

E. Comunicações apresentadas em congressos, no exterior ou congressos internacionais, que foram publicadas sob a forma de resumos. Ressalte-se que o III Sempol, realizado na UFRJ/IMA, foi aqui considerado;

FG. Teses de mestrado e doutorado concluídas, respectivamente.

As sub-áreas da produção científica constantes das Tabelas 1 a 4 e da Figura 1 foram determinadas com base em decisões subjetivas, tendo como suporte o documento Avaliação & Perspectivas 1982 (I), principalmente no que diz respeito ao conteúdo descritivo das 19 sub-áreas ali consideradas. Devido tais áreas apresentarem superposições levaram-se em consideração 10 sub-áreas mais abrangentes e uma décima primeira que engloba a parte de Ensino e História da Química, principalmente.

Correlacionam-se, a seguir, as sub-áreas aqui consideradas (B) com aquelas existentes no documento Avaliação & Perspectivas, 1982 (A).

Quanto à produção científica tabulada em 5, e que permite uma visão retrospectiva desde 1979, obedeceu-se estritamente às informações dos próprios cursos e constantes do já citado cadastro geral dos cursos de pós-graduação. Neste a produção científica encontra-se definida como publicações no exterior e no país, congressos nacionais e internacionais e teses de mestrado e doutorado concluídas. A Tabela 5 fornece, ainda, informações a respeito do contingente docente e discente no ano de 1982.

Observa-se uma certa discrepância na distribuição dos dados da produção científica constantes das Tabelas 1 a 4 e da Figura 1 resultantes do manuseio da própria matéria-prima (formulário) e aqueles da Tabela 5, constituída das informações elaboradas pelas coordenações dos cursos de pós-graduação, discrepância esta devida, principalmente, a preenchimentos inadequados dos formulários.

## ANÁLISE

Constata-se que, ao longo de 1982, a instituição com o maior número de trabalhos publicados em revistas especializadas (Tabela 1, A) foi a USP/IQ (46), seguida da UNICAMP (41) e da UFRJ/IQ, IMA, NPPN (19), ficando a UFBA em último lugar, com este tipo de produção nula.

A USP é detentora do maior número de trabalhos publicados em Anais ou "Proceedings" (47) (Tabela 1, B), seguida da UNICAMP e da UFSC que apresentam o mesmo número deste tipo de publicação (14). A UFPb/LTF, a UFBA, a UnB; a UFRRJ, o IME e a UFMG carecem deste tipo de publicação no ano de 1982.

A UNICAMP foi a entidade que apresentou o maior número de comunicações em Congressos Nacionais (148) (Tabela 2, D) seguida da UFRJ/IQ, IMA, NPPN (60), USP/IQ (47) e UNESP-Ar (46).

Na UNICAMP prevalece o número de relatos apresentados em congressos no exterior ou congressos internacionais (32) (Tabela 2, E), ficando a UFRJ/IQ, IMA, NPPN em segundo lugar (24) e, em terceira posição, a USP/IQ (23).

O maior número de defesas de dissertações de mestrado (Tabela 3, F) é o da UFRJ/IQ, IMA, NPPN (14), seguida da USP/IQ e da UFSC com uma produção idêntica de mestres (12). A UFRRJ formou o menor contingente de mestres (1). A USP foi responsável pela formação do maior número de doutores (Tabela 3, G) em 1982 (11), seguida da UNICAMP (7) e, por último, a UFMG e a PUC/RJ formadoras, respectivamente de 1 doutor.

A Figura 1 contém as informações das Tabelas 1 a 3. As instituições foram consideradas de acordo com sua localização geográfica; para a atividade D, congressos no país, considerou-se uma escala diferente daquela das demais atividades.

## ASSUNTOS GERAIS

### REFLEXÕES SOBRE ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA ANALÍTICA\*

Paschoal Senise

*Instituto de Química da Universidade de São Paulo*

Recebido em 06/12/83

O ilustre pesquisador britânico D. Betteridge, que nos últimos anos esteve três vezes entre nós, é autor de interessante trabalho publicado em 1976 (Anal. Chem., 48 (13) 1034A (1976)) em que, focalizando aspectos históricos, põe em evidência o que chama de "a trindade analítica". Diz ele que, apesar dos grandes avanços havidos nos últimos cem

anos, o que parece manter-se constante é a interdependência de três fatores: *teoria, técnica e problemas*, triângulo constitutivo da trindade analítica.

Efetivamente, parece-nos bastante feliz a idéia de Betteridge, pois na verdade, se como ele mostra, principalmente no passado, técnicas e teorias foram geradas mesmo antes da identificação dos problemas para cuja solução se mostraram adequadas, sabemos que problemas geram técnicas e estimulam mesmo o aparecimento de novas idéias. Por sua vez, sendo a química ciência essencialmente experimental,

\* Conferência proferida, em 9 de novembro de 1983, durante o II Encontro Nacional de Química Analítica, Rio de Janeiro, RJ.

a teoria surge, via de regra, como decorrência da interpretação dos dados da experiência e assim se vincula à solução de problemas.

Um dos exemplos apresentados por Betteridge refere-se a estudos de espectroscopia que levaram ao que hoje denominamos espectroscopia de absorção atômica, técnica praticamente não utilizada para fins analíticos durante cerca de cem anos e que surgiu bem antes, portanto, do reconhecimento dos problemas a que seria aplicável com vantagem. Algo do gênero ocorreu também no campo que posteriormente se tornou vastíssimo, do controle de alimentos e medicamentos.

Esses fatos ocorreram principalmente porque tais técnicas e teorias foram desenvolvidas por não analistas, ou seja por elementos que seriam classificados de acadêmicos, mas servem para mostrar a importância de estudos básicos para o desenvolvimento das técnicas analíticas e evidenciam que os químicos analíticos precisam de bom treinamento científico.

Esses conceitos de teoria e técnica devem ser entendidos, evidentemente, em sentido amplo e quando se fala de técnica, por exemplo, a referência é para algo abrangente, de onde surgem os métodos e, destes, os procedimentos analíticos, numa certa hierarquia da metodologia analítica, como, a propósito, foi ilustrado muito recentemente por J.K. Taylor, do National Bureau of Standards de Washington (Anal. Chem., 55 (6) 600A (1983)). Assim, mostra Taylor que a espectrofotometria é uma técnica, em que se insere, por exemplo, o método para a determinação de dióxido de enxofre com pararosanilina, sendo que a dosagem do SO<sub>2</sub> na atmosfera, com esse reagente, segundo as indicações de West e Gaeke, constitui um procedimento.

Sob o ângulo histórico, parecem-nos extremamente interessantes as considerações de Frank Greenaway, do Museu de Ciências de South Kensington, Londres, publicadas em 1976 (Anal. Chem., 48 (2) 148A (1976)) sob o título: "Química Analítica na sociedade moderna - 200 anos de desenvolvimento", em que, abordando a fase do desenvolvimento industrial, focaliza o fato das empresas terem percebido que seus lucros dependeriam cada vez mais do melhor uso possível das matérias primas e da regularidade qualitativa da produção. Pois bem, para estas duas finalidades a análise química se tornou essencial e a demanda de pessoal qualificado logo superou a oferta.

Duas conseqüências interessantes resultaram dessa situação: A primeira foi o rápido desenvolvimento de técnicas que pudessem ser empregadas por pessoal relativamente não adestrado, como ocorreu claramente com procedimentos de análise volumétrica, cuja base lógica é a chamada aritmética química, a qual conforme assinala com sabedoria Humphry Davy constituiu o núcleo da teoria de Dalton. É por isso que Greenaway cita este caso como significativo exemplo histórico do efeito de uma teoria científica na economia industrial. A segunda conseqüência é a concernente ao crescimento do profissionalismo em Química. A necessidade, por parte da sociedade, de analistas muito bem treinados levou ao crescimento de organizações de características e finalidades novas e, ao mesmo tempo, forçou os legisladores a voltar-se para novas formas de leis, visando objetivos até então não cogitados. E, a evolução

de vários desses fatos na Grã Bretanha está ligada à história da velha Sociedade de Química Analítica (Society for Analytical Chemistry), atualmente Divisão da Royal Society of Chemistry.

A propósito das primeiras influências concretas e ponderáveis do trabalho analítico na legislação britânica, é deves interessante o relato de Greenaway a respeito das razões do "British Alkali Act" (Ato Britânico sobre Álcalis) de 1863, resultante do fato de que na fabricação de carbonato de sódio pelo processo Leblanc a poluição causada pelo desprendimento de HCl se tornou excessivamente grande e incontável apenas pela dispersão por meio de chaminés. A absorção por grandes volumes de água, proporcionados pela construção de torres especiais, deu viabilidade ao processo e se tornou obrigatória, mas o problema legal não estava plenamente resolvido, uma vez que a absorção do gás não era total. Surgiu, então, uma solução única para a época: a emissão gasosa deveria ser limitada a uma quantidade definida e comprovável. Embora tal medida nos possa parecer simples, foi a primeira vez, segundo Greenaway, que o teor determinável de uma substância química foi usado como fator central na elaboração de uma lei. E por que foi uma inovação, pergunta Greenaway? Porque veio a estabelecer critérios para uma legislação efetiva na área que afeta o bem estar público. No caso, o critério foi baseado na absorção do gás e na determinação do excedente pela argentometria, introduzida trinta anos antes por Gay Lussac.

Este ato pioneiro veio evidenciar que o trabalho do químico analítico lhe confere intrinsecamente autoridade não apenas para aconselhar e fomentar a iniciativa industrial, mas também para limitá-la ou reprimí-la. Não obstante pareça óbvio o papel do químico analítico, quanto à eficiência da produção industrial, cabe a este profissional outra função mais alta que é a de contribuir para compatibilizar o funcionamento da empresa com as peculiaridades do meio social.

A medida que Greenaway vai mostrando o surgimento de novas conquistas e as conseqüentes mudanças, ao longo de duzentos anos de história, vai se percebendo como a evolução natural dos conhecimentos em todos os campos do saber não apenas modifica as atitudes, mas também aumenta as exigências e, assim como as demais áreas da ciência, a química analítica vai desempenhando papel cada vez mais saliente em amplos setores da sociedade e da vida corrente.

Diríamos, lembrando novamente a trindade analítica de Betteridge, que os problemas se multiplicam, exigindo novas e mais aperfeiçoadas técnicas de trabalho, apoiadas em fundamentos teóricos sólidos, técnicas e princípios que por sua vez põem em evidência problemas latentes, não percebidos anteriormente, mas nem por isso não relevantes.

A crescente dependência da legislação do progresso científico é focalizada por Greenaway também no caso de drogas e alimentos, em que um corpo volumoso de conhecimentos se formou, principalmente a partir de meados do século passado, com progressos extraordinários nos campos da biologia, bioquímica, fisiologia, medicina e que proporcionaram ao químico analítico novos meios para, juntamente com os por ele mesmo encontrados, dispor de um repertório de técnicas vasto e seguro, plenamente acei-

tável no âmbito legal, com nítida penetração da ação social da química analítica.

Dentre outros pontos destacados por Greenaway, merece atenção especial o que se refere à evolução do trabalho analítico com o emprego de quantidades cada vez menores de amostras e, principalmente, na detecção e determinação de constituintes em baixo teor, trabalho esse iniciado já no século XVIII em que o simples uso do maçarico de boca permitiu reduzir as amostras de décimos de grama para miligramas e que alcançou o seu auge no presente século, passando-se, já na década de 20, da escala de miligrama para a de micrograma, para subseqüentemente descer à de submicrograma. Como ele acentua, a pesquisa pode hoje, por via de consequência, ser conduzida ao nível das reações químicas das células da matéria viva ou no simples rastro de um perfume passageiro.

Da importância da análise de traços, dos problemas técnicos e de avaliação, bem como de sua repercussão no contexto social já falamos anteriormente e não seria oportuno voltar a nos repetir; desejamos apenas, em consonância com o enfoque que estamos procurando imprimir a estas considerações, referirmo-nos à análise de toque, alicerçada por Feigl nos conceitos de sensibilidade, seletividade e especificidade.

A maravilhosa obra de Fritz Feigl, brilhantemente focalizada pelo ilustre Padre Hainberger na abertura do I Encontro Nacional de Química Analítica, no ano passado (Química Nova, 6 (2) 55 (1983)), tem seu ponto alto no aprofundamento do estudo das reações sensíveis, seletivas e específicas que lastreia não apenas a análise de toque, por ele criada, mas se constitui em notável contribuição para toda a pesquisa química.

Por debaixo da técnica, fascinante por sua simplicidade, em que muitas vezes não deixa de estar inserida certa dose de arte, quer na execução, quer na idealização do procedimento, há todo um trabalho científico criativo, baseado na investigação profunda das reações químicas e principalmente das condições em que se processam. De forma admirável, Feigl utiliza o adequado condicionamento do meio para alcançar ou alterar níveis de sensibilidade e seletividade, demonstrando que muito mais do que as reações são os procedimentos analíticos que podem tornar-se altamente sensíveis, seletivos e até específicos. Como ele mesmo dizia, a reação química subjacente é condição necessária mas não suficiente para que se alcancem tais predicados (Mikrochemie, 39 (4) 368 (1952)).

Foi extraordinária a lição de Feigl ao nos mostrar a importância do pormenor, quer no sentido experimental, quer no de comportamento conceitual. De uma pequena observação colateral, às vezes colhida de simples nota de rodapé, puderam surgir aplicações e estudos dos mais relevantes.

Ao mesmo tempo que a simplicidade da execução das provas facilitava a observação crítica e os efeitos das condições de reação, os resultados de Feigl não apenas resolveram problemas imediatos, mas com frequência transcenderam de muito o interesse analítico.

Mais uma vez, podemos identificar aqui a interdependência dos três fatores da trindade analítica de Betteridge, em que o problema, a técnica e os princípios básicos se

entrelaçam, não sendo muitas vezes possível perceber-se qual deles deu origem ao desenvolvimento do trabalho.

Retomando a evolução dos fatos históricos a que vínhamos nos referindo, deveríamos dizer duas palavras a respeito da natural preocupação que foi se tornando crescente quanto à garantia de qualidade da medida analítica, a qual, evidentemente, sempre esteve na dependência dos métodos e técnicas disponíveis ao longo do tempo, bem como das condições e da maneira como estes tenham sido aplicados.

A respeito desse assunto, parece-nos interessante mencionar observações feitas em fins de 1981 pelo já citado J.K. Taylor (Anal. Chem., 53 (14) 1588A (1981)). O autor enfatiza a importância de programas que visam à qualidade de determinações analíticas, cujo objetivo é o de reduzir os erros das medidas a limites toleráveis e proporcionar meios para assegurar que os dados produzidos tenham alta probabilidade de serem confiáveis. Esta idéia compreende dois conceitos: o de *controle de qualidade*, mecanismo estabelecido para controlar erros e o de *avaliação de qualidade*, mecanismo para verificar se o sistema está operando dentro de limites aceitáveis. Mas, como bem acentua Taylor, qualidade é termo subjetivo: o que é elevada qualidade em uma situação pode ser baixa ou inaceitável em outra. Os limites toleráveis devem ser estabelecidos em cada caso. A par disto, deve haver claro conhecimento do processo de medida e de sua capacidade de proporcionar os resultados desejados. Os limites de tolerância para a propriedade a ser medida são as primeiras condições que devem ser fixadas. Os limites devem ser realistas e definidos em função das necessidades e dos objetivos determinantes da obtenção dos dados. E, no trabalho analítico corrente, este sentido de realismo deve chegar até o ponto de se definirem tais limites também com base em considerações de custo-benefício, pois, como é óbvio, o custo das medidas aumenta, normalmente, com o decréscimo da tolerância.

Também é evidente, porém, que não se pode pensar em qualidade de resultados sem se cuidar da amostragem, fator sem dúvida crítico no processo de medida. Nesse sentido é ainda Taylor que, em colaboração com B. Kratochvil, alguns meses antes publicava extenso artigo sobre o problema da amostragem em análise química (Anal. Chem., 53 (8) 924A (1981)), acentuando logo de início a pouca atenção que geralmente se tem dado à qualidade da amostra, fator de maior importância na confiabilidade de qualquer medida analítica.

Falhas nos processos de amostragem, no armazenamento, preservação ou pré-tratamento da amostra precedendo a análise, podem afetar os resultados nas mãos de qualquer analista. Como é evidente, maus resultados analíticos podem ser causados por motivos os mais variados, como reagentes contaminados, métodos defeituosos, erros do operador na execução do procedimento ou no tratamento dos dados, etc. A maioria dessas fontes de erro pode ser controlada pelo uso adequado de provas em branco, padrões, amostras de referência; o problema da amostra defeituosa, porém, é peculiar, não há controle nem prova em branco que possa ajudar. Por isso mesmo, a incerteza da amostragem é muitas vezes tratada separadamente de outras fontes de incerteza em uma análise. Como alguns

autores têm demonstrado, uma vez que a incerteza analítica seja reduzida a um terço, ou menos, da incerteza contida na amostragem, redução maior da incerteza analítica será de pequena influência. Conseqüentemente, se a incerteza da amostragem for grande e não puder ser reduzida, o uso de um método analítico aproximado, expedito e simples, pode ser suficiente e eventuais refinamentos nas fases de medida poderão não ter praticamente efeito na melhoria dos resultados globais. De fato, em tais casos, um método rápido de baixa precisão, que possibilite a análise de maior número de amostras, pode ser o melhor caminho para reduzir a incerteza do valor médio do material bruto em exame.

Exemplo excelente da importância da amostragem, citado por aqueles autores, é proporcionado pela determinação de aflatoxinas em amendoim, compostos altamente tóxicos, produzidos por fungos cujo crescimento se dá principalmente sob calor e umidade, condições que podem ocorrer em depósitos mal cuidados, resultando em uma distribuição irregular de grãos contaminados. Um amendoim fortemente infectado pode contaminar um lote relativamente grande com níveis inaceitáveis de aflatoxina, após a moagem e mistura. O procedimento analítico usual consiste na extração com solvente seguida de cromatografia em camada delgada e medida da fluorescência das manchas de aflatoxina. Das três operações, amostragem, subamostragem e análise, comprova-se que a fonte de maior incerteza, refletida no resultado analítico, reside na amostragem.

Kratochvil e Taylor tratam extensamente da metodologia da amostragem, dos vários tipos, do planejamento dos diferentes controles estatísticos, das bases sistemáticas e mostram a importância desses conhecimentos para a orientação do trabalho do químico analítico, mas não deixam de declarar significativamente em suas conclusões: a teoria da amostragem não pode substituir a experiência e o bom senso. É a capacidade de entender — dizem eles — e cumprir todas as fases da análise que, em última instância, caracteriza o verdadeiro químico analítico, mesmo que possua particular perícia na execução de uma separação ou técnica de medida.

No excelente trabalho de Greenaway, a que nos referimos várias vezes acima, o autor, ao focalizar a capacidade de aperfeiçoamento dos métodos e técnicas analíticas, criando condições para a detecção de traços de diferentes espécies, acentua o alcance cada vez mais abrangente da química analítica e diz enfaticamente que, por onde quer que passe, o ser humano deixa a marca da sua presença suscetível de detecção química, quer pelo espaço de uns poucos dias, como ocorre nos casos de importância policial, quer por tempo superior a centenas ou milhares de anos, condição de interesse para o historiador ou o arqueólogo. Em ambas as circunstâncias, que poderíamos dizer extremas, o investigador químico serve à sociedade contribuindo para, respectivamente, manter a sua estabilidade presente e elucidar as suas origens.

Na primeira dessas situações, encontramos o químico analítico, como já foi assinalado, inteiramente ligado à ciência forense, área muito desenvolvida, que constitui em si uma especialidade com participação multidisciplinar, mas que não pode prescindir do trabalho analítico

apurado como elemento primordial para orientação e julgamento.

A importância da análise de drogas ilícitas, para fins forenses, transparece muito bem da recente resenha publicada em julho do corrente ano por B. Baker e G.F. Phillips (*Analyst*, 108, 777 (1983)), em que os autores, após indicar o uso das mais variadas técnicas e referir-se a casos específicos, concluem que o progresso neste campo, nas últimas três décadas, foi enorme, tendo-se partido dos testes mais simples para o uso quase rotineiro da instrumentação analítica mais poderosa. Os autores consideram que tal fato é, em grande parte, resultante da crescente pressão exercida sobre o analista para identificar, não apenas de maneira inequívoca, mas também com presteza, a droga de interesse em qualquer tipo de amostra que lhe seja apresentada. Tendo em vista a gravidade do problema em escala mundial e a sua crescente complexidade, torna-se necessário o contínuo desenvolvimento e aperfeiçoamento, mas, alertam Baker e Phillips enfaticamente, a segurança da identificação não pode ser comprometida pela busca ansiosa da rapidez analítica.

Ao comentar esses fatos, não podemos deixar de nos lembrar, pela profunda impressão que nos causou na época, o relato publicado em 1979 por L.H. Hall e R.F. Hirsch (*Anal. Chem.*, 51 (8) 812A (1979)), resumindo a tramitação de dramático processo criminal ocorrido nos Estados Unidos.

Em novembro de 1966, o cirurgião Dr. Mario Jascavich foi acusado de ter assassinado pacientes de dois colegas seus do Riverdell Hospital em Orandell, New Jersey, mediante a ministração de curare. As suspeitas foram levantadas por terem sido encontrados no armário cirúrgico daquele médico, após arrombamento, 18 frascos de curare. O fato, levado à promotoria pública do Condado de Bergen, teve breve investigação que se concluiu sem publicidade, com base em laudo do órgão competente da cidade de Nova York, fornecido em começos de 1967, segundo o qual foram encontrados pelos de cachorro e sangue animal nos frascos de curare e em seringas. Tal fato foi tido como confirmação do depoimento do acusado que alegara ter usado a droga em experiências em animais e atribuído a morte dos pacientes de seus colegas a tratamento inadequado e erro de diagnóstico.

Nove anos mais tarde, porém, em janeiro de 1976, uma série de artigos publicados no "New York Times" a respeito de um certo "Doutor X", suspeito de assassinar pacientes no Riverdell Hospital, levou o promotor público a voltar ao caso.

Em documento juramentado de que se valeu o representante médico do órgão de Justiça novaiorquino para a reabertura do processo, entre outras alegações consta a de que a capacidade de identificação em tecidos humanos da d-tubocurarina, que caracterizaria a presença de curare, era ainda limitada na época das investigações iniciais e que, graças ao processo científico e tecnológico havido no lapso de tempo decorrido, diminutas quantidades de d-tubocurarina poderiam ser detectadas em tecidos de cadáveres embalsamados e enterrados, visto ser a substância químicamente estável, inalterável durante muitos anos.

Em janeiro de 1976, um juiz da Suprema Corte ordenou

a exumação de cinco corpos; de uma menina de 4 anos, de duas mulheres, uma de 27 e outra de 70 anos e ainda de dois homens, de 59 e 73 anos respectivamente, todos eles de pacientes que tinham ingressado no hospital entre dezembro de 1965 e setembro de 1966, para cirurgias de rotina, vindo a falecer alguns dias depois. Os trabalhos preliminares começaram logo, sendo o médico oficial assistido por dois toxicologistas credenciados, nos procedimentos das novas autópsias. Mesmo antes da reunião do grande júri, um jornal publicava que curare havia sido encontrado na menina, notícia cautelosamente não confirmada da parte da própria acusação.

Em 18 de maio de 1976, o Dr. Jasclevich foi indiciado pelo crime de cinco assassinatos. A partir deste momento desencadeou-se verdadeira batalha com a participação de advogados, juízes, peritos e em que se questionaram métodos de trabalho, alegaram-se evidências, contraditaram-se afirmações, sem excluir passagens eventualmente fraudulentas, e manteve-se por longo tempo uma atmosfera de dramaticidade, angústia e ansiedade, penosamente vivida pelo Dr. Jasclevich e sua família.

A elucidação do caso exigiu o aperfeiçoamento e a adaptação de técnicas e métodos analíticos que se prestassem à detecção da substância procurada, em tecido humano. Somente um ano após a indicição formal do acusado os peritos oficiais começaram a utilizar testes radioimunológicos e cromatografia líquida de alta eficiência indicando "presumível evidência" nos tecidos extraídos de quatro dos cinco pacientes e provocando com esta indicação os protestos da defesa que considerou inseguras as técnicas para os fins visados. A certa altura, determinado especialista pretendeu demonstrar ter encontrado curare nos pulmões e no fígado da criança de 4 anos.

Após várias controvérsias, dois novos peritos, já em setembro de 1978, analisaram amostras fornecidas pela promotoria com a preocupação principal de dirimir a questão relativa à preservação do curare e sua estabilidade por longo espaço de tempo nas condições em que foram mantidos os corpos entre 1966 e 1976. Como método de identificação escolheram a espectrometria de massa, usando porém o inteiro espectro, técnica que empregaram após desenvolver cuidadoso procedimento preliminar em quatro fases. Importante, porém, foi terem podido verificar que fluidos de embalsamamento e extrato de tecidos dos pacientes tinham efeito destrutivo sobre curare, o qual, adicionado a esses líquidos, desaparecia em poucos dias a ponto de não poderem ser encontrados traços sequer da substância, fato que impossibilitaria a sua existência após dez anos, mesmo que ministrada em grandes doses. É verdade que curare foi detectado no fígado da criança citada, mas em tão elevado grau de pureza que não poderia ter permanecido assim durante dez longos anos. Ademais, se presente no fígado, deveria ter sido encontrado também, ao contrário do que ocorreu, nos tecidos musculares, pois experimentos independentes comprovaram que curare injetado é encontrado em níveis da mesma ordem de grandeza no fígado e nos tecidos musculares.

De posse desses e de outros dados adicionais, o juiz, em 23 de outubro de 1978, confiou a sentença ao júri. No dia seguinte, após duas horas de deliberações, o júri pronun-

ciou o veredito considerando inocente, por unanimidade, o acusado. Assim, dois anos e cinco meses após ter sido indiciado, o Dr. Mario Jasclevich via-se finalmente livre.

Sobressai-se nesse episódio, de maneira evidente, o papel relevante da metodologia analítica e a alta responsabilidade de quem a aplica, transcendendo o campo meramente técnico-científico para afetar mais profundamente valores essenciais que devem preservar o ser humano.

Reportando-nos ainda à abrangência do trabalho analítico, desejamos citar como exemplo de interesse histórico-arqueológico investigações recentes feitas com o famoso busto da rainha egípcia Nefertite, obra que data de, aproximadamente, 1350 A.C., encontrada em expedição arqueológica em 1912.

A peça, de rara beleza, pertencente ao Museu Egípcio de Berlim Ocidental, com cerca de meio metro de altura e em excelente estado geral de conservação, foi feita com pedra calcária adicionada de gesso e decorada com rica e delicada pintura, tiras de ouro e pedras coloridas em abundância.

Os resultados das primeiras análises químicas dos corantes e pigmentos usados, feitas na Alemanha, foram publicados em 1923, mas os pesquisadores suíços H.G. Wiedermann e G. Bayer, conforme relatado em abril de 1982 (Anal. Chem., 54 (4) 619A (1982)), voltaram a examinar esses pigmentos, com permissão especial do museu, usando algumas das técnicas mais modernas. Seu interesse se concentrou principalmente na coloração azul, existente na coroa, atribuída ao assim chamado Azul do Egito, identificada em 1923 como sendo devida a frita vítrea pulverizada colorida por óxido cúprico. Os autores suíços fizeram uso de diagramas de raios X, análise térmica diferencial, termogravimetria e microscopia, não apenas para examinar amostras retiradas da peça original, mas também para comparar os dados obtidos com outros que colheram de grande número de espécimes antigos de Azul do Egito de diferentes épocas e dinastias. A tarefa analítica foi complementada com exaustivo e minucioso trabalho de síntese, a partir da calcita, malaquita ou azurita e quartzo, matérias primas em parte de localidades egípcias, estudo em que houve grande variação das condições experimentais, com acompanhamento em todas as fases fundamentais pelas mesmas técnicas termoanalíticas e de raios X.

A partir de seus resultados, os autores puderam demonstrar de maneira inequívoca que, ao contrário do que se supunha, o Azul do Egito não é uma frita vítrea azul, mas um composto bem definido, perfeitamente cristalino e que para obtê-lo com a cor mais intensa e brilhante é necessário que os componentes estejam em proporção estequiométrica tão rigorosa quanto possível:  $1\text{CaO} \cdot 1\text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$  ( $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ). Puderam comprovar, também, que a reação em estado sólido e a qualidade cristalina do pigmento dependem fundamentalmente da adição de fluxos, ou mineralizantes, como sal, borax ou sulfato de sódio. Verificaram, ainda, que a temperatura para realizar a síntese deve ser mantida pouco abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ , para evitar decomposição do pigmento com a transformação de  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(I)}$  e a  $\text{Cu(O)}$ , conduzindo a perda irreversível da cor azul. Por sua vez, a atmosfera do forno deve ser oxidante, pois em meio redutor a  $800^\circ\text{C}$  ocorre a redução do  $\text{Cu(II)}$

a Cu(I), com formação de produto castanho avermelhado contendo  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Tais achados são significativos, pois indicam que os antigos egípcios devem ter disposto de meios para a pesagem de quantidades adequadas das matérias primas, bem como para manter bom controle de temperatura e da própria atmosfera do forno. Devem também ter tido conhecimento da importância da adição de fluxos durante a síntese, pois sem os citados aditivos formam-se cristais extremamente miúdos e de cor azul pálida, ao passo que para obtê-los brilhantes devem alcançar dimensões entre 5 a 50  $\mu\text{m}$ , objetivo que somente se consegue com o uso de fluxos.

São constatações admiráveis que mostram o alto grau de conhecimento e habilidade possuídos em tempos tão remotos. A peça já famosa do busto de Nefertite ficou ainda mais valorizada com essas investigações em que o progresso dos métodos analíticos contribuiu ponderavelmente para o estudo químico mais profundo, levando não apenas a retificar conhecimentos específicos, mas a esclarecer aspectos que transcendem o campo técnico para penetrar no universo da cultura.

Ao falar de obras artísticas e de como a evolução das técnicas analíticas pode influir na investigação de sua autenticidade, deparamo-nos com um exemplo relatado muito recentemente, em julho do corrente ano, por J.C. Shearer, D.C. Peters e G.H. Travers Newton (*Anal. Chem.*, **55** (8) 874A (1983)), referente a quadro italiano de motivo religioso, a Virgem e o Menino Jesus, da coleção do Clark Art Institute, de autoria não conhecida mas datando presumivelmente do século XV. Encaminhado ao Laboratório Regional de Conservação de Obras Artísticas de Williamstown, Massachusetts, para serviço de conservação, houve suspeita a respeito da autenticidade da obra, pelo menos quanto a ser a pintura inteiramente original da época, ou, se não uma cópia de alguns séculos subsequentes, eventual trabalho refeito sobre composição original.

Entre outras, os analistas recorreram a uma técnica que se tornou razoavelmente acessível há não muito tempo, a microespectrofotometria no infravermelho computarizada com base em transformada de Fourier (FTIR) que apresenta, de início, para o tipo de trabalho considerado, uma vantagem relevante. Basta dizer que a quantidade mínima de amostra necessária para análise no infravermelho, que anteriormente era já de 0,5  $\mu\text{g}$ , pode ser baixada de três ordens de grandeza com o advento da nova técnica.

Após exaustivos ensaios com amostras de distintas partes da obra em que foram examinadas camadas diferentes do material, foi possível concluir pela falta de evidência do uso de têmpera com base em clara de ovo, que normalmente teria sido empregada por um artista italiano do século XV, encontrando-se, ao contrário, óleo e resina como meios predominantes para a ligação de camadas de pintura, materiais estes que só começariam a ser usados no século XVI. Ademais, o manto da Virgem Maria foi pintado inteiramente com Azul da Prússia, pigmento introduzido na Alemanha por volta de 1704 e que somente após apreciável lapso de tempo passou a ser usado com certa frequência por pintores.

A análise, feita com quantidades extremamente diminutas de amostras e de forma muito rápida, veio assim dar forte fundamentação à idéia de que o quadro em questão

deve constituir fragmento de peça reconstituída ou imitação de obra antiga.

Exemplos como os que focalizamos e inúmeros outros dos mais variados e diferentes tipos mostram a penetração da química analítica e o papel que pode desempenhar por si mesma ou em conjugação com outros ramos da ciência e da tecnologia.

Também evidenciam como o trabalho analítico, embora usado de maneira marcante no campo aplicado, repousa invariavelmente na pesquisa básica, imprescindível para que a aplicação seja de fato bem sucedida. Se de um lado a detecção e a determinação analíticas podem constituir-se em meio utilizado para alcançar certos objetivos, por outro lado podem ser em si mesmas o alvo a ser atingido e portanto tornam-se, neste sentido, a finalidade última do analista. Mas, o que é mais importante e fascinante é a complementação dos dois tipos de atividades, pois uma pode ser a causa geradora da outra.

Voltando-nos para outro aspecto, receamos, de certa forma, que ao apontar alguns problemas e as correspondentes soluções encontradas por intermédio de técnicas e métodos cada vez mais refinados, dependentes com frequência de instrumentação altamente especializada e dispendiosa, possa formar-se a idéia da inevitável crescente complexidade do trabalho analítico.

Se, em parte, tal fato é verdadeiro, em decorrência do crescimento das próprias exigências que se tornam mais abrangentes e profundas em relação à sensibilidade, confiabilidade e presteza dos resultados, não deixa de existir séria preocupação quanto a certa generalização da tendência ao uso de aparelhagem complexa, mesmo quando a solução pode ser encontrada com métodos e procedimentos simples, às vezes consagrados há longo tempo e cujo aperfeiçoamento, se necessário, também pode ser conseguido sem prejuízo da simplicidade.

Falamos acima da extraordinária obra de Feigl e da enorme repercussão da análise de toque por ele criada. No entanto, a utilização desse tipo de teste que, apesar de sua simplicidade ímpar, pode fornecer dados até semi-quantitativos, decresceu muito e passou mesmo a rarear, embora indícios haja, felizmente, de uma certa retomada de seu uso. E assim como ela, outras técnicas simples poderiam dispensar sistemas rebuscados, pelo menos na execução de ensaios preliminares ou procedimentos de rotina.

A preocupação de simplificar, como dissemos, na verdade é manifesta e esforços nesse sentido estão sendo realizados em várias direções. É o caso, por exemplo, de apreciável trabalho que vem sendo realizado na Alemanha, entre outros, por H. Weisz e sua escola, com destaque para um de seus antigos discípulos. D. Klockow, de cuja preciosa colaboração centros brasileiros têm desfrutado nos últimos anos, e que têm utilizado com sucesso fenômenos catalíticos e cinéticos. A idéia, já desenvolvida por Feigl na análise de toque, tem sido explorada pelos referidos autores mediante a construção de aparelhagem simples, conseguindo determinar com eficiência traços de elementos em vários meios, com baixo custo de operação (cf. *Talanta*, **16**, 921 (1969); *Anal. Chim. Acta*, **89**, 37 (1977); **100**, 485 (1978); **111**, 89 (1979); *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **311**, 244 (1982)).

É, pois, com satisfação que na literatura recente encon-

tramos alertas e comentários no sentido do cultivo da simplicidade, como se lê, por exemplo, em trechos do discurso de Peter F. Lott, da Universidade de Missouri, pronunciado ao receber o Prêmio Benedetti-Pichler da Sociedade Americana de Microquímica, em novembro de 1982 e publicado em fevereiro do corrente ano (*Anal. Chem.*, **55** (2) 245A (1983)), em que, com pontadas de bom humor, mostra como a ênfase excessiva na inovação pode levar a distorções que se tornam até pitorescas. Assim, diz ele, às vezes parece que o problema com que nos defrontamos somente se resolveria se dispuséssemos de um aparelho a mais no laboratório e, como corolário, esse instrumento que deveríamos ter adquirido nos será oferecido na semana seguinte. Por isso, insiste que para a avaliação de um procedimento de análise é preciso ter em mente que o *máximo de excelência em química analítica se alcança com a simplicidade*.

Cita, por exemplo, Lott, um problema surgido algures de contaminação de açúcar por bicarbonato de sódio. O que fazer para identificar o contaminante de que se suspeitava; dissolver a amostra em água e analisá-la por espectrometria de chama ou de absorção atômica, ou então, usar eletrodo seletivo para sódio ou, ainda, fazer uso de um difratômetro de raios X para caracterizar os cristais de bicarbonato? Na verdade, porém, o procedimento mais "engenhoso" foi o de simplesmente juntar ácido clorídrico diluído à amostra e observar a efervescência.

Relata também Lott que nos últimos anos desenvolveram-se testes semi-quantitativos rápidos para determinar açúcar em sangue mediante a adição de uma gota de sangue a uma tira de papel-reagente colorido contendo enzima, prova essa de importância no tratamento do diabetes. Em contraste com a simplicidade e até mesmo a segurança do teste, lembra fato ocorrido dez anos antes em que um paciente comatoso teve seu sangue analisado por meio de um analisador químico especial, na época recentemente construído, que indicou nível de açúcar sanguíneo de cerca de 40, evidência de choque insulínico. Um simples teste em urina revelou, porém, nível muito alto de açúcar, indicativo de coma diabético. Diante desses resultados o que deveria ser feito? Confiar no aparelho e dar açúcar ao paciente ou tomar por base o teste urinário e administrar insulina? Resolveu-se acreditar no aparelho e dar açúcar,

decisão que levou o doente à morte. A causa da falha do instrumento foi devida ao fato que, como ocorre com o odômetro de um automóvel, o indicador volta ao zero após atingir a casa dos mil. O nível de açúcar sanguíneo era pois de 1040 e não de 40. O aparelho sofreu modificações posteriormente para obviar tal inconveniente, mas, afirma Lott, erro dessa ordem não teria ocorrido com papel reagente e acrescenta, a respeito de outro exemplo, o que poderia ser mais simples para detectar cocaína do que aplicar alguns dos velhos testes baseados na adição de uma gota de reagente à amostra e observar os cristais formados?

Lott não deixa de ponderar, porém, que na verdade podemos necessitar de equipamento complexo para determinados tipos de trabalho, mas a chave do sucesso será sempre a simplicidade e conclui dizendo: lembremo-nos de que papel para teste de pH não precisa de calibração! . . .

Realmente, como assinalamos em palestras anteriores, a crescente e imperiosa necessidade de dispor de informações de âmbito mais amplo, de caracterizar as espécies químicas, de alargar ainda mais os limites de detecção e, principalmente, de colher número enorme de dados em tempo curto, está nos levando natural e celeremente à automação, à computação e até ao caminho da robotização em química analítica, mas mesmo nesses novos enfoques e processos não se deixa de procurar maior simplicidade, como meio que possibilite alcançar mais facilmente a meta almejada.

Essas transformações contínuas que se vão tornando cada vez mais profundas na estrutura de trabalho que caracteriza a atividade analítica, das quais decorrem até mesmo mudanças de atitudes, levam muitos a formular perguntas tais como: o que é realmente química analítica e o que será de seu futuro?

Gostaríamos de finalizar com a resposta que Thomas L. Isenhour deu a essa indagação, ao receber recentemente o Prêmio de Química Analítica da American Chemical Society (*Anal. Chem.*, **55** (8) 824A (1983)). Disse ele: "Química Analítica é uma abordagem analítica da química e acredito que tem sido sempre a ciência da medida no domínio das moléculas. A expressão "analítica" tem para mim o mesmo sentido em química do que tem em matemática". E com isso quis dizer que, seja qual for o caminho pelo qual enveredar, a química analítica nunca deixará de existir.