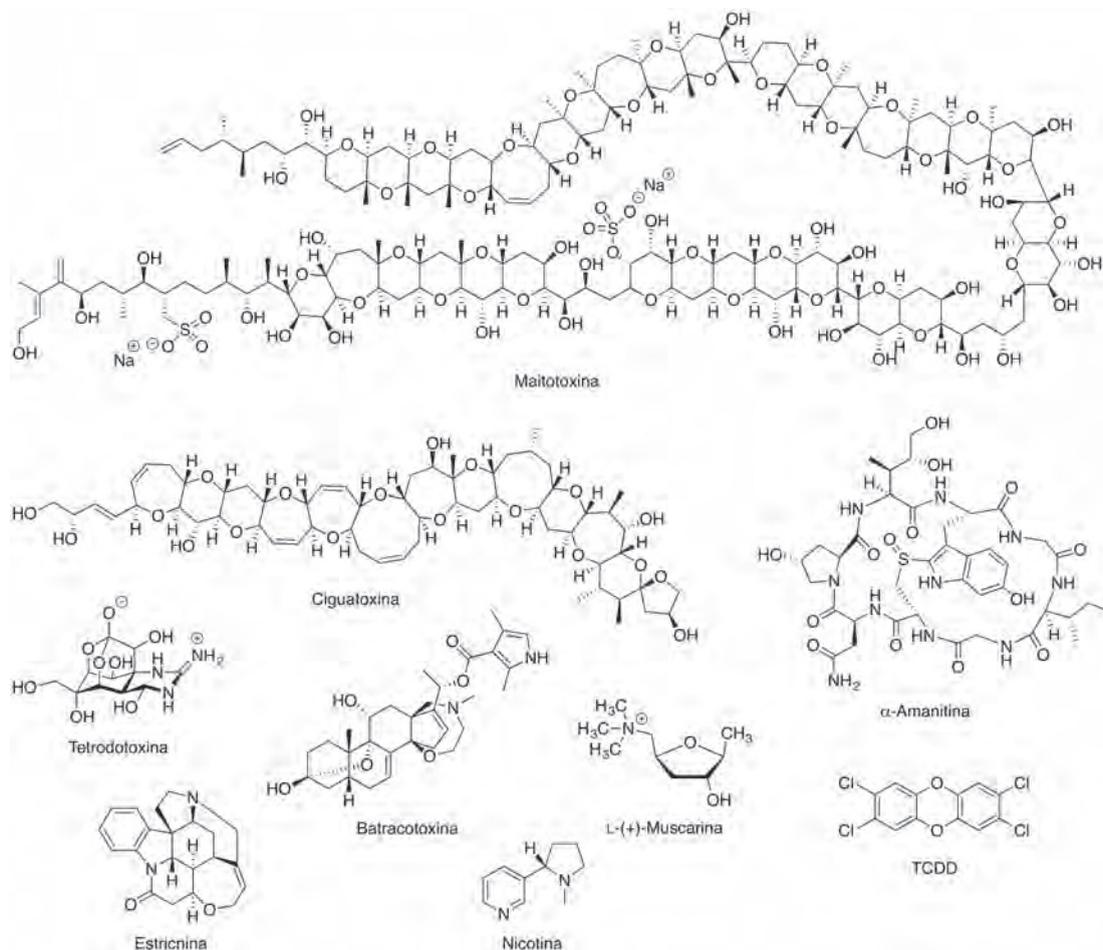


Figura 2 – Estrutura química de alguns dos compostos mais tóxicos conhecidos.

Tabela 1 – Exemplos de alguns dos compostos mais tóxicos conhecidos [2].

Veneno	Origem (tipo)	DL_{50} ($\mu g\ kg^{-1}$) ^[a]
Toxina botulínica	Bactéria <i>Clostridium botulinum</i> (proteína)	0,0003-0,00003 DLM rato, i.p.
Toxina tetânica	Bactéria <i>Clostridium tetani</i> (proteína)	0,001-0,0001 DLM rato, i.p.
β -Bungarotoxina	Cobra asiática <i>Bungarus multicinctus</i> (proteína)	0,0019 rato, i.p.
Maitotoxina	Dinoflagelado <i>Gambierdiscus toxicus</i> (poliéter)	0,0050 rato, i.p.
Ricina	Sementes de <i>Ricinus communis</i> (glicoproteína)	0,10 rato, i.p.
Ciguatoxina	Dinoflagelado <i>Gambierdiscus toxicus</i> (poliéter)	0,35 rato, i.p.
Taipoxina	Serpente australiana <i>Oxyuranus scutellatus</i> (glicoproteína)	2 rato, i.v.

- continua -

- continuação -

Batracotoxina	Sapo colombiano <i>Phyllobates aurotaenia</i> (esteróide)	2 rato, s.c.
Tetrodotoxina	Peixe balão <i>Spheroides rubripes</i> (sacárido)	10 rato, i.p.
2,3,7,8-TCDD	Sintético (dibenzodioxina)	22 rato, oral
L-(+)-Muscarina	Cogumelo <i>Amanita muscaria</i> (alcalóide)	230 rato, i.v.
α -Amanitina	Cogumelo <i>Amanita phalloides</i> (alcalóide)	230 rato, i.v.
Nicotina	Planta do tabaco <i>Nicotiana tabacum</i> (péptido)	300 rato, i.v.
Estricnina	Sementes de <i>Strychnos nux-vomica</i> (alcalóide)	750 gato, oral

^[a]i.p.= intraperitoneal, i.v.= intravenosa, s.c.= sub-cutânea, DLM= dose letal mínima.

Curiosamente, o alcalóide L(+)-muscarina está presente nos cogumelos *Amanita muscaria* apenas em quantidade vestigiária, sendo o muscimol (acumulado debaixo da película que reveste o chapéu) o principal responsável por intoxicações e experiências alucinogénicas. Felizmente existem antídotos para a maior parte destes venenos (Figura 3).

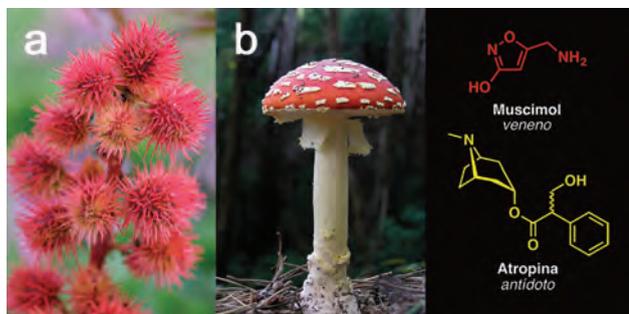


Figura 3 – Exemplos de espécies vulgares contendo compostos de elevada toxicidade: inflorescência do arbusto *Ricinus communis* (a) e o cogumelo *Amanita muscaria*, em Portugal conhecido como rosalgar, mata-bois ou frades-de-sapo (b). O muscimol é o principal responsável por envenenamento após ingestão dos cogumelos *Amanita*, o qual é tratado com o antídoto atropina.

Todavia, à parte dos diferentes venenos de origem natural, existem muitos outros que foram sintetizados e corajosamente manipulados por verdadeiros químicos *kamikaze*.

No caso de Karen Wetterhahn (1948-1997), a coragem custou-lhe mesmo a vida. Esta professora americana de Química (Dartmouth College, New Hampshire) que investigava a interação de metais tóxicos com o ADN, não sobreviveu a um dos compostos organometálicos que estudava, o dimetilmercúrio ($DL_{50} = 50 \mu\text{g kg}^{-1}$) (Figura 4).

Um pequeno acidente, durante uma pipetagem, e em que algumas gotas do composto caíram sobre a luva de latex e a atravessaram levaram a uma intoxicação que a conduziu à morte dez meses mais tarde. Contudo, o acidente com o dimetilmercúrio não é um caso único. O dimetilcádmio, sintetizado em 1917 por Erich Krause, um químico alemão, vitimou-o aos 37 anos quando o inalou acidentalmen-

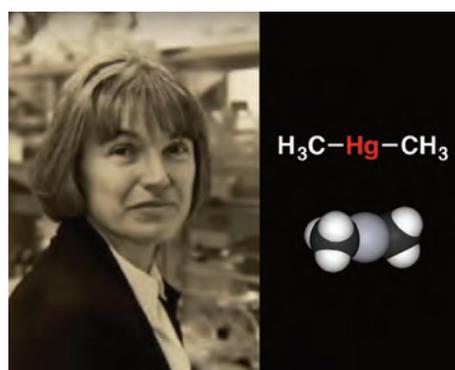


Figura 4 – Karen Wetterhahn e estrutura química do dimetilmercúrio que acidentalmente a vitimou.

te. Embora possua uma DL_{50} da mesma ordem de grandeza ($200 \mu\text{g kg}^{-1}$), o dimetilcádmio revelou-se muito menos tóxico, em parte devido à sua afinidade pela enzima metalotioneína, o que resulta no seu armazenamento no fígado e posterior transporte para os rins, onde é excretado. Contudo, em elevadas concentrações o cádmio começa a substituir o zinco e o cobre em várias metaloenzimas deixando-as inativas (e.g. citocromo P60 e proteínas que se ligam ao ADN) [3]. Este composto em contacto com água produz hidrogénio gasoso e também forma facilmente peróxido de dimetilcádmio, de fácil ignição por fricção. A toxicidade de venenos históricos (e silenciosos) como o verde de Scheele (arsenito de cobre, $DL_{50} 50\text{-}500 \text{mg kg}^{-1}$) [4], não é, de longe, comparável à destes compostos.

Na química *kamikaze* não há só venenos perigosos. No *ranking* dos compostos mais explosivos, corrosivos, picantes, amargos e malcheirosos o assunto também é sério (Figura 5).

Em 1939, pouco antes da II Guerra Mundial, químicos da Alemanha nazi sintetizaram a *N-Stoff*, a “substância N”. Era este o nome de código para o trifluoreto de cloro (ClF_3), o qual foi rapidamente abandonado pelos nazis por ser demasiado perigoso. Porquê? Pois bem, este composto simples entra em ebulição quando exposto ao ar, é explosivo em contacto com a água e letal por inalação, dado libertar

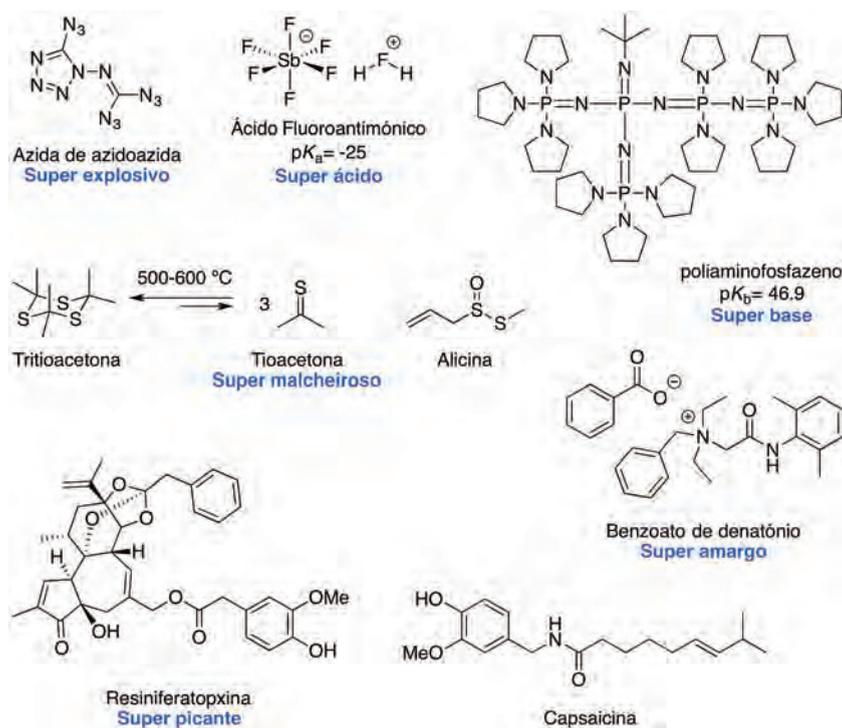


Figura 5 – Os super vilões da química.

HF quando se decompõe. Na presença de uma chama, atinge temperaturas acima de $2400\text{ }^\circ\text{C}$, satisfazendo o objectivo de destruir os abrigos do inimigo. Todavia o composto mais explosivo que se conhece é a azida de azidoazida e foi sintetizado em 2010 por cientistas alemães em colaboração com o exército americano, com o objectivo de produzir materiais de elevado potencial energético. O composto é de tal forma instável que explode quando é movido, tocado, dissolvido, exposto a luz intensa ou a raios X, ou mesmo quando deixado sozinho no escuro numa sala climatizada! Uma dor de cabeça para qualquer químico, só comparável a outro pesadelo, o ácido fluoro antimónico (H_2FSbF_6). Este super ácido, 10^{16} vezes mais forte que o ácido sulfúrico, é um líquido iónico e é o composto mais corrosivo de sempre, só podendo ser guardado em recipientes de Teflon.

Se é difícil sobreviver a venenos, também não é fácil lidar com picantes e amargos de boca. Acreditem, também há sabores para super heróis. Todos sabem que a ida a um restaurante indiano pode causar suores e lágrimas, devido ao ataque da capsaicina, um metabolito secundário presente nas pimentas do género *Capsicum*, às nossas papilas. No entanto nada é comparável ao composto mais picante de sempre, a resiniferatopxina, isolada da resina da *Euphorbia resinifera*, uma espécie de cacto bastante abundante em Marrocos. Este composto está no top dos compostos mais picantes, segundo a escala de Scoville [5]. Já o composto mais amargo conhecido é o benzoato de denatônio ($\text{DL}_{50} = 612\text{ mg kg}^{-1}$), sintetizado em 1958. Diluições contendo 10 ppm (partes por milhão) deste composto, mesmo num sumo de laranja, são intragáveis [6]!

Os compostos contendo enxofre sempre tiveram má fama entre os químicos e não só. Veja-se o exemplo da alicina, presente no alho (*Allium sativum*) e que provoca no hálito uma fonte de má vizinhança. Mas nada que se compare ao composto mais mal cheiroso de sempre... a tioacetona! Um

composto incrivelmente simples mas cujo cheiro, de apenas uma gota, se consegue sentir a 500 m de distância. Em 1889, na cidade de Friburgo, na Alemanha, numa fábrica que produzia tritioacetona, usada como aditivo alimentar, a tentativa de destilação da tioacetona provocou vômitos, náuseas e inconsciência a várias pessoas numa área de cerca de 4 km ao redor das instalações.

À parte do seu lado mais obscuro, a Química Orgânica não deixa de ser fascinante, inspiradora e incrivelmente transversal a todas as ciências. É uma pena que os Químicos Orgânicos estejam em extinção em Portugal, mas tenho ainda esperança que as Universidades Portuguesas reconheçam a sua importância e venham a reestruturar os *curricula* dos cursos de Química, apostando na formação de uma nova geração de Químicos Orgânicos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Mário Nuno Berberan e Santos pelo acesso ao livro "World Records in Chemistry", que muito inspirou a escrita deste artigo.

REFERÊNCIAS

- [1] J.P. André, *J. Chem. Educ.* **90** (2013) 352–357
- [2] R. Faust, G. Knaus, U. Siemeling, "World Records in Chemistry", H.J. Quadbeck-Seeger (Ed.), 1st ed., Wiley-VCH, Germany, 1999
- [3] S.J. Rosenthal, J. McBridea, S.J. Pennycookc, L.C. Feldman, *Surf. Sci. Rep.* **62** (2007) 111–157
- [4] J.P. André, *Química - Boletim da SPQ* **115** (2012) 55–59
- [5] Handbook of Herbs and Spices, K. V. Peter (Ed.), CRC Press, 2001, p. 120
- [6] U.S. Consumer Product Safety Commission, "Final Report Study of Aversive Agents", 1992, p.19

FILMES FINOS DE MATERIAIS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E LÍQUIDOS IÔNICOS: DOS FUNDAMENTOS À APLICAÇÃO

José C. S. Costa^{1,2*}, Adélio Mendes², Luís M. N. B. F. Santos¹

¹CIQ - Centro de Investigação em Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto

²LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto

jose.costa@fc.up.pt

Thin Films of Organic Semiconductor Materials and Ionic Liquids: from Fundamentals to Applications – *The goals of nanotechnology are the design, construction and manipulation of systems whose fundamental units have dimensions in the order of nanometers. Micro- and nanostructured materials have a great scientific and technological interest. In this article, the influence of structural and thermodynamic properties on the morphology of thin films prepared by vapor deposition is described for organic semiconductors and ionic liquids with relevance for the science and engineering of materials.*

A nanotecnologia tem como objetivos a conceção, construção e manipulação de sistemas cujas unidades fundamentais apresentam dimensões da ordem dos nanómetros. Os materiais micro- e nanoestruturados despertam um grande interesse científico e tecnológico. Neste artigo, a influência das propriedades estruturais e termodinâmicas das fases condensadas na morfologia de filmes finos, preparados por deposição a vapor, é descrita para alguns semicondutores orgânicos e líquidos iónicos de relevância para a ciência e engenharia dos materiais.

CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

Filmes Finos

Uma propriedade essencial da nanotecnologia é o aumento da área superficial dos nanomateriais, o que lhes confere algumas propriedades especiais. Filmes finos são camadas muito finas de um determinado material, com espessura compreendida entre vários nanómetros (10^{-9} m) e alguns micrómetros (10^{-6} m). Estes podem ter várias origens, desde filmes metálicos, semicondutores, isoladores, orgânicos ou inorgânicos e são amplamente utilizados nas mais diversas áreas tecnológicas.

A figura 1 ilustra a morfologia (imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento, SEM) de dois materiais semicondutores orgânicos (TDAB e rubreno) preparados por deposição física a vapor sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com um semicondutor inorgânico transparente (ITO, óxido de índio dopado com estanho) [1]. TDAB e rubreno apresentam boas propriedades opto-

eletrónicas e são semicondutores amplamente utilizados em dispositivos eletroluminescentes [2,3]. Das diversas aplicações dos filmes finos (orgânicos), destacam-se o seu uso na construção de díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células solares orgânicas fotovoltaicas (OPVs), transístores orgânicos de efeito de campo (OFETs), entre outros.

A figura 2 esquematiza as várias camadas de filmes finos (nanofilmes de semicondutores orgânicos) utilizados em OLEDs e OPVs [4].

Mecanismos de Formação de Filmes Finos

A formação de filmes finos (figura 3) é regulada por mecanismos termodinâmicos e cinéticos. Estes envolvem processos de nucleação e crescimento, nomeadamente: 1 - adsorção – após um determinado mecanismo de deposição, os átomos interagem com a superfície do material; 2 - difusão superficial – após adesão dos átomos ao substrato, estes movimentam-se ao longo do substrato e acomodam-se em

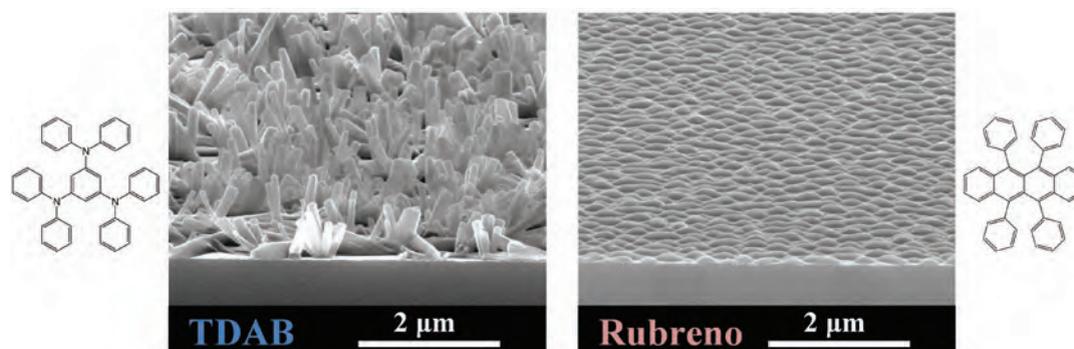


Figura 1 – Imagens topográficas de filmes finos de materiais semicondutores orgânicos preparados por deposição a vapor: 1,3,5-tris(difenilamino)benzeno (TDAB); 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno (rubreno).

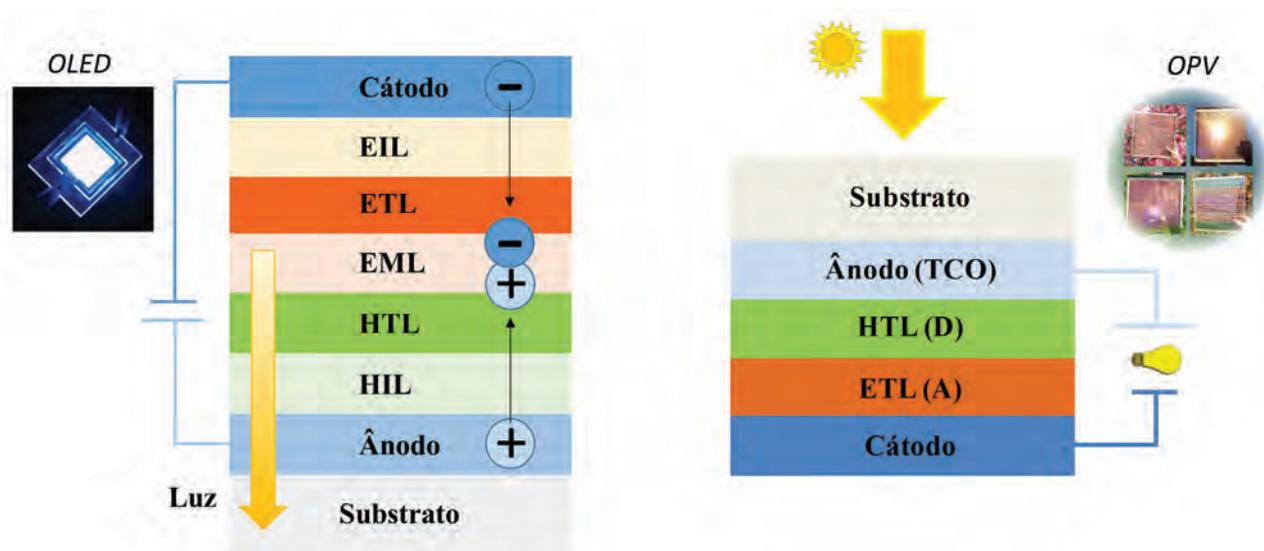


Figura 2 – Estruturas esquemáticas de um OLED e de um OPV: substrato; cátodo; ânodo; camada injetora de lacunas (HIL); camada transportadora de lacunas/doadora de elétrons (HTL/D); camada eletroluminescente (EML); camada transportadora de elétrons/aceitadora de elétrons (ETL); camada injetora de elétrons (HIL).

locais energeticamente favoráveis; 3 - incorporação – estabelecem-se ligações/interações entre os átomos adsorvidos e a superfície; 4 - nucleação – os átomos adsorvidos interagem entre si e formam novas ligações químicas; 5 - estruturação – após a formação de vários núcleos (*clusters*), o filme, estrutura e morfologia da camada são definidos; 6 - difusão em fase sólida – após a deposição podem ocorrer fenômenos de difusão de algumas espécies à superfície.

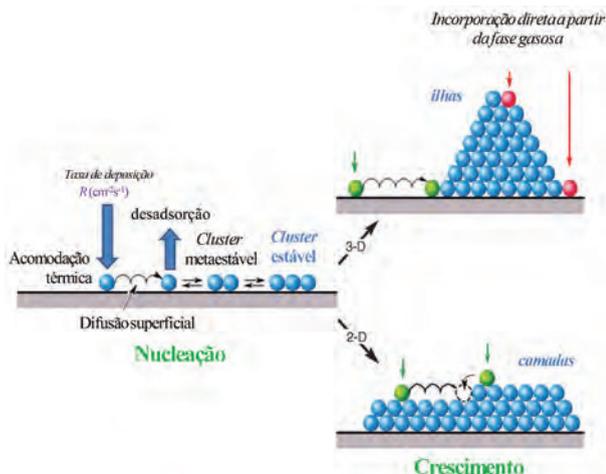


Figura 3 – Representação esquemática do processo de nucleação e crescimento de filmes finos.

Estes mecanismos são condicionados pela natureza, morfologia e temperatura do substrato, taxa de deposição, pressão e natureza dos gases presentes no sistema de deposição e pela mobilidade superficial dos átomos depositados. Os mecanismos de crescimento podem ser subdivididos em três modelos essenciais: crescimento por ilhas (o material depositado apresenta maior afinidade entre si do que com o substrato); crescimento por camadas (o material apresenta maior afinidade com o substrato do que consigo próprio e/ou apresenta difusão superficial bastante elevada); crescimento misto (por camadas e por ilhas).

Como ilustrado na figura 3, os átomos/moléculas adsorvidos difundem ao longo da superfície e interagem entre si formando pequenos núcleos. Nesta fase pode ocorrer desadsorção do material depositado. A formação de estruturas amorfas ocorre quando os átomos adsorvidos não têm tempo suficiente para se difundirem ao longo da superfície, de forma a incorporarem os locais de menor energia. Após a formação dos primeiros *clusters* estáveis, o processo de nucleação é prosseguido com o crescimento do filme: crescimento 3D no caso de um processo de formação de ilhas; crescimento 2D para um processo de formação de camadas; crescimento 2D seguido de um crescimento 3D para um processo misto.

Na maioria dos casos, são verificados processos de pós-nucleação, ou seja, uma ou mais ilhas em contacto pode coalescer e originar uma nova ilha, afetando a morfologia e a espessura do filme (figura 4). A obtenção de um filme contínuo é geralmente induzida por tratamentos de superfície adicionais, nomeadamente por sucessivos tratamentos térmicos (*annealings*), de forma a aumentar a difusividade superficial e promover os fenômenos de coalescência [1,4].

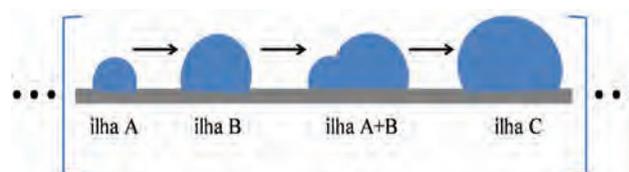


Figura 4 – Representação esquemática do processo de coalescência de ilhas.

Técnicas de Deposição de Filmes Finos

A deposição de filmes finos denomina a aplicação de uma micro/nanocamada de um determinado material sobre um substrato. A deposição sequencial de dois ou mais filmes finos origina materiais compósitos e/ou híbridos. As técnicas de deposição de filmes finos são divididas em dois

grupos: deposição com auxílio de precursor e deposição física (figura 5). Os processos de deposição química utilizam um precursor (líquido, gás ou vapor ionizado) que, por um determinado processo químico, é responsável pela formação de um filme fino sob a superfície de um substrato ou material a revestir. A deposição física de filmes finos e/ou nanoestruturas é realizada através de processos físicos mecânicos, eletromecânicos e/ou termodinâmicos.

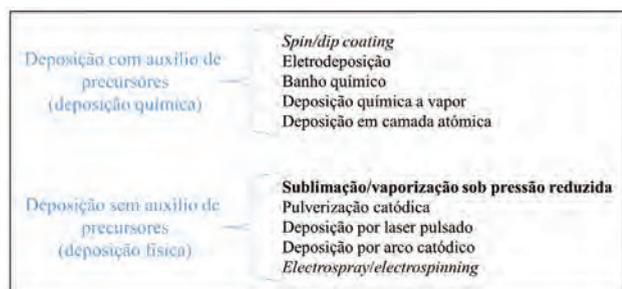


Figura 5 – Processos de deposição de filmes finos.

Deposição de Filmes Finos por Sublimação/Vaporização sob Pressão Reduzida

Nas últimas décadas foram implementados e desenvolvidos novos métodos para a determinação de pressões de vapor, dos quais se destaca o método de efusão de Knudsen. O objetivo primordial desta técnica é a determinação de pressões de vapor e posterior derivação de propriedades termodinâmicas de transição física (entalpias/entropias de sublimação/vaporização) [5-7]. Os pressupostos teóricos e experimentais do método de Knudsen permitem uma efusão controlada de acordo com a pressão de vapor do material sublimado/vaporizado, a qual se relaciona com um maior ou menor fluxo de massa. Numa experiência de efusão de Knudsen, a uma determinada temperatura T , a massa m de uma amostra sublimada/vaporizada a partir de uma célula de Knudsen, durante um determinado período t , relaciona-se com a pressão de vapor, p , de acordo com a equação 1. M é a massa molar do vapor efundido, R a constante dos gases, A_0 denota a área do orifício de efusão e w_0 o factor de probabilidade de transmissão de moléculas em fase gasosa através do orifício.

$$\frac{m}{A_0 \times t} = \frac{p \times w_0 \times M^{1/2}}{(2\pi \times R \times T)^{1/2}} \quad (1)$$

A condensação do vapor efundido sobre a superfície de um determinado substrato origina a formação de um filme fino (figura 6). Nos métodos de efusão de Knudsen, a taxa de fluxo mássico ($m/(A \times t)$) pode ser facilmente aferida, sendo esta a grande vantagem desta técnica comparativamente aos métodos de evaporação térmica tradicionais. A incorporação de uma microbalança de cristal de quartzo (QCM) permite aferir em tempo real a taxa de deposição à superfície do substrato. A utilização de várias células de Knudsen controladas independentemente por fornos distintos permite preparar materiais compósitos e/ou materiais híbridos. A combinação da pressão de vapor de cada composto à respetiva temperatura de sublimação/vaporização e a distância

das células de Knudsen ao substrato condiciona a taxa de deposição do filme e, conseqüentemente, a sua morfologia e espessura [1].

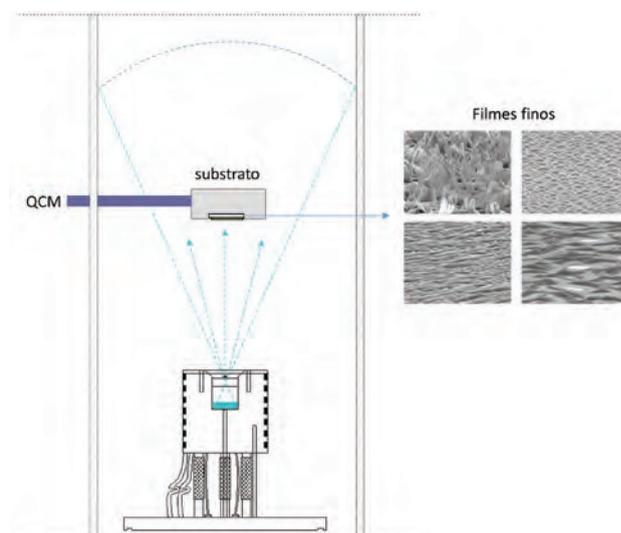


Figura 6 – Representação esquemática do gradiente de fluxo mássico num processo de preparação de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida.

MORFOLOGIA DE FILMES FINOS DE MATERIAIS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E LÍQUIDOS IÔNICOS

Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq_3)

Os derivados da 8-hidroxiquinolina são materiais eletroluminescentes muito utilizados como componentes de OLEDs (EML, figura 2). Com a fórmula molecular $M(C_9H_6NO)_3$, geralmente abreviados por Mq_3 (M = metal; q = 8-hidroxiquinolina), são complexos de coordenação octaédricos, nos quais um metal trivalente, $M(III)$, está ligado a três ligandos bidentados de 8-hidroxiquinolina (8-Hq). Podem ocorrer sob a forma de dois estereoisómeros de simetria distinta: meridional (*mer-*) e facial (*fac-*), tal como esquematizado na figura 7.

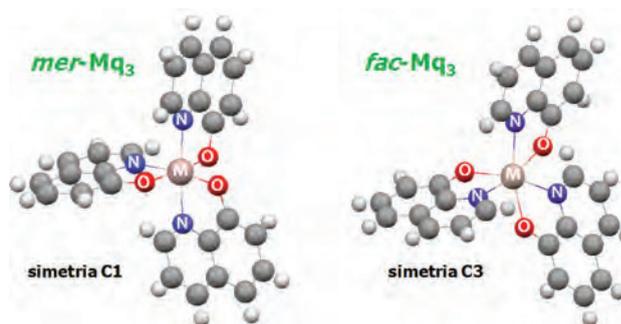


Figura 7 - Configuração estrutural dos isómeros meridional (*mer-*) e facial (*fac-*) de tris-8-hidroxiquinolinato de $M(III)$: *mer-Mq_3* e *fac-Mq_3*; M = Al, Ga, In.

Alq_3 e Inq_3 apresentam conformações moleculares (meridional para Al, facial para In) e empacotamentos cristalinos diferentes. A figura 8 apresenta a topografia de nanoestruturas de *mer-Alq_3* e *fac-Inq_3*, preparadas por sublimação

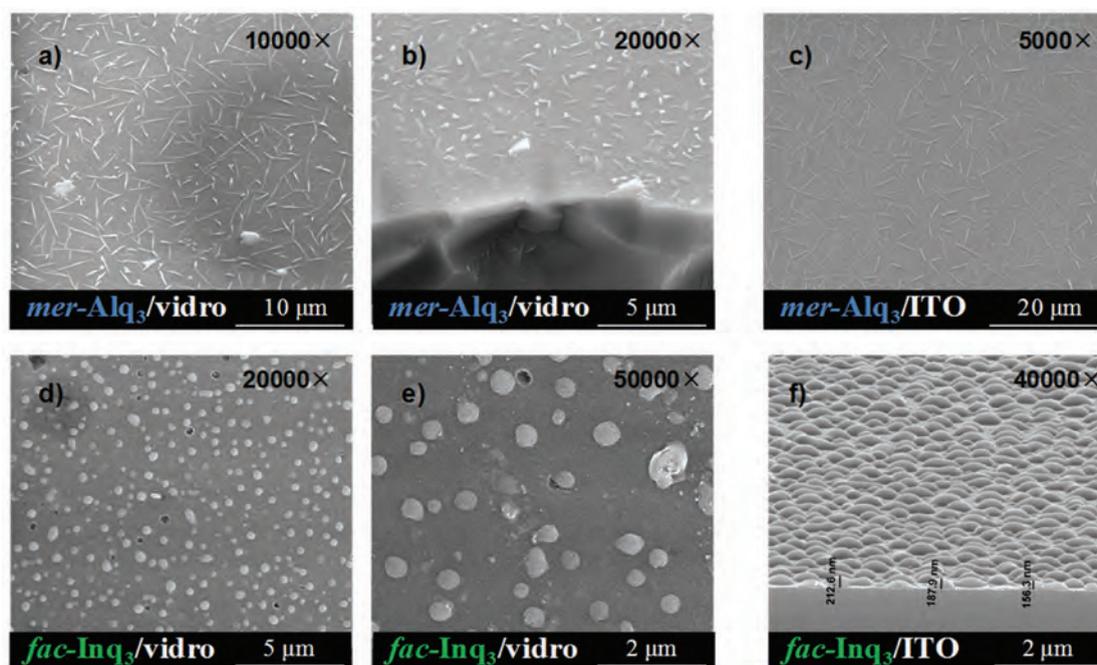


Figura 8 – Imagens topográficas de filmes finos de Mq_3 produzidos por sublimação sob pressão reduzida: filmes finos de Mq_3 depositados sobre a superfície de vidro (a, b, d, e) e sobre a superfície de ITO (c, f).

sob pressão reduzida (manteve-se o fluxo mássico e o tempo de deposição) em vidro e em substratos de vidro revestidos por ITO. Verifica-se a formação de nanoestruturas de topologia distinta: nanoestruturas cristalinas para Alq_3 e amorfas para Inq_3 . Através de uma análise termodinâmica do equilíbrio de transição fásica, verificou-se que as entalpias e entropias de fusão e sublimação são mais baixas para a estrutura mais simétrica (*fac-Inq₃*). Entalpias de fusão e sublimação mais baixas refletem-se na maior tendência de Inq_3 em formar estruturas amorfas (ou *glass*). As interações intermoleculares num estado *glass* são sempre mais fracas do que num cristal. Assim, *fac-Inq₃* apresenta um ganho entálpico inferior em formar estruturas cristalinas

e por conseguinte a maior entropia da fase amorfa leva a que a formação de estruturas *glass* seja mais provável [7].

Materiais Derivados da Trifenilamina

Os materiais derivados da trifenilamina são bastante utilizados como materiais transportadores de lacunas em OLEDs (HTL, figura 2) devido à sua boa mobilidade de carga, baixo potencial de ionização e elevada estabilidade térmica. A figura 9 apresenta a topografia de nanoestruturas de dois derivados da trifenilamina, TPB e TDAB, depositados por sublimação sob pressão reduzida sobre placas de vidro revestidas por ITO e/ou cristais de quartzo revestidos com ouro.

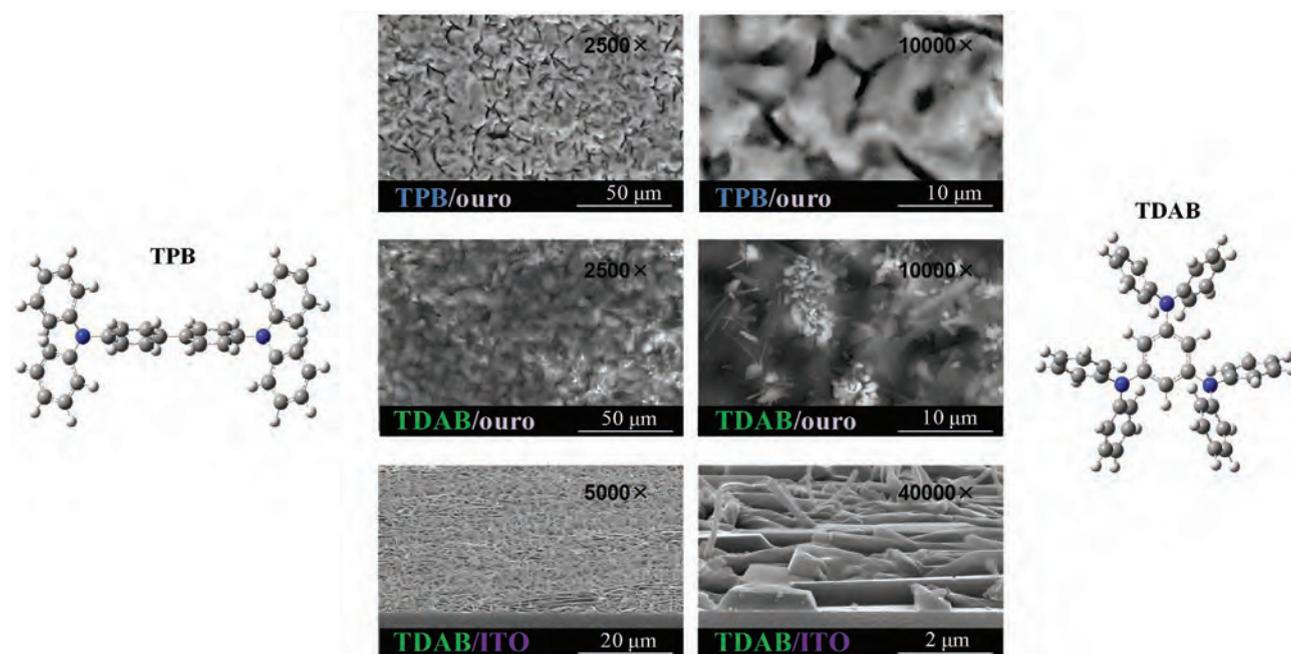


Figura 9 – Imagens topográficas de filmes finos de TPB e TDAB produzidos por sublimação sob pressão reduzida sobre a superfície de ouro e de ITO.

De acordo com as imagens TPB forma filmes amorfos, enquanto TDAB forma nanoestruturas cristalinas bem definidas. TDAB forma cristais em substratos de natureza, temperatura e rugosidade distintas (ouro e ITO). De acordo com as propriedades termodinâmicas associadas aos equilíbrios de transição fásica, TDAB apresenta uma entalpia de fusão superior a TPB e as entalpias de sublimação são semelhantes para os dois compostos. A diferenciação observada nas entalpias de fusão está relacionada com a maior tendência de TPB em formar dímeros em fase líquida, pelo que a energia coesiva da fase líquida de TPB é superior à verificada para TDAB. Estes resultados demonstram que, em termos relativos, a fase líquida de TPB é mais estável do que a fase líquida de TDAB e, analogamente, é expectável que a fase amorfa de TPB seja termodinamicamente favorecida. A grande tendência de TDAB para formar estruturas cristalinas está de acordo com evidências experimentais que indicam que TDAB não apresenta transição vítrea [6,8].

Líquidos Iônicos

Recentemente, a possibilidade de utilizar líquidos iônicos em dispositivos eletrónicos surgiu como uma tarefa ambiciosa para o seu *design* e eficiência. A deposição a vapor (vaporização sob pressão reduzida) de ILs (neste trabalho, ILs constituídos por catião imidazólio com cadeia alquílica e anião bistriflamida, série assimétrica $[C_nC_1im][Ntf_2]$) conduz à formação de nanogotículas sobre a superfície de ITO (exemplificado para $[C_4C_1im][Ntf_2]$, figura 10A). No processo de deposição a vapor, maiores tempos de efusão conduzem a processos de pós-nucleação - o contacto entre *clusters* vizinhos promove a sua coalescência e são originadas ilhas/*clusters* de maior tamanho. O processo de coalescência de todas as gotículas e formação de um filme contínuo (figura 10B) pode ser induzido pelo bombardeamento de partículas energéticas em vácuo sobre a super-

fície das nanogotículas, nomeadamente por um processo de pulverização catódica com um nanofilme de ouro (Au). A utilização de filmes finos de IL em misturas com OSCs (figura 10C) assegura a formação de filmes contínuos e altamente uniformes, cuja utilização em OLEDs e OPVs pode assegurar o preenchimento das interfaces entre cada camada individual [4,9].

CONCLUSÕES

Os métodos de deposição de filmes por sublimação/vaporização sob pressão reduzida permitem: 1 - preparar nanoestruturas de elevada pureza; 2 - controlar a morfologia e espessura dos filmes/compósitos; 3 - depositar materiais orgânicos, inorgânicos, metais e ligas metálicas. Estes métodos são eficientes na deposição de multicamadas, proporcionam a utilização de qualquer substrato, seja ele condutor ou isolador e asseguram um controlo da taxa de deposição e monitorização das propriedades dos filmes formados, incluindo o substrato, as interfaces e a superfície.

REFERÊNCIAS

- [1] J.C.S. Costa, R.M. Rocha, I.C.M. Vaz, M.C. Torres, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Eng. Data* **60** (2015) 3776-3791
- [2] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **107** (2007) 926-952
- [3] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1-25
- [4] J.C.S. Costa, "Estudo Termodinâmico e Morfológico de Filmes Finos de Materiais Semicondutores Orgânicos", Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2015
- [5] J.C.S. Costa, C.F.R.A.C. Lima, L.R. Gomes, B. Schroder, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 23543-23551

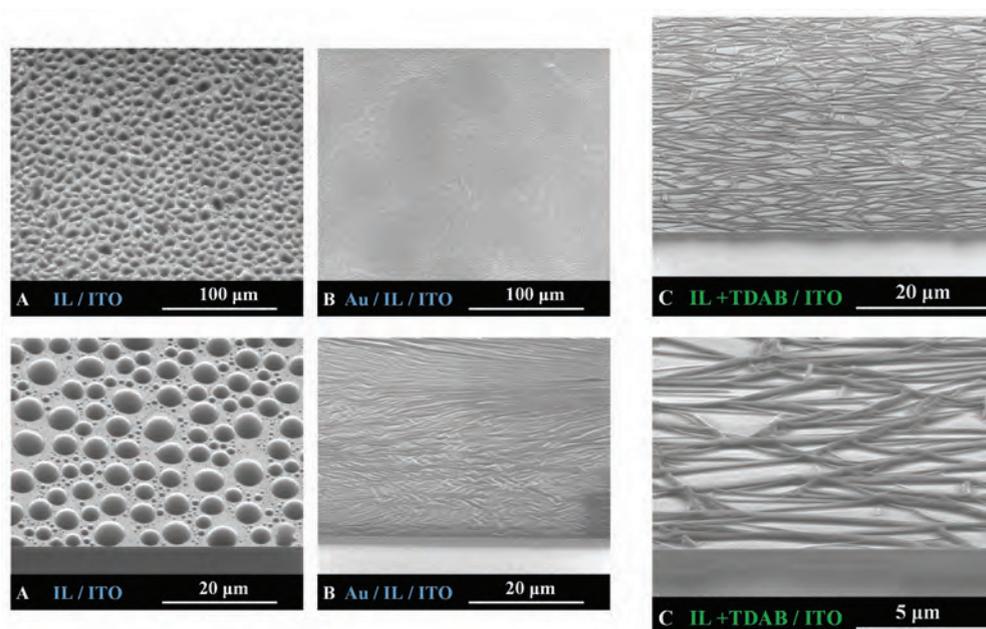


Figura 10 – A - Imagens topográficas de nanogotículas de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ preparadas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO; B - Filme fino de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ após sputtering com Au; C - Filme fino de uma mistura de TDAB com $[C_4C_1im][Ntf_2]$.

- [6] J.C.S. Costa, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 10919-10928
- [7] J.C.S. Costa, C.F.R.A.C. Lima, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 21762-21769
- [8] C.F.R.A.C. Lima, J.C.S. Costa, A. Melo, H.R. Tavares, A.M.S. Silva, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 6676-6682
- [9] J.C.S. Costa, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, *ChemPhys. Chem* (2016) doi: 10.1002/cphc.201600198.

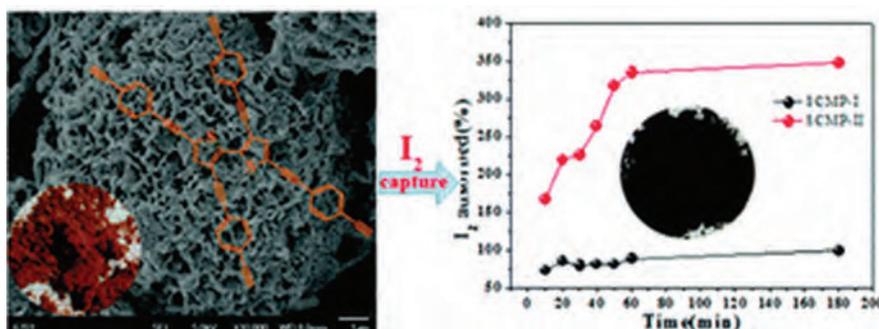
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

POLÍMEROS POROSOS PARA CAPTURA DE IODO

Investigadores chineses produziram dois novos polímeros porosos que podem capturar grandes quantidades de iodo.

Os isótopos radioativos de iodo produzidos na indústria nuclear e usados em radioterapia podem ser bastantes perigosos e a sua libertação acidental é potencialmente gravosa para o ambiente. Por essa razão estão a ser investigados materiais que possam capturar grandes quantidades de iodo. Os polímeros microporosos são materiais interessantes para este efeito.

Recentemente, uma equipa de investigadores liderados por An Li da Universidade de Tecnologia de Lanzhou, China, sintetizou dois polímeros conjugados microporosos usando como monómeros o 3,3',5,5'-tetrabromo-2,2'-bitiofeno e etinilbenzeno, através de uma reacção de acoplamento cruzado de Sonogashira-Hagihara, catalisada por paládio. Os polímeros resultantes mostraram elevada estabilidade térmica, com uma temperatura de decomposição acima de 300 °C. As estruturas obtidas revelaram-se semelhantes a esferas porosas de favos de mel.



Os polímeros mostraram possuir uma elevada capacidade de absorção de vapor de iodo. A equipa de investigadores mostrou ainda que os polímeros possuem também elevada capacidade de captar iodo em solução, resultados que esperam poder fornecer orientações úteis para o seu uso como agente de captura para fins ambientais e abrir novos caminhos de pesquisa para obtenção de polímeros para aplicações específicas.

(adaptado de “Honeycomb spheres trap harmful iodine gas”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/07/honeycomb-polymer-spheres-trap-iodine>, e de F. Ren, Z. Zhu, X. Qian, W. Liang, P. Mu, H. Sun, J. Liub, A. Li, *Chem. Comm.* (2016) DOI: 10.1039/c6cc05188J)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

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

ChemPubSoc Europe

Alerts & Events

Videos & Webinars

ChemistryViews

News & Articles

Join – register – benefit with 1,600,000+ visitors since launch!
Easy – fast – exciting updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:
www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe
WILEY-VCH

HISTÓRIA BREVE DOS PIGMENTOS: 6 - ÉPOCA BARROCA (2.^a PARTE)

João M. Peixoto Cabral*

Instituto Superior Técnico
peixotocabral@sapo.pt

A Brief History of Pigments: 6. Baroque Period (2nd Part) – *From the late 16th century to the early 18th there has been a huge development of arts and science, whose main actors and works are mentioned, especially in regard to painting. We discuss the pigments used, their main characteristics and preparation methods, principally focusing attention on new pigments.*

Do final do século XVI a inícios do XVIII assistiu-se a um enorme desenvolvimento das artes e da ciência, cujos principais atores e obras se mencionam, especialmente no respeitante à pintura. Discutem-se os pigmentos usados, as suas principais características e métodos de preparação, focando sobretudo a atenção nos novos pigmentos.

4. PIGMENTOS USADOS

De acordo com o manual prático de pintura do académico francês Roger de Piles [19a], publicado em 1684, na pintura a óleo usavam-se em regra oito cores basilares – branco-de-chumbo, ocre-amarelo, *brun-rouge*¹, laca², *stil-de-grain*, terra-verde, terra-de-sombra e negro-de-osso – que eram ordenadas na paleta conforme está ilustrado na Figura 21 e utilizadas para preparar várias outras por mistura. Usavam-se também o azul-ultramarino, a cinza-azul-da-Alemanha, o vermelhão, o massicote e o negro-de-carvão, as quais, tal como as ditas oito, eram vendidas em pó.

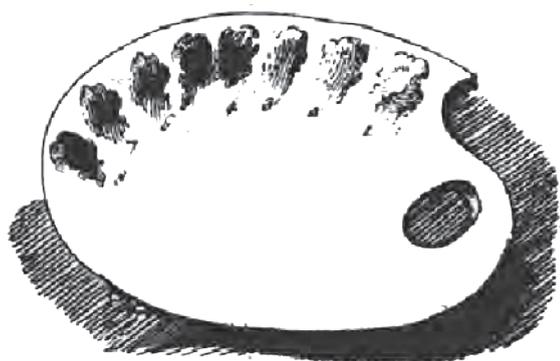


Figura 21 – Ordem pela qual eram distribuídas na paleta as oito cores basilares usadas na pintura a óleo: 1) branco-de-chumbo; 2) ocre-amarelo; 3) *brun-rouge*; 4) laca; 5) *stil-de-grain*, 6) terra-verde; 7) terra-de-sombra; 8) negro-de-osso. Roger de Piles [19].

* Professor Catedrático Convidado Jubilado

¹ Segundo a edição ampliada do manual de Roger de Piles, publicada oitenta anos depois da primeira [22b], *brun-rouge* era o nome dado a um ocre vermelho acastanhado a que os franceses davam também os nomes de *rouge Anglais* e *rouge d'Angleterre*.

² O autor não especificou a dita laca, limitando-se a dizer que havia duas espécies: uma grosseira, de pouca duração; e outra fina, importada de Veneza, que era mais cara e utilizada apenas para as carnações. Mas certamente seria vermelha pois, no século XVII, era este o seu significado.

Outros autores, particularmente interessados pela miniatura e a aguarela, registaram listas mais extensas onde figuram não só aquelas cores como ainda outras, a saber, vermelho-de-chumbo, amarelo-de-bagas-de-espineiro, açafraão, amarelo-de-Nápoles, verdigris, verde-de-bagas-de-espineiro, malaquite artificial, azurite artificial, índigo, azul-de-esmalte, castanho-de-pedra, castanho-de-múmia, castanho-de-Espanha, terra-de-Colónia, negro-de-marfim, branco-de-Veneza, etc.

Porém, nunca é demais sublinhar que a maior parte do conhecimento preciso sobre os pigmentos usados na feitura de obras de arte se deve aos estudos realizados por vários investigadores científicos, em Departamentos de Conservação e Restauro associados a diversos Museus e Universidades, recorrendo a métodos físico-químicos de análise.

4.1 PIGMENTOS VERMELHOS

Além dos pigmentos tradicionais – ocre vermelho, vermelhão (natural e artificial), vermelho-de-chumbo e lacas (indiana, de quermes, de carmim, de garança, de brasil e pau-brasil) – dos quais nos ocupámos já em números anteriores do *Química* [24] –, os pintores do Barroco não dispuseram de novos pigmentos desta cor. Contudo, para alguns deles, foram feitos no século XVII avanços na sua fabricação, os quais permitiram obter produtos de melhor qualidade.

Isso aconteceu por exemplo com o vermelhão, cujo processo de fabrico por via seca foi reformulado pelos Holandeses, levando a que Amesterdão passasse a ser o principal centro produtor deste pigmento na Europa. Como se disse atrás, Willem Pekstock [22] deixou uma descrição pormenorizada do processo utilizado na sua oficina, processo esse que se dividia em duas fases: a) na primeira, preparava-se o metacínabrio negro (β -HgS), designado também por mineral-etíope, misturando, numa caldeira de ferro, mercúrio e enxofre fundido na proporção de c. 3:1 em peso, mexendo bem a mistura até ganhar consistência, transferindo-a depois para uma placa de ferro e espalhan-

do-a de maneira a formar uma camada com a espessura de dois dedos; aguardava-se, então, que a reação entre os ingredientes se desse naturalmente, prestando particular atenção a eventuais chamas que se libertassem; finalmente, moía-se o produto num almofariz de madeira e repartia-se o pó por oito a dez pequenos vasos; b) na segunda fase, procedia-se à transformação do metacínabrio em vermelhão (α -HgS), principiando por aquecer num forno um pote de barro piriforme até à incandescência (Figura 22) e verificando se não apresentava sinais de fratura; caso não houvesse nenhum sinal, e com o pote ainda incandescente, introduziam-se os conteúdos de três dos referidos vasos e, logo que as chamas produzidas começassem a diminuir de intensidade, repetia-se a operação, uma a duas vezes, introduzindo novas doses de mineral-etíope; por último, reduzia-se um pouco o lume, cobria-se o pote com uma tampa de ferro e mantinha-se o aquecimento durante algum tempo, sob controlo apurado. O vermelhão acabava por sublimar na parte superior e mais fria do pote³. É de notar que, segundo Miguel *et al.* [25], a transformação do β -HgS em α -HgS não está relacionada com a sublimação, mas sim com o aquecimento. Havia ainda quem acrescentasse ao processo uma operação de purificação, a qual consistia em tratar o vermelhão com uma solução alcalina, a fim de remover o enxofre livre, e em lavá-lo depois com água e moê-lo [26].



Figura 22 – Esquema ilustrativo do modo como o pote de barro usado no fabrico do vermelhão era colocado no forno da oficina de Willem Pekstock [22].

Em finais do século XVII foi desenvolvido um novo processo de fabrico do vermelhão, por via húmida, com base na descoberta de Gottfried Schultz de que o mineral-etíope

podia ser transformado em vermelhão aquecendo-o numa solução de sulfureto de amónio ou de potássio [27]. Este processo era mais simples e menos dispendioso que o anterior, passando por isso a ser o preferido na Europa.

Note-se que o vermelhão, por ser caro mesmo quando produzido por via húmida, era muitas vezes sujeito a adulterações, das quais a mais comum consistia em misturá-lo com ocre vermelho ou com vermelho-de-chumbo. É de notar, ainda, que havia pintores, como por exemplo Rembrandt, que não o utilizavam regularmente, substituindo-o às vezes por ocre vermelho misturado com laca, em particular nos casos em que se tornava necessário o uso de um vermelhão-forte opaco [28].

4.2 PIGMENTOS AMARELOS

Os pigmentos amarelos mais usados na pintura barroca foram o já conhecido amarelo-de-chumbo-estanho de tipo-I (Pb_2SnO_4), disponível em duas tonalidades (claro e escuro), a terra-de-Siena (natural e queimada) e algumas lacas igualmente conhecidas, como a de lírio-dos-tintureiros e a de espinheiro, lacas essas que no século XVII se tornaram muito populares no Norte da Europa, sobretudo na Holanda, onde eram genericamente designadas por *schijtgeelen*. É importante salientar que, na época barroca, se recuperou o uso de um pigmento muito antigo – o amarelo-de-antimoniato-de-chumbo – que desaparecera por volta de meados do século IV d. C. e que, a partir de finais do século XVII, passou também a chamar-se amarelo-de-Nápoles.

Na época barroca usaram-se ainda quatro novos pigmentos amarelos, a saber, o amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio, o amarelo-indiano, a terra-de-Colónia (mais tarde designado por castanho-de-Van-Dyck) e a goma-guta.

Deste último e dos pigmentos antes conhecidos já tratámos em números anteriores do *Química* [24e,g]. Assim, cingir-nos-emos aqui: 1) a expor as razões que determinaram a recuperação do amarelo-de-antimoniato-de-chumbo; 2) a caracterizar os novos pigmentos amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio, amarelo-indiano e terra-de-Colónia; e 3) a descrever os progressos realizados no século XVII no que toca à produção das *schijtgeelen*.

4.2.1 AMARELO-DE-ANTIMONIATO-DE-CHUMBO (AMARELO-DE-NÁPOLES)

O amarelo-de-antimoniato-de-chumbo é um pigmento sintético de composição e estrutura análoga à do mineral bindheimite⁴ e, por isso, representado pela fórmula teórica $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, [29]. Começou a ser usado em meados do II milénio a. C. no Próximo Oriente Antigo e no Egipto, no fabrico de vidro amarelo-opaco (Figura 23), uso esse que se difundiu depois para outras regiões à roda do Mediter-

³ A fim de evitar que as chamas chegassem à parte superior do pote, vedava-se com cinza o intervalo entre o pote e a parede de tijolos que o cercava, conforme o esquema da Figura 22.

⁴ Comum em zonas oxidadas de jazigos de chumbo e antimónio, este mineral é um óxido de fórmula $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH})$, com a estrutura do pirocloro. Até agora, não foi encontrada nenhuma evidência de que tivesse sido usado por artistas como pigmento.

râneo, nomeadamente a Itália, e se prolongou até meados do século IV d. C. sendo então substituído pelo estanho de chumbo [30,31]. A partir de finais do século XVII, passou também a ser designado por amarelo-de-Nápoles.



Figura 23 – Fragmentos de vidro multicolores, achados em Amarna (Egipto), nos quais a cor amarela é devida ao antimoniato de chumbo.

Sabe-se, através do livro *De la pirotechnia* do metalúrgico renascentista Vannoccio Biringuccio [32], publicado postumamente em 1540, que na primeira metade do século XVI este pigmento estava de novo a ser usado em Itália na produção de vidro amarelo, esmaltes e vidrados cerâmicos. Sabe-se, ainda, através do tratado *Li tre libri dell'arte del vasajo* de Cipriano Piccolpasso [33], escrito à volta de 1550,⁵ que era o pigmento amarelo utilizado na decoração da majólica italiana do Renascimento (Figura 24), servindo também para dar a cor laranja quando misturado com quantidades significativas de óxido de ferro. Homem de educação humanística e científica, Piccolpasso foi o fundador dum célebre centro de manufatura de majólica, em Castel Durante (hoje Urbina), na região das Marcas, para cuja produção contribuiu, quer como artista, quer como técnico, sendo pois natural que no seu tratado se concentrasse sobretudo nas tecnologias desenvolvidas nesse centro. Todavia, no que toca a preparação do pigmento, ele descreveu não só as receitas seguidas em Castel Durante mas também as adotadas noutros centros de manufatura, designadamente, os de Urbino, Castello e Veneza, indicando em cada caso as proporções dos ingredientes usados (antimónio, chumbo, borras de vinho⁶, e sal comum) e considerando o fabrico de duas variedades: *zallulino* (amarelo-pálido) e *zallo* (amarelo).

É curioso notar que Giovanni Battista della Porta – grande divulgador da ciência, da técnica e das artes mágicas, que criou a *Accademia dei segreti*, precursora da *Accademia dei Lanci* (fundada em 1603), e chegou a ser acusado de bruxaria tendo de se defender perante as autoridades eclesiásticas contra tal acusação – na edição ampliada da sua famosa obra *Magia Naturalis*, publicada em 1589 [34],

⁵ Apesar de ter sido escrito em meados do século XVI, época em que a majólica italiana tinha atingido o seu maior esplendor, o tratado de Piccolpasso só veio a ser impresso em 1857.

⁶ As borras de vinho são compostas essencialmente por tartarato de potássio, $\text{KOCO}(\text{CHOH})_2\text{COOK}$, que, por calcinação, dá origem ao K_2CO_3 , o qual vai funcionar como fundente na preparação do pigmento.



Figura 24 – Prato de Majolica. Com assinatura de Francesco Xanto Avelli, Urbino, 1533. Victoria & Albert Museum, Londres.

incluiu duas receitas para preparar aquelas duas variedades de amarelo às quais deu o nome de *giallolino* e *giallo*, respetivamente. Mais tarde, o pintor Giambattista Passeri [35] descreveu também algumas dessas receitas, mas, de acordo com Wainwright *et al.* [29], é de crer que as tenha ido buscar ao tratado de Piccolpasso.

Convém lembrar que *giallolino* foi o nome empregue para designar não só o amarelo-de-antimoniato-de-chumbo como vários outros pigmentos amarelos, o que provocou em dada altura uma grande confusão quanto ao seu significado e daí que, em meados do século XIX, Mary Merrifield [36] tivesse procurado fazer uma pesquisa com vista ao seu esclarecimento. Tal pesquisa levou-a a concluir que teria havido quatro espécies diferentes de pigmentos amarelos com esse nome, a saber: *a*) o pigmento em causa, também chamado *giallolino di Napoli*; *b*) o massicote (PbO), igualmente conhecido por *giallolino fino*, *giallolino di fornace*, *giallolino di Fiandra*, *luteolum Belgicum* e *genuli*; *c*) um pigmento preparado como está descrito na receita No 273 do manuscrito bolonhês *Segreti per Colori*, o qual foi mais tarde identificado por Kühn [37] como sendo o amarelo-de-chumbo-e-estanho de tipo II (*giallo di vetro*); e *d*) um produto natural amarelo, existente na vizinhança de vulcões, a que chamavam também *giallolino di Napoli*. Merrifield concluiu, além disso, que a primeira vez em que se fez alusão a um pigmento com o nome de amarelo de Nápoles foi no célebre tratado de Andrea Pozzo [38] – *Perspectiva Pictorum et Architectorum* – vindo a lume na última década do século XVII, precisamente na parte em que são apresentadas algumas instruções para pintar a fresco, onde é denominado *Luteolum Napolitanum*, designação esta que na edição bilingue latim/italiano, publicada em 1758, vem traduzida como *giallolino di Napoli*. É possível que este nome se deva à ocorrência de um tufo vulcânico amarelo no subsolo da cidade de Nápoles, tufo esse que chegou a ser utilizado como material de construção. Trata-se porém de um nome ambíguo, já que, como acabámos de ver, ele tem servido para designar não só o amarelo-de-antimoniato-de-chumbo mas também outros pigmentos e algumas misturas de pigmentos que começaram a ser produzidas no meado do século XIX.

Surpreendentemente, apesar de o antimoniato de chumbo ter vindo desde há mais de três mil anos a ser usado como colorante no fabrico de vidro e esmaltes amarelos, parece que foi só na primeira metade do século XVII que na pintura de cavalete começou a sê-lo. Com efeito, segundo Wainwright *et al.* [32], o quadro mais antigo onde foi reconhecido – *A Prisão de Cristo*, do pintor caravagista holandês Matthias Stom (Figura 25) – é de 1630-1632. E o mesmo parece ser verdade no que respeita ao seu uso na pintura de manuscritos pois, de acordo com Dik *et al.* [39], a miniatura mais antiga onde foi detetado faz parte dum manuscrito do tratado de Mariani-Cibo [9,10], do princípio do século XVII, contendo várias receitas de pigmentos e corantes, uma das quais – a de *giallo de vasari*⁷ – servia justamente para preparar o pigmento em causa. É de notar que este tratado teria sido o primeiro em que apareceu uma receita de amarelo-de-antimoniato-de-chumbo desligada do fabrico do vidro ou dos seus derivados.



Figura 25 – Matthias Stom, *A Prisão de Cristo*. Óleo sobre tela. 151 x 205 cm. National Gallery do Canadá.

Produziam-se dois tipos de *giallo de vasari*: um, pouco consistente, bom para colorir desenhos; e um outro, mais encorpado. O primeiro era preparado misturando cinco onças de chumbo queimado, três onças de antimónio e duas onças de sal comum, moídos e peneirados, distribuindo a mistura por pratos de terracota não vidrados e levando-os ao fogo, uma a duas vezes; o segundo, misturando três onças de chumbo queimado, duas onças de antimónio e uma onça de borras de vinho calcinadas, e procedendo como anteriormente mas com o forno a operar a temperatura mais elevada.

Alguns investigadores [39-41] procuraram recriar estes dois tipos de amarelo mediante a referida receita. Dado, porém, que ela é indefinida no tocante à natureza das matérias-primas e à temperatura de aquecimento, resolveram efetuar vários ensaios de síntese partindo de diferentes compostos de antimónio – óxido, sulfureto e antimónio elementar – e, para cada um, aquecendo os ingredientes a diversas temperaturas. Os resultados obtidos mostraram que o produto mais conveniente é o Sb_2O_3 , que a presença

de 10 a 20 % de fundente ($NaCl$ ou K_2CO_3) nas misturas parece ser essencial, e que a gama de temperaturas mais vantajosa é de 700-900 °C.

Importa notar que, no tratado de Mariani-Cibo, existe ainda uma receita para preparar um terceiro tipo de amarelo, “mais carregado e mais belo”, a qual consiste em misturar seis onças de chumbo queimado, quatro onças de antimónio, uma onça de tutia alexandrina e uma onça de sal, em distribuir a mistura por pratos de terracota não vidrados, e em aquecê-los fora do forno, designadamente, nos canais de ventilação. Em regra, considera-se que a tutia é óxido de zinco impuro. Contudo, de acordo com pesquisas efetuadas por Dik *et al.* [39], ela poderá ser outra coisa, particularmente, óxido de estanho. Daí que tais investigadores tivessem procurado reproduzir este terceiro tipo de amarelo empregando, por um lado, óxido de zinco e, por outro, óxido de estanho, e aquecendo as misturas dos ingredientes a diversas temperaturas. Em ambos os casos obtiveram um pigmento amarelo formado por diversas fases, das quais a preponderante era antimoniato de chumbo e as outras seriam, possivelmente, óxidos ternários de chumbo-antimónio-zinco ou de chumbo-antimónio-estanho, dependendo da espécie de óxido utilizado.

Hradil *et al.* [40], seguindo um caminho paralelo, procuraram também sintetizar um pigmento amarelo do mesmo tipo, partindo de uma mistura de óxido de chumbo, óxido de antimónio e óxido de estanho, na proporção (Pb:Sb:Sn) de 2:1,5:0,5, contendo 10 % de cloreto de sódio, e calcinando-a a temperaturas entre 700 e 900 °C. Obtiveram então um produto amarelo de tonalidade variável, dependendo da temperatura de aquecimento, o qual foi identificado como sendo um óxido ternário de chumbo, antimónio e estanho. Santamaria *et al.* [41] procederam do mesmo modo, com idêntico sucesso. Todavia, dado que se trata de um pigmento diferente do antimoniato de chumbo, trataremos dele na secção seguinte.

É de assinalar que o amarelo-de-antimoniato-de-chumbo tem sido identificado em obras não só do século XVII como ainda dos séculos XVIII, XIX e XX, e com maior frequência nas do período entre 1750 e 1850, continuando hoje em dia a ser utilizado [29]. Para fazer a sua identificação com toda a segurança convém empregar várias técnicas de análise, pelo menos as seguintes: fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia Raman.

4.2.2 AMARELO-DE-CHUMBO-ESTANHO-E-ANTIMÓNIO

Os primeiros indícios da existência dum pigmento amarelo composto por chumbo, estanho e antimónio foram descobertos na década de 1950 por Turner e Roobsky [42] em dois fragmentos de vidro – uma tábua pertencente a um mosaico numa igreja bizantina do século XI, situada em Novgorod (Rússia), e um fragmento do gargalo numa garrafa esmaltada do século XIV, provavelmente síria – empregando a técnica de difração de raios X, pigmento esse que os autores descreveram como sendo uma solução sólida de óxido de chumbo e estanho ($PbSnO_3$) em antimoniato de chumbo ($Pb_2Sb_2O_7$).

⁷ A receita de *giallo de vasari* (amarelo-de-oleiro), presente no manuscrito de Mariani-Cibo, foi traduzida para inglês por Dik *et al.* [39].

Por sua vez, David Bomford e Ashok Roy [43] anunciaram, em 1982, que tinham igualmente descoberto um pigmento amarelo composto por aqueles três elementos em duas pinturas de meados do século XVII – *A Anunciação*, de Nicolas Poussin, e *Paisagem com Mercúrio e o Lenhador Desonesto*, de Salvator Rosa – conservadas na *National Gallery* de Londres, fazendo notar no entanto, quanto à pintura de Poussin, que não ficara claro pelas análises realizadas se ele era uma variante de amarelo-de-chumbo-estanho ou simplesmente um tipo primitivo de amarelo-de-Nápoles. As técnicas analíticas usadas foram a espectroscopia de emissão com auxílio de um laser (LMA⁸) e a difração de raios X. Tal descoberta foi mais tarde confirmada por Ashok Roy e Barbara Berrie [44], fazendo uso dum espectrômetro de fluorescência de raios X acoplado a um microscópio eletrônico de varrimento (SEM-EDX). Estes dois investigadores revelaram ainda a presença do mesmo pigmento noutras pinturas do século XVII produzidas por Nicolas Poussin e Salvator Rosa, e também por outros artistas, designadamente, Claude Lorrain, Pietro de Cortona, Sassoferrato, Orazio Gentileschi e Giovanni Lanfranco. Concluíram, então, baseando-se no trabalho de Cascales *et al.* [45] sobre a síntese de novos pirocloros $Pb_2(MSb)O_{6,5}$ ($M = Ti, Zr, Sn, Hf$), que tal pigmento seria um óxido ternário de fórmula $Pb_2SnSbO_{6,5}$ com a estrutura do pirocloro. Note-se que, do ponto de vista estrutural, ele é análogo ao amarelo-de-antimoniato-de-chumbo e ao amarelo-de-chumbo-estanho do tipo II, o que explica as dificuldades inicialmente encontradas na sua identificação. O amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio foi, por exemplo, usado por Orazio Gentileschi para pintar o vestido da instrumentista representada no quadro *A Tocadora de Alaúde* (Figura 26).



Figura 26 – Orazio Gentileschi, *A Tocadora de Alaúde*. Óleo sobre tela, 1612/1615. 143 x 129 cm. *National Gallery of Art*, Washington.

⁸ Iniciais de *Laser Microspectral Analysis*.

É de sublinhar que todos os quadros em que este pigmento tinha sido detetado até 1998 são de pintores romanos, ou de artistas que haviam estado de uma maneira ou de outra ligados à cidade de Roma, e produzidas no século XVII, o que levou Roy e Berrie a sugerir que ele teria sido usado predominantemente naquela cidade, em meados do referido século. Esta ideia veio a ser corroborada por Cármen Sandalinas e Sérgio Ruiz-Moreno [46], cujas análises, efetuadas por espectroscopia Raman, permitiram adicionar à lista de artistas acima indicada os nomes de Giovanni Battista Langetti e Luca Giordano, bem como um anónimo espanhol com obras no Museu Frederic Marès de Barcelona. Mais tarde provou-se, porém, que não seria bem assim. Na verdade, trabalhos realizados por Hradil *et al.* [40] mostraram que o amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio foi também usado por artistas da Europa Central nos séculos XVIII e XIX. Além disso, Morrison [47] verificou que foi igualmente usado por artistas britânicos como Reynolds, que o empregou por exemplo em 1787 para pintar o retrato do general Elliott. É interessante notar que, ao contrário do que sucede com o amarelo-de-Nápoles, em nenhum dos livros de notas deixados por este pintor se encontrou qualquer referência a este pigmento. Tal incongruência tem sido interpretada como devida à confusão que se estabeleceu durante bastante tempo, nos meios artísticos e comerciais, quanto à terminologia usada para designar certos pigmentos amarelos, confusão essa à qual já nos referimos atrás. É possível que Reynolds, ao procurar comprar amarelo-de-Nápoles lhe tenham dado umas vezes o pigmento pretendido e outras o amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio. Com efeito, o retrato do general Elliott não é a única pintura de Reynolds onde este último pigmento foi detetado.

4.2.3 AMARELO-ÍNDIANO

Como o seu nome indica, o amarelo-indiano chegou à Europa vindo da Índia, onde, segundo o historiador Moti Chandra, teria sido introduzido no início do século XV possivelmente através da Pérsia [48]. Sabe-se que nessa altura se vendia na cidade de Jaipur com o nome de *gogili*, palavra derivada do persa que significa “material de vaca”, passando mais tarde a ser designado por outros nomes entre os quais *peori*, *peuri*, *piuri* e *purree*. Era usado na pintura de miniaturas sobre papel, uso esse que perdurou até ao fim do período Mughal, ou seja, até meados do século XIX. De acordo com exames efetuados por Elisabeth FitzHugh em pinturas persas e indianas conservadas na *Freer Gallery of Art* de Washington, o seu emprego ter-se-ia restringido à pintura indiana, sobretudo à do período Mughal (Figura 27).

Desconhece-se quando foi iniciada a sua importação mas sabe-se, por documentos escritos, que em finais do século XVIII/princípios do século XIX já havia artistas europeus a usá-lo. Foi o caso do pintor-amador inglês Roger Dewhurst, que em cartas para amigos datadas de 1786 acusa a receção duma certa quantidade de amarelo-indiano e pede conselho sobre como preparar com ele pastilhas de aguarela [1]. Foi também o caso da aquarelista Mary Gartside, ativa em Londres entre 1781 e 1809, cujo ensaio sobre o claro-

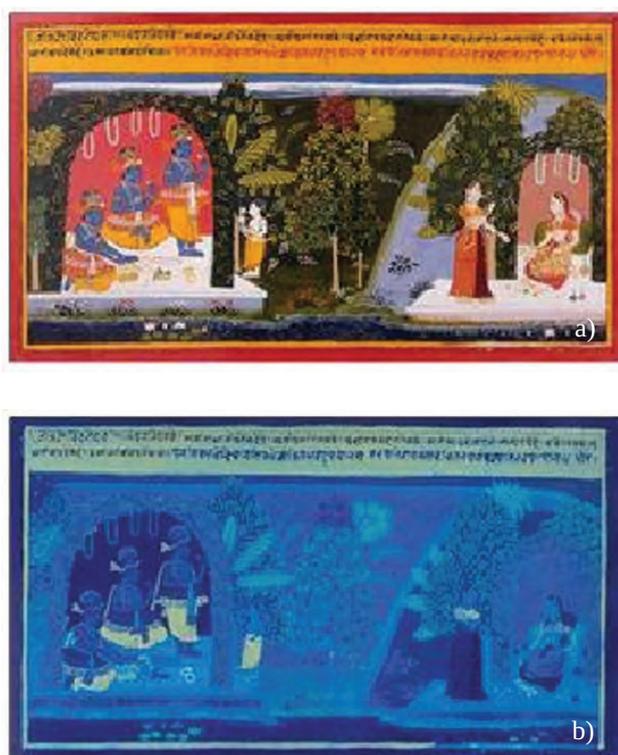


Figura 27 – (a) Iluminura da escola de Rajput, estilo Mewar, incluída num manuscrito do Gita Govinda. Pintura sobre papel, 1725-1735. 2,2 x 4 cm. Detroit Institute of Arts. (b) Fotografia da mesma iluminura à luz ultravioleta, onde, devido à radiação emitida, se tornam evidentes as áreas pintadas com o amarelo-indiano.

-escuro, as cores e a composição, publicado em 1805 [49], é o primeiro livro impresso onde se faz referência a este pigmento. Foi ainda o caso do pintor suíço Bouvier, o qual, no seu manual de pintura dado a lume em 1827 [50], afirma que o amarelo-indiano é pouco conhecido, que provém de Inglaterra e que foi ele próprio um dos primeiros a divulgá-lo no continente.

O *piuri* (ou *purree*) era trazido para Inglaterra em estado bruto, apresentando-se com a forma de bolas de 3-4 onças (c. 100 g, em média), castanho-esverdeadas à superfície e amarelo-alaranjadas no interior, as quais exalavam um cheiro a urina. Durante algum tempo, este cheiro deu azo a que se levantassem dúvidas quanto à sua natureza e se especulasse sobre a sua origem: uns, admitiram que seria um produto formado na vesícula biliar de diversos animais como o camelo, o elefante e o búfalo; outros, opinaram que seria um depósito da urina destes animais; outros ainda presumiram que seria uma concreção intestinal; e houve até quem identificasse a sua origem na urina de certas variedades de serpentes. Interessante é a descrição que dele fez Léonor Mérimée, pintor e químico francês, no seu tratado de pintura de 1830 [51]: «Desde alguns anos que os ingleses nos enviam uma laca amarela brilhante, a qual é mesmo mais sólida que a maior parte das lacas desta cor. Um sábio naturalista que viajou na Índia disse-me que esta cor é preparada em Calcutá por um inglês que guarda zelosamente os seus processos; mas o nosso sábio descobriu que a matéria colorante desta laca é extraída de um arbusto denominado *memecylon tinctorium*, cujas folhas são usadas pelos indianos para tingir de amarelo. Devido ao cheiro

a urina de vaca que esta cor exala, é provável que tal urina seja empregue para extrair a tintura do *memecylon*». Se é certo que o referido arbusto se utilizava na Índia para produzir um corante amarelo [52], não encontramos contudo nenhum indício da existência de qualquer relação entre ele e o pigmento em causa.

O *purree*, em estado bruto, era purificado começando por reduzi-lo a pequenos pedaços, lavando-os com água a ferver as vezes necessárias para que a água deixasse de ficar colorida e, finalmente, secando-os. Uma vez purificado, apresentava-se então com uma cor amarelo-alaranjada muito bela.

A primeira tentativa para identificar o amarelo-indiano foi feita em 1844 pelo químico escocês John Stenhouse [53], cofundador da *Chemical Society* de Londres, o qual, após alguns ensaios com uma amostra de *purree*, conseguiu separar uma substância ácida de fórmula empírica $C_{20}H_9O_{11}$, que designou por *purreic acid* (ácido piúrico), concluindo que o *purree* em estado bruto proviria muito provavelmente do sumo duma árvore, o qual, uma vez extraído, seria saturado com magnésia e engrossado por fervura até adquirir a sua consistência real. Pela mesma altura Erdmann [54], partindo de uma amostra de “amarelo-indiano purificado fino” e de uma outra de “amarelo-indiano purificado extrafino”, adquiridas em Paris, conseguiu também separar uma substância ácida de fórmula $C_{40}H_{16}O_{21}$, à qual, atendendo à cor amarela dos respetivos sais, preferiu chamar *Euxanthinsäure* (ácido euxantínico), nome este que acabou por ser adotado internacionalmente. Em 1889 Graebe [55] verificou que o amarelo-indiano é uma mistura de sais de cálcio e magnésio do ácido euxantínico, dos quais o principal constituinte é o euxantato de magnésio de fórmula $C_{19}H_{16}O_{11}Mg \cdot 5H_2O$.

Contudo, o mistério da origem do *piuri* e do processo da sua preparação manteve-se até 1883, data em que foi revelado por Mukharji [56] numa carta para Joseph Hooker, diretor dos *Kew Gardens*, onde declara que era feito a partir da urina de vacas apascentadas com folhas de mangueira (*Mangifera indica* L.). Mukharji declarou ainda que tinha estado na aldeia onde o *piuri* era produzido, situada próximo de Monghyr, no estado de Bihar, descreveu com algum pormenor as várias operações envolvidas na sua produção (recolha da urina, concentração, precipitação, separação sólido-líquido, manufatura das bolas e secagem), referiu o preço por que o produto era vendido aos mercadores, afirmou que os aldeões o tinham informado de que, ao contrário do que se dizia, as vacas assim alimentadas não morriam ao fim de dois anos, e confirmou esta sua informação acrescentando que vira vacas com 6-7 anos, as quais, embora apresentassem aspeto de doentes, tinham produzido *piuri* durante pelo menos quatro anos.

Segundo Heaton [57], teriam sido os protestos manifestados contra o mau trato que os camponeses davam às vacas, restringindo-lhes a alimentação a folhas da citada árvore, que levaram as autoridades de Calcutá a decretar em 1908

a proibição da produção de *piuri* por aquele processo. Sucedeu, porém, que todas as tentativas feitas para encontrar esse decreto, quer por Baer *et al.* [48], quer por Victoria Finlay [58], que em dada altura resolveu ir à Índia para investigar a história do pigmento, fracassaram. E o mesmo aconteceu com a tentativa de Finlay para descobrir na região de Monghyr vestígios da prática da produção de *piuri* conforme o que fora descrito por Mukharji. Daí que a ideia de que o *piuri* seria feito a partir da urina de vaca começasse a cair em descrédito.

Há que sublinhar, no entanto, que Trailokya Nath Mukharji não era pessoa que não merecesse confiança. Reputado funcionário do *Department of Revenue and Agriculture* do governo indiano, em Calcutá, e curador do *Indian Museum*, ligado à Secção de Arte e Economia, tinha a seu cargo a organização de exposições nacionais e internacionais de produtos agrícolas e industriais indianos e de obras de arte igualmente indianas, assim como a preparação dos respetivos catálogos, a colheita de amostras dos produtos a expor (cuja lista era designada por *Index Collection* [59]) e a seleção de obras de arte. É curioso que ainda hoje se podem ver nalguns museus do Reino Unido, e de países que estiveram sob o domínio britânico, vários exemplares dessas “coleções” contidos nos frascos originais, com rótulos indicando o respetivo produto e o nome de Mukharji, bem como diversas obras de arte que foram exibidas [60, 61]. É de notar, além disso, que Mukharji fez parte integrante de todas as exposições que organizou, fosse dando apoio aos visitantes, fosse intervindo nos debates e fazendo conferências sobre arte e economia indianas, e que se conhecem relatos de que nalgumas dessas exposições, sobretudo na realizada em Londres em 1886, a sua prestação alcançou grande notoriedade a ponto de ser eleito *Fellow of the Linnean Society*. Assim, ao contrário do que tem sido ultimamente apregoado, não vemos razões para deixar de acreditar na sua declaração sobre a origem do *piuri*. Aliás, o mesmo depoimento aparece também no catálogo que Mukharji preparou para a Exposição de Amesterdão de 1883, só que aí o *piuri* vem incluído na alínea correspondente aos ocres, com a explicação de que havia dois tipos: um, que era manufacturado a partir da urina de vaca; e um outro, de origem mineral, que era importado [62].

O amarelo-indiano é fluorescente, emitindo luz amarelo-alaranjada quando exposto à radiação ultravioleta de baixa energia, propriedade que tem sido aproveitada como critério (não único) para fazer a sua identificação. A título ilustrativo, mostra-se na Figura 27(b) a fotografia à luz ultravioleta da iluminura indiana representada na parte superior da mesma figura, onde, devido à fluorescência, se podem ver as áreas que foram pintadas com este pigmento.

São raros os casos em que o amarelo-indiano foi detetado na pintura europeia, e os poucos conhecidos datam quase todos do século XIX. Kühn [63] chegou a anunciar que o tinha identificado num quadro de Vermeer – *Mulher Segurando uma Balança* (Figura 28) – conservado na *National Gallery of Art* de Washington, particularmente na cortina do quarto onde se encontra a mulher. Mais tarde, porém,

Feller [64] verificou que tal era falso, o que veio a confirmar-se posteriormente.



Figura 28 – Vermeer, *Mulher Segurando uma Balança*. Óleo sobre tela. 40 × 35 cm. National Gallery of Art, Washington.

4.2.4 TERRA-DE-COLÓNIA (CASTANHO-DE-VAN DICK)

A terra-de-Colónia é um pigmento natural preparado a partir de extratos de depósitos de lignite ou turfa, composto por c. 90% de matéria orgânica e pequenas percentagens de óxidos de ferro, cálcio, alumínio e silício, e ainda por vestígios doutros metais como por exemplo magnésio, manganês, titânio, bário e cobre [64].

Começou a ser produzido na Alemanha em finais do século XVI ou princípios do século XVII, primeiro na região de Colónia e mais tarde na região de Cassel, recebendo por isso o nome de terra-de-Colónia e, posteriormente, o de terra-de-Cassel. Na verdade, no segundo quartel do século XVII, Théodore Turquet de Mayerne [16,17] designou-o por *terre de Cologne* e, em 1658, William Sanderson [12] chamou-lhe *Cullins earth*, *Colens-earth* e *terra-Colen*. O nome de terra-de-Cassel só foi introduzido no século XVIII, findo o qual passou a chamar-se castanho-de-van-Dyck. Este último nome teria sido sugerido por Ibbetson [65], embora sem motivo aparente pois não se conhecia nenhuma evidência técnica ou literária que permitisse associar o referido pigmento ao pintor Anthony van Dyck. Mais tarde, os ingleses acabaram por simplificar a escrita do nome representando-o por *Vandyke brown*.

É importante notar que durante o século XIX e as primeiras décadas do século XX se estabeleceu alguma confusão quanto à verdadeira natureza deste pigmento, em virtude de existirem então no mercado diversos materiais com o nome de castanho-de-van-Dyck, designadamente: a) o material em apreciação; b) um material produzido pela calcinação

da cortiça e doutras cascas de árvores; *c*) uma mistura de negro de fumo, ou carvão vegetal, com óxido férrico e ocre amarelo; *d*) um material obtido pela calcinação de algumas terras muito ferruginosas ou de certos ocre castanhos; *e*) uma variedade castanho-escura de colcotar⁹ [66-68]. Não é de estranhar portanto que, no que toca à sua estabilidade, se encontrem na literatura da época afirmações contraditórias, havendo alguns autores (os que se referem ao pigmento de natureza essencialmente orgânica) que o consideram fugitivo, e outros (os que aludem aos materiais constituídos sobretudo por óxido de ferro) que o tomam como fixo [68]. É de notar, além disso, que este pigmento foi conhecido também por outros nomes, designadamente, *coal brown*, *Kassel Umber*, *Rubens' brown* e *Spanish Brown*.

O castanho-de-van-Dyck tem sido identificado em diversas pinturas e aquarelas, sobretudo do século XIX, mas raramente do século XVII [67]. Na verdade, no que respeita à pintura barroca, só encontramos três referências relacionadas com a sua identificação em obras de Rubens [69], Rembrandt [70] e Velásquez [71], recorrendo quer a um teste microquímico com hidróxido de sódio (a sua dissolução conduz ao aparecimento de uma cor acastanhada), quer à espectroscopia de emissão (através da deteção do ferro e do manganês). Note-se, contudo, que estas técnicas são pouco rigorosas, convindo por isso que os resultados sejam confirmados mediante a espectroscopia de infravermelho, muito mais fiável.

Curiosamente, encontramos também uma referência relativa à identificação do castanho-de-Van-Dyck em duas pinturas do princípio do século XVI [72], atribuídas a Gerard David, o que, caso ela venha a ser confirmada, fará recuar a data do início da utilização deste pigmento aproximadamente um século.

Atendendo ao facto de a composição do castanho-de-van-Dyck ser muito complexa, e daí advirem grandes dificuldades para a sua identificação, têm sido feitos recentemente alguns estudos a nível molecular, recorrendo a diversos métodos instrumentais de análise entre os quais a espectrometria de massa (DTMS, DTMS/MS, Py-TMAH-GC/MS, ESI-FTICRMS) [73,74].

4.2.5 LACAS (SCHIET-YELLOWS)

De acordo com Hermens e Wallert [22], o nome *schiet-yellow* surgiu pela primeira vez em meados do século XVI como variante de *schütt gäl* (ou *schütt gelb*), nome que Valentin Boltz von Rufach usou no seu livro sobre iluminura [75] para designar uma laca amarela preparada a partir de flores da giesta dos tintureiros (*Genista tinctoria* L.). Tais nomes, assim como a variante holandesa *schijtgeel* atrás referida, continuaram a ser empregues no século XVII para designar não só a referida laca mas também outras lacas amarelas obtidas a partir de diversas matérias-primas vegetais. É curioso que os ingleses chamavam-lhes vulgarmente *pink*, palavra que só no século XVIII passou a ter o significado atual de cor-de-rosa.

A matéria-prima geralmente usada na sua produção era o corante extraído de bagas de espinheiro, e daí que os franceses lhes dessem o nome de *stil-de-grain* (*stil* do latim *stilla*, que quer dizer gota, e *grain* do latim *granum*, que significa grão, baga). Eram também produzidas usando corantes extraídos do lírio-dos-tintureiros e de certas madeiras amarelas como a amoreira-dos-tintureiros (*Chlorophora tinctoria* L., *Morus tinctoria* ou *Maclura tinctoria*).

Conhecem-se várias receitas da época barroca para preparar estas lacas, algumas das quais em escala industrial, nomeadamente as que foram descritas pelo fabricante holandês de materiais de pintura, Willem Pekstock [26]. Uma delas, datada de 1666, consistia no seguinte: *a*) numa caldeira, cozer em água durante 3 h uma mistura de *c.* 15 lb de bagas de espinheiro e 40 lb de madeira amarela; *b*) separar o líquido dos sólidos, com auxílio dum filtro, recolhendo o líquido numa tina e reciclando os sólidos para a caldeira; *c*) a estes, juntar 30 lb de lírio-dos-tintureiros, cobrir com água e cozer novamente durante 4 h; *d*) retirar o lírio, separar os restantes sólidos do líquido por filtração, e transferir o filtrado para a tina onde se recolhera o líquido resultante da primeira filtração; *e*) à mistura dos dois líquidos juntar 100 lb de cré fino (CaCO_3) e *c.* 21 lb de alúmen [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], agitar bem e aguardar dois a três dias, repetindo de vez em quando a agitação; *f*) por fim, deixar sedimentar o produto obtido, separá-lo do líquido e secá-lo.

As bagas de espinheiro mais usadas eram as da espécie *Rhamnus catharticus* L., que se colhiam verdes (em julho-agosto), sendo as maduras empregues para produzir lacas verdes. As substâncias colorantes presentes nestas bagas, bem como no lírio-dos-tintureiros, são derivados da flavona, principalmente a ramnetina, (3,5,3',4'-tetra-hidroxi-7-metoxiflavona), o quemperferol (3,5,7,4'-tetra-hidroxiflavona) e a quercetina (3,3',4',5,7-penta-hidroxiflavona), e em menor grau derivados da antraquinona, cuja existência faz desviar o tom ligeiramente de amarelo para amarelo-alaranjado. Por outro lado, a principal substância colorante presente na madeira da amoreira-dos-tintureiros é também um derivado da flavona, nomeadamente, a morina (3,5,7,2',4'-penta-hidroxiflavona) que possui propriedades fluorescentes, conferindo à laca um brilho característico.

Conforme Léonor Mérimée fez notar [51], «as lacas amarelas são em geral pouco estáveis, sendo por isso que, em muitos quadros flamengos, se veem as folhas das árvores de cor azul, em virtude de a laca amarela, misturada com o azul-ultramarino, ter desbotado». Tal desbotamento tem sido encontrado não só em quadros flamengos mas também noutros como, por exemplo, a *Alegoria da Pintura*, de Vermeer (Figura 29), onde o laurel na cabeça da jovem modelo se apresenta agora azul, e a *Rua Pequena*, de Vermeer, e *Figuras num Quintal numa Casa*, de Pieter de Hooch, nos quais as plantas se tornaram igualmente azuis [22].

A fim de determinar as causas do referido desbotamento, Sauters e Kirby [76] pesquisaram a ação da luz nalgumas lacas amarelas produzidas a partir de corantes extraídos de bagas de espinheiro, casca de carvalho negro (*Quercus*

⁹ Óxido férrico usado como pigmento e agente de polimento do vidro.



Figura 29 – Vermeer, *A Alegoria da Pintura*. Óleo sobre tela. 130 × 110 cm. Kunsthistorisches Museum, Viena.

velutina) e lírio-dos-tintureiros, usando receitas antigas europeias e estudando a influência dos seguintes fatores: a) natureza do substrato; b) natureza do aglutinante; c) mistura com branco-de-chumbo; e d) tipo de luz. As principais conclusões a que chegaram foram resumidamente as seguintes: 1) dos corantes considerados, o extraído do lírio-dos-tintureiros parece ser o mais instável; 2) a estabilidade das lacas depende muito do substrato – geralmente alumina hidratada, pura ou misturada com carbonato de cálcio –, sendo as de substrato com cálcio mais instáveis do que as outras; 3) o aglutinante parece oferecer alguma proteção contra a luz, sendo que, para camadas de tinta com a mesma densidade pigmentária, a têmpera de ovo protege menos do que o óleo; 4) a adição de branco-de-chumbo às lacas origina um aumento da sua instabilidade, que será tanto maior quanto maior for a proporção de branco adicionado; 5) a radiação ultravioleta faz aumentar o desbotamento.

4.3 PIGMENTOS VERDES

Na época barroca não houve novidades quanto aos pigmentos verdes, limitando-se o seu uso aos pigmentos do passado, principalmente aos seguintes: verdigris (uma mistura de acetatos de cobre de diferentes composições); resinato de cobre (uma mistura de sais de cobre com ácidos carboxílicos da resina usada na sua produção); malaquite artificial (um carbonato básico de cobre de composição química aproximadamente igual à da malaquite natural), o qual em Inglaterra era designada por *green verditer* e *green bice*; sulfato básico de cobre produzido artificialmente, que ocorre na natureza sob a forma do mineral posnjakite; e lacas verdes, especialmente as produzidas a partir de bagas maduras de espinheiro. De todos estes pigmentos nos ocupámos já em números anteriores do *Química* [24e,g].

Há que lembrar todavia que, para produzir a cor verde, muitos artistas misturavam pigmentos azuis com pigmentos amarelos, sobretudo lacas, ou recorriam à técnica de velatura sobrepondo camadas de lacas amarelas a camadas de tinta azul.

4.4 PIGMENTOS AZUIS

Na época barroca, tal como aconteceu com os pigmentos verdes, não foram produzidos novos pigmentos azuis, limitando-se o uso destes aos pigmentos do costume, principalmente aos seguintes: azurite (um carbonato básico de cobre); azul-ultramarino (um aluminossilicato de sódio e cálcio com enxofre e cloro, obtido a partir do lápis-lazúli); azul-de-esmalte (um vidro potássico com uma pequena percentagem de cobalto); e cinzas (um carbonato básico de cobre de composição química aproximadamente igual à da azurite, que era conhecido em Inglaterra pelos nomes de *blue verditer* e *blue bice*). Destes pigmentos já tratámos também em números anteriores do *Química* [24e,g].

Na primeira década do século XVIII foi descoberto, porém, um novo pigmento – o azul-da-Prússia –, que depressa começou a ser usado pelos pintores do movimento rococó e se tornou posteriormente um pigmento muito popular. Vejamos em que consiste.

4.4.1 AZUL-DA-PRÚSSIA

O azul-da-Prússia, conhecido também por azul-de-Berlim, é o hexacianoferrato(II) de ferro(III), cuja composição pode variar entre a equivalente a $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 14-16$) e a equivalente a $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_y \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 1-5$ e M é um catião monovalente como K^+ ou NH_4^+) consoante o processo de preparação.

A primeira notícia publicada sobre este pigmento numa revista científica foi uma nota anónima [77], vinda a lume em 1710, a qual, de acordo com Alexander Kraft [78], seria da autoria de Johann Leonhard Frisch, um naturalista alemão, amigo de Leibniz e seu colega na *Königlich-Preußische Akademie der Wissenschaften*. Escrita em latim e traduzida há uma vintena de anos para inglês [79], é omissa quanto à data da descoberta, ao descobridor e ao método de preparação. Tais detalhes, com exceção da data, só vieram a ser publicados em 1731 num livro do médico e químico alemão Georg Ernst Stahl [80], designadamente, que o descobridor fora um fabricante de pigmentos e corantes chamado Diesbach e que a descoberta ocorrera por acaso em Berlim no laboratório de Johann Konrad Dippel, alquimista, médico e teólogo, onde este produzia um estranho *oleum animale* a partir de sangue de boi. A versão mais comum do incidente é que, quando Diesbach estava a preparar uma laca de carmim pela receita habitual¹⁰, ao juntar potassa ao

¹⁰ A receita da laca de carmim consiste em ferver uma dada porção de cochililha em água, juntar ao extrato alúmen $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ e sulfato ferroso e, por fim, uma certa quantidade de potassa (K_2CO_3) que precipita o hidróxido de alumínio e arrasta consigo a substância cromogénea.

corante extraído da cochonilha obteve inesperadamente um produto azul. E isso porque, tendo-se acabado a potassa que costumava usar, Diesbach utilizou uma potassa cedida por Dippel, que havia sido reciclada repetidas vezes nas operações de produção do tal óleo-animal e, portanto, tinha ficado contaminada com ele. É provável que o referido óleo consistisse numa mistura de bases nitrogenadas e de vários cianetos de alquilo resultantes da degradação térmica de moléculas com ligações C-N, como a hemoglobina, mistura essa que continha, por conseguinte, um dos ingredientes essenciais – o grupo CN – para formar o ião complexo hexacianoferrato. Daí que Diesbach, ao adicionar a potassa ao extrato de ácido carmínico que já continha ferro, tivesse obtido em vez da laca vermelha o hexacianoferrato de ferro azul. Não terá sido difícil para Dippel perceber que a causa principal de tal anomalia fora o sangue de boi e, dado que o novo pigmento apresentava um azul intenso capaz de fazer concorrência ao caríssimo azul-ultramarino, é natural que tanto ele como Diesbach se tivessem apressado a desenvolver um processo para o produzir. Não se sabe exatamente quando o conseguiram, mas as análises até agora efetuadas em pinturas das primeiras décadas do século XVIII mostraram que pelo menos em 1709 o azul-da-Prússia já estava a ser utilizado [81]. O seu uso, tanto na pintura de cavalete como na aguarela e pintura de interiores, difundiu-se muito rapidamente, devido não só às magníficas características que apresentava mas também ao facto de ser barato. É certo que em meados do século XVIII a sua estabilidade começou a ser questionada mas, apesar disso, a sua popularidade não diminuiu.

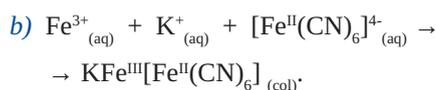
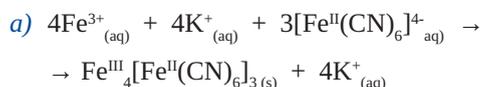
O processo de preparação do azul-da-Prússia foi mantido em segredo até 1724, data em que o naturalista inglês John Woodward [82] o publicou nas *Philosophical Transactions*, em latim, realçando que lho tinham mandado da Alemanha mas sem revelar o remetente. Consistia, sucintamente, em aquecer ao rubro quantidades iguais de nitrato e tartarato de potássio, juntar à mistura sangue de boi em pó e aquecê-la de novo até à incandescência. A massa obtida era depois lavada com água e, por fim, a água de lavagem era tratada com uma solução de alúmen e sulfato ferroso dando origem à formação dum precipitado azul-esverdeado, que passava a azul-escuro pela adição de ácido clorídrico. É de assinalar que, juntamente com este artigo, foi publicado um outro sobre o mesmo pigmento, em inglês, da autoria do químico John Brown [83], onde confirma experimentalmente a validade do processo e apresenta os resultados das suas próprias investigações, designadamente, que a carne de boi produz os mesmos efeitos que o sangue, e que a substituição do sulfato ferroso por sais doutros metais, como por exemplo prata, mercúrio, cobre, bismuto e chumbo, conduz à formação de compostos alternativos que não são azúis. Em 1725, o processo foi reproduzido de novo pelo químico e médico francês Étienne-François Geoffroy, o qual, nas comunicações que fez à *Académie Royale des Sciences* [84,85] apresentou os resultados das suas investigações, em particular, que o azul-da-Prússia também podia ser preparado empregando, em vez de sangue ou carne de boi, outras partes de animais como cascos, cornos, cabelo e pele.

Recentemente, Alexander Kraft [78,86] procurou averiguar quem teria sido a pessoa que enviou a receita do processo de preparação a John Woodward, pesquisando por um lado a correspondência deste guardada nos arquivos da *Royal Society* e, por outro, a correspondência de Leibnitz, em particular a que trocou com o seu amigo Johann Leonhard Frisch. Esse estudo permitiu-lhe descobrir que tal pessoa foi Caspar Neumann, professor de química farmacêutica no *Collegium medico-chirurgicum* de Berlim e colega de Frisch e de Leibnitz na *Königlich-Preußische Akademie*, como ainda chegar a conclusões interessantes sobre a data da descoberta, os lugares onde o pigmento veio a ser produzido durante os primeiros tempos, e os responsáveis pela sua produção, a saber: a) que a descoberta teria ocorrido entre 1704 e 1707, sendo 1706 a data mais provável; b) que de 1708 a 1716 foi produzido em Berlim por Diesbach e Frisch, e vendido sobretudo por este com enorme proveito; c) que entre 1707 e 1714 foi igualmente produzido nos Países Baixos por Dippel, para onde fora viver fugido de Berlim. Depois da revelação do segredo do processo, em 1724, o azul-da-Prússia começou também a ser produzido noutros países como a Inglaterra e a França.

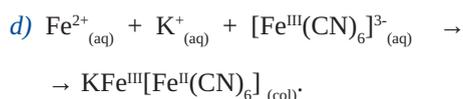
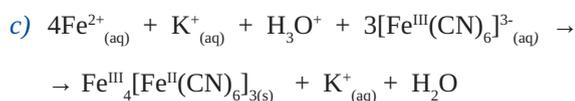
As primeiras investigações significativas sobre este pigmento ficaram a dever-se a Pierre-Joseph Macquer [87], que concluiu que seria um composto resultante da união do óxido de ferro com uma substância inflamável, composto esse que podia transformar-se por calcinação num álcali volátil e carvão. Tal substância, conhecida hoje pelo nome de cianeto de hidrogénio, HCN, veio a ser isolada por Carl Wilhelm Scheele em 1782 e, devido ao seu comportamento na água, designada por ácido prússico. Claude Louis Berthollet [88] também se interessou pelo seu estudo e, em 1787, chegou à conclusão de que ela é uma combinação de carbono, nitrogénio e hidrogénio, isenta de oxigénio. Por seu turno, Joseph Louis Gay-Lussac [89, 90], prosseguindo as referidas investigações, preparou em 1815 o cianeto de hidrogénio puro, determinou a sua fórmula química e estudou as suas reações, nomeadamente, a síntese do cianogénio (CN)₂. Contudo, no que diz respeito à síntese do azul-da-Prússia, só houve progressos significativos na segunda metade do século XIX com o desenvolvimento da indústria do “gás do carvão”, em particular no tocante à extração de subprodutos, um dos quais é precisamente o referido pigmento [91]. Hoje em dia, os métodos de preparação do azul-da-Prússia baseiam-se em reações de precipitação de um sal de ferro com um hexacianoferrato, havendo que distinguir dois tipos – direto e indireto – dos quais o indireto é o mais usado na indústria de pigmentos [79,92,93].

O método direto consiste em adicionar uma solução de cloreto férrico a uma solução acidificada de hexacianoferrato(II) de potássio em ebulição. É de sublinhar, porém, que a composição do produto obtido varia com as quantidades relativas dos reagentes do seguinte modo: a) quando se emprega cloreto férrico em excesso, forma-se um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III) praticamente isento de potássio, sendo então costume designar o azul-da-Prússia por “insolúvel”; b) quando se emprega uma quantidade equimolar de cloreto férrico ou um excesso de

hexacianoferrato(II) de potássio, forma-se um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III) contendo potássio e o pigmento, embora insolúvel, é denominado “solúvel”, devido ao facto de ser facilmente peptizado dando origem a uma suspensão coloidal que passa através do filtro e não consolida,



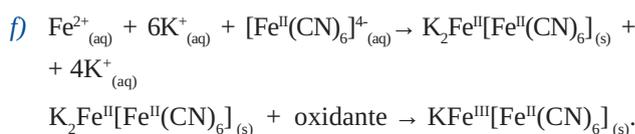
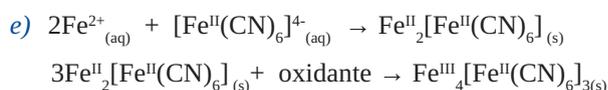
Uma variante menos comum do método direto consiste em adicionar uma solução de sulfato ferroso a uma solução de hexacianoferrato(III) de potássio. Neste caso, a composição do produto varia também de acordo com as quantidades relativas dos reagentes: c) empregando sulfato ferroso em excesso, forma-se um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III) praticamente isento de potássio, ao qual se dá o nome de “insolúvel”; d) empregando uma quantidade equimolar de sulfato ferroso ou um excesso de hexacianoferrato(III) de potássio, forma-se um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III) contendo potássio, e o produto é designado por “solúvel”,



Ao pigmento produzido a partir do FeSO_4 e do $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ chamou-se inicialmente azul-de-Turnbull¹¹, nome que acabou por se manter durante muito tempo pois julgava-se que fosse o hexacianoferrato(III) de ferro(II) e, portanto, diferente do azul-da-Prússia. Porém, análises efetuadas por espectroscopia Mössbauer vieram mostrar que em ambos os casos o Fe^{II} está rodeado octaédricamente por seis átomos de carbono e o Fe^{III} rodeado octaédricamente por seis átomos de nitrogénio, ou seja, que o azul-de-Turnbull e o azul-da-Prússia são afinal a mesma substância [95]. Isso porque a formação do precipitado de hexacianoferrato de ferro por esta variante é acompanhada por uma reação de transferência eletrónica entre os iões de Fe^{II} e Fe^{III} , a qual leva invariavelmente ao hexacianoferrato(II) de ferro(III), caracterizado pelo elemento estrutural $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C-N-Fe}^{\text{III}}$. É de salientar que a cor intensa do azul-da-Prússia resulta justamente da transferência eletrónica através deste elemento estrutural, quando a luz é absorvida a c. 700 nm.

O método indireto consiste em duas fases: na primeira, adiciona-se uma solução dum sal ferroso a uma solução de

hexacianoferrato(II) de potássio, donde resulta a formação dum precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(II), a que se dá o nome de branco-de-Berlim; na segunda, o produto formado é oxidado recorrendo a um oxidante forte (clorato ou cromato) que o transforma em hexacianoferrato(II) de ferro(III). Também neste método a composição do produto final obtido varia de acordo com as quantidades relativas dos reagentes usados: e) empregando um excesso de sal ferroso, obtém-se um precipitado de $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ isento praticamente de potássio, e a sua oxidação dá origem a $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{3(\text{s})}$, ou seja, ao azul-da-Prússia dito “insolúvel”; f) empregando uma quantidade equimolar de sal ferroso ou um excesso de $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, obtém-se um precipitado de $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ o qual, por oxidação, dá origem a $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, isto é, ao azul-da-Prússia dito “solúvel”,



A pintura mais antiga onde este pigmento foi detetado é talvez a *Deposição de Cristo* de Pieter van der Werff (Figura 30), datada de 1709, que faz parte da coleção da Fundação dos Palácios e Jardins Prussianos de Berlim-Brandemburgo, em Potsdam [82]. Foi também identificado em pinturas de Watteau pintadas em c. 1710 [96], como por exemplo a *Noiva de Aldeia* e o *Embarque para Cîteira* (Figura 31), da mesma coleção, o que mostra que por essa altura já estaria disponível em Paris, possivelmente através de Johann Leonhard Frisch. Verificou-se além disso que, desde 1710, fazia parte da paleta dos pintores da corte prussiana – Pesne, Gericke, Manyóki e Weidemann. A partir do início da segunda metade do século XVIII, o seu uso depressa se difundiu por toda a Europa, passando também a ser utilizado por pintores americanos. Vários exemplos da sua aplicação poderão encontrar-se no artigo de revisão de Barbara Berrie [92].



Figura 30 – Pieter van der Werff, *Deposição de Cristo*. Óleo sobre tela. Bildergalerie, Palácio Sanssouci, Potsdam.

¹¹ O nome azul-de-Turnbull deriva do facto de ter sido a firma escocesa J. M. & W. Turnbull que lançou o referido pigmento no mercado [94].



Figura 31 – Antoine Watteau, *Embarque para Citera*. Óleo sobre tela, 1718. 129 × 194 cm. Palácio de Charlottenburb, Potsdam.

Embora inicialmente tivesse sido anunciado que o azul-da-Prússia era um pigmento estável, não levou muito tempo a reconhecer-se que não era assim. De facto, em 1757 já Robert Dossie [97] advertiu que «*with respect to standing, Prussian blue can neither be esteemed the most perfect, nor the most faulty colour. When it is very dark, [...] it will sometimes stand extremely well; [...]: on the other hand, when it is light, or with a small proportion of tinting part, it is more frequently bright, and cool, as it is called, [...]; but extremely subject to fly, or to turn to a greyish green*». Pela mesma altura Pernety [98] chamou a atenção para o facto de que, na pintura a óleo, o azul-da-Prússia “*devient un peu vert dans la fuite du tems*”. Por outro lado, em 1834, Fernbach noticiou que as tintas de azul-da-Prússia desbotam por exposição ao sol mas que recuperam a cor na obscuridade se o tempo de exposição não for demasiado longo [79]. Pouco depois, este comportamento foi confirmado por George Field [99], interpretando-o como sendo devido «*to the action and reaction by which it (the color) acquires or relinquishes oxygen alternately*». Field confirmou, ainda, que o azul-da-Prússia pode adquirir por vezes uma cor esverdeada e explicou tal alteração «*by a development of the yellow oxide of iron*». Em meados do século XIX, Chevreul [100] procurou também investigar a degradação deste pigmento por ação da luz, se bem que num contexto diferente, designadamente, em tecidos tingidos. É de sublinhar, contudo, que foi só no século XX, sobretudo na última década, que se começaram a desenvolver estudos aprofundados sobre o desbotamento e demais alterações do azul-da-Prússia, tanto na pintura a óleo como na aguarela.

O primeiro desses estudos foi realizado por Kirby e Saunders [101] com o objetivo de avaliar os principais fatores que influenciam as referidas alterações, especialmente, o método de preparação do pigmento e a mistura de cargas. Envolveu várias operações, em particular as seguintes: *a)* preparação de azul-da-Prússia com base nalgumas receitas dos séculos XVIII e XIX; *b)* produção de tintas de óleo de linhaça a partir quer dos respetivos preparados, quer de amostras históricas de azul-da-Prússia produzido naquela mesma época, às quais se juntou branco-de-chumbo em diferentes proporções; *c)* exposição à luz dessas tintas e ava-

liação das respetivas cores antes e durante a exposição; *d)* exame minucioso de um número considerável de pinturas setecentistas e oitocentistas pertencentes à *National Gallery* de Londres. Deste estudo foi possível extrair várias conclusões, das quais destacamos as seguintes: *a)* a instabilidade das tintas de azul-da-Prússia depende sobretudo da quantidade de carga que contêm (alumina, amido, sal de cálcio, barite ou caulino), seja adicionada deliberadamente, seja derivada duma deficiente purificação do pigmento; *b)* a adição de branco-de-chumbo ao azul-da-Prússia faz aumentar o seu desbotamento pela luz; *c)* a instabilidade do azul-da-Prússia depende ainda da sua composição, sendo o pigmento dito “insolúvel” mais estável que o “solúvel”; *d)* a sua alteração parece dar-se por dois processos: um, razoavelmente rápido e reversível, que é responsável pelo desbotamento e recuperação da cor quando a tinta é exposta à luz por pouco tempo e a seguir colocada às escuras, e um outro, mais lento e irreversível, que ocorre quando a exposição à luz é longa e culmina numa cor que uns têm definido como verde-acinzentado ou verde-amarelado e os autores do estudo como cinzento-amarelado. Não conseguiram, porém, esclarecer os mecanismos de ambos os processos.

Recentemente, Louise Samain *et al.* [93,102-104] realizaram um segundo estudo aprofundado sobre o mesmo tema, o qual diferiu do anterior sobretudo no seguinte: *a)* o número de amostras de azul-da-Prússia preparadas a partir de receitas do século XVIII foi bastante maior, e maior também foi a quantidade de amostras históricas ensaiadas, algumas das quais do século XX; *b)* o pigmento branco adicionado às tintas de óleo de linhaça, produzidas a partir de tais amostras, foi não só o branco-de-chumbo como ainda o branco-de-zinco e o branco-de-titânio; *c)* recorreu-se a uma maior variedade de métodos instrumentais de análise, o que permitiu obter um conjunto mais vasto de informações sobre as substâncias em jogo, especialmente informações de natureza estrutural. Das conclusões extraídas salientamos as seguintes: *a)* a viragem da cor do azul-da-Prússia para verde, mencionada por Pernety e Dossie em meados do século XVIII, está relacionada com o facto de ele ter sido preparado de acordo com receitas primitivas envolvendo a calcinação de sangue de boi, as quais dão origem à formação de nano-cristais de $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$; *b)* a cor do azul-da-Prússia é função do tamanho das partículas e do número de defeitos estruturais, os quais dependem por sua vez da técnica de preparação; *c)* os defeitos são essencialmente lacunas, devidas à falta do ião $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$; quanto maior for o número de lacunas tanto menor será a quantidade de elementos estruturais $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C-N-Fe}^{\text{III}}$ presentes nas partículas e, por conseguinte, menores serão a transferência eletrónica resultante da absorção da luz e a intensidade da cor; *d)* quando aplicado puro, o azul-da-Prússia é estável à luz, mas se misturado com um pigmento branco deixa de sê-lo, em virtude da ocorrência de reações redox nas camadas pictóricas; o grau de descoloração depende do pigmento branco usado na mistura.

REFERÊNCIAS

- [24] J.M.P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)*: a) **62** (1996) 11-18; b) **66** (1997) 17-24; c) **82** (2001) 57-64; d) **103** (2006) 33-44; e) **104** (2007) 39-50; f) **129** (2013) 49-55; g) **130** (2013) 35-43
- [25] C. Miguel, J.V. Pinto, M. Clarke, M.J. Melo, *Dyes and Pigments* **102** (2014) 210-217
- [26] R.J. Gettens, R.L. Feller, W.T. Chase, in A. Roy (Editores), *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 2, 1993, p. 159-182
- [27] H. Kopp, *Geschichte der Chemie*, vol.4, Braunschweig, 1847, p. 187
- [28] D. Bomford, C. Brown, A. Roy, *Art in the Making, Rembrandt*, National Gallery Publications Limited, 1988, p. 22
- [29] I.N.M. Wainwright, J.M. Taylor, R.D. Harley, em R.L. Feller (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.1, 1986, 219-254
- [30] G. Molina, G.P. Odin, T. Pradell, A.J. Shortland, M. S. Tite, *J. Archaeol. Sci.* **41** (2014) 171-184
- [31] J.M.P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)*, **102** (2005) 39
- [32] V. Biringuccio, *De la Pirotechnia*, Venice, Venturino Roffinello, 1540. Traduzido para inglês e editado por C. S. Smith & M. T. Gnudi, Cambridge, 1966
- [33] C. Piccolpasso, *Li tre libri dell'arte del vasajo*, Roma, Dallo Stabilimento Tipografico, 1857. Traduzido para francês por C. Popelyn, Paris, Librairie Internationale, 1861
- [34] G.B. della Porta, *Magiæ Naturalis Libri Viginti*, 1589, livro VI, capítulo VIII.
- [35] G. Passeri, *Istoria delle pitture in majolica fatte in Pesaro e ne' luoghi circonvicini*, seconda edizione, Pesaro, 1857
- [36] M.P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, Dover Publications, Inc., Mineola, N.Y., 1999
- [37] H. Kühn, *Stud. Conser.* **13** (1968) 7-33
- [38] A. Pozzo, *Prospettiva de Pittori e Architetti, Parte seconda*, Roma, Giovanni Generoso Salomoni, 1758
- [39] J. Dik, E. Hermens, R. Peschar, H. Schenk, *Archaeometry* **47** (2005) 593-607
- [40] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, V. Grúnwaldová, I. Fogaš, C. Miliani, *J. Cult. Herit.* **8** (2007) 377-386
- [41] U. Santamaria, G. Agresti, C. Pelosi, *Fatto d'Archimia. Los pigmentos artificiales en las técnicas pictóricas*, 2012, p. 145-156
- [42] W.E.S. Turner, H. P. Rooksby, *Glastech. Ber.* **32 K** (1959) 17
- [43] D. Bomford, A. Roy, *National Gallery Technical Bulletin* **6** (1982) 67
- [44] A. Roy, B.H. Berrie, em A. Roy, P. Smith (Editores), *Painting Techniques: History, Materials and Studio Practice*, IIC, London (1998) p. 160-165
- [45] C. Cascales, J.A. Alonso, I. Rasines, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 675-677
- [46] C. Sandalinas, S. Ruiz-Moreno, *Stud. Conser.* **49** (2004) 41-52
- [47] R. Morrison, *National Gallery Technical Bulletin* **31** (2010) 112-128
- [48] N.S. Baer, A.Joel, R.L. Feller, N. Indictor, em R.L. Feller (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 1, 1986, p. 17-36
- [49] M. Gartside, *An Essay on Light and Shade, on Colours, and on Composition in General*, London, 1805
- [50] M.P.L. Bouvier, *Manuel des jeunes artistes et amateurs en peinture*, Paris et Strasbourg, 1827
- [51] J.-F.-L. Mérimée, *De la Peinture à l'huile, ou des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours*, Paris, 1830, p. 120
- [52] M.C. Cooke, em P. L. Simmonds (Editor), *The Technologist. A Monthly Record of Science Applied to Art and Manufacture*, vol. 1, 1861, p. 1-10
- [53] J. Stenhouse, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, vol. 25, No. 167 (1844) 321
- [54] O.L. Erdmann, *J. Prakt. Chem.* **33** (1844) 190-209
- [55] C. Graebe, *Annalen der Chemie* **254** (1889) 265-303
- [56] T.N. Mukharji, *Journal of the Society of Arts* **32** (1883-1884) 16
- [57] N. Heaton, *Outlines of Paint Technology*, 3rd ed., London, 1947
- [58] V. Finlay, *Color: a Natural History of the Palette*, Random House Trade Paperback Edition, 2004
- [59] G. Watt, *A Dictionary of the Economic Products of India*, vol. 1, Calcuta, 1885, p. iii
- [60] C. McKeich, *reCollections: Journal of the National Museum of Australia* **3** (2008) 1
- [61] J.C. Harle, A. Topsfield, *Indian Art in the Ashmolean Museum*, Oxford, 1987
- [62] T.N. Mukharji, *Descriptive Catalogue of Indian Produce Contributed to the Amsterdam Exhibition of 1883*, Calcutta, 1883, p. 115
- [63] H. Kühn, *Report and Studies in the History of Art* **2** (1968-1969) 191
- [64] R.L. Feller, R.M. Johnston-Feller, em E. W. Fitzhugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.3, 1997, p. 157-190
- [65] J.C. Ibbetson, *Process of Tinted Drawing*, privately printed, 1794
- [66] G.H. Hurst, *Painter's Colours, Oils, and Varnishes: A Practical Manual*, Charles Griffin & Company Limited, London, 1892
- [67] C.D. Holley, E.F. Ladd, *Analysis of Mixed Paints, Color Pigments, and Varnishes*, John Wiley & Sons, New York, 1908
- [68] A.H. Church, *The Chemistry of Paints and Painting*, 4th ed., Seeley, Service & Co. Limited, London, 1915
- [69] H. von Sonnenberg, *Maltechnik-Restauro* **85**, no. 3 (1979) 181
- [70] H. Kühn, *Maltechnik-Restauro* **83** (1977) 223
- [71] R. Newman, G. McKim-Smith, *American Institute for Conservation: Preprints, 10th annual meeting* (1982), 133

- [72] M. H. Butler, *Museum Studies* (Art Institute of Chicago) **8** (1976) 59
- [73] G.M. Languri, J.J. Boon, em R. Van Grieken (editor), *7th International Conference of Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Antwerp, Belgium, 2-6 June 2002
- [74] G.M. Languri, *Molecular studies of Asphalt, Mummy and Kassel earth pigments: their characterization, identification and effect on the drying of traditional oil paint*, Dissertation, 2004
- [75] V. Boltz von Rufach, *Illuminirbuch*, Basel 1549, facsimile edn, ed. C. J. Benziger, Munich 1913, reed. Schaan (Liechtenstein) 1982, p. 73
- [76] D. Saunders, J. Kirby, *National Gallery Technical Bulletin* **15** (1994) 79
- [77] Anónimo, *Miscellanea Berolinensia ad incrementum Scientiarum*, Tomus1 (1710) 377
- [78] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **33** (2008) 61-67
- [79] J. Kirby, *National Gallery Technical Bulletin* **14** (1993) 70
- [80] G.E. Stahl, *Experimenta, Observationes, Animadversiones, CCC Numero, Chymicae et Physicae*, Berlin, 1731, p. 281-283
- [81] J. Bartoll, *The early use of Prussian blue in paintings*, 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008
- [82] J. Woodward, *Philos. Trans. R. Soc.* **33** (1724) 15
- [83] J. Brown, *Philos. Trans. R. Soc.* **33** (1724) 17
- [84] É.-F. Geoffroy, *Mém. Acad. R. Sci.* (1725) 153
- [85] É.-F. Geoffroy, *Mém. Acad. R. Sci.* (1725) 220
- [86] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **34** (2009) 134-140
- [87] P.-J. Macquer, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences* (1752) 79
- [88] C.L. Berthollet, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences* (1787) 148
- [89] J.L. Gay-Lussac, *Annales de chimie* **44** (1811) 128
- [90] J.L. Gay-Lussac, *Annales de chimie* **95** (1815) 136
- [91] K.R. Lange, *The By-Products of Coal-Gas Manufacture*, D. Van Nostrand Company, New York, 1915
- [92] B.H. Berrie, em E.W. Fitzhugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.3, 1997, p. 191-217
- [93] L. Samain, F. Grandjean, G.J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, D. Strivay, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 9693-9712
- [94] M. Ware, *J. Chem. Educ.* **85** (2008) 612-620
- [95] E. Fluck, W. Kerler, W. Neuwirth, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2** (1963) 277-287
- [96] J. Bartoll, B. Jackisch, M. Most, E. Wenders de Calisse, C. M. Vogtherr, *TECHNE*, **25** (2007) 39
- [97] R. Dossie, *The Handmaid to the Arts*, J. Nourse, London (1757)
- [98] A.-J. Pernety, *Dictionnaire portatif de peinture, sculpture et gravure avec un traité pratique des différentes manières de peindre*, Bauche, Paris (1757)
- [99] G. Field, *Chromatography; or, A Treatise on Colours and Pigments and of their Powers in Painting*. Tilt and Bogue, London (1841)
- [100] M. Chevreul, *Revue scientifique et industrielle* **5** (3) (1849) 74.
- [101] J. Kirby, D. Saunders, *National Gallery Technical Bulletin* **25** (2004) 75
- [102] L. Samain, G. Silversmit, J. Sanyova, B. Vekemans, H. Salomon, B. Gilbert, F. Grandjean, G.J. Long, R.P. Hermann, L. Vinczeb, D. Strivay, *J. Anal. At. Spectrom.* **26** (2011) 930-941
- [103] L. Samain, B. Gilbert, F. Grandjean, G.J. Long, D. Strivay, *J. Anal. At. Spectrom.* **28** (2013) 524-535
- [104] L. Samain, F. Grandjean, G.J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, J. Sanyova, D. Strivay, *J. Synchrotron Rad.* **20** (2013) 460-473



**SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA**



**ChemPubSoc
Europe**

LINUS CARL PAULING

– A NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA –

Raquel Gonçalves Maia*

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

rmcgonc@gmail.com

Linus Carl Pauling – The Nature of Chemical Bond – *The contribution of Linus Carl Pauling to the advancement of science was remarkable, particularly in chemistry. His book "The Nature of the Chemical Bond," whose first edition dates from 1939, was the most cited book of science in the twentieth century and, undoubtedly, the most influential chemistry book of all times. Taking advantage of the essential part of the new theory of quantum physics, he explains the chemical bond. Thus, he extended and provided support to the work on the theory of valence, of empirical nature, undertaken by Lewis.*

He investigated the complex structure of minerals and proposed rules for their decipherment. He unveiled the structure of peptides and proteins and was on the verge of unravelling that of DNA. He identified the molecular origin of hereditary diseases. He worked in chemistry, biochemistry and biology; in nuclear physics, immunology and in nutrition. With an encyclopedic scientific knowledge and a fruitful intuition, he bequeathed half a thousand scientific articles and several books. He earned two non- shared Nobel prizes, one for Chemistry and another for Peace.

A citizen of strong convictions, his political activities against nuclear tests and his attachment to the virtues of vitamin C made of him a controversial public figure. But, above all, Linus Pauling was an outstanding scientist.

A contribuição de Linus Carl Pauling para o avanço da ciência foi notável, na química em particular. O seu livro “*The Nature of the Chemical Bond*”, cuja primeira edição data de 1939, foi o livro de ciência mais citado no século XX e o livro de química mais influente de todos os tempos. Aproveitando o essencial da nova teoria quântica da física, explicou a ligação química. Assim, estendeu e deu suporte ao trabalho sobre a teoria da valência, de índole empírica, compreendido por Lewis.

Investigou a estrutura complexa de minerais e propôs regras para a sua decifração. Desvendou a estrutura de péptidos e proteínas e esteve perto de desvendar a do DNA. Identificou a origem molecular de doenças hereditárias. Trabalhou em química, bioquímica e biologia; em física nuclear, imunologia e nutricionismo. Com um conhecimento científico enciclopédico e uma intuição profícua, legou-nos meio milhar de artigos científicos e vários livros. Auferiu dois prémios Nobel não partilhados, um pela Química e outro pela Paz.

Cidadão de convicções fortes, as suas atividades políticas de oposição aos testes nucleares e a sua fixação nas virtudes da vitamina C fizeram dele uma figura pública controversa. Mas, acima de tudo, Linus Pauling foi um cientista admirável.

1. A NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Em 1939 foi publicado o livro “*The Nature of the Chemical Bond, and the Structure of Molecules and Crystals*” de Linus Pauling [1]. Servido por uma escrita clara e atraente, foi um êxito estrondoso, o livro científico que no final do século XX detinha o maior número de citações. Consiste, essencialmente, numa revisão e síntese dos muitos artigos publicados pelo autor sobre a temática da ligação química. Reflete todo o seu conhecimento acumulado sobre o tema – pelo menos desde 1931 que Pauling vinha publicando uma série de artigos exatamente com esse título genérico. A singela dedicatória que Pauling lhe apôs muito diz: “TO GILBERT NEWTON LEWIS”. De facto, Pauling sempre entendera as suas próprias ideias sobre ligação química como uma extensão e uma justificação da proposta de Gilbert Lewis (1875-1946) da ligação por partilha de pares de eletrões. A reação de Lewis a este livro foi tão interessante quanto encorajadora: “Cheguei de umas curtas férias para as quais os únicos livros que levei foram uma meia

dúzia de histórias detetivescas e o seu “*Chemical Bond*”. Achei que o seu era o mais emocionante de todos”, escreveu Lewis [2].

Com base nos trabalhos dos físicos teóricos alemães Walter Heitler (1904-1981) e Fritz London (1900-1954) sobre a ligação dos átomos na molécula de hidrogénio no domínio da mecânica quântica, Pauling explica toda a ligação química em termos de coalescência de orbitais atómicas; e vai muito mais longe do que Lewis ao introduzir os conceitos de hibridização e de ressonância e, conseqüentemente, ao justificar a coordenação tetraédrica do átomo do carbono e as coordenações quadrado-planar e octaédrica dos metais de transição. Introduz também uma escala de eletronegatividade. Harmonizando os vários conceitos, a estrutura das ligações entre os átomos nas moléculas e nos cristais, a dimensão das ligações e a energia nelas envolvida tornam-se previsíveis.

As propostas de Pauling nascem na mecânica quântica, como se afirmou. Mas, conhecendo ele o grau de dificuldade inerente, aproveita os conceitos essenciais, não utiliza

* Professora Catedrática aposentada

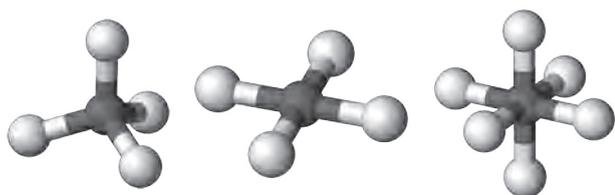


Figura 1 – Estruturas de compostos com geometria de coordenação tetraédrica, quadrado-planar e octaédrica

tratamento matemático avançado e recorre a aproximações arrojadas; não deixou de ser criticado por isso. Contudo, é o próprio que, no prefácio da 3.^a edição (1960), nos alerta para a “imperfeição” inerente às aproximações introduzidas, o que dificulta uma “predição quantitativa rigorosa”. E acrescenta, parafraseando Poincaré, que “é bem melhor prever, ainda que sem certeza, do que não prever de todo”.

Pauling reserva para a “ligação de hidrogénio” um tratamento especial. É uma ligação fraca, mas que grande responsabilidade ele lhe vai conferir!

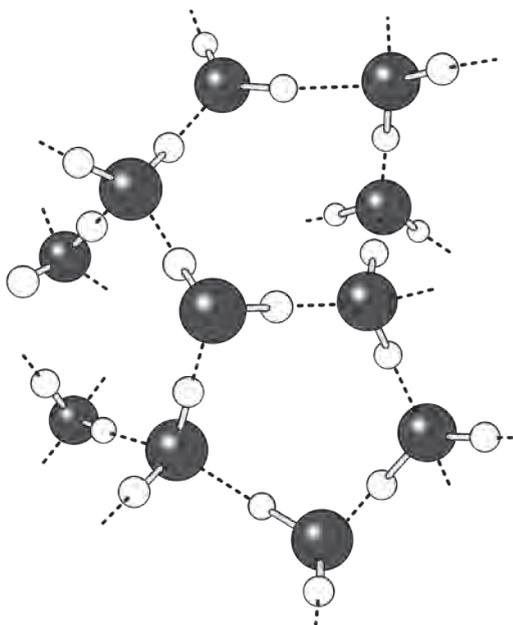


Figura 2 – Moléculas de água formando uma rede por ligações de hidrogénio (a tracejado)

A ligação de hidrogénio envolve, como todos sabemos, um átomo de hidrogénio quando este está covalentemente ligado a um átomo mais eletronegativo do que ele, comumente um átomo de oxigénio, de nitrogénio ou de enxofre. A ocorrência mais basilar dos estudos do conceito e da teoria deste tipo de ligação devem-se a Wendell Latimer (1893-1955) e Worth Rodebush (1887-1959) em 1920 que, por aplicação das ideias fundamentais de Lewis sobre ligação química, explicaram a interligação entre moléculas de água. Tanto Latimer como Rodebush eram, à época, colegas de Gilbert Lewis em Berkeley, na Universidade da Califórnia.

E se a ligação de hidrogénio marcasse presença nas moléculas da vida?, pensou Pauling.

2. UM SONHO OU TALVEZ NÃO

Foi em 1901, no dia 28 de fevereiro que nasceu Linus Carl Pauling em Portland (Oregon), nos EUA. O pai, Herman Pauling, descendia de uma família de emigrantes vindos da Prússia, e desenvolvia, com pouca sorte, a atividade de droguista – o que na época incluía também a de farmacêutico. A mãe era Lucy Isabelle Darling (“Belle”), uma bonita morena de índole melancólica. Linus foi o primeiro filho do casal, ao qual se seguiram Pauline, em 1902, e Frances Lucille, em 1904. Tinha Linus nove anos quando o pai faleceu. Os desequilíbrios psicológicos de Belle agravaram-se com a morte do marido. A infância e adolescência das três crianças foi particularmente difícil, com escassos recursos financeiros e uma relação maternal conflituosa. “Foi um milagre termos sobrevivido”, assim o descreveu Pauline.

Em contracorrente, Linus era um excelente aluno e, apesar de ter de trabalhar para sustentar a família, franqueia as portas do *Oregon Agricultural College* aos 16 anos [3]. Em 1922 obtém o grau de bacharel em engenharia química. É neste período que entra em contacto com os artigos de Gilbert Lewis e de Irving Langmuir (1881-1957; Prémio Nobel da Química em 1932) sobre o átomo e a molécula. Fascinante! Ah, e a física teórica... e a química teórica? Muito havia ainda por explorar.

Foi no CalTech – *California Institute of Technology*, em Pasadena, que a pós-graduação de Pauling se concretizou. O seu mentor foi o jovem Roscoe Dickinson (1894-1945), doutorado de fresco em cristalografia de raios X.

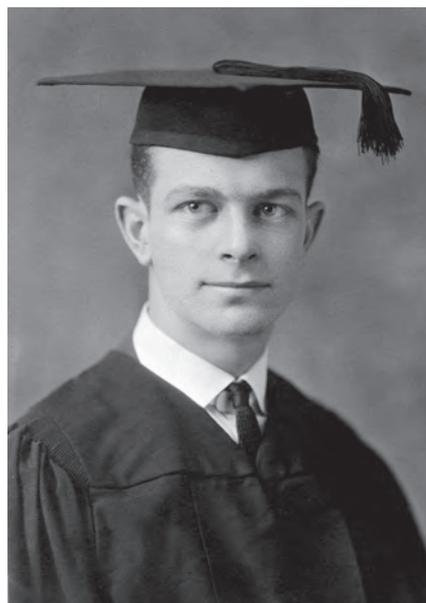


Figura 3 – Linus Carl Pauling (1922)

Em junho de 1925, Linus Pauling recebe o seu Ph.D. em química (e física-matemática) com a correspondente dissertação intitulada “*The determination with x-rays of the structures of crystals*”. Era então já um homem casado – casara com Ava Helen Miller em 1923, sua ex-aluna de química no curso de economia doméstica – e pai de um rapaz, Linus Jr., nascido no anterior mês de março [4].



Figura 4 – Ava Helen e Linus Pauling (1922)

Nada que o impedisse de continuar a estudar, investigar e oferecer à comunidade científica o resultado das suas explorações.

Pauling obteve facilmente uma bolsa que o levou à Europa, ao encontro das formulações da mecânica quântica. Depressa compreende as dificuldades inerentes ao tema e as suas próprias limitações decorrentes de nunca ter feito uma profunda aprendizagem no domínio da física. Mas Pauling tem um vasto conhecimento dos problemas da química, de como os átomos e as moléculas atuam e reagem entre si. A sua mente tudo abrange e tudo interliga. E logo começa a interpretar as propriedades químicas da matéria, vindas da experimentação, utilizando os conceitos da emergente mecânica quântica. As “funções de onda” que expressam o movimento dos eletrões num átomo, segundo Schrödinger, terão a sua correspondência na “hibridização de orbitais”, segundo Pauling. E surge a “ressonância”, naturalmente e exemplificada... Com a utilização destes novos conceitos, Pauling explica por que uma ligação química tem determinada direção no espaço, por que certos ângulos e energias de ligação que se esperavam diferentes são, afinal, iguais, por que certas moléculas são inesperadamente planares... O metano tem quatro ligações equivalentes e o benzeno, por exemplo, é um “híbrido de ressonância”.

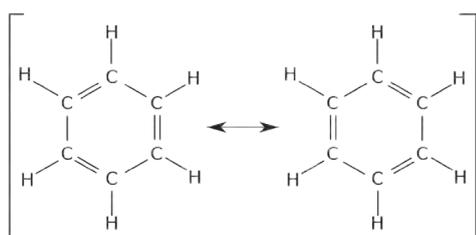


Figura 5 – Estruturas de ressonância do benzeno

No outono de 1927 Pauling estava de novo no CalTech, agora como professor assistente de química teórica. Trabalhava no estabelecimento de relações fiáveis entre os conceitos da mecânica quântica e os comportamentos observados em moléculas e cristais. Pauling queria atingir as estruturas moleculares e, se possível, correlacionar estrutura e função.

3. A NATUREZA DAS PROTEÍNAS

Em 1933, Pauling torna-se o mais jovem membro eleito para a *National Academy of Sciences*. O *Gates Laboratory* do CalTech e a Divisão de Química e Engenharia Química tiveram-no, respetivamente, como diretor e presidente desde 1937.

Nos anos 30 Linus Pauling recorre aos fundos da *Rockefeller Foundation* para custear as suas linhas de investigação – uma mão cheia de dinheiro disposta a fundamentar uma nova biologia associada às técnicas e aos conhecimentos químicos, físicos e matemáticos. Pauling bem conhecia a natureza da ligação química; agora era utilizar esse saber no esclarecimento da estrutura de moléculas orgânicas complexas – como as proteínas.

No início do século xx, o químico orgânico alemão Hermann Fischer (1852-1919; Prémio Nobel da Química em 1902) tinha feito estudos importantes sobre a natureza das proteínas. Individualizou os aminoácidos que as constituem e identificou o tipo de ligação que os une. Descobriu que formavam cadeias – as cadeias peptídicas. Sintetizou alguns péptidos e propôs que as proteínas seriam longos polipéptidos. Outros investigadores pensavam que uma proteína seria um conglomerado amorfo de pequenos péptidos.

Pauling inclinava-se para a primeira hipótese: uma proteína seria uma longa e linear cadeia de aminoácidos. Juntamente com Alfred Mirsky (1900-1974), professor de biologia celular no *Rockefeller Institute for Medical Research* em Nova Iorque, a passar um ano sabático no CalTech, publica uma teoria geral sobre a estrutura das proteínas, em 1936 [5]. Excelente conjectura! E a confirmação?

Passaram cerca de 15 anos, anos férteis em investigação sobre as propriedades magnéticas da hemoglobina e o papel dos antígenos e anticorpos na resposta imunológica. Postulou que o gene, a unidade funcional da hereditariedade, podia ser constituído por dois “cordões” complementares entre si. Escreveu o livro de texto “*General Chemistry*”, uma proposta revolucionária no ensino da química e “*College Chemistry – An Introductory Textbook of General Chemistry*”, com temática semelhante, mas visando a divulgação da ciência. Ambos foram um sucesso.

Entretanto, o estudo da estrutura das proteínas ganha dois colaboradores: o conceituado Robert (Bob) Corey (1897-1971), a partir 1937, e o jovem Herman Branson (1914-1995) em licença sabática durante 1948. E Pauling, muni-

do de bolas, os átomos, e bastõezinhos, as ligações, constrói os seus famosos modelos tridimensionais, afirma que (i) os ângulos, os comprimentos e as energias de ligação entre os átomos de qualquer proteína seguem exatamente o mesmo padrão dos de qualquer molécula orgânica; (ii) a ligação peptídica é planar; (iii) as ligações O=C–N–H são estabilizadas por ressonância; (iv) a ligação C–N tem caráter parcial de dupla ligação e, por tal, rotação dificultada; (v) a conformação de uma proteína e a interligação entre proteínas devem-se à existência de ligações de hidrogénio.

Afirme-se desde já que nem tudo é exatamente assim, mas quase tudo... A Segunda Guerra Mundial atrasa os feitos, mas não os elimina. Segue-se o episódio da “hélice α ”, bem exemplificativo do caráter de Pauling.

Seria possível? Cada volta da hélice teria 3,6 ou 5,1 aminoácidos, pensou com o coração a bater apressado o paciente impaciente. Estamos em 1948. Linus Pauling, com gripe e sinusite, enfastia-se num quarto de hotel em Oxford (Inglaterra). “Folhas de papel, lápis e uma régua”, pede ele a sua mulher. Desenha uma cadeia peptídica, aminoácido após aminoácido, com ligações a preceito. Enrola o papel em canudo, com ligações entre aminoácidos correndo segundo uma hélice. Ligações de hidrogénio? Lá estavam... mas o número de aminoácidos em cada volta da hélice não era um número inteiro: 3,6, que veio a ser designada por “hélice α ” ou 5,1, a “hélice γ ” [6]. Ainda conjeturas... E a confirmação?

Testadas as hipóteses, eliminadas as dúvidas, o duo Pauling e Corey publica uma nota com o título “*Two Hydrogen-Bonded Spiral Configurations of the Polypeptide Chain*” [7], que saiu em 1950, logo seguida de uma série de artigos, envolvendo o trio Pauling, Corey e Branson. Para além da estrutura “hélice α ”, as ligações de hidrogénio podiam também conduzir a outro tipo de estruturação – a “folha beta”; Pauling e Corey assim o demonstram. O arranjo tridimensional de cada proteína determina a sua função biológica específica.

A Linus Pauling foi outorgado o Prémio Nobel da Química em 1954: “pela sua pesquisa sobre a natureza da ligação química e a sua aplicação à elucidação da estrutura de substâncias complexas”.

4. O DNA DE PAULING

Face à complexidade das proteínas, o ácido desoxirribonucleico dos cromossomas celulares era uma molécula “simples”, com apenas 4 sub-unidades, os nucleotídeos (açúcar, um grupo fosfato e uma de 4 bases possíveis: adenina, guanina, timina e citosina). A hereditariedade devia estar ligada a complexidade, pensou Pauling. Quando se fez luz no pensamento de Pauling sobre a importância de bem conhecer o DNA, a ambição de ser o primeiro a desvendar a sua estrutura vai precipitá-lo para um erro de principiante. Em 1952, juntamente com Corey, publica um artigo onde pro-

põe um modelo em tripla hélice, com as bases direcionadas para o exterior e os grupos fosfato, retorcidos e apertados, com os seus hidrogénios ácidos dirigidos para o interior e estabelecendo ligações de hidrogénio... Impossível! Todos sabiam que os grupos fosfato do DNA libertavam o seu hidrogénio mesmo em meio neutro. Pouco depois, James Watson (n. 1928), Francis Crick (1916-2004), Maurice Wilkins (1916-2004) e Rosalind Franklin (1920-1958), no Reino Unido, colocavam a preceito as peças estruturais do DNA. Watson, americano, delirou – batera o seu famoso compatriota na sua própria área de investigação. Pauling ficou impressionado. Em visita a Cambridge, congratula os vencedores, almoça com Lawrence Bragg e janta com o casal Crick, na sua casa situada em “*Portugal Square*”. Como um “*gentleman*”...

5. PAZ E SAÚDE

Os primeiros sinais de desconforto cívico e político surgem em Pauling quando as bombas de Hiroxima e Nagasaki foram lançadas – 1945. Ava Helen, com uma educação de pensamento livre e ideais socialistas, incentiva a sua intervenção. Muito do seu tempo vai então ser devotado à causa da Paz e à abolição de armas nucleares.



©AIP Emilio Segre Visual Archives

Figura 6 – Protesto liderado por Linus Pauling junto à Casa Branca (Washington, D.C.) contra a retomada dos testes nucleares atmosféricos dos EUA

O clima político nos Estados Unidos era altamente conservador e o medo do comunismo dominava os espíritos – era a “Guerra Fria”. Pauling sofre inquéritos e investigações policiais. Não, não era comunista, sim, jurava lealdade à nação.

“*No more war!*”, foi lema e foi publicação, onde uma detalhada análise das implicações de uma guerra nuclear teve a sua veemente expressão. Seguiram-se outros documentos afins. O Prémio Nobel da Paz foi atribuído a Linus Pauling

em 1962; recebeu-o no ano seguinte. Para a classe política americana tratou-se de um “insulto”. O CalTech manteve um silêncio ensurdecedor.

O CalTech fora durante mais de quatro décadas a “casa de Pauling”. Agora, porém, a sua marginalização era evidente. Estamos em 1963 e, em rápida sucessão, Linus Pauling abdica do CalTech e da presidência da *American Chemical Society*, para a qual fora eleito em 1949. Vai integrar o *Center for the Study of Democratic Institutions*, em Santa Bárbara, Califórnia, em 1967-69 é professor de química na Universidade da Califórnia, em San Diego e, em 1969-73 assume cargo idêntico na Universidade de Stanford, no *Silicon Valley*.

Após estudos sobre a vitamina C, publica o seu *best-seller* “*Vitamin C and the Common Cold*” (1970). Em 1973, Pauling funda e dirige o *Institute of Orthomolecular Medicine* [8], em Menlo Park, Califórnia. Em 1975, publica “*Chemistry*”, em colaboração com o seu filho Peter Pauling. Depois, com o médico escocês Ewan Cameron, o livro “*Cancer and Vitamin C*” dedicado à natureza, causas, prevenção e tratamento do cancro com doses maciças de vitamina C. Em 1986 foi a vez de “*How to Live Longer and Feel Better*”, um livro de divulgação, onde se inscrevem as suas ideias sobre nutrição e saúde; foi outro *best-seller*.

Algumas das interpretações e conclusões que Pauling apresenta são verdades indiscutíveis. Outras, porém, levantaram duras críticas – seria ciência o que Pauling prognosticava? Recentemente, o Instituto Francis Crick, em Londres, brindou-nos com a notícia de que a administração de Aspirina C (ácido acetilsalicílico mais vitamina C) a doentes com cancro, em conjugação com anticorpos específicos – “imunoterapia” – é uma abordagem muito promissora na resposta imunitária contra tumores malignos [9]...

6. EPÍLOGO

A natureza da ligação química – a hibridização de orbitais e a ressonância, a eletronegatividade, os arranjos cristalinos e as suas regras, a ligação covalente, a ligação iónica e a ligação de hidrogénio... A natureza da estrutura das proteínas – a ligação peptídica, a hélice alfa e a folha beta... O ensino da química – os modelos, os livros, as palestras... Quase, quase a estrutura do DNA... Desenvolvimentos na área da cristalografia dos raios X, da difração eletrónica, da mecânica quântica aplicada... As derivações da química para a imunologia e o nutricionismo... Tal como sucedera com Gilbert Lewis, Pauling entendia que a estrutura molecular era o conceito unificador que mantinha fortemente unidas a física, a química, a biologia, a bioquímica... e as nascentes medicina ortomolecular e biologia molecular. Cedo ganhou o estatuto de “fenómeno na ciência”. Sobre ele choveram honras, prémios, medalhas, doutoramentos *honoris causa* sem conta.

Era um orador brilhante e um excelente professor. E, tal como Lewis, não pode ser apelidado de químico-físico, químico inorgânico ou químico orgânico; de bioquímico, também não. Cada um *per si* ficaria sempre aquém do que Pauling foi. Ele era um e era todos.

Pauling faleceu no dia 19 de agosto de 1994, no seu rancho na costa *Big Sur*, na Califórnia. Em 1991 tinha-lhe sido detetado cancro prostático e retal. Fora submetido a duas operações cirúrgicas, mas dispensara qualquer outro tratamento convencional e apostara na toma de grandes quantidades de vitamina C.

Talentoso como era, Pauling viveu no limite entre a genialidade e a loucura. A criatividade está sempre associada a outro olhar sobre as coisas sempre vistas; e a dar importância aos pormenores laterais ao fulcro de um problema. É esta sensibilidade especial, que Pauling tinha bem refinada, que o fazia saltar das posições “normais” e correr os riscos de ir para além da “realidade”. O valor da inovação, da diferença, e a tolerância necessária para aceitar a ambiguidade e a incerteza que pode criar.

“Penso em mim próprio como sendo um cristal multifacetado com muitas dimensões”, disse-nos ele. Assim era Linus Pauling [10].

REFERÊNCIAS

- [1] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3.^a ed., Cornell University Press, Nova Iorque, 1960
- [2] R. Gonçalves-Maia, *Lewis*, Série “Dos Átomos e das Moléculas”, n.º 1, LF Editorial, São Paulo, 2016
- [3] O *Oregon Agricultural College* tem formalmente este nome desde 1890 e está integrado na *Oregon State University*, uma das universidades estatais norte-americanas de mais elevado nível de atividade científica
- [4] O casal teve 4 filhos: Linus Carl Jr. (n. 1925), que será médico psiquiatra, Peter Jeffress (1931-2003), químico e professor universitário como seu pai, Linda Helen, (n. 1932) e Edward Crellin (1937-1997), biólogo e professor universitário
- [5] A.E. Mirsky, L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **22** (1936) 439-447
- [6] A estrutura “hélice γ ” nunca foi encontrada em proteínas
- [7] L. Pauling, R.B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950) 5349
- [8] A “medicina ortomolecular” tem por objetivo “a preservação de uma boa saúde e o tratamento de doenças através da variação das concentrações no corpo humano das substâncias que normalmente nele estão presentes e são necessárias à saúde” – palavras de Pauling
- [9] C. Reis e Sousa *et. al.*, *Cell*, **112**, (2015) 1257-1270
- [10] R. Gonçalves-Maia, *Pauling*, Série “Dos Átomos e das Moléculas”, n.º 2, LF Editorial, São Paulo, 2016

Submit to

 **EurJOC**
European Journal of
Organic Chemistry

www.eurjoc.org



Cover Picture

Peter Bäuerle et al.
A Dinuclear (bpy)Pt^{II}-Decorated Crownophane

Microreview

Chang-Hee Lee et al.
Calix[4]pyrrole-Based Anion Receptor Chemistry

A sister journal of *Asian Journal of Organic Chemistry*

A Journal of



ChemPubSoc
Europe

Supported by

ACES

WILEY-VCH

www.eurjoc.org



ChemPubSoc
Europe

PIONEIROS DO CAOS*

Jorge C. G. Calado**

Universidade de Lisboa-IST

jcalado@ist.utl.pt

Pioneers of Chaos – Who are the pioneers? How did everything begin? For the Greeks, in the beginning there was Chaos. Rebel, Rameau and Haydn set chaos (and the separation of the four elements) to music. Simon Schama declared Turner the 'painter of chaos'. Feigenbaum, a pioneer in chaos theory, drew inspiration from the paintings of Turner and van Gogh. In the arts, fragmentation (atomization) led to chaos. In the 1950s and 60s writers, painters and composers rejoiced in chaotic methods of creation, and scientists followed them with powerful aleatory techniques to solve complex problems. Chaos means gas and disorder is measured by entropy. This lecture is a random walk across time and space guided by the sciences and the arts.

Quem são os pioneiros? Quando ou como tudo começou? Para os Gregos, no princípio era o Caos. Rebel, Rameau e Haydn puseram em música o desembrulhar do caos (e a luta dos quatro elementos para se separarem uns dos outros). Turner foi, no dizer de Simon Schama, "o pintor do caos". Feigenbaum inspirou-se nas pinturas de Turner e de van Gogh para encontrar soluções para questões de turbulência e outros problemas não-lineares. A borboleta e o atrator de Lorenz confundem-se. A fragmentação nas artes gerou caos. Nos anos 1950 e 60, escritores, pintores e compositores reuniram-se à volta do caos, e os cientistas aproveitaram a moda para inventar poderosos métodos aleatórios para resolver os mais diversos problemas. Para um químico, caos é sinónimo de gás e a desordem é medida pela entropia. A criatividade vive paredes-meias com o caos. A palestra será um passeio aleatório através dos tempos sobre o caos, guiado pelas ciências e pelas artes.

A conferência começou com uma breve análise de uma imagem de Jim Bright, reputado psicólogo organizacional anglo-australiano e co-autor (com Robert Pryor) de "The Chaos Theory of Careers" (2011): uma imaginativa quadrícula de palavras (nuvem de palavras ou *wordle*) onde sobressaem CAOS, COMPLEXIDADE, MUDANÇA, SORTE (Figura 0). A inovação e a criação florescem nas margens do caos, da desordem, do aleatório, do paradoxo, etc. Verifiquei, com prazer, que *empreendedorismo* não faz parte deste vocabulário.



Figura 0 – JIM BRIGHT, Nuvem de palavras, 2012

* Conferência proferida na Quinta das Lágrimas (Coimbra) a 24 de Julho de 2016, integrada no Festival das Artes "Pioneiros".

** Professor Emérito de Química-Física da Universidade de Lisboa-IST Crítico cultural do *Expresso*

1. PIONEIROS NAS ARTES E NAS CIÊNCIAS

Pioneiros eram os profetas e as sibilas que sabiam o futuro antes de ele acontecer. Pioneiro foi São João Baptista que anunciou e baptizou o verdadeiro Messias, Jesus Cristo. Os pioneiros abrem o caminho para os deuses e para os génios. Ao contrário de Haydn, Mozart não foi um pioneiro. Não originou nada de novo; bastou-lhe, em 35 anos de vida, ser o maior compositor de todos os tempos. Henri Matisse não foi um pioneiro (mas foi, talvez, o maior pintor do século XX). Ao dobrar em 1434 o Cabo Bojador – que não é nenhum ponto de chegada – Gil Eanes foi um pioneiro. O inglês Daniel Defoe e o irlandês Jonathan Swift foram pioneiros: o primeiro, porque inventou o romance moderno com a história de Robinson Crusoe (1719); o segundo, porque criou a ficção científica com as viagens de Lemuel Gulliver (1726) e, satirista que era, avançou com propostas modestas para a solução de problemas complexos (1729). [*Problema*: o fardo que as crianças pobres são para as suas famílias ou para o Estado. *Solução*: vendê-las ainda tenras, com um ano de idade, a famílias ricas, pois cozidas, guisadas, assadas, ou servidas em *fricassée* ou *raguût*, constituem um alimento nutritivo e saudável. O célebre ensaio de Swift é uma denúncia implacável da pobreza e fome na Irlanda.] Nicéphore Niépce foi outro pioneiro: não foi fotógrafo, mas abriu literalmente as janelas à fotografia. A imagem mais antiga que subsiste é a vista da janela da sua casa em Le Gras, a propriedade da família, obtida com um tempo de exposição de vários dias (o que explica as sombras à esquerda e à direita, Figura 1).



Figura 1 – NICÉPHORE NIÉPCE: Ponto de vista da janela da casa em Le Gras, Saint-Loup-de-Vareannes, 1826/7

Em França, Emilie, Marquesa de Châtelet e amante de Voltaire, foi uma pioneira nos seus amores tal como na educação científica que deu aos filhos e na tradução e propagação das ideias de Newton. Mas na ciência as coisas são um tudo-nada diferentes. Em geral os pioneiros coincidem com os grandes inovadores e criadores. Na Física, Isaac Newton, tal como Albert Einstein, foram pioneiros. Com eles, de repente, fez-se luz. Robert Boyle foi pioneiro em quase todas as áreas da química. Aliás, "O Químico Céptico", publicado por Boyle em 1661, marca o nascimento da química moderna (e ao mesmo tempo apresenta o cientista, não como um político, mas como uma pessoa que questiona tudo e duvida de tudo). Évariste Galois foi um pioneiro: criou a teoria dos grupos que à data não servia para nada, e hoje serve para quase tudo – na matemática como na física, na cristalografia como na química, na robótica como na criptografia. Morreu estupidamente num duelo em 1832, e as suas últimas palavras para o irmão mais novo foram: "Não chores, Alfredo. Preciso de toda a minha coragem para morrer aos 20 anos". Pioneiro foi Carl Linnaeus que baptizou as espécies usando um sistema binário antes dos computadores (*Homo sapiens*). O que Charles Lyell fez para as pedras e rochas, Charles Darwin fez para as espécies: outros dois pioneiros. Na célebre debate sobre a evolução entre o Bispo Samuel Wilberforce e o biólogo Thomas Henry Huxley no Encontro Anual da Associação Britânica para o Progresso da Ciência em 1860 (Oxford), parece que o bispo terá perguntado ao biólogo se descenderia do macaco pelo lado paterno ou materno; ao que Huxley teria respondido que não se envergonhava de ter um macaco como antepassado, mas que se envergonharia de ter como parente um homem capaz de usar os seus grandes dotes de oratória para obscurecer a verdade. Darwin foi o maior cientista de sempre.

2. NO PRINCÍPIO ERA O CAOS

A palavra pioneiro aponta para um **passado**. O grande mistério está no começo. Quem começou o quê? Quando? E antes? O povo entende estas coisas quando debate a questão da galinha ou do ovo. Ou da pescada que antes de o ser já o era. O princípio do tempo: é este o enigma. No entanto é fácil ultrapassar o mistério incompreensível se nos lembrarmos que segundo a teoria da relatividade geral – que

faz agora 100 anos – o tempo e o espaço não são absolutos (como pensava Newton), mas sim uma consequência da matéria e da energia do universo. Antes do universo não há tempo (nem espaço). A pergunta não faz sentido.

Cada cultura tem direito à sua cosmogonia (embora haja semelhanças entre elas). No coração da África, o povo boshongo acreditava que no princípio só havia trevas, água e um deus todo-poderoso chamado Bumba que, com dores de barriga, regurgitou o Sol (que secou parte da água, dando origem à terra e às nuvens), e depois vomitou a Lua, as estrelas e nove animais (o leopardo, o crocodilo, a cabra, a águia, a tartaruga, o peixe, a carocha, etc.); no fim, vomitou os homens. Água, fogo, terra. Para os Gregos, no princípio de todas as coisas estava o Caos (que deu origem à noite e à escuridão). O caos seria uma massa informe na qual todos os elementos estavam misturados. E os elementos seriam a terra, água, ar e fogo. Foi esta a concepção que perdurou cerca de dois mil anos, atravessando toda a Idade Média e a Renascença.

É na música francesa da primeira metade do século XVIII que vamos encontrar uma pletera de exemplos. O caos e os elementos estavam então musicalmente na moda. Michel-Richard de Delalande e André Cardinal (Destouches) foram talvez os primeiros com a ópera-ballet "Les Éléments" composta a quatro mãos, primeiro para a corte (1721) e quatro anos depois para a Académie Royale de Musique. Mas o exemplo mais notável é o bailado "Les Eléments" (1737), de Jean-Féry Rebel, que começa com a primeira dissonância da história da música. É também o primeiro cacho (*cluster*) de notas avulsas. O propósito de Rebel era descrever "aquela confusão que reinava entre os elementos antes do momento em que, sujeitos a leis invariáveis, eles tomaram os seus lugares na ordem natural das coisas". Para a representação do caos, "atrevi-me a ligar a ideia da confusão dos elementos à confusão das harmonias. Arrisquei a fazer ouvir primeiro todos os sons juntos, ou melhor todas as notas da oitava [escala de ré menor] unidas num único som". O acorde soa a um tabuleiro de talheres a cair ao chão... Aos poucos, os elementos desembaraçam-se e conseguimos reconhecer a terra nas notas pulsantes do baixo contínuo, a água fluindo nas frases da flauta, o ar nos trilos e pausas do piccolo e o fogo na música espevitada dos violinos. Não há muito tempo (2009) houve uma interessante interpretação coreográfica da obra de Rebel pelo bailarino Juan Kruz Diaz de Garaio Esnaola, na qual o intérprete, após grandes esforços e contorsões, vomita uma pedra. Um eco da cosmologia dos Boshongos?

Jean-Philippe Rameau também arriscou uma música ex-cêntrica e algo desconjuntada ao abordar o desembrulhar do caos e a libertação dos elementos na abertura da ópera "Zaïs" (1748), cujo protagonista é o espírito do ar. Na abertura, Oramasès, o rei dos génios, acorda os vários espíritos elementares. Meio século depois, Joseph Haydn inspirar-se-ia em Rebel para a 'representação do caos' no início da sua oratória "Die Schöpfung" (A Criação, 1798). O curioso é que encontro semelhanças entre esta concepção de um caos original que se resolve nos quatro elementos e a ideia

hoje universalmente aceite do Big Bang. Imaginem um ponto de densidade infinita. O Universo nasceu há cerca de 13,8 biliões de anos com essa explosão, e em 1964 Arno Penzias e Robert Wilson descobriram a Radiação Cósmica de Fundo (micro-ondas) – o eco visual do Big Bang, a 'face de Caos', a mais antiga luz que alguma vez poderemos ver, emitida 380 000 anos após o Big Bang, quando o Universo se tornou suficientemente transparente para os fotões de luz poderem viajar livremente pelo espaço. O mapa, sobejamente conhecido, com as suas variações de densidade e uma temperatura média de 2,7 K, é tão belo como uma pintura coeva abstracto-expressionista. Saliente-se que 380 000 anos não é nada na vida do Universo. Se este tivesse nascido há um ano, corresponderia a apenas 0,87 segundos de vida.

3. A IMPORTÂNCIA DOS GASES

No princípio do século XVII, o belga Joan Baptista van Helmont teve a ideia genial de associar o caos aos gases (Figura 2). Descobriu o dióxido de carbono – que provou ser distinto do ar – estudou e caracterizou mais de uma dúzia de gases e inventou a palavra **gás**, cuja raiz grega é a mesma de caos. Van Helmont é também um pioneiro, por outras e variadas razões, nomeadamente pela ideia da conservação da matéria e pela concretização da famosa experiência do salgueiro que pretendia demonstrar que a matéria vegetal era apenas feita de água. Aliás, acreditava que havia apenas dois elementos: água e ar.



Figura 2 – Joan Baptista van Helmont (1579-1644)

Seria a invenção da bomba de vácuo e o desenvolvimento das técnicas do estudo dos gases no século XVII – por Robert Boyle e pelo seu assistente Robert Hooke – que permitiriam a descoberta do oxigénio no século seguinte e a revolução química operada por Antoine Lavoisier, o filho da química.

Sem saber, van Helmont tinha razão: na ausência de outras forças, o movimento das moléculas dos gases é completamente caótico (aleatório). A liberdade sem regras dá nisto: anarquia completa. Quando a confusão é grande, recorremos às médias e à estatística (nem sempre com as melhores intenções). À temperatura ambiente, a velocidade média das moléculas do ar (oxigénio e nitrogénio) é da ordem das centenas de metros por segundo, isto é, mais de mil quilómetros por hora (a velocidade de um avião). (O caos tem a violência impressa na sua matriz.) Falar em velocidade média das moléculas é falar de energia cinética média que é uma medida da temperatura. Assim nasceu a teoria cinética dos gases (TCG). Em dias de calor, as moléculas movimentam-se mais depressa, mas não o sentimos na cara porque o fazem em todas as direcções; se o movimento fosse organizado num vento, sentiríamos uma baforada refrescante. Einstein baseou-se na TCG para perceber e estudar o movimento browniano (1905), descoberto por Robert Brown em 1827 ao observar ao microscópio o movimento desordenado de grãos de pólen suspensos na água (empurrados pelo movimento das moléculas invisíveis da água). Parecia que estavam vivos!

Após vários pioneiros no século XVIII (o suíço Daniel Bernoulli, etc.), quem fechou a cúpula da teoria cinética dos gases foi o físico austríaco Ludwig Boltzmann. Fê-lo no último quartel do século XIX, quando para muitos e bons cientistas os átomos e as moléculas não eram reais – apenas figmentos da imaginação de filósofos delirantes. Foi também Boltzmann quem nos legou uma interpretação estatística da entropia, a propriedade que mede caos. Fê-lo através de uma equação universal (importante também na teoria da informação), que por ironia ficou gravada no seu túmulo, em Viena (Figura 3). A entropia (caos) aumenta com a temperatura e torna-nos menos organizados e produtivos. Amargurado e deprimido pela recusa de muitos colegas em aceitar as suas ideias, Boltzmann acabou por se suicidar em 1906 por enforcamento.



Figura 3 – Túmulo de Ludwig Boltzmann no Cemitério Central de Viena

4. TURNER E AS BORBOLETAS

Enquanto os cientistas procuravam lidar com o caos e metê-lo na ordem através da estatística, os artistas românticos aproveitavam-no como fonte de inspiração. A teorização do sublime das emoções fortes, feita por Edmund Burke num famoso ensaio publicado em 1757, só veio espelvar a imaginação. Associe-se o belo ao perigoso e temos uma combinação quase letal. O meu próximo exemplo vem da pintura. Pego na palavra do historiador Simon Schama que chamou a J. M. W. Turner o pintor do caos. Já sabíamos que Turner era o pintor da luz e da côr, o pintor dos elementos, o pintor da continuidade dos estados líquido e gasoso. Onde está o horizonte no "Pôr-de-Sol sobre um lago", pintado em 1840 (Figura 4)?



Figura 4 – J. M. W. TURNER, Pôr-de-Sol sobre um lago, 1840

O curioso é que a pintura de Turner inspirou muito boa ciência no século XX. Mitchell Feigenbaum, um dos pais-fundadores da teoria do caos nos anos 1970, confessou que a análise dos quadros de Turner lhe proporcionou muitas ideias para a solução dos problemas de turbulência (e outros, não-lineares) que lhe interessavam. As técnicas de pincelada de Turner exibem fractais e arremedos de conjuntos de (Benoît) Mandelbrot! Para Feigenbaum, "O que os artistas têm feito é perceber que há poucas coisas importantes, e ir à procura delas" Outra frase lapidar de Feigenbaum: "A arte é, de certo modo, uma teoria acerca da maneira como os seres humanos vêem o mundo". Nada que Shakespeare não soubesse. Não recomendara Hamlet – no discurso à trupe itinerante de actores – que, para maior verdade de comunicação, erguessem o espelho e o virassem para a natureza? Não admira que James Gleick tenha escolhido a figura excêntrica e romântica de Feigenbaum - um homem de bonita cabeleira branca à Einstein – para protagonista do Prólogo do seu *bestseller* "Chaos - The Making of a New Science" (1987). Sim, o estudo das condições, princípios ou leis que regulam o caos era/é uma nova ciência: não-linear, imprevisível, complexa, integradora, multidisciplinar. Uma nuvem é mais interessante do que uma galáxia! Depois da ultra-especialização induzida pela construção da bomba atômica nos anos 1940, com o caos e a complexidade a ciência regressava à norma da multidisciplinaridade. Porque o caos está em todo o lado:

na matemática, física, química, biologia, engenharias, arquitectura, economia, sociologia, planeamento urbano, política, etc. Cientistas do caos de todo o mundo, uni-vos!

Sabemos que os (quatro) elementos podem libertar quantidades imensas de energia e gerar situações e estados caóticos – em sentido real e figurado – como acontece nos terremotos, *tsunamis*, tornados e incêndios. Por exemplo, o tornado que em 2011 assolou Joplin, no Missouri (EUA), matou mais de 150 pessoas e destruiu milhares de casas (Figura 5).



Figura 5 – Joplin, Missouri (Tornado), 2011

Meu Deus! Onde terá isto começado? Terá sido o proverbial bater das asas de uma borboleta no Brasil? Em 1963 Edward Lorenz (outro pioneiro do caos) propôs um modelo matemático simplificado para o estudo da convecção atmosférica, tendo depois verificado que as soluções se tornam caóticas para certas condições iniciais, certos valores dos parâmetros das equações. Assim nasceu o belo atrator de Lorenz que mais parece uma borboleta (Figura 6).



Figura 6 – Atrator de Lorenz

5. A FRAGMENTAÇÃO DO ESPAÇO-TEMPO

A fragmentação (atomização) conduz ao caos. Lembro-me dum filme genial de Howard Hawks, estreado em 1938 (o

ano em que eu nasci), "Bringing Up Baby" (Duas Feras). Pouco importa que o *baby* do título seja um leopardo (um dos animais vomitados pelo deus Bumba). É a história de um paleontólogo (David), nas vésperas do casamento, a contas com o projecto da sua vida: a reconstrução do esqueleto de um *Brontosaurus*; só lhe falta encontrar a clavícula intercostal. Até que entra em cena uma herdeira estouvada (Susan) com o osso perdido (que fora enterrado pelo cão). O resto fica a cargo da arte e do *timing* consumados de Gary Grant e de Katharine Hepburn. E tudo se resolve com o desmoronar do esqueleto já montado...

Na pintura, a fragmentação das pinceladas surge com o impressionismo e o pós-impressionismo (pontilismo, etc.). Não admira que, à época, a pintura impressionista tenha sido recebida com comentários de escárnio e de mal-dizer. Mas penso que perceberão porque é que Vincent van Gogh foi outro pintor turbulento muito admirado por Feigenbaum (Figura 7). Os grandes artistas sabem coisas que os melhores cientistas desconhecem.



Figura 7 – VAN GOGH, Campo de trigo com corvos, 1890

O poeta dos sons e da gramática quebrada é Stéphane Mallarmé, que revolucionou a sintaxe jogando com o ritmo sonoro do verso, transpondo palavras e omitindo elementos gramaticais. Na música, o pioneiro do caos foi Richard Wagner, com o célebre acorde do "Tristão" (1859). A escala é cromática: não bastam os tons, são precisos também os meios-tons (os sustenidos e os bemóis); e os silêncios. Com a escala partida em pedaços, a música nunca mais será a mesma. Daqui ao atonalismo e ao dodecafonismo serial serão uns meros passos. O acorde do "Tristão e Isolda" é um acorde não-resolvido, capaz de produzir ansiedade – uma bela metáfora para o amor impossível dos protagonistas (que só terá solução nessa voluptuosidade suprema que é a morte, com o *Liebestod*). Haverá coisa mais caótica do que a paixão?

6. O ZEITGEIST DOS ANOS 1950

Nos anos 1950 e 60 todas as artes – e as ciências, também – convergiram no caos. Seria o *Zeitgeist*, esse Espírito dos Tempos? Creio que se trata de uma situação única na história do conhecimento. Chamem-lhe uma reacção à Guerra Mundial de 1939-45, mas os anos 1950 foram também os do "You have never had it so good" (Nunca estiveram tão bem), nas palavras do primeiro-ministro britânico, Harold Macmillan, em 1957. O que aconteceu? Nas artes desapareceram a lógica linear, a hierarquia do espaço e o fluxo temporal. Até então sentíamo-nos confortáveis e prote-

gidos: a pintura tinha um tema e um centro; a narrativa, um princípio, um meio e um fim. Quando olhamos para a "Mona Lisa" o centro está no sorriso e não na paisagem imaginária; quando ouvimos um andamento de uma sinfonia de Beethoven, sentimos que percorremos um caminho e sabemos quando chegamos ao destino e apetece dar palmas. De certo modo o que aconteceu no pós-Guerra correspondeu a uma democratização dos sons, das palavras e das pinceladas; infelizmente o povo fugiu em debandada. Começou o grande divórcio entre o público e a arte contemporânea. Nas ciências, porém, reconheceu-se a utilidade dos métodos aleatórios (*random walk*, Monte Carlo, etc.) na solução de problemas complexos.

Nas artes – e aqui incluo a literatura, a música, a pintura, as artes performativas – as metodologias foram as mais variadas: a improvisação, o acaso, a colagem desordenada e a suspensão do tempo. A divisão clássica, devida a Gotthold Lessing, em artes do espaço e artes do tempo (no "Laocoonte", um ensaio sobre os limites da pintura e da poesia, publicado em 1766), deixou de fazer sentido. Agora a metodologia prevalecia sobre o resultado. Jackson Pollock saltava para dentro da tela e borrifava-a com tinta (Figura 8).



Figura 8 – HANS NAMUTH, Jackson Pollock a pintar 1950

O quadro deixava de ter um centro e um tema e todos os dm² eram democraticamente equivalentes. A maneira como fora criada a pintura era a sua mais-valia. Em 1958, William S. Burroughs e Brion Gysin redescobriram uma técnica *Dada* de escrita. A receita era: "Pegue numa página mais ou menos de sua autoria, ou de qualquer escritor, vivo ou morto. Corte-a em várias tiras com uma tesoura ou lâmina, conforme quiser, e reorganize as várias secções. Sem olhar para elas. Depois reescreva o resultado". Foi assim que apareceu o seminal "The Naked Lunch" (1959).

No "Pli selon Pli" (Prega sobre Prega) de Pierre Boulez – uma peça em cinco andamentos, começada em 1957, sobre

poemas de Mallarmé – a música é muito bem construída mas não evolui. Por exemplo, no segundo andamento ('Le vierge, le vivace et le bel aujourd'hui') a linha vocal vagueia como o movimento browniano. O poema, abstracto, não narra uma história; apenas evoca situações e emoções. Boulez, por seu turno, encontrou os equivalentes tímbricos (flauta, clarinete, trompa, harpa, celesta, violeta, percussão, etc.) que lhe permitiram criar um universo de sonoridades novas. Devo dizer que por detrás desta música está uma rigorosa metodologia de composição. Só resta acrescentar que na música e literatura, nas artes visuais e performativas é John Cage o pioneiro de todos os modos mais ou menos aleatórios de pensar e criar. Na "Lição sobre Nada" (1949) afirmou: "Não precisamos de destruir o passado. Já desapareceu". E também: "Não tenho nada para dizer / Já o disse / E isso é poesia".

Passando às ciências moles e duras gostaria de começar com os polígonos aleatórios (convexos e côncavos) desenvolvidos por Fred Attneave e seus colegas em estudos de percepção visual nos anos 1950 (Figura 9). Em vez de recorrer a objectos reconhecíveis, Attneave construiu polígonos onde o comprimento e a direcção de cada lado eram determinados por métodos aleatórios. Não são muito diferentes dos coloridos recortes geométricos criados por Matisse na última década da sua vida (morreu em 1954).

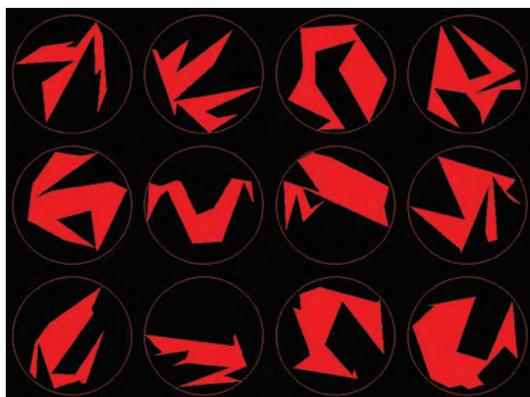


Figura 9 – FRED ATTNEAVE + MALCOLM ARNOULT, Conjunto de polígonos aleatórios, 1956

O meu último exemplo é-me particularmente querido, pois foi determinante na evolução da minha carreira como investigador. Aprendi-o quando estava a preparar o meu doutoramento em Oxford. Com a nova geração de computadores de alta velocidade tornava-se possível estudar estatisticamente o comportamento de sistemas de moléculas esféricas, por exemplo as dos gases raros, árgon e cripton. O modelo mais simples era assimilá-las a esferas rígidas (como bolas de bilhar), sem forças atractivas mas com forças repulsivas infinitas quando se tocavam. Os métodos de cálculo mais expeditos eram os de Monte Carlo (aleatório) e/ou Dinâmica Molecular (aplicando as leis do movimento de Newton). O grande pioneiro destes métodos no final dos anos 1950 foi Berni Alder (com Thomas Wainwright) – o fundador da Simulação Molecular, o terceiro pilar da solução de problemas científicos (a juntar à teoria e à experiência). Foi assim que se chegou à conclusão de que o fenómeno da fusão (passagem do estado sólido ao estado

líquido/fluido) depende apenas das forças repulsivas (Figura 10). Na imagem da esquerda vêem-se os movimentos das partículas (moléculas) em torno das posições regulares, bem definidas, do sólido; na da direita, a uma temperatura mais elevada, as partículas já vagueiam livremente de uma posição para outra (fluido).

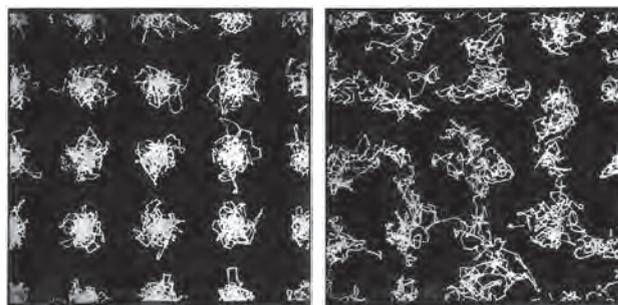


Figura 10 – Trajectórias das partículas nas simulações moleculares de Alder e Wainwright: sólido (esq.) e fluido (dir.), 1960

Se é verdade que o binómio de Newton é tão belo como a Vénus de Milo (o que é há é pouca gente para dar por isso) – como afirmou Álvaro de Campos – então arrisco afirmar que estes resultados de Alder e colaboradores são tão belos como as pinturas de Pollock e de outros artistas abstracto-expressionistas, que valem centenas de milhões de dólares.

A boa notícia é que Berni Alder está vivo e activo aos 91 anos. Tanto quanto sei, continua a ir duas tardes por semana ao Lawrence Livermore National Laboratory, na Califórnia. Judeu, nascido na Alemanha, a família emigrou para a Suíça em 1932 (por razões óbvias). Em 1941, aos dezasseis anos, Berni fugiu da Suíça num comboio selado, atravessou a França ocupada pelos Nazis e veio para Portugal, de onde embarcou para os EUA. O resto faz parte da História da Ciência, e aqui o temos em 2009 a receber a Medalha Nacional da Ciência das mãos do Presidente Obama (Figura 11).



Figura 11 – Berni Alder recebendo a *National Medal of Science*, 2009

Shakespeare é que sabia tudo. Neste ano em que se comemoram os 400 anos da sua morte, termino com a fala de Edgar no final do "Rei Lear" (na tradução de Álvaro Cunhal): "Temos de obedecer à corrente destes tristes tempos; dizer o que sentimos, não o que deveríamos dizer; os mais velhos suportaram o pior; nós, que somos jovens, não veremos tantas coisas, nem viveremos tanto". Sim, os tempos são tristes e perigosos e temos de enfrentar o caos ao virar da esquina.

BREVE ENSAIO SOBRE O GALENISMO E IATROQUÍMICA NA FARMÁCIA PORTUGUESA DO SÉCULO XVIII*

Wellington Bernardelli Silva Filho**

Centro Interuniversitário de História e Filosofia das Ciências do Departamento de História e Filosofia das Ciências da Universidade de Lisboa
fc45881@alunos.fc.ul.pt

Brief Essay about Galenism and Iatrochemistry in the 18th Century Portuguese Pharmacy – *During the Renaissance, the Galenism gradually came to be replaced by Iatrochemistry and Iatromechanics theories; however, it found a remarkable survival in Portugal and can be found as an accepted paradigm even in the late 18th century. Nonetheless, although their wide presence in the first half of the century, the last fifty years have been characterized by the replacement of Galenical theory for the chemical pharmacy.*

Ainda que durante o Renascimento o galenismo tenha gradualmente sido substituído pelas teorias iatroquímicas e iatromecânicas, em Portugal, no entanto, ele encontrou uma sobrevida notável, podendo ser encontrado como paradigma aceite até ao final do século XVIII. Todavia, ainda que forte na primeira metade do século, os cinquenta últimos anos caracterizam-se por uma crescente substituição das bases galénicas em favor da adoção de uma farmácia de origem química.

INTRODUÇÃO

Lente da Universidade de Coimbra e, posteriormente, médico pessoal da rainha D. Maria I, o médico Francisco Tavares (1750-1812) é o autor da primeira farmacopeia oficial de Portugal. Sob o título de *Farmacopeia Geral para o Reino, e Domínios de Portugal*, a obra atendia, além da resolução presente nos Estatutos Pombalinos (1772), a necessidade de balizar o campo farmacêutico dos fins do século XVIII [1]. Ainda que impressa somente no final do século XVIII, o período anterior conheceu uma série de publicações da mesma ordem, assinadas por autores com diferentes trajetórias socioeconómicas e profissionais, que não raras vezes possuíam pensamentos médicos-farmacêuticos antagónicos. A multiplicidade das farmacopeias setecentistas traduz a heterogeneidade paradigmática existente na farmácia portuguesa.

Dentre as muitas farmacopeias publicadas, a *Farmacopeia Dogmática* do frei João de Jesus Maria, monge boticário do Mosteiro de Santo Tirso de Riba Ave, possui uma passagem que ilustra claramente a pluralidade paradigmática do período. Em dado momento, quando caracterizava a farmácia e sua constituição metodológica, o autor assinalou que a mesma divide-se em *Galénica* e *Química*. A primeira das teorias, o frei Jesus Maria identificou como própria da tradição grega, árabe e romana sobre a eleição e preparação dos medicamentos; enquanto a segunda, praticada pelos *modernos*, produzia remédios mais *exaltados* e de *avançada actividade*. Todavia, como escreveu o autor, nenhuma das duas práticas se impõe como método melhor ou mais

eficaz na preparação dos fármacos, mas antes “[...] ambas, he certo, devem conspirar uniformemente, para boa elaboração, e fabrica dos Medicamentos [...]” [2].

Como expresso no excerto acima, a farmácia setecentista portuguesa caracteriza-se pela tentativa, seja em maior ou menor medida, em conciliar a farmácia galénica e a farmácia química, como se as duas pudessem existir em regime de complementaridade, atuando em conjunto para uma melhor execução do ofício boticário. O processo de conciliação foi especialmente presente na primeira metade do século, enquanto a segunda metade vivenciou uma gradual renúncia das bases tradicionais que balizavam a teoria galénica [3]. Todavia, mesmo que a aceitação seja menor na segunda metade do século, como mostra o frei Jesus Maria, os métodos galénicos persistiram até ao final do século XVIII como método empregado no fabrico de medicamentos e diagnóstico das enfermidades.

Nesse sentido, num primeiro momento, o presente texto tem como objetivo traçar as principais características históricas do galenismo e da química farmacêutica. Posteriormente, compreender as razões da persistência galénica em Portugal, bem como lançar luzes sobre a forma como se deu a gradual substituição de suas bases teóricas em favor de uma farmácia predominantemente química. Para tanto, serão utilizados como fontes de pesquisa as publicações de interesse médico-farmacêutico produzidas durante o período, assim como a análise sobre as formas de ensino e acesso à profissão farmacêutica no país.

GALENISMO E IATROQUÍMICA

Impresso em 1570, o livro *Quinta Essentia* do químico e alquimista suíço Leonhard Thurneysser (1531-c.1595) contém numa das suas páginas uma ilustração onde um homem é apresentado dividido em quatro partes. Ao redor da representação do zodíaco, o indivíduo debuxado apresenta

* Artigo baseado na palestra proferida no *Colóquio sobre História da Química em torno de Vicente Seabra*, realizado no Museu da Ciência da Universidade de Coimbra, a 1 de abril de 2016.

** Aluno de doutoramento. Bolseiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

características singulares em cada uma dessas partes, sinalizadas por temperamentos próprios, podendo ler-se: fleumático, sanguíneo, colérico e melancólico. Tal xilogravura, para além de sua beleza estética, reflete a percepção galénica sobre a constituição do corpo humano, constituído na sua totalidade pelo sangue, a fleuma, bÍlis amarela e bÍlis negra – os quatro humores principais.



Figura 1 – ilustração da obra de Thurneysser onde estão representados os quatro humores da teoria galénica e os seus temperamentos característicos

Apesar do galenismo, obviamente, estar intimamente ligado ao nome de Galeno de Pérgamo (c.129-c.217), suas raízes cingem períodos muito anteriores ao do médico romano. A teoria galénica possui uma forte influência da compreensão helenística sobre a natureza física, especialmente em Hipócrates (460 a.C.-370 a. C.). Para o filósofo grego, e em conformidade com outros pensadores do seu período, a saúde advém do equilíbrio dos quatro humores que constituem o corpo humano. Assim a enfermidade nada mais é que o resultado de seu desequilíbrio [4]. Em vista da influência de Hipócrates na obra de Galeno, a teoria dos humores frequentemente é chamada de teoria hipocrática-galénica.

Para o galenismo, a terapêutica e diagnóstico caracterizam-se pelo seu caráter singular e focado nas particularidades que cada enfermo possui. Dessa forma, o foco do médico, em detrimento da análise das características da doença, baseava-se na análise pormenorizada do doente. Atividade sexual, hábitos, regime de sono, alimentação, entre outros aspetos, constituíam as informações pelas quais o médico realizava seu diagnóstico. Uma vez compreendido qual do(s) humor(es) estava em desequilíbrio, o médico buscava através de sangrias, indução de vômitos, purgas e inges-

tão de remédios de origem animal ou vegetal a restauração da plena saúde de seu paciente [5].

Para além de um sistema de compreensão da constituição física do corpo humano – e das doenças que poderiam acometê-lo – a teoria galénica objetivava a compreensão de toda natureza. Através de características que os humores possuíam (quente/frio e seco/húmido), todos os corpos físicos estavam passíveis a ser descritos. Sua capacidade holística era especialmente relevante à farmácia. Ao identificar os elementos naturais que caracterizavam os medicamentos, a compreensão galénica defendia que a terapêutica a ser empregada deveria seguir a regra dos opostos. Assim, por exemplo, em doenças particularmente quentes deveriam ser empregados fármacos caracteristicamente frios [6].

Devido a tais características, o galenismo conheceu expressiva longevidade, estendendo-se da Antiguidade até ao século XIX como teoria que respondia aos problemas e questões a que era imposta [7]. Como pontuado pela historiadora Mary Lindemann, a duração tão alargada do galenismo decorre de sua flexibilidade teórica. Ao invés de ser um sistema rígido e imutável, a teoria dos humores afigura-se pela sua notável capacidade de adaptar-se, mas sem com isso perder a essência que lhe confere identidade [8].

Contudo, apesar de possuir uma duração temporalmente alargada, a partir do século XVI a fiabilidade do galenismo passa a ser sistematicamente questionada. Um dos seus primeiros opositores foi o médico alquimista de origem suíço-alemã, Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim (c. 1493-1541), mais conhecido por Paracelso. Sua alcunha, “superior a Celso” (médico romano do século I a.C.), foi dada por si mesmo, ainda jovem, e reflete um certo traço do seu temperamento. A exemplo disso, uma das suas frases mais famosas é uma exaltação a respeito da sua autoconfiança e certeza nas suas ideias. Escreveu ele: “digo-vos que cada pequeno pelo de minha nuca sabe mais que todos os vossos autores, e os cordões dos meus sapatos são mais eruditos que Galeno e Avicena, e a minha barba tem mais experiência que todas as suas universidades.” [9].

Para ele, as bases humorais da medicina galénica eram um falso conhecimento, aceite inquestionavelmente dada autoridade que os autores clássicos possuíam na Europa Moderna. Segundo Paracelso, o mundo físico – incluído o corpo humano – era formado não pelos quatro humores galénicos, mas sim pela *tria prima*: sal, enxofre e mercúrio. Dessa forma, e em adição à sua inclinação para as artes alquímicas, Paracelso foi pioneiro na compreensão química dos elementos naturais, compreensão essa posteriormente conhecida como iatroquímica. Para ele, assim como a natureza era quimicamente constituída, o mesmo também ocorria com as doenças. “Quando você vê erisipela, diga que há vitríolo; quando você vê cancro, diga que há colcoitar”, afirmou o médico [10]. Entretanto, seja por representar uma rutura radical ao historicamente aceite galenismo, ou por suas obras não serem originalmente publicadas em latim (a língua científica da época), pouca divulgação teve

Paracelso em vida [11]. Somente na viragem do século, ao serem publicadas em latim e por encontrarem um cenário mais favorável a novas teorias, é que a obra de Paracelso se tornou conhecida dos círculos científicos europeus.

Ainda que as suas ideias tenham um forte componente místico, Paracelso foi um dos intelectuais que pavimentaram um caminho para as gerações posteriores onde, em detrimento da autoridade dos autores clássicos, a experimentação se impôs como elemento primordial na construção do saber ocidental.

Concebida no seio das ciências experimentais do período, a iatroquímica abriu não somente novas possibilidades de compreender a natureza física, como dito anteriormente, mas também na produção de novos medicamentos. Ao basear-se numa interpretação química da natureza, as substâncias de origem química obtiveram uma posição privilegiada na terapêutica iatroquímica [12]. Chumbo, mercúrio, antimônio e sais diversos multiplicaram-se vividamente nas boticas como remédios de última ordem no tratamento das mais diversas enfermidades. A elas, também somavam medicamentos que não tinham necessariamente origem química, mas que eram obtidos através de operações químicas, a exemplo das destilações.

Outro personagem central na constituição da teoria iatroquímica foi Jan Baptist van Helmont (1579-1644). Médico de origem belga, ele foi o primeiro a reconhecer a pluralidade dos gases, graças aos seus experimentos sobre o gás carbônico, o qual chamou de *spiritus sylvestris*. Na verdade, é dele a primeira aparição etimológica da expressão "gás", que é a transcrição da expressão grega *caos* – indicação do estado desordenado da matéria – para a fonética flamenga [13].

No que tange a terapêutica, ainda que discípulo de Paracelso, van Helmont diferencia-se desse ao adotar uma nova interpretação sobre o processo de cura. Enquanto o médico suíço acreditava que os remédios possuíam capacidade de destruir seletivamente a origem das enfermidades, van Helmont admitia que os remédios na verdade modificavam o *archeus* do órgão acometido pela doença; sendo assim, o *archeus*, o espírito interno dos indivíduos, era o responsável pelo estabelecimento da saúde. A ideia de restabelecimento da saúde através do *archeus* constituiria a base do vitalismo característico da iatroquímica. Todavia, ainda que *archeus* seja compreendido como um espírito vital, ele não estava ligado a conceitos metafísicos, mas antes, a conceitos químicos. Para o médico belga, todos os processos vitais que formam o corpo tem origem na fermentação que transforma os alimentos em energia para o corpo. Dessa forma, a digestão, assim como os processos químicos que a compõem, assumem para van Helmont uma posição privilegiada na compreensão do funcionamento do corpo humano [14].

CENÁRIO FARMACÊUTICO PORTUGUÊS EM SETECENTOS

No começo do século XVIII, a terapêutica médico-farmacêutica praticada em Portugal era hegemonicamente de orientação galénica. Sangrias, purgas e uso de medica-

mentos naturais eram os métodos usuais no tratamento das enfermidades do corpo. Ainda que alguns autores portugueses anteriormente tenham advogado em favor de medicamentos químicos, a exemplo de Zacuto Lusitano e João Curvo Semedo, existia no país uma certa relutância na adoção da farmácia química.

A resistência tinha como razão o ensino universitário português ser historicamente norteado pelos autores antigos. Como afirmou o historiador José Pedro Sousa Dias, os alunos eram treinados a aceitar cegamente as teorias galénicas, rejeitando como inconcebíveis todas aquelas que não concordassem com as bases da filosofia natural clássica. O desprezo frente às novas teorias pode ser exemplificado na análise dos estatutos que balizavam o ensino médico na Universidade de Coimbra. Até 1772, com a reestruturação da Universidade promovida no seio das Reformas Pombalinas, os estatutos eram os mesmos do século XVI, onde se determinava que a leitura de Galeno, Hipócrates e Avicena seriam o corpo teórico único dos alunos em sua formação [15].

Além da formação via Universidade de Coimbra, o acesso à profissão boticária também poderia ser realizado através do ensino prático. Por essa via, o aspirante a boticário deveria passar por alguns anos de trabalho e aprendizagem dentro da botica de um Mestre Boticário, sendo posteriormente examinado perante o Físico-Mor do Rei ou autoridade equivalente [16]. Dessa forma, tanto a aprendizagem quanto o teste de admissão profissional estavam integralmente focados nos aspetos práticos e manuais que balizavam a profissão. Como as boticas do período eram pobres em equipamentos para a produção e manipulação de medicamentos químicos [17], julga-se que, tanto entre os alunos formados pela Universidade de Coimbra, como entre os que ascendiam profissionalmente via ensino prático, os conhecimentos químicos não conheceram grande difusão no início do século XVIII.

Todavia, a literatura farmacêutica ao logo de setecentos gradualmente incorporou os elementos necessários à identificação, produção e administração terapêutica dos remédios de origem química. A primeira farmacopeia impressa em Portugal, a Farmacopeia Lusitana do monge crúzio D. Caetano de Santo António, na sua primeira edição, não apresenta qualquer informação sobre remédios químicos. Entretanto, os mesmos foram incorporados na sua segunda edição, em 1711.

O primeiro a publicar de maneira sistematizada o modo de preparação de remédios químicos foi João Vigier. As obras do droguista francês radicado em Lisboa, *Tesouro Apolíneo, Galénico, Químico, Cirúrgico, Farmacêutico* de 1714, e em especial a *Farmacopeia Ulissiponense, Galénica e Química* de 1716, são ricas na descrição de medicamentos químicos. Em ambas, é expresso por Vigier a influência do químico francês Nicolas Lemery (1645-1715), sendo as obras *Cours de Chymie* (1675) e *Pharmacopée Universelle* (1697) as principais referências teóricas do droguista [18].

A sua segunda obra, a *Farmacopeia Ulissiponense*, destaca-se por possuir nas suas páginas uma série de imagens a respeito dos principais equipamentos que compunham o laboratório químico. Neste sentido, tanto pela primeira introdução de imagens sobre o laboratório químico, quanto por ensinar a preparação dos medicamentos de mesma ordem, o trabalho de Vigier representa um marco na introdução da química farmacêutica em Portugal [19].

Como anteriormente dito, a primeira metade do século XVIII teve como característica a conciliação da farmácia química e galénica. Ainda que nos anos posteriores as duas teorias tenham sido utilizadas em conjunto, como é patente no excerto retirado da farmacopeia do frei João de Jesus Maria, a segunda metade de setecentos vivenciou um momento em que o galenismo foi gradualmente rechaçado pela *expertise* médico-farmacêutica portuguesa. Dentre eles, destaca-se o papel dos estrangeirados Jacob de Castro Sarmiento (1691-1762) e António Nunes Ribeiro Sanches (1699-1783) na divulgação da iatromecânica em Portugal.

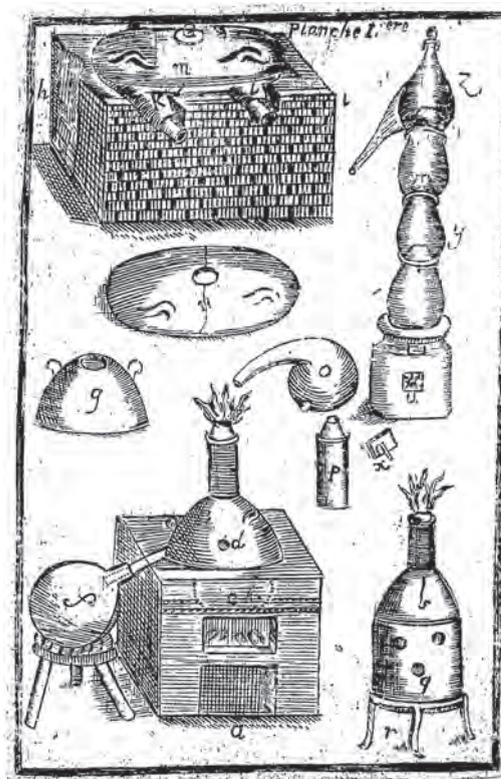
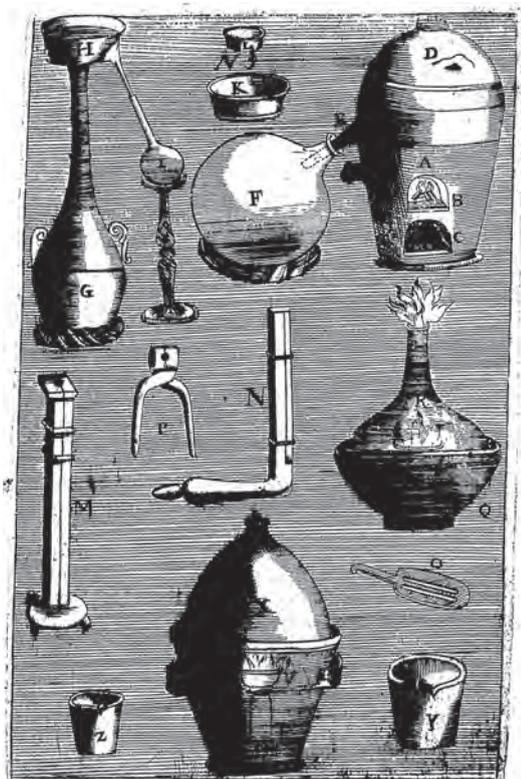
Caracterizada pela compreensão dos processos biológicos à luz das leis da física e da mecânica, a iatroquímica atuou como uma das teorias que desacreditaram o galenismo enquanto forma de pensamento fidedigno sobre o corpo físico. Ao encontrar em Londres um ambiente de efervescência científica, Sarmiento tornou-se rapidamente adepto da física newtoniana, como pode ser visto no seu *Matéria médica. Físico-histórico-mecânica*, de 1735. Dessa forma, ainda que pertencente a um período pouco anterior, ele foi um dos principais fomentadores da ciência moderna no país. Assim como Sarmiento, Ribeiro Sanches era igualmente adepto da iatromecânica, visto que foi discípulo di-

reto de Herman Boerhaave (1668-1738), um dos principais teóricos da iatroquímica.

Vale também sublinhar o papel de destaque da reforma da Universidade de Coimbra ocorrida no seio das reformas pombalinas para a modernização do ensino superior português. Como afirmou José Rui Pita, a partir de 1772 a Faculdade de Medicina de Coimbra, local de formação tanto de médicos como de boticários, sofreu transformações substanciais em seu currículo, cadeiras, docentes e teorias pedagógicas. Para tanto, foram contratados novos lentes, dentre eles estrangeiros reconhecidos pelo destaque científico e profissional; assim como construídas novas instalações, a exemplo do Dispensário Farmacêutico, Laboratório Químico e Teatro Anatómico. As reformas tinham como objetivo modificar radicalmente o ensino da Faculdade de Medicina, o qual tendeu, a partir de então, a assumir um espírito experimental e antigalénico, condizente com as formas de ensino praticadas nas principais Universidades europeias [20].

CONCLUSÃO

Para além de uma suposta homogeneidade que caracteriza o seu desenvolvimento, a ciência foi moldada regionalmente por características históricas e geográficas próprias de onde foi praticada [21]. Assim, a emergência da farmácia química e o declínio da teoria galénica em Portugal durante o século XVIII, ainda que tardia quando comparada com outros países europeus, pode ser explicada pela forma como o ensino médico-farmacêutico esteve articulado durante o período. Nesse contexto, a atuação dos pensadores médicos-farmacêuticos, em conjunto com as reformas rea-



Figuras 2 e 3 – Duas das seis xilogravuras encontradas na *Farmacopeia Ulissiponense* de João Vigier. Ao lado das imagens, o autor escreveu uma breve explicação sobre os nomes e funcionamento de cada um dos instrumentos que compunham a farmácia química

lizadas na Universidade de Coimbra, foram preponderantes para a gradual substituição do galenismo pela farmácia química.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Conceição, J.R. Pita, M. Estanqueiro, J.S. Lobo, *Act. Farm. Port.* **52** (2014) 47-65
- [2] J. Jesus Maria, "Pharmacopea dogmatica medico-chimica, e theoretica (...)", Officina de António Álvares Ribeiro Guimar, Porto, 1772, 10
- [3] J.P.S. Dias, "A Farmácia Setecentista: uma introdução à história, literatura e cerâmica da Farmácia em Portugal no Século XVIII", Comissão Organizadora das Comemorações dos 75 anos da Associação de Estudantes da Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1990
- [4] M.V. Alves, "História da Medicina em Portugal: origens, ligações e contextos", Porto Editora, Porto, 2014, 30
- [5] F.C. Edler, "Boticas e Pharmacias. Uma história ilustrada da farmácia no Brasil", Casa da Palavra, Rio de Janeiro, 2006, 34
- [6] G. Sotres, *Les régimes de santé*, in M.D. Grmek, B. Fantini (Org.), "Histoire de la pensée médicale en Occident (Antiquité et Moyen Age, v.1)", Le Seuil, Paris, 1995, 256
- [7] M. Lindemann, "Medicina e Sociedade no Início da Europa Moderna", Editora Replicação, Lisboa, 2002, 68
- [8] M. Lindemann, *op. cit.*, 68
- [9] J.R.R. Christie, *The Paracelsian Body*, in O.P. Grell, "Paracelsus: the man and his reputation, his ideas and their transformation", Brill, Leiden, Boston, Köln, 1998, 273
- [10] R. Porter, "The Greatest Benefit to Mankind: a medical history of humanity", W.W. Norton & Company, New York, 1998, 203
- [11] M.V. Alves, *op. cit.*, 73
- [12] J.P.S. Dias, *op. cit.*, 1990, 1
- [13] N. Papavero, J.R.P. Luz, J. Llorentebousquets, "Historia de la Biología Comparada. IV. De Descartes a Leibniz (1628-1716)", Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2001
- [14] R. Porter, *Medical Science*, in R. Porter (ed.), "The Cambridge History of Medicine", Cambridge University Press, New York, 2006, 142
- [15] J.P.S. Dias, "Droguistas, Boticários e Segredistas: ciência e sociedade na produção de medicamentos na Lisboa de setecentos", Fundação Calouste Gulbenkian/Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Lisboa, 2007, 18
- [16] J.R. Pita, A.L. Pereira, *Ágora*. **237** (2012) 227-268
- [17] J.P.S. Dias, *op. cit.*, 2007, 124
- [18] J.P.S. Dias, J.R. Pita, *Rev. D'Hist. Phar.* **87** (1994) 84-90
- [19] J.P.S. Dias, *Rev. Farm. Por.* **32** (1987) 31-35
- [20] J.R. Pita, "Farmácia, Medicina e Saúde Pública em Portugal (1772-1836)", Editora Minerva, Coimbra, 1996, 113-168
- [21] D.N. Livingstone, "Putting science in its place: geographies of scientific knowledge", The University of Chicago Press, Chicago, 2003, 180

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

ChemPubSoc Europe

CHEMISTRY A European Journal

CHEMPLUSCHEM

Chemistry OPEN

Chemistry SELECT

CHEMBIOCHEM

CHEM MEDCHEM

ChemViews Magazine of ChemPubSoc Europe

CHEMUSCHEM

CHEMCATCHCHEM

EurJOC

EurJIC

CHEMPHYSICHEM

CHEMELECTROCHEM

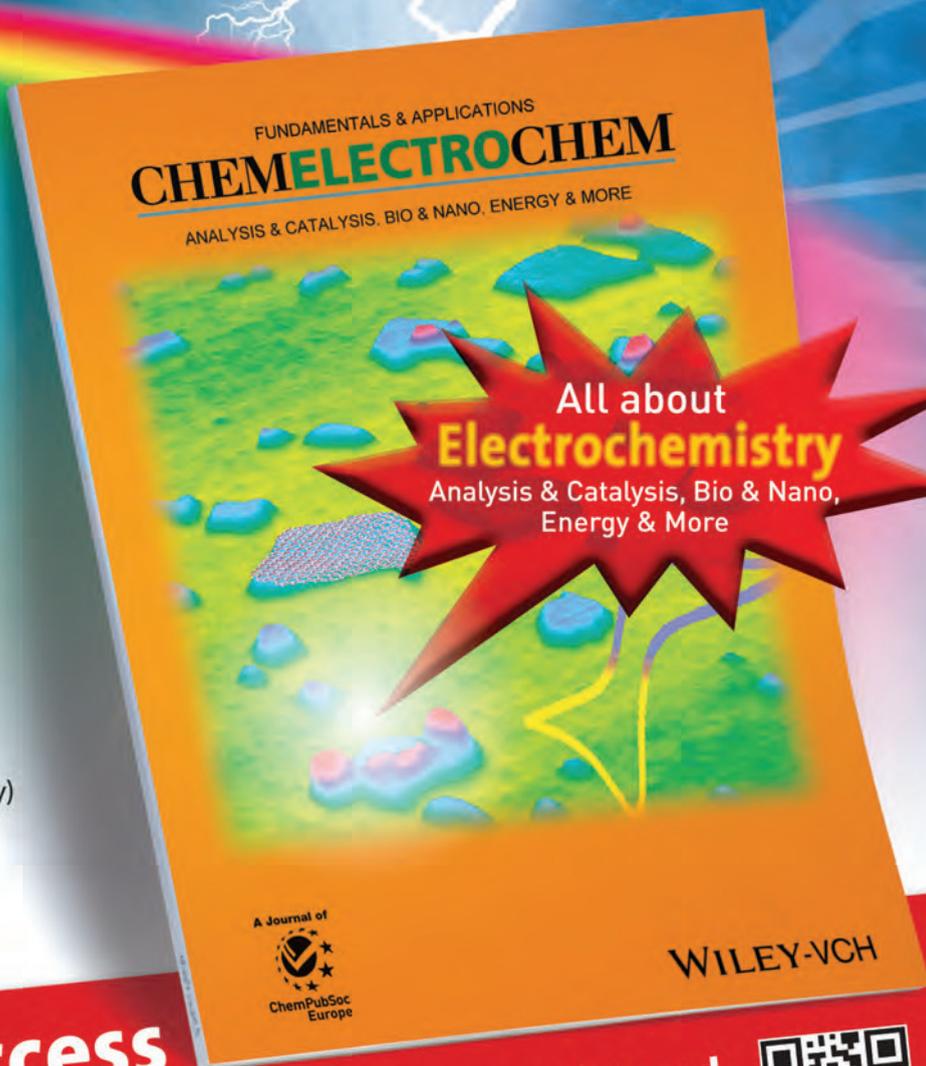
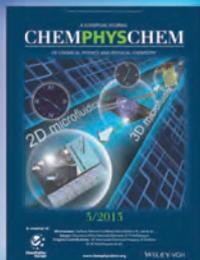
Open Access Journal

New Journal

Online Magazine

New Journal

ChemElectroChem
is a sister journal of:



All about
Electrochemistry
Analysis & Catalysis, Bio & Nano,
Energy & More

Co-Chairs of the Editorial Advisory Board:



Bing-Wei Mao
(Xiamen University, China)



Wolfgang Schuhmann
(Ruhr-Universität Bochum, Germany)



Jean-Marie Tarascon
(Université de Picardie, France)

Free Online Access

In 2014 for all users from institutions that have registered

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



ChemElectroChem

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

www.chempubsoc.eu



www.chemelectrochem.org

WILEY-VCH

O ENSINO FARMACÊUTICO E A QUÍMICA NA REFORMA POMBALINA DA UNIVERSIDADE (1772)*

João Rui Pita, Victoria Bell

Faculdade de Farmácia; Centro de Estudos Interdisciplinares do Século XX-CEIS20 (Grupo de História e Sociologia da Ciência e da Tecnologia) - Universidade de Coimbra

jrpita@ci.uc.pt

Chemistry And Pharmaceutical Education in Pombal's Reform of Coimbra University (1772) – *The authors make a brief comparison between pharmaceutical education before and after the 1772 reform of Coimbra University. They after broach the importance of chemistry and of Coimbra University's Chemistry Laboratory in pharmaceutical education between 1772 and 1836.*

Os autores fazem uma breve comparação entre o curso de boticários da Universidade de Coimbra antes e depois da reforma da Universidade de Coimbra de 1772. Depois abordam a importância do Laboratório Químico da Universidade de Coimbra no curso dos boticários e mostram a importância da química na formação dos boticários portugueses entre 1772 e 1836.

INTRODUÇÃO

A reforma pombalina da Universidade de Coimbra (1772) abrangeu de forma significativa o ensino farmacêutico e, por conseguinte, a formação de boticários em Portugal. Com a reforma da Universidade do Marquês de Pombal o ensino da farmácia passou a ser feito dentro do espaço da Universidade, era composto por um total de quatro anos e compreendia dois anos de aprendizagem química no Laboratório Químico e dois anos de aprendizagem da arte farmacêutica no Dispensatório Farmacêutico. Estes dois estabelecimentos foram fundados no âmbito da reforma pombalina da Universidade. A formação dos boticários era feita essencialmente pela prática não havendo significativa componente teórica dividindo-se por duas grandes áreas do saber: por um lado a química e, por outro lado, a matéria médica e arte farmacêutica que se encontravam indissociáveis.

A reforma do ensino farmacêutico estabelecida em 1772 perdurou até 1836 ano em que foi fundada a Escola da Farmácia na Universidade de Coimbra, afeta à Faculdade de Medicina. Em 1836 foram igualmente fundadas as Escolas de Farmácia de Lisboa e do Porto, afetas às Escolas Médico-Cirúrgicas de Lisboa e do Porto também fruto das reformas do ensino promovidas por Passos Manuel e que sucederam às Régias Escolas de Cirurgia fundadas em 1825 [1].

A FORMAÇÃO DE BOTICÁRIOS EM PORTUGAL ANTES DA REFORMA POMBALINA DA UNIVERSIDADE: A AUSÊNCIA DA FORMAÇÃO QUÍMICA

Até à reforma pombalina da Universidade a formação dos boticários portugueses podia ser feita de dois modos: através da via da Universidade de Coimbra e através da via do

Físico-Mor. Foi no reinado de D. Sebastião que a Universidade de Coimbra assumiu pela primeira vez o ensino da farmácia. O *Regimento dos medicos e boticarios Christãos Velhos* datado de 1604 [2] dá a conhecer o regime de estudos farmacêuticos a vigorar em Portugal desde os finais do século XVI, em data ainda não totalmente conhecida [3]. Tudo parece indicar que entre os finais do século XVI e até à reforma pombalina da Universidade (1772) o ensino farmacêutico inserido na Universidade manteve-se em molde idênticos aos que nos são transmitidos pelo citado *Regimento dos médicos e boticários cristãos-velhos*. De acordo com este documento foram estabelecidos na Universidade de Coimbra, então única em Portugal, vinte partidos para candidatos cristãos-velhos que quisessem ser boticários. Com a criação de partidos a Universidade de Coimbra pretendia estimular a formação de boticários. O partido não era mais do que uma garantia económica atribuída a um candidato a boticário. Estabelecia-se que fosse atribuído por um prazo de seis anos e o seu valor anual (16\$000 réis) era pago de três em três meses com verbas provenientes da Arca dos Médicos e o seu financiamento era feito através de contribuições anuais de quinze comarcas do reino. Para os alunos de medicina o partido tinha um valor de 20\$000 réis. A duração do curso de boticários era de seis anos: os primeiros dois anos eram destinados à aprendizagem do latim em Coimbra, no Colégio das Artes, ou noutra localidade credível onde existisse o ensino da língua latina. Depois os alunos eram colocados pelo reitor da Universidade numa botica aberta ao público de Coimbra ou de outra localidade desde que fosse uma botica prestigiada ou então boticas de hospitais, de misericórdias ou de outras instituições. Os boticários responsáveis pelas boticas deveriam ser cristãos-velhos. Nas boticas os alunos boticários praticavam durante quatro anos sob tutela do mestre boticário. Depois destes seis anos os alunos boticários eram sujeitos a um exame, depois de paga uma propina de admissão, perante um júri constituído por lentes médicos, nomeadamente o lente de prima e o lente de véspera da Faculdade de Medicina e, também, dois boticários credíveis da cidade

* Artigo baseado na palestra proferida no *Colóquio sobre História da Química em torno de Vicente Seabra*, realizado no Museu da Ciência da Universidade de Coimbra, a 1 de abril de 2016.

de Coimbra. Estes exames deveriam ser realizados depois de pagas pelos cursantes boticários aos lentes médicos as respectivas propinas de exame no valor de 400 réis. Sendo considerados aptos, os novos boticários podiam exercer a profissão em qualquer parte do país. Contudo, paralelamente a este acesso à profissão através do curso de boticários da Universidade havia em Portugal o regime do Físico-Mor. A origem deste remonta ao século XVI e manteve-se até 1836, até à reforma de estudos de Passos Manuel. De acordo com esta via alternativa todos os que se sentissem aptos para o exercício da profissão, depois de terem praticado numa botica, solicitavam exame ao Físico-Mor que através de um seu delegado os examinava. Sendo considerado apto esse candidato a boticário podia exercer a profissão em qualquer parte do país. Embora haja informações sobre cartas de exame de boticários em Portugal desde o século XIV [4,5] a verdade é que a obrigatoriedade de exame perante o Físico-Mor para quem quisesse exercer a profissão foi introduzida em 1521 através do *Regimento do físico-mor do reino* [6].

Deste modo, o ensino farmacêutico na Universidade de Coimbra existente desde os finais do século XVI era um ensino essencialmente prático, realizado fora dos muros da Universidade, ficando ao critério do Mestre boticário que recebia o candidato. A Universidade atribuía partidos aos candidatos a boticários, uma modalidade de garantia de financiamento para os que fizessem o curso. Paralelamente a isso havia a via do Físico-Mor. A condição prática do ensino era semelhante ao que se passava no estrangeiro em países como, por exemplo, a Espanha ou a França [7,8,9,10]. No que respeita à formação em química esta ficava ao critério do mestre farmacêutico que recebia o candidato e somos levados a concluir que, salvo raríssimas exceções, esta formação deveria ser muito reduzida ou totalmente ausente [11].

O CURSO DE BOTICÁRIOS DA REFORMA POMBALINA (1772)

Os Estatutos da Universidade de 1772 consagram uma parte do texto relativo à Faculdade de Medicina ao curso de boticários. O curso de arte farmacêutica era de dois anos de prática farmacêutica no Dispensatório Farmacêutico, antecedido de dois anos de prática química no Laboratório Químico. Depois destes quatro anos de curso os alunos eram sujeitos a um exame de avaliação perante um júri constituído para o efeito. Os Estatutos referem exatamente o seguinte:

"Os que se destinarem a exercitar a profissão de boticários não poderão ser admitidos a praticantes no Dispensatório sem terem primeiro praticado dois anos no Laboratório Químico, ouvindo ao mesmo tempo as explicações do respetivo lente, debaixo de cuja inspeção se hão-de matricular em qualidade de operários. Quando tiverem os ditos dois anos de exercício, serão admitidos ao Dispensatório e farão a sua matrícula de praticantes de farmácia, trabalhando às ordens do boticário por todo o tempo que durar o exercício desta oficina, sendo apontados nos dias em que faltarem" [12].

Mais adiante, no que dizia respeito à avaliação dos alunos boticários, os Estatutos de 1772 inscreviam o seguinte:

"E quando tiverem outros dois anos completos deste exercício poderão requerer exame, achando-se capazes de o fazer. No dia que lhes fôr assinado, serão examinados em presença do lente de Matéria Médica e do seu demonstrador, pelo boticário do Dispensatório, fazendo-lhes as perguntas necessárias para mostrarem a sua inteligência, tirando por sorte três operações químicas e outras tantas farmacêuticas para as executarem na presença de todos os sobreditos. E sendo tudo visto, se atenderá à capacidade que tiverem mostrado no exercício do aviamento ordinário do Dispensatório. Se todos três concordarem na aprovação mandar-se-lhes-ão passar as suas cartas, seladas com o selo académico. Não concordando todos três na aprovação serão os praticantes penitenciados a continuar no exercício da prática até serem capazes" [13].

Sendo considerados aptos os novos boticários podiam exercer a profissão, isto é, estabelecer botica, em qualquer parte do país.

Relativamente ao regime anterior a 1772 uma das maiores inovações é o facto do curso, isto é, a formação de boticários ter passado a ser feita em instalações da Universidade [14]. Outra inovação foi a introdução da química na formação dos boticários em Portugal começava a dar sinais de muito pouca adequação à realidade dos medicamentos. A química havia-se tornado uma forte aliada do boticário na preparação dos medicamentos pelo que uma formação na arte farmacêutica sem uma componente química mostrava-se desajustada da realidade [15]. Relativamente à formação em latim também é interessante salientar que os Estatutos da Universidade de 1772 embora não fizessem qualquer referência à necessidade de conhecimento de latim verifica-se que o domínio do latim era condição necessária para o ingresso no curso farmacêutico. Nos livros de registo de matrículas de alunos boticários na Universidade de Coimbra todos os registos apresentavam documentos que comprovavam que os alunos tinham formação latina o que nos leva a concluir sobre a sua necessidade para ingresso no curso [16].

Deste modo o curso de boticários da reforma pombalina da Universidade pode ser interpretado como um regime de dois ciclos. O primeiro consta de estudos preparatórios (de química); o segundo é especificamente farmacêutico (de matéria médica e arte farmacêutica). Ou seja: um total de quatro anos repartido em dois ciclos de dois anos em que o primeiro era de formação química.

Este regime de estudos manteve-se até 1836, com uma baixa frequência de alunos quando comparado com a via do Físico-Mor. Vigorou até à fundação das Escolas de Farmácia de Coimbra, de Lisboa e do Porto anexas à Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra e às Escolas Médico-Cirúrgicas de Lisboa e do Porto [17] devendo esta reforma de estudos entender-se num contexto mais vasto

de reforma do ensino [18] em Portugal, justamente a reforma do ensino de Passos Manuel.

A IMPORTÂNCIA DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA NA FORMAÇÃO DOS BOTICÁRIOS

A transição do século XVIII para o século XIX é um dos períodos mais marcantes da história da química e as suas consequências também atingiram a farmácia e o medicamento. Com efeito, a revolução química de Lavoisier é a marca mais profunda destas alterações que se operavam profunda e significativamente. A revolução química lavoisieriana bem como a aceitação pela comunidade científica nacional e internacional dos trabalhos de Dalton [19] e, mais tarde, de Avogadro vieram propor as bases para um novo saber químico cujas consequências se fizeram sentir inevitavelmente noutros ramos do saber como a medicina [20] e a farmácia e neste caso, também, na respetiva prática profissional.

O Laboratório Químico da Universidade de Coimbra, fundado em 1772, à semelhança de outros estabelecimentos científicos fundados pelos estatutos pombalinos valorizadores do espírito experimental, não iniciou os seus trabalhos no ano letivo de 1772/73. As obras de adaptação necessárias nos edifícios existentes e que ficaram afetos à Universidade e que anteriormente pertenciam à Companhia de Jesus e que ficaram disponíveis após o afastamento daquela ordem religiosa de Portugal fizeram com que somente alguns anos depois os estabelecimentos previstos iniciassem as suas funções em pleno de acordo com os Estatutos da Universidade. Em 1777 o reitor-reformador da Universidade, Francisco de Lemos, referia, na sua obra *Relação geral do estado da Universidade*, que o edifício do Laboratório Químico já se encontrava pronto para que nele se fizessem trabalhos práticos embora ainda não estivesse preparado na sua totalidade. Ou seja, as aulas e as demonstrações práticas podiam ser realizadas dizendo o reitor-reformador que o edifício só necessitaria "de alguns ornatos e perfeições que não impedem o uso que já se faz dele para as demonstrações de processos químicos" [21].

O Laboratório Químico estava localizado, justamente, em frente ao Dispensatório Farmacêutico que ocupava o antigo Colégio de Jesus da Companhia de Jesus antes de ter sido expulsa do país. O Laboratório ocupava o espaço deixado vago pelas cozinhas e refeitório dos antigos edifícios ocupados pelos jesuítas. Naquele antigo colégio, no piso de entrada e na ala direita de quem entra, funcionava o Dispensatório Farmacêutico. Ou seja, a formação de boticários tinha lugar em espaços geograficamente muito próximos.

O Laboratório Químico da Universidade estava afeto, pelos Estatutos de 1772, à Faculdade de Filosofia. Num dos seus capítulos, nomeadamente, o capítulo IV do título VI, dos Estatutos, denominado "Do Laboratório Químico" verificamos que entre os objetivos que estiveram na base da sua fundação temos, por um lado, o apoio prático às aulas teóricas de química, consideradas naquele texto oficial como uma parte da física prática. Outros dos objetivos

era proporcionar a demonstração das preparações químicas que tinham aplicação na medicina. Citando os Estatutos de 1772:

"Sendo a *química* uma parte da *física prática* que serve não somente para demonstrar por via de experiências particulares as propriedades dos corpos, mas também para produzir pela mistura de diferentes substâncias novos compostos de grande uso nas artes, pede o estabelecimento do curso filosófico que haja na Universidade um Laboratório no qual além de se fazerem as experiências relativas ao curso das lições, se trabalhe assiduamente em fazer as preparações que pertencem ao uso das artes em geral e da medicina em particular"[22].

Recomendava-se mesmo nos Estatutos que o reitor optasse pelo lugar mais adequado do Laboratório de acordo com os pareceres da Faculdade de Filosofia e da Faculdade de Medicina, reforçando-se assim a importância e dependência do Laboratório Químico da Faculdade de Medicina onde funcionava o ensino farmacêutico. Os Estatutos de 1772 referiam:

"O reitor cuidará em estabelecer, sem perda de tempo, esta oficina no lugar que com o parecer das Faculdades médica e filosófica se julgar mais conveniente. Nele haverá todos os aparelhos necessários para as operações da *química* e será provido dos materiais sobre que elas se hão-de fazer à custa da Arca da Universidade, para a qual também se recolherá o produto do seu rendimento, deduzidas as despesas" [23].

A administração do Laboratório Químico era feita pelo lente de química do curso de filosofia, sob tutela máxima do Reitor, havendo a possibilidade deste lente administrador ter a apoiá-lo nas demonstrações práticas de química um colaborador. A este propósito os Estatutos referem que "a intendência desta oficina será cometida ao (...) professor da *química*" [23]. O colaborador ou ajudante deste professor era considerado pelo texto oficial como "um oficial subalterno" [23] ou como "operário químico" [23]. Os Estatutos pombalinos referiam que administrador do Laboratório Químico "tomará entrega dos móveis e simplicies que estiverem nos armazéns do laboratório por inventário assinado pelo reitor e pelos directores das Faculdades médica e filosófica, pelo qual dará conta de tudo de três em três meses quando o Laboratório fôr visitado pelo mesmo reitor com as Congregações das duas sobreditas Faculdades" [23]. As competências do designado "operário" também se encontravam nos Estatutos da Universidade referindo-se que ela seria o "mestre" [23] daquela "oficina" [23] de acordo com o "Regimento do operário químico e demonstrador do Laboratório Químico" e que foi aprovado em Congregação da Faculdade de Filosofia do dia 15 de Fevereiro de 1783 [24]. Neste regimento a relação com o mundo dos medicamentos e da farmácia está bem clara. O documento diz o seguinte:

"1.º Residirá dentro da cidade, quanto mais perto possa ser do Laboratório Químico. 2.º Lhe serão entregues por inventário todos os trastes do Laboratório e aquelas dro-

gas que forem necessárias para os processos químicos que lhe ordenar o lente. 3.º Deverá fazer todos os processos ao curso das lições químicas e, por isso, deverá preparar tudo quanto fôr necessário por se achar pronto antes do lente principiar as lições. 4.º Dará conta tanto dos trastes, quanto das drogas que terá recebido e fará um assento exacto de todos os produtos que se poderão tirar dos processos que tiver feitos os quais se entregarão à botica do hospital. 5.º Na entrega dos trastes e mais drogas que se lhe fizer por inventário deve assinar termo de pagar pelo seu ordenado todo o descaminho ou deterioração que houver por sua negligência. 6.º Deverá instruir os partidistas, como também os praticantes que quiserem, na prática da química fazendo algum processo que fôr necessário à parte, além daqueles do curso das lições que o mesmo lente ordenar, mas não dará lições teóricas por ser incumbência do lente. 7.º Não poderá dar licença alguma aos praticantes ou partidistas para se ausentarem das suas lições. 8.º Os partidistas não poderão faltar mais de 8 dias dentro de cada trimestre, nem isto sem causa ou licença do lente. 9.º Se para acabar algum processo fôr necessário a presença do operário, será obrigado a qualquer hora estar assistindo. De outra sorte será ele obrigado e responsável de todos os danos. 10.º Por isso havendo necessidade não haverá para ele dias feriados. 11.º Deverá continuar a prática dos partidistas por todo o tempo lectivo, isto é, da abertura da Universidade até ao fim do mês de Julho".

As operações químicas em causa eram aquelas "que se hão-de fazer para o uso das artes e em particular da medicina" [23] o que mostra novamente a importância do Laboratório Químico para a formação dos que frequentavam a Faculdade de Medicina. Mas tanto para o ensino regular da medicina como para o curso de boticários que, como vimos, funcionava dependente da Faculdade de Medicina e nela integrado. O referido operário tinha igualmente por função tutelar o exercício da prática química destinada aos alunos boticários que frequentavam durante dois anos o Laboratório Químico. Os Estatutos de 1772 referiam que o operário "também terá a seu cargo instruir na prática das *operações químicas* aos praticantes que no Laboratório se hão-de exercitar por espaço de dois anos para efeito de serem admitidos à prática do *Dispensatório Farmacêutico* e obterem a aprovação de boticários" [25].

Os Estatutos previam, ainda, que deveriam existir para os alunos farmacêuticos cinco partidos, isto é, cinco alunos subsidiados já que os partidos eram vagas no curso com uma remuneração semelhante a uma bolsa e que proporcionava aos detentores desse partido frequentar o curso com redução de custos. No Dispensatório Farmacêutico havia a possibilidade de haver cinco partidos para os alunos de farmácia. Isto é: era um número igual ao do Laboratório Químico. O provimento destes partidos era semelhante ao que se estabelecia pelos Estatutos de medicina, referindo-se que "os partidistas serão obrigados a mostrar-se mais diligentes no exercício e trabalho do Laboratório pelos quais o operário repartirá em diferentes tarefas as preparações cuja execução fôr necessária" [25]. Ou seja, à semelhança do Dispensatório Farmacêutico, também no Laboratório Químico os alunos de farmácia contribuíam para o traba-

lho quotidiano do estabelecimento dada a sua condição de partidista. Isto seria também uma forma de a Universidade garantir o funcionamento dos estabelecimentos sem contratação de outro tipo de pessoal.

Algo que continua em aberto para uma resposta completa é a da formação prática em química dos alunos boticários após a reforma de 1772. Tudo parece indicar que até 1772 a formação química dos candidatos a boticários era muito deficiente e variável. Uma pergunta que se pode colocar é se este estado de coisas se alterou após 1772. Parece-nos que uma das maiores inovações propostas, a este nível, pela reforma pombalina na formação de boticários foi o da obrigatoriedade da aprendizagem da química na formação dos boticários durante dois anos e imediatamente antes da entrada no Dispensatório Farmacêutico. Mais: os alunos boticários só poderiam frequentar o Dispensatório se tivessem frequentado durante dois anos o Laboratório Químico. Ou seja, a aprendizagem da química tornava-se obrigatória e era feita num local de reconhecidos méritos científicos. Deve reconhecer-se que a aprendizagem que era feita pelos alunos boticários no Laboratório Químico era sobretudo prática mas isso não invalida a inovação pombalina e os benefícios que isso colocou na formação dos boticários portugueses.

A formação química dos boticários que obtinham o curso pela Universidade de Coimbra era feita num local de prestígio científico. Tratava-se de um estabelecimento científico que se afirmou como local de receção da inovação científica estrangeira e simultaneamente como estabelecimento produtor de saber científico moderno e atualizado. Recorde-se que as teorias químicas de Lavoisier chegaram a Portugal e a Coimbra tendo Laboratório Químico funcionado como pioneiro na sua defesa e na dinamização da investigação científica [26,27]. Era num estabelecimento desta natureza que se formavam quimicamente os boticários portugueses que obtinham o curso pela Universidade de Coimbra.

Entre 1772 e 1836 três vultos marcaram a história do Laboratório Químico: Domingos Vandelli (1735-1816), Tomé Rodrigues Sobral (1759-1829) e Vicente Seabra (1764-1804) [28,29,30]. São três figuras relevantes da ciência portuguesa e, curiosamente, dois deles, Vandelli e Seabra são de origem estrangeira. Foi com estas figuras tutelares do Laboratório Químico, com influências e interesses algo diferentes na ciência portuguesa, que os alunos boticários frequentaram aquele Laboratório entre 1772 e 1836. Até que ponto estes professores contactaram e influenciaram os boticários é uma questão para a qual não temos resposta mas merecerá sublinhar-se, sem dúvida, o seu papel de patronos de significativa importância na ciência e na cultura científica portuguesas e patronos da química na formação dos boticários portugueses entre 1772 e 1836, isto é, um período de alterações profundas, tanto do ponto de vista institucional como do ponto de vista científico e de práticas profissionais do farmacêutico em Portugal [31]. Deve, também, salientar-se que pelo Laboratório Químico, embora de modo relativamente fugaz, passou Manuel Joaquim Henriques de Paiva (1752-1829), que entre 1773 e 1777 foi demonstrador de

química e de história natural. Até que ponto pode também ter influenciado cientificamente os futuros boticários é uma questão para a qual não temos resposta. Contudo, sublinhe-se o seu papel relevante para a química e para a farmácia portuguesas, nomeadamente pela significativa quantidade de publicações que realizou na transição do século XVIII para o século XIX [32].

CONCLUSÕES

O Laboratório Químico da Universidade de Coimbra foi manifestamente importante para os boticários portugueses que obtiveram a sua formação pela Universidade de Coimbra. Pela primeira vez os alunos boticários tiveram contacto com uma formação química. Era no Laboratório Químico que os alunos boticários faziam a sua aprendizagem de química, durante dois anos, que era necessária ao prosseguimento nos estudos no Dispensatório Farmacêutico, outros dois anos. Ou seja, num total de quatro anos, a química, a par da matéria médica e da arte farmacêutica, tornava-se fulcral na formação dos boticários que vinham à Universidade de Coimbra para obter a sua formação.

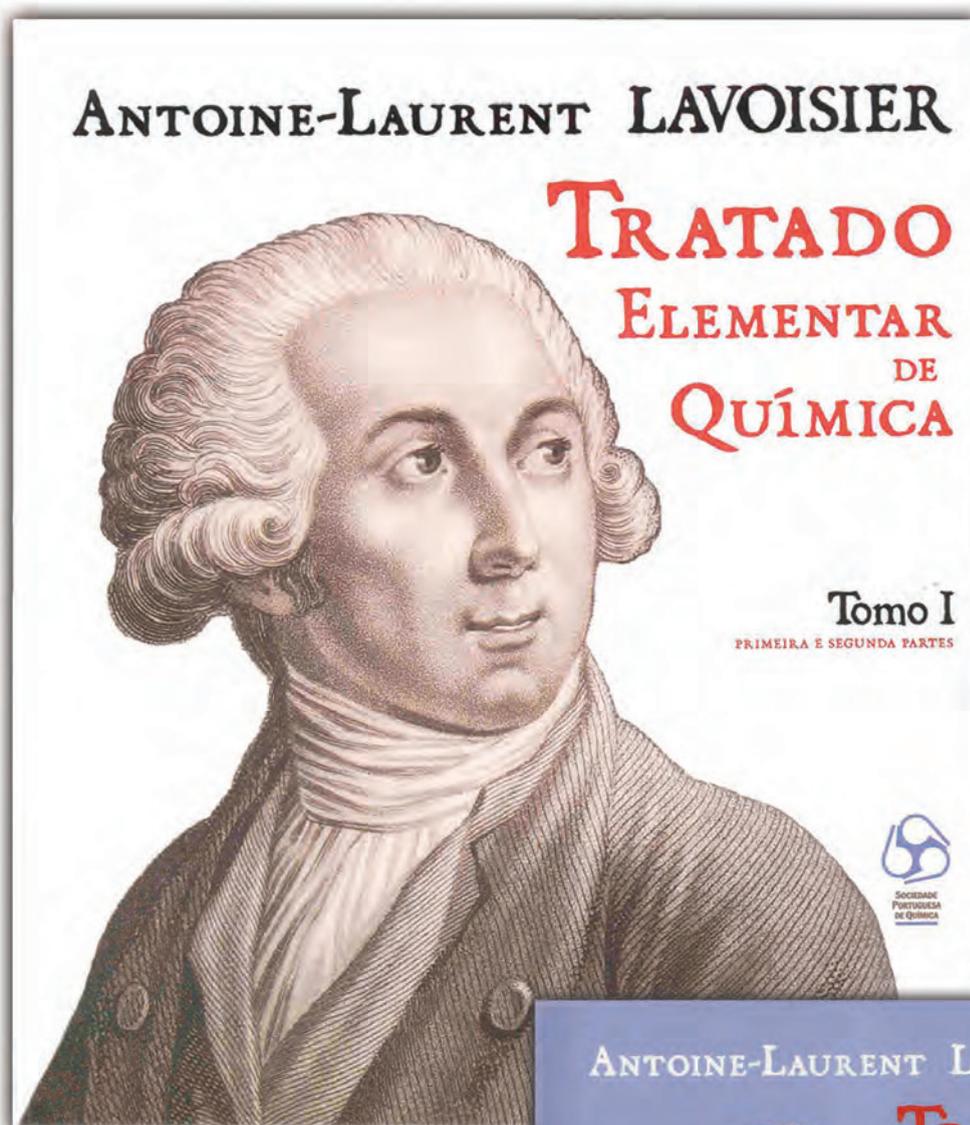
REFERÊNCIAS

- [1] J.R. Pita, “Farmácia, medicina e saúde pública em Portugal (1772-1836)”, Livraria Minerva, Coimbra, 1996, 259-380
- [2] *Regimento dos médicos e boticários Christãos Velhos*, in “Estatutos da Universidade de Coimbra (1653)”, Universidade, Coimbra, 1987
- [3] Guilherme de Barros e Cunha, *Notícias Farmacêuticas* 4 (1937) 67-89
- [4] Guilherme de Barros e Cunha, *Notícias Farmacêuticas* 2 (1936) 94-97
- [5] J.P.S. Dias, *Farmácia Portuguesa* 53 (1988) 8-12
- [6] M.D. Tello da Fonseca, “História da Farmácia Portuguesa através da sua legislação”. vol. 1. Empresa Ind. Gráfica do Porto, Porto, 1935, 31-32
- [7] J.R. Pita, *op. cit.*, 287-289
- [8] C. Bedel, P. Huard, “Médecine et pharmacie au XVIII siècle”, Hermann, Paris, 1986, 237-257
- [9] G. Dillemann, *Pharmaceutica Acta Helvetica* 54 (1979) 269-272
- [10] G. Folch Jou, *Anales de la Real Academia de Farmacia* 48 (1982) 285-302
- [11] J.R. Pita, *op. cit.*, 285-292
- [12] “Estatutos da Universidade de Coimbra (1772)” vol. 3. Universidade, Coimbra, 1972, 124
- [13] “Estatutos da Universidade de Coimbra (1772)”, vol. 3, *op. cit.*, 124-125
- [14] J.R. Pita, *Kalliope-De Medicina* 1 (1988) 41-45
- [15] J.P.S. Dias, *Medicamento História e Sociedade*, 5 (1987) 1-5
- [16] J.R. Pita, “Farmácia, medicina e saúde pública em Portugal (1772-1836)”, *op.cit.*
- [17] J.R. Pita, *op. cit.*, 301-303
- [18] R. Carvalho, “História do ensino em Portugal”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986, 564
- [19] R. Siegfried, *Osíris* 4 (1988) 34-50
- [20] M. Alyon, “Ensaio sobre as propriedades medicinais do oxigenio e sobre a applicaçãõ deste principio nas enfermidades venereas, psoricas, e herpeticas”, Oficina de Simão Thaddeo Ferreira, Lisboa, 1799
- [21] F. Lemos, “Relação geral do estado da Universidade (1777)”, Universidade, Coimbra, 1980, 130-131
- [22] “Estatutos da Universidade de Coimbra (1772)”, vol. 3, *op. cit.*, 268-269
- [23] “Estatutos da Universidade de Coimbra (1772)”, vol. 3, *op. cit.*, 269
- [24] “Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia (1772-1820)”, Universidade, Coimbra, 1978, 35-36
- [25] “Estatutos da Universidade de Coimbra (1772)”, vol. 3, *op. cit.*, 270
- [26] A.M. Amorim da Costa, *A Universidade de Coimbra na vanguarda da Química do oxigénio*, in “História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal”. vol. 1. Academia das Ciências de Lisboa, Lisboa, 404-416
- [27] A.M. Amorim da Costa, *Química - Boletim da SPQ* 21 (1985) 41-50
- [28] A.M. Amorim da Costa, *Química - Boletim da SPQ*, 136 (2015) 41-50
- [29] A.M. Amorim da Costa, “Primórdios da Ciência Química em Portugal”, Biblioteca Breve, Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, Lisboa, 1984
- [30] A. Carneiro, M.P. Diogo, A. Simões, *Science & Education* 15 (2006) 671-692
- [31] J.R. Pita; A.L. Pereira, *Farmácia e saúde em Portugal – de finais do século XVIII a inícios do século XIX*, in: S.J. Formosinho, Hugh D. Burrows, “Sementes de ciência”, Imprensa da Universidade, Coimbra 2011, 205-232
- [32] J.R. Pita, *Mneme* 26 (2009) 91-102

NOTA: Artigo integrado nas atividades científicas do Grupo de História e Sociologia da Ciência e da Tecnologia do Centro de Estudos Interdisciplinares do Século XX da Universidade de Coimbra – CEIS20 (UID/HIS/00460/2013) e da Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, Portugal.

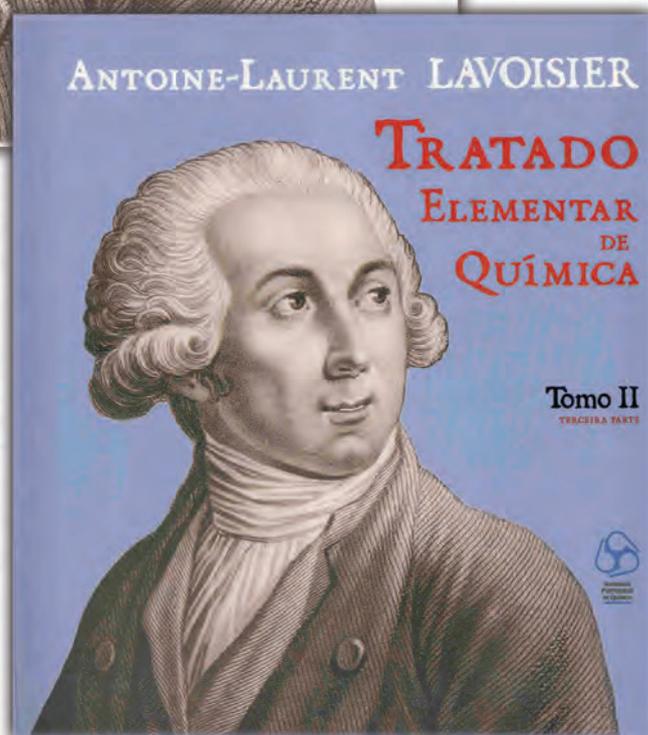
Faça-se sócio da SPQ, receba o Boletim QUÍMICA e tenha acesso:

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



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

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



TOMO I e II

P.V.P.: 32 euros

Sócios da SPQ: 20 euros

ENCOMENDAS À SPQ

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

Telefone: 21 793 46 37

email: sede@spq.pt

O ODOR SUSPEITO DOS MORTOS E A LIÇÃO DA CIÊNCIA QUÍMICA: VICENTE SEABRA E A REFORMA DOS CEMITÉRIOS*

Ana Cristina Araújo

Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra e Centro de História da Sociedade e da Cultura

uc4217@fl.uc.pt

The suspicious odor of the dead and the lesson of Chemical Science: Vicente Seabra and the reform of cemeteries – *This article focuses on the practical principles of the scientific debate on the breathable air and its impact on European public opinion, during the eighteenth century. It also aims to highlight the precursor nature of chemical theories about combustion, oxidation and respiration of living organisms supported by Vicente Seabra in his works. This remarkable professor of Chemistry at the University of Coimbra wrote the *Memoria sobre os prejuizos causados pelas sepulturas dos cadaveres nos templos, e methodo de os prevenir* (1800). In this book, he discussed the scientific reasons for the reform of cemeteries and he joined the enlightenment ideas of the modern European movement that advocated cremation. In fact, Vicente Seabra is the precursor of the idea of creating crematoriums in cemeteries in Portugal. This idea would be adopted by the government and implemented in the Portuguese capital only in the twentieth century.*

Este artigo analisa os fundamentos práticos do debate científico sobre o ar respirável e o impacto que esse debate teve na opinião pública europeia, no século XVIII. Pretende salientar também o carácter precursor das teorias químicas sobre a combustão, oxidação e respiração dos organismos vivos sustentadas por Vicente de Seabra nas suas obras. Em defesa da reforma dos cemitérios em Portugal, este notável professor de Química da Universidade de Coimbra escreveu a *Memoria sobre os prejuizos causados pelas sepulturas dos cadaveres nos templos, e methodo de os prevenir* (1800). Neste livro, retoma as esclarecidas propostas do moderno movimento cremacionista europeu. Para todos os efeitos, Vicente de Seabra é o precursor, em Portugal, da ideia de criação de fornos crematórios nos cemitérios, ideia que viria a ser adoptada pelo governo e posta em prática na capital portuguesa apenas no século XX.

AR RESPIRÁVEL E INTOLERÂNCIA OLFATIVA: SENSIBILIDADES E IDEIAS DO SÉCULO XVIII

O triunfo generalizado das ideias de tolerância religiosa e civil ocorre, no século XVIII, ao mesmo tempo que despontam, no seio das sociedades europeias, complexas manifestações de intolerância, ligadas ao corpo, mais concretamente à linguagem dos sentidos e à percepção física de estados de salubridade e de insalubridade. A história vivida da repulsa olfactiva, particularmente evidente em meio urbano, radica num conjunto diverso de motivações de índole “científica”, supostamente fundadas em múltiplas observações e escassas evidências empíricas. À medida que foram crescendo as preocupações com o corpo saudável, os maus odores, tolerados durante séculos a fio, tornaram-se insuportáveis para a burguesia urbana setecentista, passando a ser tomados como factor de perigo público, motivo de repulsa para narizes mais educados e objecto de estranhas suposições e teorias.

Alain Corbin, que explorou de forma sistemática a lógica dos odores na sociedade Europeia, nos séculos XVIII e XIX, reuniu abundantes testemunhos dessa semiologia olfactiva e, à luz do quadro normativo e científico dessas épocas,

estudou as consequências práticas das trocas de odores nos espaços habitados, privados e públicos [1]. No campo específico da higiene e da medicina, outros estudos revelam que a História desta ciência não ficou imune a inúmeras fantasias que povoaram o imaginário social e que há relatos surpreendentes tanto por detrás de falsas teorias como na génese de assinaláveis descobertas científicas [2].

Como é sabido, antes das demonstrações científicas de Lavoisier, médicos, físicos e demais cultores do conhecimento experimental procuravam compreender a composição e o comportamento do ar. Partilhavam a ideia de que o ar era uma substância fluida elementar, pesada e elástica e que “la fluidité de l’air fait que ses parties cédent au moindre effort; ainsi les corps s’y meuvent-ils aisément, les sons s’y propagent et les odeurs s’y diffusent” [3].

Uma vez reconhecidas as virtudes elásticas do ar, admitia-se que existiam na atmosfera, em suspensão, emanações, eflúvios e substâncias diversas. A par desta composição essencial, generalizara-se também a convicção de que o ar era, por excelência, o lugar de expansão do flogístico, invisível e inflamável, sendo por esta razão indispensável à vida. A noção de flogístico, elaborada por Georg-Ernest Sthal, nos inícios do século XVIII, alicerçava-se no princípio do fogo, possibilitando a organização de um sistema coerente de reações de natureza química [4]. Neste sistema, o ar, esse fluido insondável a que Boyle dedicou, sem êxito, muitas horas de observação, continuava a ser, ainda assim,

* Este artigo retoma e aprofunda o texto que apresentamos ao *Colóquio sobre História da Química em torno de Vicente Seabra*, realizado no Museu da Ciência da Universidade de Coimbra, a 1 de Abril de 2016. Agradeço ao Doutor Sérgio Paulo Jorge Rodrigues a cuidada leitura crítica do texto.

um enorme enigma para “aeristas”, higienistas e químicos. Segundo Boyle, o ar continha uma “substance vitale et singulière, que nous ne connaissons pas” e que “lorsqu'on renferme l'air dans quelque vaisseau de métal ou dans un verre, il y reste sans qu'il lui arrive aucun changement, & toujours sous la forme d'air: mais il n'en est pas de même des vapeurs; car dès qu'elles deviennent froides, elles perdent toute leur élasticité, & vont s'attacher tout autour des parois internes du verre, d'où elles dégoutent & tombent ensuite en bas; de sorte que les verres & les vaisseaux, qui auparavant étoient remplis de vapeurs élastiques, se trouvent ensuite comme vuides. Il en est à peu-près de même des exhalaisons des autres corps, qui se dissipent avec le tems & se perdent en quelque maniere, lorsque leurs parties, après avoir perdu l'élasticité qu'elles avoient, viennent à se réunir & à ne faire qu'un corps” [5].

Mas, a partir dos anos sessenta do século XVIII, pouco antes de Lavoisier analisar os fenómenos orgânicos da combustão, algumas observações centradas em reações fisiológicas e na ideia de saneamento do ar respirável, tendem a modificar o horizonte de reflexão da química. Priestley, um dos grandes mentores da nova química, dita pneumática, tenta medir a degradação do ‘ar comum’ utilizado pela respiração e a produção do ‘ar flogístico’ (nitrogénio) e do ‘ar fixado’ (dióxido de carbono) à custa do ‘ar vital’, desflogístico (oxigénio) [6]. Apesar da sua ligação à teoria do flogístico, Priestley alimenta a pré-compreensão científica do ar como combinação de gases de diferentes composições químicas. A sua concepção não anulava, todavia, a ideia tradicionalmente aceite do ar como mistura imprecisa de fumaças, enxofres, vapores aquosos, voláteis e salinos que exalavam da terra e dos corpos. Porém, as múltiplas observações levadas a cabo por ele e por outros seguidores da química pneumática permitiram não só recolher, isolar e identificar uma série de gases como detectar reações vitais de organismos animais expostos à acção dos mesmos gases. Em resultado das “descobertas” que se foram fazendo em torno do “ar fixado” (dióxido de carbono), do “ar inflamável” (hidrogénio), do “alcalino volátil” (amoníaco) e do “ar ácido vitriolo”, (ácido sulfuroso, ou dióxido de enxofre na nomenclatura de Vicente Seabra), generalizou-se a ideia de senso comum de que existiam duas grandes categorias de ares: os respiráveis e os corrompidos [7]. Para a aferição de uns e outros, o odor tinha uma importância primacial, sendo certo que para o vulgo e para os sábios, sem distinção, a vigilância olfactiva derivava da percepção imprecisa de processos mal identificados de putrefacção e fermentação que afectavam a atmosfera e eram nocivos para a saúde das populações.

EXALAÇÕES MEFFÍICAS, MIASMAS E CEMITÉRIOS: INÍCIOS DA CAMPANHA HIGIENISTA EM PORTUGAL

O temor de exalações meffíicas e a associação de miasmas e odores pútridos a febres, epidemias e acidentes mortais reforçava assim a necessidade de se encontrarem antídotos eficazes para combater a chamada corrupção do ar. Por isso, os químicos procuravam febrilmente o antiméffico que fosse capaz de debelar, ao mesmo tempo, o mau chei-

ro, o fedor asfixiante e o risco mórbido. A promoção de desinfectantes e/ou desodorizantes químicos acarretou a vulgarização do vinagre e o recurso a fumigações diversas – note-se que as fumigações combinam os efeitos benéficos do fogo a substâncias específicas – em espaços públicos saturados e expostos a fenómenos de contágio de difícil controlo. É também sabido que o essencial dos textos e dos debates suscitados por estas situações extremas apontava para a ameaça que representavam as concentrações de excrementos e cadáveres nas cidades. Compreende-se, portanto, que a vigilância olfactiva de governantes e de conselheiros políticos se exerça, de meados do século XVIII em diante, sobre os locais simultaneamente infectos e sagrados, como eram as igrejas, onde coabitavam os vivos e os mortos nelas enterrados, e os cemitérios, ou melhor, os carneiros em que se sepultavam, em diferentes estratificações, vários cadáveres e as valas comuns em redor dos templos.

Neste quadro importa referir os primeiros ecos da campanha higienista em Portugal, campanha que tendo como fulcro a questão dos cemitérios se inicia, em França, com a publicação, em 1743, das famosas *Lettres sur les sépultures dans les églises* (1743) do abade Porée [8]. Este texto, pioneiro para o repensamento da geografia cemiterial, é conhecido e discutido em Portugal, poucos anos depois, como revelam as primeiras obras publicadas em defesa do saneamento das sepulturas nas igrejas [9].

O médico José Alvarez da Silva no opúsculo intitulado: *Precauções Medicas contra algumas remotas consequências que se podem excitar do Terremoto de 1755* (1756), denuncia, abertamente, “o grande dano a que se expõem os homens enterrando nos templos os cadáveres” [10]. Sensível aos conselhos do abade Porée e leitor atento da *Encyclopédie*, Alvarez revela estar também a par dos estudos médicos produzidos nas escolas de Gottíngen e de Edimburgo. Em defesa do saneamento urbano e da saúde das populações defende assim a criação de cemitérios públicos.

Ainda no rescaldo do terramoto, outro médico, António Nunes Ribeiro Sanches, dedica um capítulo do seu *Tratado da Conservação da Saúde dos Povos* (1756) à questão dos cemitérios, citando avulsamente as observações e advertências do abade Porée. Com base na literatura médica e química mais avançada, Sanches advoga a separação dos mortos da cidade dos vivos e a construção de cemitérios públicos em lugares ermos e ventilados, situados na periferia de grandes ou pequenos aglomerados populacionais [11]. O sistema tradicional de inumação, indecoroso para a própria dignidade do culto – na perspectiva de Ribeiro Sanches – é pouco depois objeto de pública contestação por parte do Provedor-Mor da saúde de Lisboa, Luís de Vasconcelos e Sousa que avança, em 1771, sem êxito, com uma proposta de criação de um cemitério público em Lisboa [12], sem mencionar todavia o projeto do primeiro espaço do género instituído em Vila Real de Santo António, após o terramoto de 1755.

Os primeiros passos para a alteração da geografia cemiterial estavam dados, mas continuá-los revelar-se-ia mais difícil. Na década de oitenta, por intervenção de Pina Manique, iniciam-se os trabalhos preparatórios para a criação de dois cemitérios modernos em Lisboa. Aconselhado pelo famoso naturalista e médico Manuel Henriques de Paiva – que havia sido aluno e mestre de oficina do laboratório químico da Universidade de Coimbra – o Intendente Geral da Polícia reúne os primeiros dados estatísticos para a elaboração de um mapa necrológico da capital portuguesa. Esse levantamento inicia-se em 1789 e é com base nos resultados apurados que Pina Manique encomenda aos higienistas Inácio Tamagnini e Manuel Luís Alvares de Carvalho a escolha dos terrenos apropriados para as novas construções. Em resultado dessa consulta, o decreto de 5 de Abril de 1796 prevê, para o efeito, a aquisição de dois espaços, um em Campo de Ourique (Prazeres) e outro na Penha de França (Alto de S. João). Entretanto, há notícia de encerramentos temporários e de inspeções a alguns cemitérios conventuais e paroquiais urbanos, medidas que virão a ser retomadas décadas mais tarde e que, em regra, foram motivadas por mortes por inalação de gases saídos das sepulturas [13]. Enfim, as medidas pontuais, os projetos e os planos gizados no último quartel do século revelar-se-iam, com passar dos anos, indispensáveis, embora persistissem, quase sempre agravados por preconceitos de natureza mágico-religiosa, sérios bloqueios à reforma dos cemitérios.

VICENTE SEABRA E A SUA *MEMORIA SOBRE OS PREJUIZOS CAUSADOS PELAS SEPULTURAS DOS CADAVERES NOS TEMPLOS*

Neste contexto, e antecedendo o ressurgimento, em vésperas das Invasões Francesas, de novas propostas de edificação de cemitérios, seculares e públicos, por alvará de 17 de Março de 1805 e por decreto de 21 de Setembro de 1806, Vicente Coelho de Seabra da Silva Teles publica, no ano de 1800, na Tipografia Calcográfica do Arco do Cego, portanto com a proteção do ministro D. Rodrigo de Sousa Coutinho, a *Memoria sobre os prejuizos causados pelas sepulturas dos cadaveres nos templos, e methodo de os prevenir* (Figura 1). Trata-se de um texto singular, concebido com base nos mais modernos ensinamentos da Química, e que participa, com fundadas razões, no debate europeu sobre a nocividade das necrópoles tradicionais [14].

O seu autor, Vicente Coelho de Seabra fez parte da brilhante geração universitária que ideou formar, em Coimbra, uma Sociedade Patriótica destinada a promover o bem público e a difundir os progressos das ciências, a que pertenceu também Manuel Henriques de Paiva [15]. Ambos se formaram em Filosofia Natural e Medicina, tendo Vicente de Seabra depois de publicar o primeiro volume de *Os Elementos de Chimica*, em 1788, obtido o doutoramento na primeira daquelas Faculdades [16]. Ao longo do seu *cursus honorum* académico opôs-se “aos que querem saber tudo, e tudo querem julgar, sem nada se atreverem a escrever” – conforme esclarece no preâmbulo aos *Elementos de Chimica* – vindo a ocupar, por mérito próprio, o lugar de lente substituto de Química e Metalurgia, em 1793, depois de ter passado pelo laboratório químico como demonstra-



Figura 1 – *Memoria sobre os prejuizos causados pelas sepulturas dos cadaveres nos templos, e methodo de os prevenir* (1800), de Vicente de Seabra

dor [17]. Conhecedor das experiências e descobertas mais avançadas realizadas por Lavoisier, Berthollet e Fourcroy, Vicente de Seabra tornou-se um adepto confesso das teses daqueles autores. Partilhando com Henriques de Paiva, com quem teve alguns desaguisados científicos, o desejo de comunicar e tornar útil o conhecimento científico, mormente em matérias tão sensíveis como a higiene e a saúde pública, reconhece que “seria desnecessário” escrever a *Memoria sobre os prejuizos causados pelas sepulturas dos cadaveres nos templos...* se as luzes das Sciencias Naturaes estivessem assas espalhadas” em Portugal [18]. A esta razão junta aquilo a que chama “piedade mal entendida”, que fazia dos “lugares santos”, espaços “pavorosos e impuros” e focos visíveis de “inumeráveis doenças” [19].

Neste ponto, a memória do homem de ciência era preenchida pela evocação das reflexões higienistas de Ribeiro Sanches e de Vicq d’Azir e pela recordação próxima de ocorrências de contágios e acidentes mortais em cemitérios localizados no Porto e nas imediações da cidade de Coimbra. Deles dá testemunho na primeira pessoa: “referirei somente – diz Vicente de Seabra –, a grande epidemia acontecida na cidade do Porto, não ha muitos annos, e causada pela emanção podre da Igreja de Santo Ildefonso, em que, para ser destruída a dita emanção foi preciso ter muito tempo as portas abertas de noute, e de dia com sentinelas ao pé, queimar vinagres, lava-la etc. etc.” [20]. Regista também uma outra epidemia no Porto, em 1779, causada pela libertação de gases meffíticos da igreja dos Orfãos e menciona que, por volta de 1795, todas as povoações da margem esquerda do Mondego, do Amial até Verride, haviam sido atingidas por “uma febre podre”. Nessa ocasião, diz, “eu estive quase sendo vítima, e serão povoações inteiras, se não fosse a suma caridade e sabias Providencias do Excelentissimo Bispo Conde; da qual não pude descobrir outra origem senão a igreja de Alfarelos,

assás immunda, e indecente; em cujo lugar apparecêrão os primeiros inficcionados” [21].

Não sabemos, em concreto, a cronologia e a natureza das medidas de saúde pública – a expressão é sua – adoptadas nas localidades mencionadas, por iniciativa do reitor da Universidade e bispo conde de Arganil, embora admitamos que a par do arejamento e do recurso a fumigações nos sítios afectados se tenha ainda procedido à renovação de terras nos locais de inumação [22]. Esta era, de resto, uma das práticas mais correntes nos países em que se iniciara a “revolução dos cemitérios”, França e Áustria, e que Vicente de Seabra recomenda na *Memoria sobre os prejuizos causados pelas sepulturas dos cadaveres nos templos...* para obviar ao tradicional costume de se empilharem cadáveres em fossas a pouca profundidade e em grande quantidade, com evidentes danos para a sanidade dos espaços sagrados e para a qualidade do ar respirável nos templos.

Conhecedor, conforme explicita, dos “progressos espantosos” da “Chimica moderna”, Vicente de Seabra propõe-se examinar, na referida Memória, os seguintes aspectos: “os elementos dos corpos organizados; as substâncias em que se resolvem depois de mortos; o efeito dellas sobre a economia animal; o seu estado dentro dos templos; e o meio para evitar os seus efeitos” [23].

Na esteira das concepções de Lavoisier sobre a combustão, oxidação e respiração e tirando especialmente partido da análise de Berthollet sobre os gases libertados em processos de putrefacção, Vicente de Seabra começa por afirmar que “o carbonico, oxygenio, azoto e hydrogenio, combinados em diversas porções, dão origem a todas as partes dos entes organisados e que os animaes differencião-se dos vegetaes pela maior copia de azoto, acido phosporico e cal nelles sempre existentes” [24]. Mais adiante, insistindo na composição química de base de todos os corpos naturais e no efeito de degradação, morte e nascimento dos seres vivos e matéria inanimada deixa subentendido a sua adesão ao princípio de Lavoisier, preferindo, em todo o caso, citar Beccher que tivera a intuição desse movimento ininterrupto e cíclico e que o plasmara na expressão “circulus aeterni motus”, lema igualmente retomado por Fourcroy no *Système des Coïnnaisances Chimiques et de leurs applications aux phénomènes de la nature et de l'art* (1801).

Admite assim que “os animaes pela podridão se resolvem nos seus elementos, cuja maior parte entra em novas combinações, de que resultão o amoníaco, a emanação putrida, o gaz acido carbónico [dióxido de carbono], gaz hydrogenio, gaz azótico, acido nítrico, phosphato de cal [fosfato de cálcio], e de soda [sódio], carbonico e materias oleosas” [25]. Destes produtos uns são fixos e outros voláteis, sendo manifesta, conforme demonstra, a perigosidade do gaz acido carbónico, “invisível” e “duas vezes mais pesado que o ar puro, [oxigénio]” [26]. Acrescenta ainda que este gás não inflamável misturado com oxigénio produzia efeitos mortíferos, efeitos comprovados por inúmeras experiências e ocorrências descritas na literatura científica da época [27]. Quando ao gás acido carbónico se associava outro

principio assaz nocivo, isto é, a “emanação pútrida”, formando mortíferas concentrações de gases e odores para a saúde pública, os cientistas estavam eticamente obrigados a denunciar essas situações [28].

Vicente de Seabra fê-lo, mesmo sabendo que a “sensação do olfato” não podia medir-se nem padronizar-se. Dito de outro modo, sabia que os odores escapavam às malhas da linguagem científica, embora Fourcroy tivesse afirmado, em 1798, que o odor derivava da dissolução do corpo odorante no ar ou num líquido [29], ou seja, dependia da particular volatilidade e solubilidade de cada substância. Nesta óptica desvaloriza-se o olfacto como factor isolado de avaliação do pútrido, ou melhor, o olfacto é reduzido à categoria de indicador, nem sempre único ou determinante da qualidade respirável do ar, ao contrário do que acontecera décadas antes.

Apesar de estar em perfeita sintonia com tantas e tão espantosas descobertas, Vicente de Seabra não deixava de avaliar, com enorme realismo, as condições de receptividade às suas ideias em matéria de reforma dos cemitérios. A este propósito escrevia: “Não nos resta pois outro partido senão sujeitar-nos á opinião publica que somente o tempo e as circunstancias podem mudar” [30].

O que propõe então Vicente de Seabra para contrariar os danos causados pelos cemitérios tradicionais? As suas propostas delineiam quatro caminhos historicamente possíveis, mas em tempos históricos diferentes. As suas preferências identificam-se com as que atualmente vigoram na sociedade portuguesa, incluindo a cremação – conquista bem tardia [31]. Em síntese, advoga como melhor solução para a saúde pública a destruição pelo fogo “dos cadáveres imediatamente antes que apodreçam” [32]. Integra-se assim, de forma esclarecida e prática, no moderno movimento cremacionista europeu que teve o seu momento inaugural com Scipione Patiulli, autor de *Il Saggio Intorno al Luogo del Seppellire* (1774), obra que Vicente Seabra conhecia. Preferindo a incineração à inumação dos cadáveres, o químico português combina, todavia, esse meio eficaz de aniquilamento dos despojos físicos com a construção de grandes cemitérios, concebidos segundo as melhores normas de higiene, onde pudessem existir sepulcros de família, espaços de conservação das cinzas dos mortos e até, em casos especiais, locais de deposição de corpos embalsamados. Por último, e como recurso para evitar “ao menos os terríveis danos de huma tão mal entendida piedade” [33], sustenta o saneamento dos templos que serviam de necrópoles, com remoção de terras, renovação de campas, restrições ao sepultamento de um número avultado de cadáveres na mesma fossa, regulação de profundidade dos enterramentos e utilização de cal viva sobre os mesmos.

Esta última alternativa, nem sempre observada, terá permitido arrastar, com naturais resistências, a questão da reforma dos cemitérios até 1835, ano em que Rodrigo da Fonseca Magalhães assina os decretos de 21 de Setembro e de 8 de Outubro que estão na origem da criação dos primeiros cemitérios públicos em Portugal.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Corbin, “Le miasme et la jounquille. L’odorat et l’imaginaire social XVIIIe-XIXe siècles”, Flammarion, Paris, 1982
- [2] G. Vigarello, “História das práticas de saúde. A saúde e a doença desde a Idade Média”, Editorial Notícias, 2001 (1.ª ed. francesa 1993) e M.G. Grmek (dir.), “Histoire de la pensée médicale en Occident. De la Renaissance aux Lumières”, Éditions du Seuil, 1996
- [3] R. Locqueneux, *Gaz*, “Dictionnaire Européen des Lumières”, PUF, Paris, 1997, 567
- [4] F. Hoefer, “Histoire de la chimie”, Firmin-Didot, Paris 1869 e B. Bensaude-Vincent & I. Stengers, “Histoire de la chimie”, La Découverte, Paris, 1992
- [5] D’Alembert e Formey, no artigo “Air” da *Encyclopédie* (I. 225), concluíam que “cela paroît par plusieurs expériences qui ont été faites par M. Boyle avec l’air que l’on tire des raisins, de la pâte de farine, de la chair, & de plusieurs autres corps: cela se confirme aussi par les expériences dont M. Hales a donné la description dans son ouvrage intitulé la *Statique des végétaux & l’analyse de l’air*”, <http://artflsrv02.uchicago.edu/cgi-bin/philologic/getobject.pl?c.0:1000.encyclopedie0416> (Diderot and d’Alembert, *Encyclopédie, ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers* (1751-72); acedido a 13-03-2016)
- [6] A. Corbin, *op. cit.*, 16
- [7] B. Bensaude-Vincent, *Chimie*, “Dictionnaire Européen des Lumières”, PUF, Paris, 1997, 241
- [8] M. Vovelle, “La mort t l’Occident de 1300 à nos jours”, Gallimard, Paris, 1983, 463
- [9] A.C. Araújo, “A Morte em Lisboa. Atitudes e representações (1700-1830)”, Editorial Notícias, Lisboa, 1997, 372
- [10] J.A. da Silva, “Precauções medicas contra algumas remotas consecuencias, que se podem excitar do terremoto de 1755”, Offic. de Joseph da Costa Coimbra, Lisboa, 1756, 10
- [11] A.N.R. Sanches, “Tratado da Conservação da Saúde dos Povos: obra util, e igualmente necessária a os magistrados, capitaens gerais, capitaens de mar, e guerra, prelados, abadessas, medicos, e pays de familia. Com hum appendix sobre os Terremotos”, in “Obras”, vol 2, Acta Universitatis Conimbrigensis, 1966, 231-232
- [12] A.C. Araújo, *op. cit.*, 373
- [13] A.C. Araújo, *op. cit.*, 372-381; F. Catroga, “O Céu da Memória. Cemitério Romântico e Culto Cívico dos Mortos”, Livraria Minerva Editora, Coimbra, 1999, 42-48 e V. M. L. Dias, “Cemitérios, Jazigos e Sepulturas. Estudo Histórico, Artístico, Sanitário e Jurídico”, edição do autor, Coimbra, 1963, 80-83
- [14] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, “Memoria sobre os prejuisos causados pelas sepulturas dos cadaveres nos templos, e methodo de os prevenir”, Offic. Litteraria do Arco do Cego, Lisboa, 1800
- [15] A.C. Araújo, *Cosmopolitismo e Patriotismo. A propósito dos Estatutos Literários e Económicos da Sociedade dos mancebos Patriotas de Coimbra*, in R. L. Garnel e A. L. Oliva (org.), *Tempo e História, ideias e políticas: estudos para Fernando Catroga*, Almedina, Coimbra, 2015, 325-350
- [16] A.J. Andrade Gouveia, *Químico Escarecido Luso-brasileiro. Vicente de Seabra (1764-1804)*, *Memorias da Academia das Ciências de Lisboa*, Tom. XXI, Lisboa, 1976/77, 22-26 e A. M. Amorim da Costa, *Vicente de Seabra. Filósofo Agricultor e Patriota*, *Química - Boletim da SPQ* **136** (2015) 41-50
- [17] A.M. Amorim da Costa, *Da natureza do fogo e do calor na obra de Vicente Seabra (1764-1804)*, “Universidade(s). História, Memória, Perspectivas. Actas do Congresso História da Universidade. 7º Centenário”, Coimbra, 1991, vol. 3, 137-151
- [18] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 3
- [19] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 2
- [20] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 12
- [21] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 13
- [22] Em abono desta hipótese regista este precedente: “entre nós se fez a renovação das terras das sepulturas da Igreja da Ordem III de S. Francisco do Convento de Jesus da cidade de Lisboa, Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 30
- [23] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 3
- [24] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 3-4
- [25] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 11
- [26] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 14. Atualmente sabemos que que o dióxido de carbono é cerca de 7/5 mais pesado que o oxigénio.
- [27] Sabe-se hoje que numa mistura de dióxido de carbono com oxigénio forma-se monóxido de carbono, venenoso em pequenas quantidades.
- [28] Identificando o luxo e a pompa fúnebre com um modelo, ainda em vigor, de anquilosada piedade católica, Vicente Coelho de Seabra sustenta que os efeitos devastadores dos cemitérios “serião irremediáveis se a Philosophia Natural, a quem a humanidade deve tantos auxilios, não nos sugerisse os meios de evitallos, ou ao menos de diminuillos”, Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 22
- [29] A. Corbin, *op. cit.*, 147
- [30] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 25
- [31] A indicação encontrada na obra de Vicente de Seabra (1800) atesta a precocidade do movimento precursor a favor da cremação em Portugal, – note-se que, na mesma altura, decorria em França o debate público sobre a cremação. A apologia da cremação ressurge na opinião pública portuguesa em 1856, data em que se publica um artigo sobre o tema na revista o *Instituto*, o qual esteve na origem da campanha que teve o seu tempo forte na República. Admite-se que o primeiro forno crematório tenha sido instalado em Lisboa no final da segunda década do século vinte. Sobre o assunto veja-se, F. Catroga, *op. cit.*, 279-291.
- [32] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 23
- [33] Vicente Coelho de Seabra da Silva Telles, *op. cit.*, 2





ChemistryViews

**Alerts
& Events**

Videos & Blogs

**News
& Articles**

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

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

Spot your favorite content:

ChemistryViews.org

CONCEPÇÃO, CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DE UMA UNIDADE EXPERIMENTAL VOLUMÉTRICA/MANOMÉTRICA PARA ESTUDOS DE EQUÍLIBRIO DE ADSORÇÃO – UMA FERRAMENTA DE APRENDIZAGEM *HANDS-ON*

Rui P. P. L. Ribeiro, Ricardo J. S. Silva, Isabel A. A. C. Esteves* e José P. B. Mota

LAQV, Requimte, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

iaesteves@fct.unl.pt

Development, Construction and Operation of a Multi-Sample Volumetric Apparatus for the Study of Gas Adsorption Equilibrium – *The design and assembly of a volumetric/manometric unit for gas adsorption studies is described. The experimental setup is inexpensive and easy to use in practical courses of applied surface science and adsorption separation processes. Therefore, the apparatus is an interesting tool for the hands-on learning of gas-phase adsorption concepts by undergraduate chemistry and chemical engineering students. The apparatus allows the simultaneous measurement of gas adsorption equilibrium on two adsorbent samples, up to 20 bar and over a wide temperature range (303-573 K). The operation of the new experimental unit was validated by measuring adsorption equilibria of carbon dioxide (CO₂) at 303 K and 353 K, and nitrogen (N₂) at 323 K on two commercial samples: MIL-53(Al) metal-organic framework and an activated carbon AC. The measured data are in good agreement with the results previously obtained by gravimetry, thus validating the good operation of the volumetric unit constructed.*

Este artigo descreve a concepção, construção e operação de uma nova unidade volumétrica/manométrica para medição do equilíbrio de adsorção monocomponente em fase gasosa. A instalação experimental de baixo custo e fácil operação é utilizada em estudos de química-física de superfícies e no desenvolvimento de processos de separação por adsorção física. Esta unidade constitui uma ferramenta *hands-on* para a aprendizagem dos conceitos de adsorção em fase gasosa por estudantes de engenharia química e áreas afins, sendo também utilizada para investigação avançada. O equipamento permite estudar em simultâneo o equilíbrio de adsorção monocomponente de gases em dois sólidos adsorventes nas gamas de temperatura e pressão de 303-573 K e 0-20 bar, respetivamente. A operação experimental da unidade foi validada com a medição do equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono (CO₂) a 303 K e 353 K e de azoto (N₂) a 323 K, no material poroso organometálico MIL-53(Al) e num carvão ativado. Os resultados estão de acordo com os valores obtidos previamente numa unidade gravimétrica, validando assim a correta operação da instalação volumétrica/manométrica construída.

INTRODUÇÃO

Os processos de adsorção são uma alternativa viável e estabelecida como método de separação e purificação de misturas gasosas em diversas aplicações [1-3], como por exemplo a captura de CO₂ [4,5].

O estudo das propriedades de equilíbrio de adsorção de um determinado sistema adsorvente-adsorbato é determinante para o desenvolvimento de processos cíclicos de adsorção [6,7]. Desta forma, esta matéria é de extrema importância para a carreira de um futuro engenheiro químico ou químico dedicado a este tipo de aplicações. Qualquer estudante de química deve estar familiarizado com a teoria e os procedimentos experimentais aplicados na determinação de equilíbrios de adsorção.

Embora o interesse educacional nos aspectos teóricos e experimentais da ciência e tecnologia da adsorção tenha vindo a ser reportado na literatura no âmbito da química educacional [8-12], pouco tem sido publicado acerca das vantagens no processo de ensino/aprendizagem da medição do equilíbrio de adsorção em fase gasosa utilizando unidades experimentais volumétricas/manométricas [13,14]. Assim, este artigo descreve a concepção, a construção, a operação

e a validação de uma instalação deste género, que permite medir simultaneamente pressão e temperatura, dando aos estudantes de licenciatura e mestrado a possibilidade de aplicarem conceitos de química-física de superfícies na determinação da quantidade adsorvida de um fluido gasoso num sólido adsorvente.

A unidade é composta por duas células de adsorção, o que permite a medição simultânea do equilíbrio de adsorção em duas amostras distintas de adsorvente. As amostras podem ser pré-tratadas ou desgaseificadas *in situ*, em vácuo e geralmente até 573 K de temperatura, dependendo dos materiais em estudo. A instalação construída foi testada e validada com sucesso através da medição de isotérmicas de equilíbrio de adsorção/dessorção de (i) CO₂ a 303 K e 353 K, e de (ii) N₂ a 323 K, em dois materiais adsorventes microporosos: um carvão activado (AC) e um sólido orgâno-metálico estruturado, MIL-53(Al) (*metal organic framework* – MOF, em terminologia inglesa).

A operação da unidade foi validada com sucesso por comparação dos seus resultados com os obtidos numa unidade de adsorção gravimétrica de alta precisão existente no mesmo grupo de investigação, para as mesmas condições termodinâmicas.

DESCRIÇÃO DA UNIDADE VOLUMÉTRICA/MANOMÉTRICA DE ADSORÇÃO

A unidade experimental multi-amostra de baixo-custo (aproximadamente 8500 €) foi desenhada para permitir a medição simultânea de equilíbrio de adsorção em duas amostras de sólido. O sistema pode, no entanto, ser expandido para lidar com amostras adicionais, através da reprodução equivalente da secção contendo cada amostra adicional. A instalação foi construída em aço inox (Swagelok Company, EUA) e é composta por um conjunto de válvulas solenóides (ASCO Numatics, EUA) controladas via computador, através de um programa desenvolvido em ambiente Labview (National Instruments Corp., EUA). A medição da pressão de operação, cujo limite é 20 bar, é efectuada através de dois transdutores de pressão (Ome-

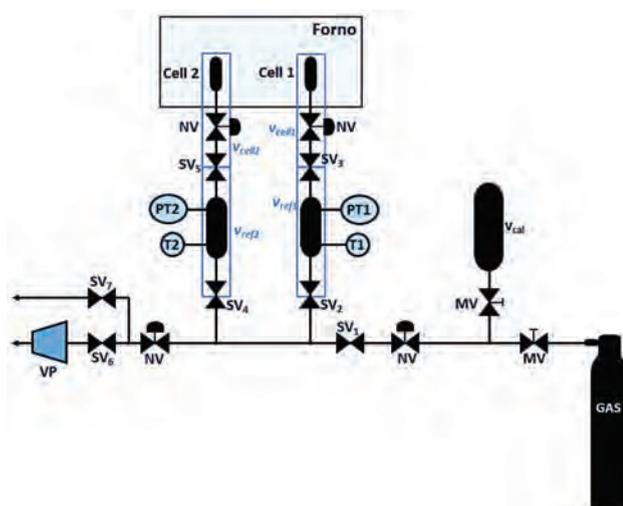


Figura 1 – Diagrama esquemático da unidade volumétrica/manométrica desenhada e construída (v_{cal} , volume calibrado; v_{ref} , volume de referência; v_{cell} , volume da célula de adsorção/porta-amostra; PT, transdutor de pressão; T, sensor de temperatura Pt100; SV, válvula solenóide; NV, válvula manual de agulha; MV, válvula manual de bola; VP, bomba de vácuo). Reprinted with permission of Ribeiro et al., *J. Chem. Educ.* 2015, 94(4), 757–761. Copyright 2015 American Chemical Society [34].

ga Eng. Inc., EUA), um para cada linha contendo o porta-amostra; um forno (Nabertherm B170 GmbH, Alemanha) controla a temperatura das amostras num intervalo de operação de 303 a 573 K. A unidade inclui ainda um cilindro de aço inox (Hoke, EUA) de volume calibrado, v_{cal} , usado na determinação dos volumes de cada secção da instalação experimental contendo a amostra. O diagrama esquemático da unidade volumétrica/manométrica de adsorção é descrito na Figura 1. A Figura 2 apresenta a interface gráfica desenvolvida em ambiente Labview para a aquisição de dados e o controlo da unidade.

O gás é admitido à unidade através de uma única linha de alimentação, que é depois dividida em duas linhas conetadas às duas células de adsorção. Cada linha de gás contém um volume calibrado de referência (v_{ref1} e v_{ref2}) ligado às células porta-amostra (Cell 1 e Cell 2 na Figura 1). Os volumes v_{ref1} e v_{ref2} compreendem os volumes entre as válvulas SV_2 e SV_3 , e as SV_4 e SV_5 , respetivamente; v_{cell1} e v_{cell2} correspondem, respetivamente, aos volumes após as válvulas SV_3 e SV_5 , tal como é apresentado na Figura 1.

As temperaturas dos volumes de referência são medidas usando sensores de temperatura Pt100 de quatro fios (RS Amidata, Espanha). A temperatura de cada uma das células de adsorção é controlada por um forno (ver Figura 1), o que permite a desgaseificação ou pré-tratamento e a regeneração das amostras de adsorvente *in situ*, e a execução de medidas de equilíbrio de adsorção a temperaturas elevadas. A massa inicial da amostra é medida antes de ser efectuada a desgaseificação, pelo que a massa da amostra limpa de impurezas é corrigida e estimada usando como referência a percentagem de perda de massa de material à temperatura de desgaseificação do mesmo, determinada por análise termogravimétrica (TGA) efectuada previamente às amostras [15,16]. A unidade está conetada a uma bomba de vácuo (modelo RV3, Boc Edwards Ltd., EUA), de modo a permitir a desgaseificação ou regeneração dos materiais, sempre que assim seja necessário.

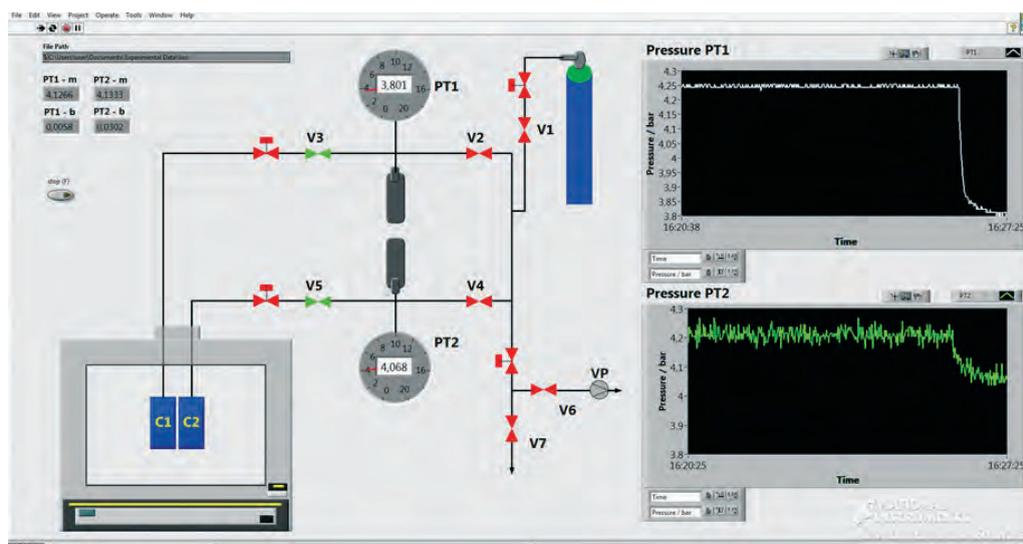


Figura 2 – Interface gráfica desenvolvida em ambiente Labview para aquisição e controlo da nova unidade volumétrica/manométrica. Reprinted with permission of Ribeiro et al., *J. Chem. Educ.* 2015, 94(4), 757–761. Copyright 2015 American Chemical Society [34].

SECÇÃO EXPERIMENTAL

MATERIAIS

Os adsorventes utilizados para validar a unidade multi-amostra são amostras comerciais: um MOF, MIL-53(Al) (Basolite A100®; BASF SE, Alemanha) e um carvão ativado (Sutcliffe Speakman Carbons Ltd., Reino Unido). Nos ensaios experimentais efectuados, usou-se 0,29 g de AC e 0,33 g de MIL-53(Al). Estes materiais foram seleccionados devido às suas propriedades de adsorção de CO₂ e N₂ terem sido já estudadas no grupo de investigação [16-18], proporcionando assim uma base prévia de comparação que permite avaliar a operação da unidade volumétrica construída de raiz.

A amostra de MIL-53(Al) foi fornecida pela Sigma-Aldrich (produto no. 688738-10G) e sintetizada pela BASF SE (Ludwigshafen, Alemanha). A família dos MOFs MIL-53 consiste em compostos nanoporosos de benzenodocarboxilato metálico M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂), contendo metais trivalentes de crómio, alumínio, etc. (M). Este último é sintetizado a partir de uma solução aquosa de precursor metálico solúvel (nitrate de alumínio) em ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) que origina uma estrutura orgâno-metálica tridimensional octaédrica. A rede microporosa é constituída por canais em forma de losango de dimensão de poro e área superficial BET de aproximadamente 0,85 nm e 1100 m²/g, respetivamente. Este MOF é desgaseificado a 473 K e apresenta uma elevada estabilidade a altas temperaturas (até 773K), facto este que o distingue quando comparado com materiais análogos [19-21].

A amostra de MIL-53(Al) usada no trabalho tem uma distribuição de tamanho de partícula com um diâmetro médio de 30 µm (com desvio padrão de 1,7 µm). Este valor está coerente com o valor fornecido pelo fabricante (32 µm). A caracterização detalhada deste MOF está descrita numa publicação prévia do grupo de investigação [16]. O carvão ativado utilizado no trabalho foi fornecido pela Sutcliffe Speakman Carbons Ltd. (Reino Unido) sob a forma de pastilhas com um diâmetro médio de 2 mm. A caracterização detalhada deste material está igualmente reportada numa publicação prévia do grupo de investigação [18].

Os gases usados no trabalho foram fornecidos pela Ar Líquido e pela Praxair (Portugal): N₂, CO₂, e hélio (He) com as respectivas purezas de 99,995%, 99,998% e 99,999%. A segurança necessária para o manuseamento de gases a pressões elevadas foi considerada, devido à colaboração de estudantes em formação que têm de ser supervisionados com especial atenção. Adicionalmente, foram considerados os procedimentos de segurança necessários para manusear gases a alta pressão e evitar danos nos transdutores de pressão por excesso da sua gama de pressão de trabalho.

METODOLOGIA APLICADA PARA A MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

A medição experimental das isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram efectuadas segundo a metodologia típica aplicada numa unidade volumétrica de adsorção [22-27]. O procedimento experimental usado no trabalho consiste em três passos principais de operação:

- i) Alimentação do gás em estudo a uma dada pressão no(s) volume(s) de referência (v_{ref1} e v_{ref2}).
- ii) Após a estabilização da temperatura e pressão no sistema, o gás é expandido para a(s) célula(s) contendo o(s) adsorvente(s), v_{cell1} e v_{cell2} . Finalizada a expansão do gás, a pressão é monitorizada até que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Nesse momento, a taxa de variação da pressão aproxima-se de zero em condições isotérmicas; nomeadamente, assume-se que o equilíbrio é atingido quando a variação da pressão é inferior a 0,01 bar durante um período de tempo mínimo de 45-60 minutos. Este valor de pressão corresponde à precisão dos transdutores de pressão da unidade experimental (0,05% da sua escala total).
- iii) A(s) célula(s) de adsorção são isoladas do(s) volume(s) de referência, fechando as válvulas SV₃ e SV₅ (ver Figura 1). O método é repetido até que o número de pontos experimentais seja suficiente para gerar uma isotérmica de adsorção do gás no(s) adsorvente(s) em estudo. Quando a pressão máxima desejada é atingida, um procedimento semelhante é repetido, mas agora através de passos de despressurização do(s) volume(s) de referência e consequente ligação à(s) célula(s) de adsorção. Isto permite verificar se existem efeitos de histerese na isotérmica de adsorção/dessorção [15].

Nesta unidade, são medidos geralmente entre 7 a 12 pontos experimentais de equilíbrio de adsorção/dessorção por isotérmica. A precisão do método volumétrico/manométrico é assegurada para este número de pontos de equilíbrio; para a medição de um maior número de dados, o efeito cumulativo dos erros associados pode ser excessivo para que este método seja suficientemente preciso. Por este motivo, sugere-se que os ensaios experimentais sejam limitados a um máximo de 15 pontos de equilíbrio de adsorção/dessorção por isotérmica.

TEORIA

O modelo de superfície de Gibbs é geralmente usado para quantificar a adsorção em sólidos microporosos através dos métodos volumétrico ou gravimétrico. A medida de adsorção é normalmente expressa em quantidade adsorvida de excesso, q_{ex} , que é definida pela quantidade de adsorbato (gás) em contacto com o adsorvente (sólido) menos a quantidade de gás que permanece na fase gasosa após o sistema ter atingido o equilíbrio de adsorção [28,29].

As medidas de adsorção obtidas pelo método volumétrico/manométrico são relativamente simples [13,24,27,30]. A

determinação de um ponto experimental é efectuado basicamente em dois passos: a carga (*loading* em terminologia inglesa) do volume de referência e a expansão do gás para a célula que contém a amostra. Assim, o cálculo da massa adsorvida em excesso, $m_{ex,f}$ é obtida da expressão

$$m_{ex,f} = m_{ex,i} + v_{ref}(\rho_{ref,i} - \rho_{ref,f}) + (v_{cell} - v_s)(\rho_{cell,i} - \rho_{cell,f}), \quad \text{Eq. (1)}$$

onde $\rho_{ref,i} = \rho_g(T_{ref}, P_i)$ e $\rho_{ref,f} = \rho_g(T_{ref}, P_f)$ correspondem às densidade do gás, ρ_g , no volume de referência (ver Figura 1) antes e após a sua expansão, respetivamente, às condições de pressão ($P_i \rightarrow P_f$) e temperatura (T_{ref}) desse volume de referência; v_s é o volume de sólido adsorvente presente na célula de adsorção; e $\rho_{cell,i} = \rho_g(T_{cell}, P_i)$ e $\rho_{cell,f} = \rho_g(T_{cell}, P_f)$ denotam as densidades do gás na célula de adsorção antes e após a sua expansão, respetivamente, às condições de pressão e temperatura da célula. De notar que o volume de referência e a célula de adsorção estão à mesma pressão final. Na primeira pressurização, $m_{ex,i} = 0$, o que permite calcular a quantidade adsorvida ao longo da isotérmica. Vejamos por exemplo para o ponto n , considerando que a massa adsorvida no início do ponto n é a mesma que a obtida no final no ponto imediatamente anterior ($m_{ex,n,i} = m_{ex,n-1,f}$), então obtém-se a expressão

$$m_{ex,n,f} = m_{ex,n-1,f} + (m_{gas,n,i} - m_{gas,n,f}), \quad \text{Eq. (2)}$$

onde $m_{gas,n,i}$ e $m_{gas,n,f}$ são as massas de adsorbato na fase gasosa (incluindo os volumes de referência e da célula de adsorção) no início e no final de cada ponto de medida. A quantidade de gás adsorvido em excesso é expressa por unidade de massa de sólido adsorvente, m_s :

$$q_{ex} = \frac{m_{ex,f}}{m_s}. \quad \text{Eq. (3)}$$

Em alternativa, o equilíbrio de adsorção pode ser expresso em termos de quantidade adsorvida absoluta, q :

$$q = q_{ex} + v_p \rho_g, \quad \text{Eq. (4)}$$

onde v_p é o volume poroso específico do adsorvente penetrável pelo adsorbato e ρ_g é a densidade do gás à pressão e temperatura de equilíbrio [16].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a construção da nova unidade, é necessário determinar os volumes v_{ref} e v_{cell} antes de proceder à sua operação. Assim, a partir do volume calibrado, v_{cal} (ver Figura 1), foi efectuada a expansão do gás previamente alimentado para os restantes volumes do sistema. Este procedimento simples foi repetido para verificar a reprodutibilidade dos resultados e permitir a determinação de um volume médio para cada secção da unidade. Os volumes médios de referência e das células (e os respectivos desvios padrão, σ) obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Os equilíbrios de adsorção de CO_2 a 303 K e 353 K, e de N_2 a 323 K, no material organometálico MIL-53(Al) e no carvão ativado, foram medidos na nova unidade volumétrica.

Tabela 1 – Volumes de referência e das células da unidade volumétrica/manométrica.

	Linha 1	Linha 2
v_{ref} / cm^3	$43,43 \pm 0,95$	$43,37 \pm 0,90$
v_{cell} / cm^3	$2,52 \pm 0,04$	$2,52 \pm 0,05$

$$\text{Desvio Padrão: } \sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}$$

ca/manométrica. As isotérmicas de equilíbrio de adsorção/dessorção resultantes foram determinadas através das Eqs. 1-4, utilizando somente os dados experimentais de pressão e temperatura. A Figura 3 (a e b) ilustra as isotérmicas de adsorção/dessorção em quantidade adsorvida/desorvida absoluta de CO_2 a 303 K e 353 K no carvão ativado AC e no MOF MIL-53(Al), respetivamente.

O equilíbrio de adsorção de CO_2 em ambos os adsorventes foi previamente estudado pelo método gravimétrico, usando uma microbalança de suspensão magnética de alta precisão (Rubotherm GmbH, Alemanha) [17,18]. A Figura 3 mostra que a quantidade adsorvida em termos absolutos é uma função crescente monotónica da pressão do fluido, típica de uma isotérmica Tipo I (Langmuir) de acordo com a classificação IUPAC [31]. A isotérmica de Langmuir é característica de adsorventes microporosos, materiais com maior potencial para aplicações na área da separação/purificação de gases por adsorção.

Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os obtidos previamente por gravimetria. É de realçar que, no caso do carvão ativado (Figura 3.a), os dados são comparados com a isotérmica prevista segundo o modelo de Sips (ou Langmuir-Freundlich) [32,33], obtida do ajuste prévio de dados experimentais descritos na referência [18]. Isto deve-se ao facto de as temperaturas dos ensaios neste trabalho e no previamente publicado não serem coincidentes.

O modelo de isotérmica de adsorção de Sips é expresso por

$$q = \frac{q_s (bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}}, \quad \text{Eq. (5)}$$

$$b = b_0 \exp \left[\frac{Q}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right], \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad \text{Eq. (7)}$$

onde q_s corresponde à quantidade adsorvida de saturação, b_0 é a constante de afinidade à temperatura de referência T_0 , Q é o calor isostérico de adsorção para $q/q_s = 0,5$, e n é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema sólido-fluido, dependente da temperatura através dos parâmetros n_0 e α . A isotérmica de Sips é reduzida à isotérmica de Langmuir quando $n = 1$; quanto maior for n mais heterogéneo é o sistema sólido-fluido. Os parâmetros de Sips determinados para a adsorção/dessorção de CO_2 no carvão

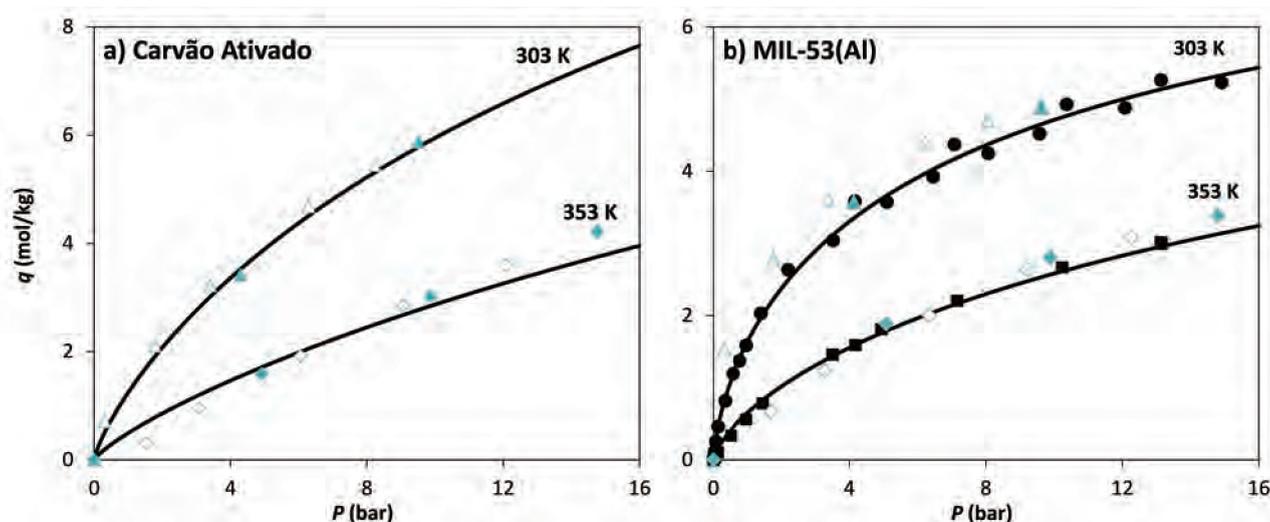


Figura 3 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO₂ a 303 K (▲, △) e 353 K (◆, ◇) no (a) carvão ativado e no (b) MIL-53(Al) medidas na nova unidade volumétrica/manométrica. Os símbolos a cheio denotam os dados de adsorção obtidos e os símbolos a vazia expressam os dados de dessorção. As isotérmicas para o MIL-53(Al) obtidas pelo método gravimétrico alternativo são apresentadas para comparação (303 K, ●; 353 K, ■), bem como as respectivas linhas representativas das isotérmicas de adsorção previstas de acordo com o modelo de Sips (ou Langmuir-Freundlich) [17,18,32]. Reprinted with permission of Ribeiro et al., *J. Chem. Educ.* 2015, 94(4), 757–761. Copyright 2015 American Chemical Society [34].

ativado e no MIL-53(Al) são reportados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros da isotérmica de Sips para a adsorção/dessorção de CO₂ e N₂ nos adsorventes em estudo [17,18].

Parâmetro	Carvão Ativado		MIL-53(Al)	
	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
q_s (mol/kg)	20,61	11,28	9,04	5,93
b_0 (bar ⁻¹)	0,036	0,018	0,113	0,017
α	0,126	0,383	0,142	0,199
n_0	1,252	1,140	1,437	1,207
Q (kJ/mol)	19,58	8,97	24,99	12,04
T_0 (K)	299,1	288,2	303,2	303,2

Os resultados apresentados na Figura 3 evidenciam que o equilíbrio de adsorção/dessorção de CO₂ medido na nova unidade experimental pelo método volumétrico/manométrico reproduz com sucesso os dados já medidos através do método gravimétrico. A coerência entre os resultados obtidos valida a operação da nova unidade construída neste trabalho.

O equilíbrio de adsorção/dessorção de N₂ foi também determinado pelo método volumétrico, de modo a testar a viabilidade da nova instalação experimental para medir gases que adsorvem menos face a um determinado adsorvente. Para este propósito, mediram-se as isotérmicas de equilíbrio de N₂ a 323 K de temperatura em ambos os materiais em estudo. A Figura 4 compara os resultados obti-

dos, mais uma vez com os determinados previamente pelo método gravimétrico. Observando a figura, verifica-se uma coerência total dos resultados, validando mais uma vez a correta operação da nova unidade.

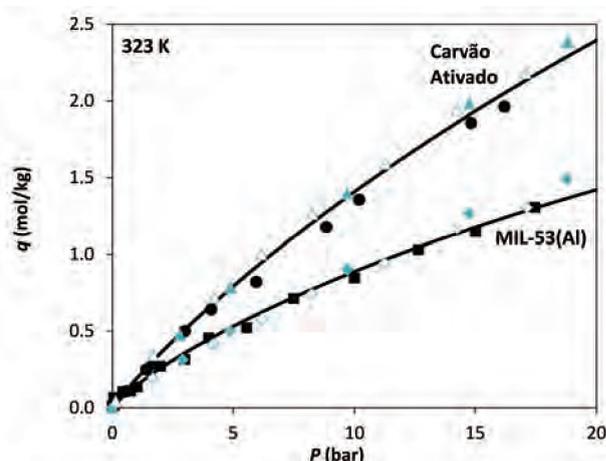


Figura 4 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção/dessorção de N₂ a 323 K no carvão ativado AC (▲, △) e no MOF MIL-53(Al) (◆, ◇) medidas na nova unidade volumétrica/manométrica. Os símbolos a cheio denotam os dados de adsorção obtidos e os símbolos a vazia expressam os dados de dessorção. As isotérmicas obtidas pelo método gravimétrico alternativo são apresentadas para comparação para o carvão ativado AC (●) e para o MIL-53(Al) (■), bem como as respectivas linhas representativas das isotérmicas de adsorção previstas de acordo com o típico modelo de Sips (ou Langmuir-Freundlich) [17,18]. Reprinted with permission of Ribeiro et al., *J. Chem. Educ.* 2015, 94(4), 757–761. Copyright 2015 American Chemical Society [34].

Em conclusão, a boa concordância entre os resultados experimentais obtidos com a nova unidade volumétrica multi-amostra e os anteriormente obtidos por gravimetria de alta precisão, valida o bom desempenho da configuração desenhada e construída no laboratório para fins educacionais na área da química-física e de investigação mais avançada.

A instalação descrita e o seu método de operação são uma poderosa ferramenta *hands-on* de aprendizagem para a for-

mação na área de adsorção física de gases. Esta instalação permite efectuar estudos do equilíbrio de adsorção de espécies com algum interesse particular, nomeadamente na área da protecção ambiental; ou em ciência dos materiais, direccionada ao estudo de novos materiais adsorventes com potencial para a separação/purificação de misturas gasosas por adsorção. Neste momento, a nova unidade é frequentemente aplicada nos programas do 1.º ciclo do Mestrado Integrado de Engenharia Química e Bioquímica (MIEQB) e da Licenciatura de Química Aplicada e áreas afins, leccionadas na Faculdade de Ciências e Tecnologia de Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL, Portugal), no LAQV-REQUIMTE (www.requimte.pt/laqv/), centro de investigação internacionalmente reconhecido na área da Química Verde, Tecnologias e Processos Limpos. Os estudantes têm contacto e contribuem nas actividades de investigação em projetos científicos nacionais ou internacionais a decorrer no grupo de investigação, supervisionados por docentes e investigadores. Actualmente a FCT/UNL tem cerca de 322 estudantes a trabalhar em projetos dentro deste programa do MIEQB. Adicionalmente, a unidade construída é também usada no 2.º ciclo do MIEQB ao nível da dissertação de teses de Mestrado.

Os estudantes podem usar os dados de equilíbrio de adsorção de diferentes espécies num dado adsorvente e avaliar a sua seletividade para uma determinada separação de interesse. O calor isostérico de adsorção pode também ser calculado, aplicando a conhecida equação de Clausius-Clapeyron, e a sua dependência com a capacidade de adsorção do material ser estudada. Uma vez que a unidade volumétrica permite a medição de equilíbrio de adsorção simultânea de amostras, diferentes adsorventes podem ser comparados e a sua *performance* analisada pelos alunos, de modo a discutirem a influência da quantidade adsorvida e da forma da isotérmica obtida para fins de aplicação em processos cíclicos de separação por adsorção. Finalmente, é importante realçar que a unidade construída pode e deve ser dedicada a aplicações actualmente importantes e de ponta, como é o caso do condicionamento de biogás a biometano, que requer a seleção e caracterização precisa de adsorventes numa vasta gama de pressão e temperatura. Para este fim, podem acoplar-se à nova unidade transdutores de pressão de maior precisão que cobrem pressões desde o zero absoluto (vácuo) até à pressão mais alta de interesse, bastando apenas recalibrar e corrigir os volumes calibrados de referência da unidade.

CONCLUSÕES

Uma nova unidade experimental volumétrica/manométrica para execução de estudos de equilíbrio de adsorção de gases foi desenhada e construída. Um programa computacional de aquisição e controle da unidade foi desenvolvido em ambiente Labview. A instalação experimental e a sua operação são simples, mas oferecem a possibilidade da medição em simultâneo do equilíbrio de adsorção de um gás ou de uma mistura de gases em dois materiais adsorventes distintos, numa gama alargada de condições termodinâmicas, nomeadamente nos intervalos de pressão de 0 a 20 bar e de temperatura entre 303 a 573 K.

A operação da nova unidade foi validada com sucesso através da medição de isotérmicas de adsorção/dessorção e da comparação dos resultados obtidos com os previamente determinados pelo método gravimétrico de alta precisão. Com este objetivo, foram medidas as propriedades de adsorção de CO₂ a 303 K e a 353 K, e de N₂ a 323 K no MOF MIL-53(Al) e num carvão activado. A boa concordância entre os resultados provenientes dos dois métodos alternativos entre si, valida com sucesso a correta operação da unidade volumétrica/manométrica construída.

A configuração da nova unidade construída e descrita neste trabalho está perfeitamente adequada para a aprendizagem em ambiente laboratorial, por parte de estudantes de licenciatura e mestrado nas áreas da química e engenharia química, (i) dos conceitos de adsorção de gases, no âmbito da química-física de superfícies, e (ii) das técnicas experimentais existentes para a determinação das propriedades de adsorção de gases em materiais adsorventes. Além disso, a unidade pode ser ainda aplicada em estudos avançados de adsorção, na caracterização de novos materiais adsorventes e no desenvolvimento de processos de separação/purificação por adsorção gasosa. A instalação permite efetuar estudos numa gama alargada de condições de operação, fornecendo dados quantitativos de confiança para analisar a capacidade de um determinado material para adsorver um gás de interesse. Através da exploração *hands-on* por parte dos alunos, e consequente obtenção de resultados experimentais, a configuração experimental desenvolvida proporciona aos estudantes de engenharia química e áreas afins, bom complemento ao estudo teórico dos fenómenos de adsorção e sua aplicação em processos de separação/purificação por adsorção.

Reprinted (adapted) with permission of Rui P.P.L. Ribeiro, Ricardo J.S. Silva, Isabel A.A.C. Esteves, José P.B. Mota. Development, Construction and Operation of a Multi-Sample Volumetric Apparatus for the Study of Gas Adsorption Equilibrium. J. Chem. Educ. 2015, 94(4), 757–761. Copyright (2015) American Chemical Society.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) através do contrato de Investigador FCT, IF/01016/2014 (I.A.A.C. Esteves), e dos projetos PEst-C/EQB/LA0006/2013, EXCL/QEQ-PRS/0308/2012, PTDC/AAC-AMB/108849/2008 e PTDC/CTM/104782/2008. Os autores agradecem a colaboração do aluno de MIEQB João S. C. Gomes pela sua colaboração na montagem da instalação experimental e teste do seu funcionamento. O LAQV-REQUIMTE (www.requimte.pt/laqv/) é um centro de investigação internacionalmente reconhecido na área da Química Verde, Tecnologias e Processos Limpos e é financiado pela FCT (UID/QUI/50006/2013) e pelo FEDER (POCI-01-0145-FEDER-07265). R.P.P.L. Ribeiro agradece à FCT a sua bolsa de pós-doutoramento SFRH/BPD/103533/2014.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Cavenati, C.A Grande, A.E. Rodrigues, *Energy Fuels* **20** (2006) 2648–2659
- [2] K. Chihara, M. Suzuki, *J. Chem. Eng. Jpn.* **16** (1983) 293–299
- [3] S. Sircar, W.C. Kratz, *Sep. Sci. Technol.* **24** (1989) 429–440
- [4] J. Mérel, M. Clausse, F. Meunier, *Environ. Prog.* **25** (2006) 327–333
- [5] R.P. P.L. Ribeiro, C.A Grande, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* **104** (2013) 304–318
- [6] R.T. Yang, “Gas Separation by Adsorption Processes”, Butterworth Publishers, USA, 1987
- [7] D.M. Ruthven, “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, Wiley-Interscience, New York, 1984
- [8] H. Silva, S. Sá, L. Brandão, J.M. Loureiro, J. Gabriel, A. Mendes, *Educ. Chem. Eng.* **8** (2013), 94–104
- [9] P.R. Piergiovanni, *J. Chem. Educ.* **91** (2014) 560–565
- [10] G. Guirado, J.A. Ayllón, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 624–628
- [11] I. Portugal, F.A. Da Silva, C.M. D.L.A. Silva, A.M.R.B. Fernandes Xavier, *J. Chem. Educ.* **82** (2005) 919–923
- [12] J. Skopp, *J. Chem. Educ.* **86** (2009) 1341–1343
- [13] H. Macedo, A.A. Ricardo, J. Sotomayor, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 915–918
- [14] D.A Balzar, *J. Chem. Educ.* **51** (1974) 827–829
- [15] I.A.A.C. Esteves, “Gas Separation Processes by Integrated Adsorption and Permeation Technologies”, PhD Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa, 2005
- [16] A. Lyubchik, I.A.A.C Esteves, F.J.A.L. Cruz, J.P.B. Mota, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20628–20638
- [17] B.C.R. Camacho, R.P.P.L Ribeiro, I.A.A.C. Esteves, J.P.B. Mota, *Sep. Purif. Technol.* **141** (2015) 150–159
- [18] I.A.A.C. Esteves, M.S.S. Lopes, P.M.C. Nunes, J.P.B. Mota, *Sep. Purif. Technol.* **62** (2008) 281–296
- [19] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G.A Ferey, *Chem-Eur. J.* **10** (2004) 1373–1382
- [20] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13519–13526
- [21] F. Millange, C. Serre, G. Ferey, *Chem. Commun.* **8** (2002) 822–823
- [22] Y. Belmabkhout, M. Frere, G. De Weireld, *Meas. Sci. Technol.* **15** (2004) 848–858
- [23] J. Keller, R. Staudt, “Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms”, Springer, Boston, 2005
- [24] S. Pakseresht, M. Kazemeini, M.M. Akbarnejad, *Sep. Purif. Technol.* **28** (2002) 53–60
- [25] A. Policicchio, E. Maccallini, G.N. Kalantzopoulos, U. Cataldi, S. Abate, G. Desiderio, R.G. Agostino, *Rev. Sci. Instrum.* (2013) DOI: 10.1063/1.4824485
- [26] A. Qajar, M. Peer, R. Rajagopalan, H.C. Foley, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 9123–9136
- [27] A.D. Wiersum, C. Giovannangeli, D. Vincent, E. Bloch, H. Reinsch, N. Stock, J.S. Lee, J.-S. Chang, P.L. Llewellyn, *ACS Comb. Sci.* **15** (2013) 111–119
- [28] S. Sircar, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **81** (1985) 1527–1540.
- [29] S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 3670–3682
- [30] J. Rother, T. Fieback, R. Seif, F. Dreisbach, *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 055112
- [31] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603–619
- [32] D.D. Do, “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics”, Imperial College Press, London, 1998
- [33] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S. W. Sing, “Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications”, Academic Press, 1999
- [34] R.P.P.L. Rui Ribeiro, J.S. Ricardo Silva, A.A.C. Isabel Esteves, P.B. José Mota, *J. Chem. Educ.* **94** (2015) 757–761

Sociedade Portuguesa de Química - www.spq.pt

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

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

Submit Now!

ChemistryOPEN

is one of 11 journals of
ChemPubSoc Europe –
an organisation
comprising 16 European
chemical societies.

www.chempubsoc.eu

Editorial Advisory Board Chairmen:



Ramón
Martínez-Mañez,
Polytechnic University
of Valencia, Spain



Thomas Wirth,
Cardiff University, UK

Editorial Advisory Board Honorary Chairman:



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

ChemistryOPEN

Including Thesis Treasury

1/2012

Open Access



The *first*
society-owned
open access
chemistry journal

Call for Papers

 WILEY-VCH

 WILEY Open Access

A Journal of



ChemPubSoc
Europe

www.chemistryopen.org

A Journal of



ChemPubSoc
Europe

 WILEY Open Access

 WILEY-VCH

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

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



Introdução

A actividade proposta nesta edição pretende demonstrar uma reacção que irá parecer quase mágica - o relógio de iodo. Esta reacção é bastante utilizada para ilustrar o conceito transformação química e também de velocidade da reacção.

Tic-tacido!



Atenção: Esta experiência deverá ser feita com a supervisão de um adulto. A tintura de iodo poderá ser perigosa. A água oxigenada poderá causar irritação na pele e olhos. Utilizar óculos de segurança.

Material:

- 4 Copos de plástico transparente
- Comprimidos efervescentes de vitamina C (1000 mg)
- Água oxigenada (10 vol)
- Tintura de iodo (solução 2%)
- Amido de milho
- Água quente
- Copo medidor
- 2 Colheres
- Marcador
- Papel absorvente
- Óculos de segurança



Procedimento:

1. Colocar os óculos de segurança.
2. Com o auxílio do marcador, identificar 3 copos com **Solução A**, **Solução B** e **Solução C**. Identificar o 4.º copo com **Solução de amido**.
3. No copo identificado com **Solução A** colocar 60 mL de água e um comprimido de vitamina C. Agitar com o auxílio da colher. Deixar repousar.
4. No copo identificado com **Solução de amido** colocar 60 mL de água quente e adicionar $\frac{1}{2}$ colher de chá de chá de amido de milho. Agitar com o auxílio da colher. Deixar repousar.
5. Transferir uma colher de chá (5 mL) da **Solução A** para o copo identificado com **Solução B**, adicionar 60 mL de água quente e 5 mL de tintura de iodo. Observar a cor da solução.
6. No copo identificado com **Solução C** adicionar 60 mL de água quente, 15 mL de água oxigenada, e 15 mL de solução de amido.



7. Transferir toda a **Solução B** para o copo da **Solução C**. Transferir tudo de novo para o copo da **Solução B**, e de novo para o copo da **Solução C**.



8. Deixar a solução repousar. Aguardar alguns instantes e observar atentamente...



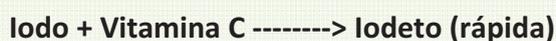
Explicação:

Nesta experiência testámos uma reacção conhecida como o relógio de iodo. A solução A continha vitamina C – ácido ascórbico. Na solução B misturámos ácido ascórbico e tintura de iodo – aqui o iodo reage com o ácido ascórbico e transforma-se em iodeto, que é incolor, e que observámos assim que preparámos a solução B. A solução C contém amido e água oxigenada - o peróxido de hidrogénio. Assim que misturamos a solução B com a C começam a acontecer duas reacções, a água oxigenada transforma o iodeto em iodo na reacção I, mas a reacção II consome todo o iodo tão depressa quanto ele se forma, voltando a formar iodeto. A quantidade de iodo em solução permanece inicialmente muito baixa. Estas reacções acontecem a velocidades diferentes, por isso só quando toda a vitamina C é consumida é que se acumula iodo em solução. Nessa altura o iodo em conjunto com o amido produz um composto com uma cor azul, que detectámos quando terminou a reacção.

REACÇÃO I



REACÇÃO II



Estas reacções são na realidade como se estivesse a acontecer uma batalha química entre o amido que tenta ficar com o iodo assumindo a cor azul e a vitamina C que está a evitar esta transformação. Devido às quantidades de reagentes utilizados o amido acaba por ganhar! Podemos introduzir algumas variações, por exemplo testar várias temperaturas da água, quantidade diferentes de vitamina C ou utilizar agitação. Estas variações irão afectar a velocidade da reacção.

Bibliografia

[1] Adaptado de *Rapid color changing chemistry!*, acessido a 18 de Junho de 2016 em <http://lookforfun.weebly.com/color-changing-liquids.html>

[2] S.W. Wright, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 41-43

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

NOMES E SÍMBOLOS DE NOVOS ELEMENTOS DA TABELA PERIÓDICA

Em finais de 2015 a IUPAC oficializou a introdução dos elementos 113, 115, 117 e 118 na Tabela Periódica. A responsabilidade da descoberta do elemento 113 coube ao Instituto Riken, no Japão. Os restantes elementos foram descobertos por cientistas russos e norte-americanos do Instituto para a Investigação Nuclear (em Dubna) e do Laboratório Nacional Lawrence Livermore (Califórnia). Os elementos receberam, então, nomes e símbolos provisórios tendo a IUPAC convidado os investigadores responsáveis pela sua descoberta a propor nomes e os respectivos símbolos. Os nomes entretanto sugeridos pelos investigadores, e revelados num comunicado da IUPAC no início do mês de Junho, foram os seguintes:

Nihonium (Nh) para o elemento 113

Moscovium (Mc) para o elemento 115

Tennessine (Ts) para o elemento 117

Oganesson (Og) para o elemento 118

Nihonium é uma referência ao país onde foi descoberto já que nihon é uma das duas formas de dizer ‘Japão’ em japonês (a outra é nippon). Os nomes dos outros elementos homenageiam a região da capital russa, Moscovo, o estado norte-americano do Tennessee e o físico nuclear russo Yuri Oganessian.

A Divisão de Química Inorgânica da IUPAC analisou estas propostas e recomendou-as para aceitação. Está actualmente a decorrer um processo de revisão pública, que termina a 8 de Novembro de 2016, antes da aprovação formal pela IUPAC.

(adaptado de “Names and symbols of the elements with atomic numbers 113, 115, 117 and 118, <http://iupac.org/recommendation/names-and-symbols-of-the-elements-with-atomic-numbers-113-115-117-and-118/> e de “IUPAC is naming the four new elements nihonium, moscovium, tennessine, and oganesson” e de <http://us10.campaign-archive2.com/?u=b4164eab726689c3263d77509&id=8b19e938d6&e=f7206f3b61>)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)



5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

A energia, o ambiente e a saúde humana surgiram como prioridades estratégicas, não só para a investigação, mas também em todos os aspectos de nossas vidas. Os materiais híbridos já demonstraram ser prometedores na abordagem e obtenção de soluções em cada uma dessas áreas prioritárias.

O principal objectivo desta conferência interdisciplinar é reunir, a nível internacional, as pessoas com interesses comuns em materiais híbridos, incluindo: químicos, físicos e engenheiros de polímeros ou de biomateriais; químicos orgânicos; químicos inorgânicos; químicos de estado sólido; químicos de sol-gel; cientistas de compósitos; químicos e físicos de colóides; investigadores de zeólitos, e materiais meso e microporosos; investigadores em (nano)materiais.

São esperados mais de 1.200 participantes de mais de 50 países, como já aconteceu na reunião anterior, em 2015 em Sitges (Espanha).

Cada dia da conferência começará com uma palestra plenária seguida por cinco sessões paralelas incidindo sobre os seguintes tópicos: Bio-híbridos, biomateriais e materiais biológicos; Nanomateriais híbridos funcionais; Nanocompósitos e suas aplicações; Materiais porosos funcionais. A quinta sessão paralela vai oferecer palestras representando todos os 3 tópicos principais.

help.elsevier.com/app/ask_aer/p/8072

<http://www.hybridmaterialsconference.com/>



The 12th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2017)

A 12.^a Conferência Internacional sobre *Advanced Polymers via Macromolecular Engineering* (APME 2017) será realizada na cidade de Ghent, Bélgica, de 21 a 25 de Maio de 2017, sendo organizada pelo Centro de Química Macromolecular (CMAC) da Universidade de Ghent. O APME 2017 será o último evento de uma série sobre polímeros, o mais recente dos quais foi realizado em Yokohama (2015).

O foco da reunião APME2017 estará na engenharia macromolecular para a concepção de estruturas poliméricas avançadas, em ligação à sua caracterização e aplicações recentes.

De entre os temas a abordar, destacam-se: Avanços recentes na síntese macromolecular; Estruturas macromoleculares complexas; Polímeros dinâmicos e supramoleculares; Arquiteturas de polímeros funcionais e estímulo-responsivos; Sistemas de polímeros reprocessáveis e auto-reparáveis; Polímeros em superfícies e interfaces; Novos desenvolvimentos industriais de materiais poliméricos; Polímeros ao encontro da Biologia/Bioquímica; Polímeros a partir de recursos renováveis; Polímeros para aplicações energéticas.

info@LDOrganisation.com

<http://www.ldorganisation.com/apme2017>



ICCE 2017

OSLO

16th International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2017)

Esta conferência terá lugar de 18 a 22 de Junho de 2017, em Oslo, na Noruega, e dirige-se a investigadores da academia, da industria e de instituições governamentais. O ICCE 2017 pretende ser uma plataforma única de informação e de comunicação para cientistas ambientais e um fórum de intercâmbio profissional com os colaboradores e colegas em toxicologia (ambiental), química analítica, microbiologia, geociências e outras disciplinas relacionadas.

Os tópicos da conferência são: Poluentes de preocupação emergente; Ciclos biogeoquímicos e geoengenharia; Matéria orgânica natural dissolvida e impacto da poluição na qualidade da água; Os métodos químicos para a captura e armazenamento de carbono; Efeitos ambientais da produção de energia renovável; Mineração urbana e química ambiental urbana; Alterações climáticas e química ambiental; Remediação e mitigação da poluição; Nanomateriais particulados e micro-plástico nas águas de superfície; Radioecologia, radionuclídeos e exposição; 50 anos de bifenilos policlorados (PCB) como poluentes ambientais; Métodos analíticos para alvo e não-alvo; Impacto e níveis de contaminantes sobre a vida selvagem; Poluição ambiental no Ártico; Reutilização de águas residuais: Consequências para a saúde e economia; Avaliação dos riscos ambientais: Questões científicas e políticas; Aerossol atmosférico (*indoor - outdoor*); Ambientes interiores domésticos e ocupacionais; Biotoxinas e substâncias bioactivas; Estratégias de produção sustentáveis em Química.

roland.kallenborn@nmbu.no

<http://www.icce2017.org>



HPLC 2017 PRAGUE

18-22 June 2017 CZECH REPUBLIC

45th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2017)

A série de conferências HPLC teve origem em 1973, em Interlaken, Suíça. Os avanços no campo das separações em fase líquida são apresentados em cada evento. As reuniões são alternadas entre a Europa e os Estados Unidos, e as reuniões nos anos ímpares na Europa são acompanhados por uma outra reunião na Ásia/Australasia.

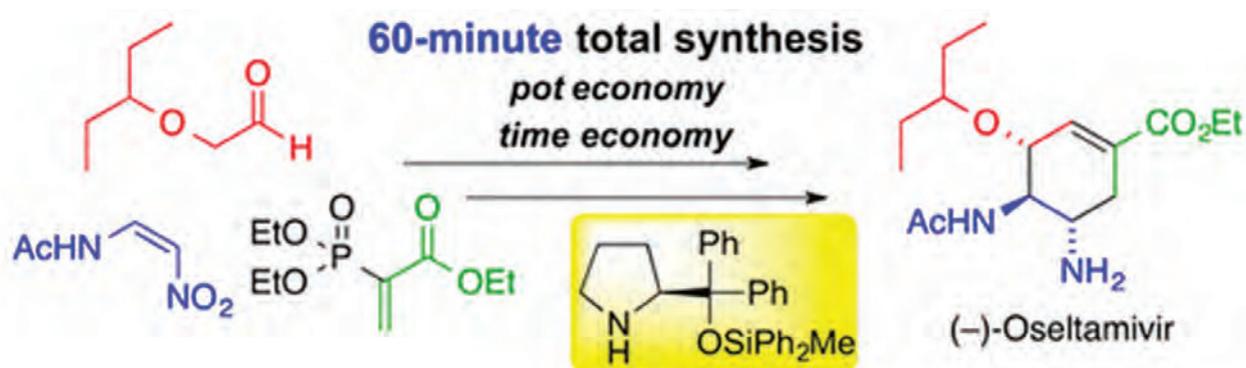
A HPLC 2017 apresenta um programa científico dividido em quatro painéis paralelos: Fundamentos; Hifenções; Aplicações; Jovens e tutoriais. Cada um dos painéis apresenta um conjunto muito variado e completo de tópicos relacionados com HPLC. Assim por exemplo, os tópicos de Fundamentos são: Mecanismos de fenómenos de transporte de massa; Separações ultra-eficientes; Novos meios de separação de alta eficiência; Caracterização de fases es-

SÍNTESE DO (-)-OSELTAMIVIR (TAMIFLU) EM 60 MINUTOS

Químicos japoneses conseguiram encurtar o tempo de síntese do (-)-oseltamivir, princípio activo do Tamiflu, das actuais mais de 30 horas para apenas uma hora.

O Tamiflu, comercializado pela Roche, tem levantado algumas questões, tanto sobre sua eficácia como pelos desafios que a sua produção representa. De facto, a síntese da sua molécula, com três centros quirais adjacentes, não é simples. Actualmente é produzido a partir do ácido chiquímico, encontrado em flores de anis estrelado na China.

O processo industrial actual de obtenção do (-)-oseltamivir é bastante moroso, envolvendo cerca de uma dezena de passos. Por essa razão, têm sido procuradas e publicadas vias alternativas de síntese. O número de passos e o tempo despendido tem vindo progressivamente a ser reduzido. Recentemente, uma equipa de investigadores chineses publicou uma via de obtenção do (-)-oseltamivir através de síntese *one-pot*, em cinco passos, e em apenas 60 minutos. A reacção envolve o uso de três reagentes e um organocatalisador tendo o sistema sido desenvolvido de forma a promover uma reacção de Michael assimétrica rápida e com excelentes diastereo- e enantioselectividades.



(adaptado de “Turbocharged synthesis makes antiviral Tamiflu in an hour”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/07/turbocharged-antiviral-synthesis-makes-tamiflu-hour>, e de Y. Hayashi, S. Ogasawara, *Org. Lett.* **18** (2016) 3426–3429)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)



7 – 8 Outubro 2016 em Sintra

11th Inorganic Chemistry Conference / 1st Meeting of the Inorganic and Bioinorganic Chemistry Division of the Portuguese Society of Chemistry
11icc@chemistry.pt
11icc.eventos.chemistry.pt

9 – 11 Novembro 2016 em Bragança

XXII Encontro Luso-Galego de Química
xxiilgq@chemistry.pt
xxiilgq.eventos.chemistry.pt

17 – 18 Novembro 2016 em Madrid, Espanha

XIIth SEQT Mini Symposium & IIIrd Spanish/Portuguese/Brazilian Meeting
jornadas-seqt@iqm.csic.es
www.seqt.org/seqt/congresos.asp

20 – 25 Novembro 2016 em Montevideo, Uruguai

XLII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina (QUITEL 2016)
info@quitel2016.org.uy
quitel2016.org.uy

10 – 14 Dezembro 2016 no Rio de Janeiro, Brasil

6th BRMASS (6th Conference of the Brazilian Mass Spectrometry Society) / 1st IbMASS (IberoAmerican Conference on Mass Spectrometry) / 13th UppCon (13th Uppsala Conference on Electron Capture and Transfer Dissociation)
ibero2016.brmass.com.br

11 – 16 Dezembro 2016 em Bombaim, India

21st International Conference on Organic Synthesis (ICOS 21)
icos21@chem.iitb.ac.in
www.chem.iitb.ac.in/icos21

24 – 25 Janeiro 2017 em Telavive, Israel

20th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society (ISRANALYTICA 2017)
reutl@bioforum.co.il
bioforumconf.com/isranalytica17

6 – 10 Março 2017 em Lisboa

5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials
www.hybridmaterialsconference.com

13 – 16 Abril 2017 em Girne, Chipre

3rd Mediterranean Symposium on Medicinal and Aromatic Plants (MESMAP-3)
mesmap2017@gmail.com
www.mesmap.org

21 – 25 Maio 2017 em Ghent, Bélgica

12th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2017)
info@LDorganisation.com
www.ldorganisation.com/apme2017

6 – 10 Junho 2017 em Sochi, Rússia

8th International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-17)

mam-17@confreg.org
www.mam-17.org

11 – 16 Junho 2017 em Pisa, Itália

Colloquium Spectroscopicum Internationale XL (CSI-XL)
info@csi-conference.org
www.csi-conference.org

18 – 22 Junho 2017 em Oslo, Noruega

16th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2017)
roland.kallenborn@nmbu.no
www.icce2017.org

18 – 22 Junho 2017 em Praga, República Checa

45th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2017)
info@hplc2017-prague.org
www.hplc2017-prague.org

26 – 28 Junho 2017 em Oviedo, Espanha

Meeting of the Spanish Catalysis Society (SECAT'17)
secretariacientifica@secat17.com
www.secat17.com/en/

2 – 5 Julho 2017 em Copenhaga, Dinamarca

4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (EICC-4)
contact@eicc-4.dk
www.eicc-4.dk

9 – 13 Julho em Amesterdão, Países Baixos

22nd European Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMCXXII)
www.eucomc2017.amsterdam/

9 – 14 Julho 2017 em S. Paulo, Brasil

46th IUPAC World Chemistry Congress (IUPAC 2017)
iupac2017@sbq.org.br
www.iupac2017.org

13 – 17 Agosto 2017 em Estocolmo, Suécia

11th International Symposium on Selenium in Biology and Medicine & 5th International Conference on Selenium in the Environment and Human Health (Se2017)
Elias.Arner@ki.se
www.se2017.se

27 Agosto – 1 Setembro 2017 em Munique, Alemanha

11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2017)
watoc2017@cup.uni-muenchen.de
www.watoc2017.com/

28 Agosto – 1 Setembro 2017 em Estocolmo, Suécia

EuroAnalysis 2017
ulrika.orn@kemisamfundet.se
www.euroanalysis2017.se

5 – 9 Novembro 2017 em Jeju, Coreia

46th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques
hplc2017@gmail.com
www.hplc2017-jeju.org