

## EDITORIAL

## NOTICIÁRIO SPQ

- Abertura de Candidaturas para o Prémio Ferreira da Silva e para a Medalha Vicente de Seabra 2012 2
- Conferências pelo Professor Miguel Yus, Prémio Luso-Espanhol de Química de 2011 3
- Final das Olimpíadas de Química+ 2012 3
- 44.ª Olimpíada Internacional de Química 4
- Final das Olimpíadas de Química Júnior 5
- XVI Journées d'Études de Chimie sous Rayonnement 6
- 6<sup>th</sup> Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium 6
- II Encontro em Técnicas de Caracterização e Análise Química 8
- A Química no Mundo – Uma Retrospectiva sobre as Primeiras Jornadas de Química da FCUP 9
- Ação Integrada Luso-Espanhola Reúne Mais de 60 Investigadores na FFUL 11
- Grupo de Químicos Jovens – Nova Direção 11

## CENTENÁRIO SPQ

- Afinidade Eletiva: Antoine-Laurent e Mme Lavoisier 13  
*Jorge Calado*

## ARTIGOS

- 100 Anos da Química em Portugal sob os Auspícios da SPQ Parte IV. Marcas Culturais na Ciência Europeia 21  
*João A. S. Almeida, Alberto A. C. C. Pais e Sebastião J. Formosinho*
- Polímeros Inteligentes em Aplicações Biomédicas 27  
*João F. Mano*
- Polímeros Inteligentes em Dispositivos Biomédicos e Bio-separação 33  
*Ana Aguiar-Ricardo*
- O Programa Ciência 2007 no CQB – Das Moléculas aos Nanomateriais e à Biomedicina 43  
*Pedro D. Vaz, Carla D. Nunes, Olinda C. Monteiro, Ana S. Viana, Rodrigo F. M. de Almeida e Pedro Lima*

## QUESTÕES DE NOMENCLATURA

- A Propósito das Novas Massas Atómicas Relativas Médias de Alguns Elementos Químicos 51  
*Adélio A. S. C. Machado, João Cardoso, Joaquim Marçalo, José Alberto L. Costa, Maria Clara Magalhães, Maria Helena Garcia, Olivier Pellegrino, Osvaldo A. Serra e Roberto B. Faria*
- A Linguagem da Química Orgânica: R ou S? Tem Mesmo a Certeza que Conhece o Sistema de Cahn – Ingold – Prelog? 57  
*Paulina Mata*

## QUÍMICA E ENSINO

- Nanotecnologia no Ensino Secundário 67  
*João Vale e João Paiva*

## ATIVIDADES COM OS PAIS NO COMPUTADOR

- As Reações Químicas no Nosso Organismo Atividade com os Pais no Computador (APC) para o 8.º ano de escolaridade 73  
*Vânia Guedes e Carla Morais*

## QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS

- 77  
*Marta C. Corvo*

## DESTAQUES

## AGENDA

## Centenário SPQ

13

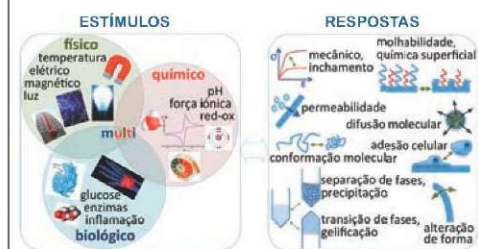
As relações pessoais e emocionais de Antoine-Laurent e Mme Lavoisier, casos de afinidades eletivas e sua relação com a química.



## Artigo

27

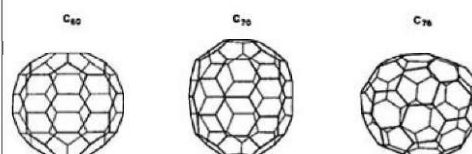
Os polímeros inteligentes reagem a estímulos externos, como a temperatura e o pH, sendo aplicados em sistemas biomédicos e outros.



## Química e Ensino

67

Os rápidos avanços na área da nanotecnologia sugerem a introdução deste conceito no Ensino Básico e no Ensino Secundário.





Helder Gomes  
bquimica@ipb.pt  
www.spq.pt

**E**ste número do QUÍMICA surge depois do habitual período de férias para a maioria dos portugueses, um período tipicamente associado ao lazer e ao relaxe, mas também à reflexão. No que toca ao ensino, foram vários os assuntos e preocupações levados este ano para férias. Os exames nacionais do ensino secundário são um bom exemplo, as classificações médias das várias disciplinas avaliadas foram de uma forma geral mais baixas que no ano anterior. Em particular, as estatísticas das classificações do exame nacional de física e química revelaram ser esta a disciplina com maior taxa de retenção. Estes resultados exigem obviamente reflexão e um estudo cuidado sobre medidas que urge implementar no sentido de melhorar estratégias pedagógicas que conduzam a um maior interesse dos alunos e a melhores classificações médias nesta disciplina. Os fracos resultados nos exames de física e química, bem como de matemática, tem impactos importantes no acesso ao ensino superior nas áreas das ciências e das engenharias, no caso destas, particularmente afetadas este ano, por ser o primeiro em que a legislação obriga a que o acesso a estes cursos (exceto engenharia informática) seja feito utilizando os exames de física e química e de matemática como provas de ingresso obrigatórias. No global, na primeira fase de acesso ao ensino superior, houve menos 1295 candidatos que no ano passado, o que reflete as classificações mais baixas nos exames nacionais do ensino secundário.

Outros motivos de reflexão e de preocupação neste arranque de ano letivo são os milhares de professores de quadro do ensino básico e secundário com horários zero, o que se traduz em inquietação nos profissionais que se encontram nesta situação e numa diminuição da contratação de docentes fora de quadro; o fecho de mais 239 escolas do 1.º ciclo, a juntar às milhares que já tinham sido encerradas em anos letivos anteriores; e a nova redução no orçamento de estado para as instituições do Ensino Superior em 2013, o que colocará, uma vez mais, graves restrições ao seu regular funcionamento. Face ao exposto, espero que o período de férias tenha sido para todos uma boa oportunidade para retemperar energias e de preparação para mais um exigente ano letivo, carregado de expectativas e de ansiedade.

Este número do QUÍMICA tem como tema de capa os Polímeros Inteligentes. Estes materiais são particularmente estudados para aplicações biomédicas, aproveitando as suas características de reação brusca e reversível a estímulos externos, como sejam a temperatura e o pH. Exemplos típicos de polímeros inteligentes são os sistemas de libertação controlada de fármacos, que permitem a dosagem contínua de fármacos no organismo, uma alternativa mais segura à habitual administração de medicamentos sob a forma de comprimidos em doses concentradas. Mas os polímeros inteligentes são também aplicados em engenharia de tecidos, como biossensores e em processos de bioseparação, descubra todas as suas potencialidades nos dois artigos publicados neste número sobre a temática. Irá ainda encontrar neste fascículo as habituais seções, destaco em particular, porque estamos a celebrar o Centenário da fundação da SPQ, o artigo sobre as afinidades eletivas de Antoine-Laurent e Mme Lavoisier, conferência proferida no dia 9 de fevereiro de 2012, por ocasião do início das celebrações, e a quarta e última parte da série de artigos sobre os 100 Anos da Química em Portugal sob os auspícios da SPQ, que tem vindo a ser publicados. Destaco ainda o artigo sobre as novas massas atómicas relativas médias de alguns elementos químicos, que surgiram na nova versão da tabela periódica distribuída no QUÍMICA 123, cuja apresentação reflete uma mudança de postura na expressão do conceito de massa atómica. Neste artigo chama-se a atenção para as razões que justificaram a mudança, bem como para as dificuldades que pode implicar na prática da química e no seu ensino a nível elementar.

Espero que goste deste número que preparamos para si.

Boa leitura!

## BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Textos Segundo o Novo Acordo Ortográfico

**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 126, jul – set 2012

**Redacção e Administração**  
Av. da República, 45 – 3.º Esq.  
1050-187 Lisboa  
Tel.: 217 934 637  
Fax: 217 952 349  
bquimica@ipb.pt  
www.spq.pt

**Editor**  
Helder Gomes

**Editores-Adjuntos**  
Carlos Baleizão  
Carlos Folhadela  
Joana Amaral  
João Paiva

**Comissão Editorial**  
Jorge Morgado  
Hugh Burrows  
Joaquim L. Faria  
Ana Lobo  
M. N. Berberan e Santos,  
A. Nunes dos 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**  
1655 exemplares

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

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

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

A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração podem ser encontradas no fascículo janeiro-março 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



## ABERTURA DE CANDIDATURAS PARA O PRÉMIO FERREIRA DA SILVA E PARA A MEDALHA VICENTE DE SEABRA 2012

O Prémio Ferreira da Silva, instituído pela Sociedade Portuguesa de Química em 1981, será atribuído pela 12.<sup>a</sup> vez, em 2013, durante o XXIII Encontro Nacional da SPQ. Este Prémio é concedido a um químico português que, pela obra científica produzida em Portugal, tenha contribuído significativamente para o avanço da Química, em qualquer das suas áreas.

A Medalha Vicente de Seabra foi instituída pela Sociedade Portuguesa de Química em 2002, tendo sido atribuída pela 1.<sup>a</sup> vez em 2004, durante o XIX Encontro Nacional da SPQ.

A medalha destina-se a premiar a alta qualidade, originalidade e autonomia do trabalho de investigação em Química desenvolvido em Portugal por

um investigador de idade não superior a 40 anos.

As candidaturas ao Prémio Ferreira da Silva e à Medalha Vicente de Seabra 2012 estão abertas até 31 de outubro de 2012, devendo ser apresentadas de acordo com os respetivos regulamentos, que podem ser consultados em [www.spq.pt](http://www.spq.pt).

## CONFERÊNCIAS PELO PROFESSOR MIGUEL YUS, PRÉMIO LUSO-ESPAÑHOL DE QUÍMICA DE 2011

O Professor Miguel Yus, da Universidade de Alicante, deslocou-se a Portugal na segunda semana de maio para receber o prémio Luso-Espanhol de Química e proferir a conferência correspondente, intitulada «Efficiency in chemistry: from hydrogen auto-transfer to multicomponent catalysis». A cerimónia da entrega do prémio e a primeira conferência tiveram lugar na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

O Prof. Yus deslocou-se nos dias seguintes, sucessivamente, à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, e ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro, onde visitou laboratórios, falou com colegas e apresentou a sua conferência.

O périplo foi concluído na Universidade do Porto, onde falou no 3.<sup>o</sup> Encontro dos Químicos Jovens (3PYChem).



O Presidente da SPQ entrega o prémio ao Prof. Miguel Yus



Os dois recipientes do Prémio Luso-Espanhol até ao momento, Miguel Yus (2011) e José Cavaleiro (2010)



Aspecto da audiência no 3PYChem, realizado no Porto

Mário Berberan e Santos ([berberan@ist.utl.pt](mailto:berberan@ist.utl.pt))  
Presidente da SPQ

## FINAL DAS OLIMPÍADAS DE QUÍMICA+ 2012



O Departamento de Química (DQ) da Universidade de Aveiro teve, mais uma vez, o privilégio de organizar a final das Olimpíadas de Química+. Este é um evento já bem consolda-

do nas escolas e, conseqüentemente, todos os anos temos pedidos, por parte de professores, para aumentar o número de participantes na final. A sua realização é conseguida com a ajuda voluntária e inestimável de funcionários e docentes do DQ, e este ano ainda foi mais importante, pois

estando o nosso departamento em obras, foi necessário recorrer a outros laboratórios e, conseqüentemente, movimentar material e reagentes. Tivemos também a participação entusiástica de alunos das nossas licenciaturas e mestrados, o que é sempre bom para nós, pois são uma grande



ajuda, e para os participantes, pois estão mais próximos deles e, conseqüentemente, conseguem desanuviar o ambiente, tornando-o uma festa e não um exame. Assim sendo, no Sábado 5 de maio de 2012, de manhã, os 25 alunos selecionados para a final realizaram, individualmente, a prova teórica (disponível no site da SPQ). Logo depois do almoço os alunos realizaram, também individualmente, a prova prática. Para alguns foi o primeiro contacto que tiveram com o laboratório de química. Mas o medo passou bem depressa e a presença dos nossos alunos ajudou a acalmar os nervos. Já a correção foi mais complicada, pois não foi fácil diferenciar os alunos. Mas, com algum atraso, lá se conseguiu encontrar os vencedores deste ano.

As medalhas em disputa foram conquistadas pelos alunos:

- Medalha de ouro: João Luís Sousa Janela (Escola Secundária Infanta D. Maria)
- Medalha de prata: João Francisco Souto (Colégio Cedros)

**Tabela 1** – Alunos selecionados (para além dos medalhados) para frequentarem cursos intensivos nas diferentes áreas da Química ao longo do ano letivo 2012/2013

Escola	Nome do aluno
Escola Secundária Infanta D. Maria	Joana Inês Oliveira
Colégio Cedros	Álvaro Samagaio
Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Soares Basto	João Paulo Martins Rosa
Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico de Ferreira Dias	José Pedro Machado dos Santos
Colégio Cedros	Emanuel Matias
Colégio "Luso Francês"	Maria Francisca B. C. P. Cunha
Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Emídio Garcia	Filipe Mota

- Medalha de bronze: Maria Carolina Amoedo Gonçalves (Escola Secundária Infanta D. Maria)

Além destes alunos foram ainda selecionados os 7 seguintes (ver tabela 1), com o objetivo de, ao longo do ano letivo 2012/2013, frequentarem cursos intensivos nas diferentes áreas da Química para lhes fornecer alguma preparação para as provas internacionais, as Olimpíadas Internacionais de

Química e as Olimpíadas Ibero-americanas de Química. Como se pode ver pelos resultados, a Escola que este ano recebeu o prémio de melhor Escola foi a Escola Secundária Infanta D. Maria de Coimbra. Pelo que, quer a Escola, quer os alunos, devem estar agradecidos às professoras Celeste Queija e Laura Nunes pelo seu empenho nesta participação.

**Diana Pinto** (diana@ua.pt)  
Universidade de Aveiro



Da esquerda para a direita: prova laboratorial, correções da provas, alunos medalhados, alunos e professores da Escola Secundária Infanta D. Maria de Coimbra

## 44.ª OLIMPÍADA INTERNACIONAL DE QUÍMICA

Este ano decorreram em Washington, D.C. – E.U.A., de 21 a 30 de julho, as Olimpíadas Internacionais, onde Portugal foi representado pelos alunos João Pereira, Catarina Correia, Bárbara Laczkovits e João Rocha. A participação ficou dentro do esperado e de acordo com os conhecimentos que os nossos alunos têm. Salienta-se que estes alunos são sujeitos a uma enorme pressão ao longo do ano e estão, por comparação com os restantes participantes nas olimpíadas internacionais, em grande desvantagem, atendendo aos programas de química do ensino secundário existentes em

Portugal. Salienta-se ainda que este ano dois dos nossos alunos atingiram nota positiva na prova, o que se deve ao seu esforço pessoal, mas também ao esforço dos docentes do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (UA) envolvidos na preparação, que são: Amparo Faustino, Clara Magalhães, Eduarda Santos, Graça Marques, Rita Ferreira e Diana Pinto. Além deste esforço da UA, temos também que destacar a preparação no Colégio Internato dos Carvalhos, a cargo da professora Alzira Rebelo, que nos últimos anos nos tem dado grande ajuda. Sem dúvida, muito gra-

ças à dedicação e horas despendidas, quer dos docentes, quer dos alunos envolvidos nesta preparação, têm aumentado significativamente as classificações dos alunos, mas ainda não estamos satisfeitos, pois achamos que os nossos alunos têm capacidades idênticas aos dos outros países, apenas têm falta de preparação resultantes das falhas dos programas de química do ensino secundário e que são difíceis de colmatar no tempo que é permitido para a preparação.

**Diana Pinto** (diana@ua.pt)  
Universidade de Aveiro



## FINAL DAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR

A final das Olimpíadas de Química Júnior decorreu no dia 5 de maio no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (IST/UTL). Como previsto, compareceram as 20 equipas apuradas para esta final, vindas de 19 escolas. Pelas 10 h teve lugar a sessão de boas-vindas, num dos anfiteatros da Torre Sul. Seguiu-se a prova que terminou pouco depois do meio-dia. Os participantes foram agrupados em 4 grupos (alcalinos, gases raros, halogéneos e lantanídeos), tendo cada um deles feito um percurso por 6 locais de prova, entre anfiteatros e laboratórios. Houve questionários sobre Química e Cidadania, Química num dia da vida do João, Quizz de Química e Caça ao Químico e outras questões, com componente experimental, Rally Químico e Química em Acção. Enquanto os participantes cumpriam a prova, os professores acompanhantes foram convidados a visitar a exposição da Prof<sup>a</sup> Clementina Teixeira, "Os artefatos da Química".

Depois de um final de manhã bastante movimentado, alunos e professores almoçaram na cantina dos Serviços de Acção Social da UTL no Técnico. Houve ainda tempo para relaxar e passear pelo campus do IST-Alameda, até que pelas 14 h se iniciou o sempre agitado e muito interativo "Show de azoto", pela Prof<sup>a</sup> Clementina Teixeira. Pouco depois das quatro horas da tarde, teve então lugar a sessão de encerramento, que contou com a presença do Prof. Mário Nuno Santos, Presidente da SPQ, e a tão ansiada divulgação dos resultados.

1.º Lugar – "QUÍMICA NA ROQUE" da Escola Básica 2,3 Roque Gameiro (Amadora)

Raquel Gama  
Jéssica Soares  
Pedro Reis

2.º Lugar – "OS BASTOS" da Escola Básica e Secundária de Cabeceiras de Basto

Joaquim dos Santos  
Daniela Basto  
Sara Dourado

3.º Lugar – "BOSCO III" da Escola Salesiana do Estoril

Bruno Oliveira  
Francisco Traquete  
Martinho Fé Santos

É de referir que as classificações obtidas pela generalidade das equipas foram muito altas, mostrando uma boa preparação dos alunos. Terminada a sessão, foi oferecido a todos os parti-

cipantes um lanche para recuperarem forças para a viagem de regresso.

Queremos agradecer aos estudantes do Núcleo de Engenharia Química do IST e estudantes de pós-graduação do IST pela preciosa ajuda no acompanhamento das provas; a professores do Departamento de Engenharia Química, alguns no acompanhamento da prova e outros na correção das respostas; e à Reitoria da UTL, na pessoa do Sr. Reitor, Prof. António Serra, pela oferta dos almoços e lanches. Queremos também agradecer a todos os alunos que participaram nestas provas e aos professores acompanhantes, muitos deles já "repetentes" nestas andanças e a quem, no fim de contas, se deve a mobilização de muitas centenas de alunos para as Olimpíadas organizadas pela SPQ. Esperamos que, apesar dos tempos difíceis que vivemos, possamos manter este elevado nível de mobilização de alunos e professores em torno da Química.

**Jorge Morgado**  
(jmforgado@ist.utl.pt)  
IST/UTL



Equipas participantes e professores acompanhantes



Realização de provas pelos alunos



Da esquerda para a direita: equipas vencedoras classificadas em 1.º, 2.º e 3.º lugares, respetivamente



## XVI JOURNÉES D'ÉTUDES DE CHIMIE SOUS RAYONNEMENT

Realizaram-se, de 27 a 31 de maio de 2012, no Centro de Artes de Sines, as XVI Journées d'Études de Chimie sous Rayonnement (JECR 2012), com o apoio da Câmara Municipal de Sines e da Sociedade Portuguesa de Química, bem como de alguns patrocinadores nacionais e estrangeiros.

As JECR são um encontro francófono internacional em que participam cientistas de renome mundial na área da Química sob Radiação e suas aplicações. Este evento, bienal, realiza-se normalmente em França ou num país de língua oficial francesa, tendo sido a primeira vez, após cerca de 30 anos de existência, que teve lugar num país não francófono, continuando contudo o francês a ser a (única) língua oficial. A Química sob Radiação foi, como habitualmente, o tema do congresso, que teve uma duração de cinco dias, e foi constituído por conferências plenárias, comunicações orais e apresentações em painel, para além da componente social. As conferências plenárias introduziram os temas de cada uma das dez sessões de trabalho, que se estenderam desde os aspetos fundamentais e teóricos da Química sob Radiação, às aplicações biológicas e terapêuticas e à utilização da Radiação Ionizante em áreas cada vez mais vastas e diversificadas a nível industrial, passando pelas Nanotecnologias e novos desenvolvimentos experimentais. Houve ainda uma sessão especial dedicada à comemoração do cinquentenário da

descoberta do eletrão hidratado. Os títulos das conferências plenárias (e respetivos apresentadores) foram os seguintes: Histoire de la chimie sous rayonnement (António Nunes dos Santos, Portugal), Les électrons de basses énergies en milieux moléculaires et leurs applications en dosimétrie (Jean-Marc Jung, França), Oxydation des protéines: quel rôle la méthionine joue-t-elle? (Chantal Houée Levin, França), L'Électron solvaté: préhistoire et histoire (Jacqueline Belloni, França), Accident de Fukushima: passé, présent et perspectives (Barbara Pastina, Finlândia), Chimie dans le milieu interstellaire. Effets des rayonnements (Vincent Cobut, França), Facteur individuel en radiothérapie: comment on l'a oublié pendant un siècle (Nicolas Foray, França), Manipulation d'atomes et de molécules par électrons tunnels inélastiques avec le STM (Gérald Dujardin, França), Irradiation et radiolyse de glaces astrophysiques: le rôle des ions lourds dans le domaine keV-GeV (Herman Rothard, França) e La chimie sous

rayonnement au XXIème siècle (James Wishart, E.U.A.).

O encontro contou com a participação de cerca de cinquenta congressistas, na sua maioria franceses, aos quais se juntou um grupo significativo de cientistas de Portugal, da Finlândia e dos Estados Unidos. Merece especial destaque a presença de muitos jovens investigadores, aliás uma das características e objetivo prioritário das JECR – divulgar os seus primeiros trabalhos e proporcionar o contacto com os cientistas mais experientes desta área científica.

Na próxima edição, em 2014, as JECR regressam a França, onde serão organizadas na região de Biarritz-Soustons, por Vincent Cobut.

**Abel Vieira** (ajscv@fct.unl.pt)  
Membro da Comissão Científica  
e Presidente da Comissão Organizadora  
das JECR 2012  
**Pedro Santos** (psantos@itn.pt)  
Presidente do Grupo de Radicais  
Livres da SPQ



Fotografia de grupo dos participantes nas JECR 2012

## 6<sup>TH</sup> SPANISH-PORTUGUESE-JAPANESE ORGANIC CHEMISTRY SYMPOSIUM

O 6<sup>th</sup> Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium (6<sup>th</sup> SPJ-OCS) decorreu na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), de 18 a 20 de julho de 2012. Este Congresso faz parte de uma série de Encontros de Química Orgânica primeiramente organizados por Espanha e Japão, o primeiro dos quais teve lugar em Alicante em 1997.

Em seguida, de três em três anos, foi organizado alternadamente no Japão e em Espanha. Foi no ano de 2006 que, por iniciativa do Prof. Dr. José Cavaleiro, foi organizado o primeiro Congresso intitulado *Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium*. Depois de Osaka, onde decorreu o 5<sup>th</sup> SPJ-OCS, foi a FCUL que teve a primazia de receber os 200

participantes do 6<sup>th</sup> SPJ-OCS, onde se incluem especialistas de Química Orgânica provenientes do meio académico e empresarial, sendo 63% dos participantes jovens investigadores e estudantes. Neste evento foram apresentados 126 posters e proferidas 24 conferências plenárias que versaram sobre variadas áreas em que a Química Orgânica tem um papel determi-



nante, nomeadamente a síntese, as reações assistidas por micro-ondas, os métodos amigos do ambiente, a catálise homogénea e heterogénea, a química medicinal, a química dos produtos naturais e a química dos materiais. A conferência de abertura foi proferida pelo Prof. Avelino Corma, de reconhecido prestígio internacional e recentemente promovido a *Fellow of the Royal Society of Chemistry*. No primeiro dia houve também uma sessão especial dedicada ao *European Journal of Organic Chemistry* e à *ChemPubSoc Europe*, presidida pelo editor da revista, Dr. Haymo Ross, que inicialmente apresentou o EurJOC, indicando que esta resultou da fusão de várias revistas de Sociedades Químicas europeias, nomeadamente da Revista Portuguesa de Química e dos Anales de Química. Descreveu igualmente a ChemPubSoc Europe, da qual a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e a Real Sociedad Española de Química (RSEQ) são membros, indicando as várias revistas que lhe estão associadas. Seguiram-se as contribuições do Prof. Michinori Suginomi (Kyoto University), do Prof. Claudio Palomo-Nicolau (Universidad del País Vasco) e do Prof. Pedro Góis, da Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa.

Este congresso teve ainda o privilégio de ter como oradora a última Presidente da IUPAC, a Prof. Dr. Nicole Moreau, que frisou a contribuição da IUPAC para o Ano Internacional da Química e a importância da adesão de países de África e da América Latina à IUPAC.

Como resultado do apoio dado a este evento pela SPQ e por acordo do editor e do corpo editorial do EurJOC, foi decidido dedicar um volume desta revista ao centenário da Sociedade Portuguesa de Química, para o qual todos os oradores deste Congresso foram convidados a submeter um artigo, tendo também sido possível convidar para esse efeito grupos que apresentaram *posters*.

A convite do Prof. José Cavaleiro, tive a honra de presidir a este evento, que teve uma comissão organizadora copresidida por químicos orgânicos portugueses e estrangeiros de reno-

me mundial. A todos os colegas das Comissões Organizadora e Científica, provenientes de universidades portuguesas de norte a sul do país, instituições espanholas e japonesas, os nossos sinceros agradecimentos pela sua preciosa colaboração.

A Comissão de Honra, presidida por Sua Exa. o Presidente da República Portuguesa, Prof. Dr. Aníbal Cavaco Silva, foi constituída por Suas Exas. os Ministros da Saúde e da Educação e Ciência, a Secretária de Estado da Ciência, o Presidente do Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas, os Reitores das Universidades Portuguesas a que pertenceram os participantes do Congresso, os Presidentes das três Sociedades de Química (SPQ, RSEQ e Kinki Chemical Society) que contribuíram para a organização do evento, a Presidente da Associação das Universidades Europeias, a direção da FCUL e da Fundação da FCUL, bem como a presidência do Departamento de Química e Bioquímica (DQB) e de centros de investigação associados, para além de variadas personalidades dos meios científicos e empresariais e doutros meios que o apoiaram.

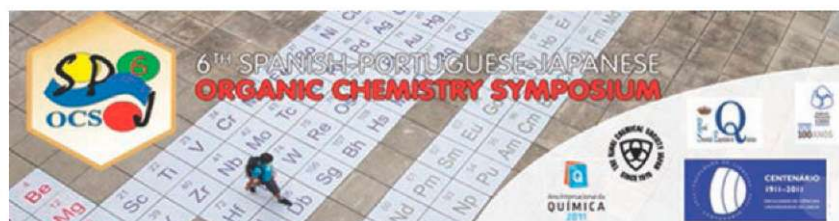
Na sessão de abertura tivemos a honra de ter a presença de Sua Exa. a Secretária de Estado da Ciência, que partilhou de um momento muito especial, o tributo prestado ao Prof. Bernardo Jerosh Herold, Professor Jubilado do Instituto Superior Técnico (UTL), pelo seu valioso contributo para a Química Orgânica em Portugal. A cultura e a ciência em Portugal foram ambas divulgadas neste evento. Já na sessão de abertura houve um momento musical da autoria dos "Open Strings". Nesse dia à noite houve uma exibição da Associação Portuguesa de Karate-Do Wado Ryu a convite da Embaixada do Japão, seguida de um concerto pela "Associação Académica Orquestra de Acordeões do Cartaxo". O jantar da conferência, animado com

fados, teve lugar na Casa do Leão, situado no magnífico Castelo de S. Jorge, com o apoio muito generoso do Turismo de Lisboa. A excursão a Sintra, que incluiu a visita ao Palácio da Pena, e uma ida ao Cabo da Roca, com toda a sua imponência paisagística, finalizaram a parte social deste evento.

Dirigimos um agradecimento muito especial aos nossos sponsors, muito em particular à Fundação Jacqueline Dias de Sousa, à CIPAN, à CEM, à Mizutani Foundation for Glycoscience, à QLabo, à Câmara Municipal de Lisboa e ao Turismo de Lisboa, ao Instituto Politécnico de Santarém, à Escola Superior Agrária de Santarém, à Ordem dos Engenheiros Técnicos, à Real Sociedad Española de Química, à Kinki Chemical Society e ainda à Rotoquímica, LaborSpirit, TAP Portugal, Caixa Geral de Depósitos, Queijo da Quinta e ChiraTechnics. A SPQ foi de facto um sponsor muito especial, quer devido aos serviços de excelência prestados pelo seu secretariado, como também a todo o apoio e motivação oferecida pelos seus corpos dirigentes, em particular o Prof. Joaquim Faria e muito em especial o seu Presidente, o Prof. Dr. Mário Nuno Berberan.

À Universidade de Lisboa e à sua Faculdade de Ciências muito agradecemos o financiamento dado a este evento que, com os seus docentes, investigadores, colaboradores e alunos, serviu toda a comunidade científica internacional e demonstrou o potencial científico que se desenvolve nesta Escola e uma cumplicidade notável na organização deste Congresso. Aos serviços técnicos da nossa Faculdade, que de forma exemplar cobriram o evento e à Associação dos Trabalhadores que, como sempre, deliciou os participantes com iguarias portuguesas, o nosso sincero obrigado.

Aos alunos que, com a sua criatividade, iniciativa, capacidade de orga-





nização e com muito, muito trabalho, tão eficientemente participaram na organização deste evento, os meus sinceros parabéns. Aos colegas e colaboradores, muito obrigada!

Este congresso, onde a cultura portuguesa foi uma aliada da Ciência, com um programa científico único,

demonstrou claramente a importância da química orgânica para encontrar soluções inovadoras para muitos dos problemas da sociedade moderna. Reuniu académicos e industriais, jovens investigadores e alunos, de vários países, que partilharam as suas descobertas, constituindo um fórum de oportunidades e desafios.

Na sessão de encerramento foi anunciado o 7<sup>th</sup> SPJ-OCS, que terá lugar em Sevilha em 2015.

**Amélia Pilar Rauter**  
(aprauter@fc.ul.pt)

Presidente da Comissão Organizadora



Visão geral do auditório



Fotografia de grupo

## II ENCONTRO EM TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA

O II Encontro em Técnicas de Caracterização e Análise Química (II ETCAQ) decorreu no passado dia 8 de junho de 2012 na Universidade do Minho, no âmbito das actividades associadas ao Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química. Este Encontro teve como objetivo divulgar os avanços nas áreas das técnicas de caracterização e análise

química e, também, dar a oportunidade aos alunos de conhecerem as atividades de empresas/laboratórios da área.

O programa do II ETCAQ focou várias áreas, nomeadamente a preparação de amostras, a caracterização de materiais e o sistema de gestão de qualidade, entre outros. Foram convidados

especialistas de universidades, assim como de empresas e laboratórios que desenvolvem atividade em áreas diversificadas no âmbito das metodologias e técnicas de caracterização e análise mais avançadas.

O II ETCAQ contou com 155 participantes e foram apresentadas 48 comunicações em painel provenientes de diversos laboratórios e empresas, institutos e universidades. De referir ainda que foi realizada uma mostra de equipamento e material científico (9 expositores), onde foram apresentadas inovações na área da instrumentação analítica.

O evento realizou-se no anfiteatro B1 do *campus* de Gualtar da Universidade do Minho e, após uma curta cerimónia de boas vindas a todos os participantes, foi possível assistir a um conjunto de palestras e comunicações orais convidadas de elevado nível científico, apresentadas por oradores convidados com percursos diferentes, tanto na área académica como na empresarial, tendo sido a sua experiência profissional uma mais-valia para o Encontro. Houve



Sessão de abertura do II ETCAQ: da esquerda para a direita, Susana Costa (Comissão Organizadora), Luís Monteiro (Diretor do Departamento de Química), Dulce Geraldo (Comissão Organizadora), Vasco Teixeira (Pró-Reitor para a Investigação da Universidade do Minho), Maria João Queiróz (Diretora do Centro de Química) e Ana Paula Bettencourt (Comissão Organizadora)



duas sessões de posters muito participadas que contribuíram para a troca de experiências entre os vários participantes. Na sessão de encerramento foram atribuídos dois prémios: o prémio para a melhor fotografia, atribuído entre as contribuições dos alunos do 2.º ano do Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química, e o prémio para a melhor comunicação em painel. Este evento contou com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química e da Universidade do Minho e com o patrocínio de algumas empresas que gentilmente se associaram a esta organização.

**Susana Costa** (spc@quimica.uminho.pt)  
Comissão Organizadora do II ETCAQ na  
Universidade do Minho



Perspetiva do Anfiteatro na sessão de abertura do II ETCAQ

## A QUÍMICA NO MUNDO – UMA RETROSPECTIVA SOBRE AS PRIMEIRAS JORNADAS DE QUÍMICA DA FCUP

O final do passado mês de maio foi de celebração no Departamento de Química e Bioquímica (DQB) da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). Nos dias 23 e 24 desse mês decorreram as Primeiras Jornadas da Química da FCUP (Figura 1), um evento que teve o apoio da Sociedade Portuguesa de Química. Subordinadas ao tema aglutinante “A Química no Mundo”, estas jornadas trouxeram à atenção os vários domínios em que a Química surge como área científica central no conhecimento.

Nas palavras de Catarina Costa, aluna da licenciatura em Química e porta-voz da comissão organizadora do evento, “Quem frequenta ou frequentou a licenciatura em Química certamente já se interrogou qual é o papel da Química na sociedade. Na verdade, a maioria das pessoas não sabe realmente o que é a Química, logo torna-se imperativo tentar mostrar esta ciência, falar do que se faz ou se poderá fazer com ela, o que se aprende e a sua importância no mundo. Surgiu assim a ideia de promover um encontro entre as várias áreas da Química, num evento nunca antes realizado na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto – as Jornadas da Química”. Este encontro contou ainda com a colaboração de representantes de empresas diretamente

relacionadas com a Química e com especialistas académicos das mais variadas áreas da Química.

A organização deste evento envolveu mais de uma dezena de estudantes de licenciatura e mestrado em Química. Um dos organizadores, Paul Costa, mencionou a importância deste tipo de eventos na promoção da Química no ambiente académico e até fora dele. Referiu também algumas dificuldades na produção de um evento desta magnitude, mas não deixou de elogiar os patrocinadores e todos os que apoiaram incansavelmente a organização destas jornadas.

A sessão de abertura do evento contou com a participação do Prof. Dr. António Teixeira Marques, Vice-Reitor da Comunicação, Imagem e Relações Internacionais da UP, do Prof. Dr. António Fernando da Silva, Diretor da FCUP, da Prof.ª Dra. Maria João Ramos, Professora Catedrática na FCUP e do Prof. Dr. Alexandre Magalhães, Diretor da licenciatura em Química da FCUP. Todos foram unânimes em louvar o esforço dos organizadores do evento por todo o trabalho e tempo investidos na criação, estruturação e implementação de um projeto desta envergadura. Seguidamente, a assistência foi presenteadada com uma belíssima palestra do Prof. Dr. José

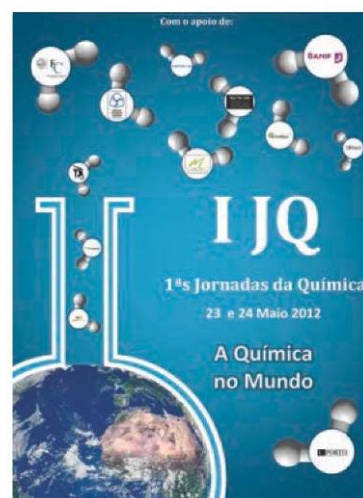


Figura 1 – Cartaz das Primeiras Jornadas de Química da FCUP

Veiga Simão, ex-Ministro da Educação e protagonista de uma reforma profunda no ensino universitário. A palestra com o tema “A reforma “Veiga Simão” – 40 anos de Licenciatura em Química” trouxe à atenção a história do ensino académico das ciências físico-químicas e refletiu sobre as novas tendências de ensino académico em Portugal. Foi extremamente enriquecedor analisar como a lecionação académica da Química evoluiu nacionalmente. De seguida, o Dr. Nuno Palma, Investigador da empresa Bial abordou o tema “A indústria Farmacêutica – Bial”, onde o autor refletiu sobre a importância da Química Teórica e Computacional como meio de



facilitar a investigação na área da síntese de novas moléculas direcionadas a alvos farmacológicos específicos.

Depois de uma pausa, nada melhor para recomeçar o ciclo de palestras do que “Um cheirinho de Química Orgânica”, palestra protagonizada pelo já mítico químico orgânico português Prof. Dr. Carlos Corrêa. Sempre com a boa-disposição que o caracteriza, o professor focou a sua atenção, entre muitos assuntos, nos radicais livres, na autoxidação e nos antioxidantes – mais uma bela aula de Química Orgânica como o professor sempre nos habituou. Na continuação da série de palestras houve a oportunidade de escutar a Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ana Cristina Freire, Professora Associada da FCUP, com o interessante e contemporâneo tema “Contribuição da Química para a Nanotecnologia”. Nesta apresentação toda a assistência ficou muito satisfeita com uma série de exemplos de preparação de nanomateriais com funcionalidades e propriedades específicas e a sua aplicação no fabrico de têxteis funcionais. O primeiro dia das jornadas terminou com a palestra do Prof. Dr. Fernando Pereira, Professor Associado da Faculdade de Engenharia da UP. Esta palestra, “Materiais de Carbono em tecnologias ambientais – o papel da Química Superficial”, versou sobre a problemática da química superficial dos materiais de carbono e forneceu exemplos da utilização desses materiais em aplicações ambientais como adsorventes de compostos orgânicos em soluções aquosas e como catalisadores na oxidação de poluentes orgânicos.

Volvido o primeiro dia de jornadas, chegou o tempo de abrir o segundo dia com a colaboração do Prof. Dr. José António Rodrigues, Professor Auxiliar da FCUP, que destacou “O

papel da Química Analítica na Qualidade e Segurança Alimentar”. Esta palestra abordou diversas generalidades sobre a Química Analítica, mas também respondeu com argumentação sólida à pergunta: É a Química Analítica realmente importante no contexto da indústria alimentar? Depois desta abordagem analítica à Química, havia chegado o momento de voltar a atenção da assistência para a Química Física na palestra do Prof. Dr. Eduardo Figueira Marques, Professor Auxiliar da FCUP. O investigador mostrou a “Química-Física nas interfaces e auto-organização molecular”, destacando também o caráter central e a importância da interdisciplinaridade em Química.

Por fim, a primeira Grande Conferência com o tema “Estou na Licenciatura em Química, que caminho escolher?”. Esta conferência/debate contou com a moderação do Prof. Dr. João Paiva, Professor Auxiliar da FCUP, e com a participação da Dra. Ana Cristina Freire, da Dra. Maria João Ramos, do Prof. Dr. José Ferreira Gomes, Professor Catedrático da FCUP, da aluna do mestrado em Química Cármen Santos e da aluna da licenciatura em Química com minor em Física Isabel Saúde (Figura 2). Nesta Grande Conferência houve a oportunidade de refletir sobre as principais problemáticas associadas à licenciatura em Química e discutiu-se com alguma profundidade os diferentes percursos que cada minor da licenciatura oferece. Houve também a oportunidade de ficar a conhecer melhor os constrangimentos sentidos pelos docentes na adequação dos planos de estudos às perspetivas de um licenciado em Química. O estimulante debate fechou a manhã do último dia das jornadas. Restavam apenas três palestras e mais uma Grande Conferência.

O início dessa tarde ficou ao cargo do Prof. Dr. Gabriel Monteiro, Investigador no *Institute for Biotechnology and Bioengineering*. Esta palestra versou sobre as temáticas da “(Bio)Química – A Química aliada à Biologia”, evocando as diversas utilizações das biomoléculas e o contexto vanguardista desta área da Química. O Prof. Dr. Joaquim Esteves, Professor Associado da FCUP, continuou a tarde muito bem passada com o tema “Química Ambiental: A Química na Interface”. Nesta sua participação, o investigador trouxe à atenção, de uma forma descontraída e repleta de humor, a importância dos químicos no ambiente e analisou a Química Ambiental que, por estar em constante contacto com outras áreas do conhecimento, pode ser denominada de “Química na Interface”. Seguidamente, a Prof<sup>ª</sup>. Dra. Fernanda Borges, Professora Associada da FCUP, presenteou a assistência com um tema de grande interesse: “Química sob Investigação – A Química aplicada às Ciências Forenses”. Nesta palestra todos ficamos a conhecer melhor o trabalho que tem sido feito no Departamento na área da Química Forense.

Por fim, havia chegado o tempo para a última Grande Conferência, desta feita subordinada ao tema “Sou licenciado, o que esperam de mim?”. Esta conferência, direcionada a alunos prestes a concluir a licenciatura ou mestrado, contou com a presença de empresas, investigadores e ex-alunos que partilharam a sua experiência no mercado de trabalho. Esta conferência/debate teve a moderação do Presidente da Direção da Associação de Estudantes da FCUP, Ivo Reis. Além disso, esta conferência contou com a colaboração do Eng. Pedro Marques, representante da empresa Tintas



Figura 2 – Os elementos da mesa na Grande Conferência “Estou na Licenciatura em Química, que caminho escolher?”



Conquistador, com a consultora de percursos profissionais da Cidade das Profissões, Catarina Reis, bem como com o investigador Fábio Rizzo e com o Colaborador da Casa das Ciências, Daniel Ribeiro. Foi agradável notar o interesse dos alunos de licenciatura e mestrado em conhecerem diferentes formas de enriquecer a sua formação académica e profissional.

Todos ficaram extremamente satisfeitos com estas jornadas e com o interesse demonstrado. Foi gratificante ver o esforço da comissão organizadora (Figura 3) dar os seus frutos. A divulgação da Química desempenha um papel vital na promoção do futuro da investigação e trabalho químico em Portugal. Estas jornadas tiveram o condão de contagiar todos de um es-

pírito de dedicação, empenho e motivação que geram mais e melhores trabalhadores no futuro. Que eventos como estes possam sempre ser apoiados com o objetivo de aumentar a paixão pela Química que todos nós sentimos. E que estas sejam as primeiras de muitas jornadas de química para todos.

Poderá obter mais informações acerca das jornadas em [www.facebook.com/IJornadasQuimicaFCUP](http://www.facebook.com/IJornadasQuimicaFCUP), [www2.fc.up.pt/jquimica2012](http://www2.fc.up.pt/jquimica2012) ou através do e-mail [jquimica2012@gmail.com](mailto:jquimica2012@gmail.com).

**Daniel Ribeiro**

([danieltiago.ribeiro@gmail.com](mailto:danieltiago.ribeiro@gmail.com))

Licenciado em Química e Mestre em Ensino da Física e da Química pela FCUP

**Paulo Ferreira**

([paulo\\_jferreira@live.com.pt](mailto:paulo_jferreira@live.com.pt))

Licenciado em Química e Mestrando em Química pela FCUP



Figura 3 – A comissão organizadora das Jornadas de Química da FCUP

## AÇÃO INTEGRADA LUSO-ESPANHOLA REÚNE MAIS DE 60 INVESTIGADORES NA FFUL



No dia 1 de junho realizou-se, na Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa (FFUL), um workshop de

Química Orgânica e Medicinal organizado pela investigadora Maria M. M. Santos do Research Institute for Medicines and Pharmaceutical Sciences (iMed.UL), da Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, e por Mercedes Amat, investigadora da Faculdade de Farmácia da Universidade de Barcelona. O encontro reuniu cerca de 60 investigadores da Universidade de Lisboa (UL), Universidade Técnica de Lisboa (UTL), Universidade Nova de Lisboa (UNL) e Universidade de Barcelona, tendo sido apresentados temas muito inovadores de diferentes áreas da química. Durante a manhã foram apresentadas comunicações

relacionadas com novas estratégias para a síntese enantioselectiva de produtos naturais, utilização de organocatalisadores em solventes não tóxicos, assim como síntese de potenciais antagonistas do receptor de NMDA e síntese de inibidores de HIV-1. Durante a tarde abordaram-se temas relacionados com a síntese de novos antimaláricos, com o potencial dos sedimentos oceânicos como fonte de compostos bioativos, bem como a resolução cinética enzimática de álcoois secundários.

**Maria M. M. Santos**

([mariasantos@ff.ul.pt](mailto:mariasantos@ff.ul.pt))

Comissão Organizadora

## GRUPO DE QUÍMICOS JOVENS – NOVA DIREÇÃO



Desde 2009, e durante dois anos, a direção do Grupo de Químicos Jovens (GQJ) foi assegurada

pela Mariana Sardo, Sérgio Santos e Vânia Calisto, da Universidade de Aveiro. Em maio último, na sequência da realização do 3<sup>rd</sup> Portuguese Young Chemists Meeting (3PYChem), a direção do GQJ passou para o Porto.

É com muito agrado que os membros da atual direção, Inês M. Valente, Luís M. Gonçalves e Marisa Rocha, recebem esta missão até 2014.

Nesta fase inicial à frente do GQJ foi feita uma reformulação da página do



QGJ ([www.spq.pt/gqj](http://www.spq.pt/gqj)), incluindo a atualização dos seus conteúdos, fazendo com que seja uma plataforma de apresentação e documentação das principais atividades do Grupo. Por outro lado, o GQJ irá manter a página de Facebook ([www.facebook.com/gqj.spq](http://www.facebook.com/gqj.spq)) como forma de contato mais rápido e interativo com os químicos jovens.

Durante os próximos dois anos pretendemos dar continuidade ao excelente trabalho desenvolvido pela ante-

rior direção, assegurando a realização das atividades já implementadas pelo GQJ. Estas incluem o quarto *Portuguese Young Chemists Meeting*, a realizar em Coimbra em 2014, o *PYCA*, prémio bianual para uma tese de doutoramento de um químico jovem, e o *ChemRus*, concurso anual de vídeos científicos de química destinado a alunos do ensino secundário.

Oportunamente serão divulgadas informações acerca da realização de

eventos e atividades promovidas e apoiadas pelo GQJ.

Para mais informações poderá ser consultada a página web do Grupo ([www.spq.pt/gqj](http://www.spq.pt/gqj)). Qualquer comentário, dúvida ou sugestão podem ser enviados para o e-mail [gqjovens@spq.pt](mailto:gqjovens@spq.pt).

**Inês M. Valente, Luís M. Gonçalves  
e Marisa Rocha**  
([gqjovens@spq.pt](mailto:gqjovens@spq.pt))

Direção do Grupo de Químicos Jovens

## ATUALIDADE CIENTÍFICA

### NANOTUBOS PARA A RECOLHA DA ENERGIA DA LUZ

Infelizmente, as células solares ou fotovoltaicas comerciais são caracterizadas por baixas eficiências (20% no máximo) no aproveitamento da luz solar para a produção de eletricidade e uma melhoria de apenas 1% seria considerado um grande progresso. No entanto, a Natureza, que dispôs de centenas de milhões de anos para aperfeiçoar o processo de fotossíntese, é muito mais eficiente. De facto, microrganismos designados por bactérias verdes sulfurosas que vivem nas profundezas dos oceanos, em ambientes onde a luz disponível é extremamente reduzida, conseguem recolher 98% da energia da luz que as atinge.

Agora, investigadores liderados por uma pós-doc do MIT analisaram um sistema artificial que modela o processo de captura de luz usado pelas bactérias. Avanços posteriores na compreensão dos processos fundamentais de recolha de luz podem conduzir a abordagens completamente novas na captura da energia solar. Os resultados deste estudo foram apresentados na *Nature Chemistry* em Julho passado.

Este sistema artificial, descrito num trabalho anterior pela pós-doc Dörthe M. Eisele do MIT's Research Laboratory of Electronics, e colaboradores, consiste num sistema auto-agregado de moléculas que formam nanotubos de parede dupla perfeitamente uniformes. Estes tubos de apenas 10 nanómetros de diâmetro, mas com um comprimento milhares de vezes superior, são semelhantes em tamanho, formato e função, aos recetores naturais das bactérias verdes sulfurosas que recolhem a luz solar extremamente tênue que penetra as profundezas do oceano.

Para além de Eisele, os coautores incluem Mounji G. Bawendi e Robert J. Silbey, ambos professores de química no MIT, e colaboradores da Humboldt University de Berlim, da University of Texas em Austin e da University of Groningen da Holanda.

Eisele reconhece que é improvável que este tipo particular de nanotubos tenha aplicações práticas. No entanto, estas experiências foram desenhadas como um sistema modelo para o estudo de princípios básicos que podem ser posteriormente utilizados no desenvolvimento de materiais para aplicações específicas.

Ao contrário dos sistemas auto-agregados típicos, em que cada estrutura pode ser ligeiramente diferente, estes tubos de parede dupla, feitos a partir de um corante baseado em cianina, apresentam formatos e tamanhos perfeitamente uniformes. Tal propriedade torna-os o sistema modelo perfeito porque possibilita o estudo do seu comportamento em conjunto, evitando a necessidade de isolar a resposta de cada tubo individual.

Uma questão fundamental que a equipa pretendia abordar consistia em saber se os dois cilindros concêntricos dos tubos de parede dupla se envolvem em conjunto como um sistema integrado na captura da energia, ou se, pelo contrário, cada cilindro funciona isoladamente. Para responder a esta questão Eisele e a sua equipa desenvolveram um meio de desativar um dos dois cilindros através da oxidação das moléculas da parede exterior. Assim, através da comparação das respostas óticas correspondentes a dois cilindros funcionais e a apenas um, foi possível determinar o nível de interação que ocorre entre cada cilindro, verificando-se que estes podem ser encarados como dois sistemas separados.

A caracterização desta estrutura artificial simplificada poderá permitir aos investigadores a construção de dispositivos de captura de luz mais eficientes. Eisele afirma que "a Natureza teve milhões de anos para otimizar a forma como os organismos vivos capturam energia; a compreensão da forma como o conseguiu pode conduzir ao desenvolvimento de sistemas artificiais mais eficientes", e acrescenta que "nós não pretendemos aumentar a eficiência das células solares atuais; queremos inspirar-nos na Natureza para a construção de dispositivos de captura de luz completamente novos".

(adaptado do artigo de 06/07/2012 de David L. Chandler: Researchers explain how dye-based nanotubes can help harvest light's energy, <http://web.mit.edu/newsoffice/2012/nanotubes-energy-transfer-0706.html>)

**Paulo Brito** ([paulo@ipb.pt](mailto:paulo@ipb.pt))  
Instituto Politécnico de Bragança



## AFINIDADE ELETIVA: ANTOINE-LAURENT E MME LAVOISIER\*

JORGE CALADO\*\*



### AFINIDADE

A química é uma história de afinidades: saber o que reage com quê. Em ciência, perceber é qualificar e quantificar. Os dois aspetos são igualmente importantes. Toda a gente sabe medir a temperatura; pouca gente sabe o que é a temperatura... Também se pode dizer que quase toda a gente sabe o que significa afinidade. Poucos (mesmo entre as químicas e os químicos) sabem que a afinidade química se mede pelo simétrico da energia de Gibbs da reação – uma quantidade que não pode ser medida diretamente, mas que pode ser calculada. Ao contrário dos eduqueses, os cientistas gostam de se apropriar de palavras comuns para batizar novos conceitos – os seis *sabores* (up, down e strange; charm, bottom e top) dos quarks, por exemplo. É o que acontece com a palavra *afinidade*: começou a ser usada no século XVI (1533) com o significado de relação, parentesco, semelhança, etc. Tal como as espécies, o significado das palavras evolui. No século XVII (1611), afinidade passou a significar, também, atração, inclinação, companheirismo (por exemplo, quando se fazia uma saúde,

bebia-se às respetivas *inclinações*). Finalmente, no século XVIII (1753), falava-se de afinidade como metáfora de atração química. (As datas referem-se ao primeiro uso registado na língua inglesa). Por exemplo, quando se percebeu que os hidrocarbonetos saturados (alcanos) eram pouco reativos, deu-se-lhes o nome de *parafinas* (que significa terem pouca afinidade para as outras substâncias).

### A CONTRIBUIÇÃO DE GOETHE

Foi um grande escritor alemão, Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832), quem fez a ligação entre o significado literário (humano e emocional) e o significado químico de afinidade (Figura 1). Quem me conhece, sabe da minha adoração por Shakespeare. Pois bem, coloco em segundo lugar Goethe (com uma pitada de Schiller).

Goethe era tudo: poeta, romancista, dramaturgo, ensaísta, filósofo, pintor, biólogo, geólogo (coleccionou perto de 18 000 exemplares de rochas e minerais), físico (autor duma muito influente, mas errada, teoria das cores, "*Zur Farbenlehre*", 1810), etc. Um dos seus protegidos e grande amigo foi

Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849), professor de química na Universidade de Jena (a cerca de 20 km de Weimar), a partir de 1810 (Figura 2). (Reparem nos nomes dos dois amigos: ambos Johann Wolfgang, isto é um caso de afinidades homónimas).

Entre as investigações de Döbereiner estão as propriedades catalisadoras do negro de platina (1821), nomeadamente na oxidação do etanol a ácido acético (vinagre), e a descoberta das famosas *tríadas* de elementos (1829), que anteciparam a tabela periódica de Mendeleev: a massa atómica do sódio é aproximadamente a média aritmética das do lítio e do potássio, e o mesmo acontece com o estrôncio (em relação ao cálcio e ao bário) e com o bromo (em relação ao cloro e ao iodo). Embora mais de 30 anos mais velho, Goethe frequentava semanalmente as aulas de Döbereiner e discutia com ele o conceito de afinidade química: porque é que certas substâncias mostram uma afinidade particular para outras?

No seu romance "*Die Wahlverwandtschaften*" (As Afinidades Eletivas), publicado em 1809, Goethe trata as relações pessoais e emocionais dos personagens como reações químicas.



Figura 1 – JOSEF STIELER, Johann Wolfgang von Goethe, 1828



Figura 2 – Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849)

\* Conferência proferida no Amphiteatro de Química da Escola Polytechnica (Museu de Ciência, R. da Escola Politécnica, Lisboa) a 9 de fevereiro de 2012, por ocasião do encerramento das comemorações do Ano Internacional da Química 2011 e início das celebrações do Centenário da Sociedade Portuguesa de Química

\*\* Presidente da Comissão Nacional para o Ano Internacional da Química/Centenário da SPQ  
E-mail: jorge.calado@ist.utl.pt



cas (Figura 3). Tinha de ser um escritor alemão, dextro na morfologia e gramática alemãs, a trazer a química para a literatura. Reparem como a palavra do título – WAHLVERWANDTSCHAFTEN – pode ser lida como uma fórmula molecular ou reação química entre os seus três componentes, A+B+C: WAHL (eletivo); VERWANDT (relativo, parecido); SCHAFT (pau, traço-de-união). A formação de palavras novas à custa das afinidades entre palavras já existentes.

Nas palavras de A. Mega Ferreira, o romance de Goethe é “um lugar literário onde se debatem as questões da formação e da diluição dos laços interpessoais num grupo restrito de seres humanos, relacionando-os com o conceito científico de afinidade”.

Tudo gira à volta de um casal adulto, inteligente e experiente: o Barão (Eduard Otto) e Charlotte, casados um com outro (ambos em segundas núpcias), e a viver numa abastada mansão senhorial, rodeados de belezas naturais que estão em vias de transformar (são ambos praticantes da arquitetura paisagista). Brincando com o fogo alquímico das relações humanas, os dois acham que há lugar para uma terceira e até uma quarta pessoa na sua intimidade doméstica. “Não há nada mais importante em qualquer circunstância do que a intervenção duma 3ª pessoa. Tenho visto amigos, irmãos e irmãs, amantes, casais cujas relações foram absolutamente alteradas e as suas posições completamente invertidas pelo advento aleatório ou intencional de outra pessoa”, admite Charlotte.

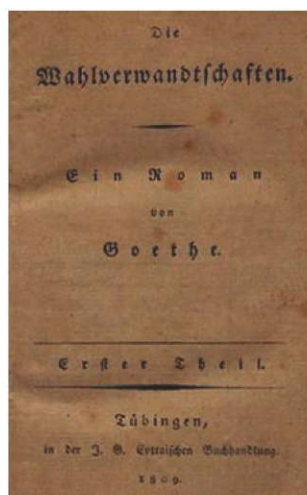


Figura 3 – Die Wahlverwandschaften, 1809

No célebre capítulo 4, Goethe avança uma discussão erudita sobre as reações químicas e as afinidades eletivas. As pessoas podem não ser números, mas são *letras* ou *símbolos químicos*, A, B, C, D. A está combinado (casado) com B, aparece C e combina-se com este, AC, e liberta B. Se B for um gás, terá mais dificuldade em encontrar parceiro. As cobaias vão ser o Capitão, o melhor amigo do Barão (também chamado Otto), e a jovem sobrinha de Charlotte, Otilie. Inevitavelmente, Eduard e Otilie apaixonam-se e o mesmo acontece com Charlotte e o Barão. Há ainda vários catalisadores, como o Conde e a Baronesa, e alguns atratores, como o Arquitecto. O papel de terceiros é fundamental. Eduard sabe que o azeite e o óleo se podem combinar através de um sal alcalino (saponificação) e usa esta metáfora. Não vou contar o enredo. Apenas digo que há celebrações, renúncias, mortes e nascimentos (presume-se que ilegítimos), e que “*As Afinidades Eletivas*” são uma versão mais analítica e cerebral dos romances de Jane Austen (1775-1817).

Mas o que me impressiona sobremaneira é o facto de a história se desenrolar num ambiente de arquitetura paisagista. Eduard e Charlotte iniciam um processo de grandes alterações da paisagem acidentada dos seus domínios, que pode ser vista como um campo de energia potencial onde se desenrola a reação emocional entre os personagens. Há montes e vales, bosques e lagos e caminhos tortuosos. Os personagens passeiam-se, combinam encontros fortuitos. É difícil não ver nestas maquinações uma metáfora dos mecanismos reacionais, os cumes e profundezas numa superfície de energia potencial, os píncaros do complexo ativado. Recomendando a leitura a quem tiver de ensinar os mistérios da cinética química.

### ANTOINE E MME LAVOISIER

Como às vezes acontece – depois da teoria vêm as aplicações. Quando Goethe publicou “*As Afinidades Eletivas*” (1809), Mme Lavoisier tinha cinquenta anos e viveria por muitos e bons anos. Uma sobrevivente às maiores convulsões políticas do seu

tempo, às vicissitudes da vida e aos desgostos e dramas pessoais, morreria em 1836, aos 78 anos. Como uma das missões do Ano Internacional da Química 2011 era celebrar as contribuições das mulheres para a ciência, Mme Lavoisier será a protagonista desta comunicação. Aproveita-se, também, para fazer justiça ao papel que teve na publicação do “*Tratado Elementar de Química*” (1789) do marido, finalmente traduzido em português!

Todos os presentes sabem que se deve a Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) a grande revolução (francesa) química. Como em todas as revoluções, pelo caminho atropelou muitos. O que foi esquecido é que ele cresceu cientificamente como um diligente praticante dos quatro elementos: começou pela Terra, com a sua colaboração durante os anos 1760-70 no atlas geológico e mineralógico da França, empreendido por Jean-Etienne Guettard (1715-1786), continuou com a Água, estudando a potabilidade das águas dos poços e respetiva composição, para chegar à água pura (que tomaria para padrão), e iniciou-se na química pneumática dos Ares, às ordens do seu patrono, J. C. P. Trudaine de Montigny (1733-1777). Quanto ao Fogo, sabe-se que foi Lavoisier quem entendeu o fenómeno da combustão (combinação com o oxigénio), que está na base da referida revolução.

O ano crucial é 1768, quando, aos 25 anos, Lavoisier foi eleito para a Academia das Ciências e resolveu investir a sua enorme fortuna pessoal – milhões de euros, em moeda atual – na *Ferme générale*, um consórcio privado que cobrava, em nome do Governo, vários impostos indiretos (tabaco, álcool, sal), bem como os direitos aduaneiros de bens e produtos que entravam em Paris. O casamento não estava nos seus planos; mas estava nos de outro *fermier général* (arrendatário do Estado), Jacques-Alexis Paulze de Chasteignolles (1719-1794), diretor da Comissão do tabaco (onde trabalhava Lavoisier). Viúvo, tinha uma filha – uma menina prendada, de cabelo castanho e olhos azuis, educada num convento (a mãe morrera quando tinha três anos), que tocava cravo e



harpa e aprenderia desenho e inglês (Figura 4). Marie-Anne Pierrette Paulze (1758-1836) – de seu nome – era requerida em casamento pelo influente Conde d'Amerval, um velho feio, de 50 anos, arruinado e sem ocupação. Pai e filha detestavam-no, e foi assim que Marie-Anne foi impingida ao assexuado Antoine-Laurent, em 1771. Lavoisier tinha 28 anos e a noiva 13. Sabe-se que o copo d'água incluiu duas sopas e nove pratos (peça de vitela e empada de borracho, frango de fricassé, picado de perdiz, perdiz com molho, torta assada, peru grelhado, galinha gorda com trufas e galinha desmembrada), mais quatro pratos de aves assadas (capão, galinhola, cerceta e pato), além de legumes, saladas, rissóis e frituras. Um bolo monumental coroadado por duas figuras de açúcar representando os noivos, vinhos e o melhor café Moka.

O casamento foi consumado, Marie-Anne engravidou aos 15 anos, mas perdeu o bebê (1774) e nunca mais teve filhos. 1774 foi também o ano em que os Lavoisiers receberam a visita de Joseph Priestley (1733-1804), e em que o jovem (20 anos) e inexperienced Louis XVI subiu ao trono. No mesmo ano, Pierre-Samuel Dupont (1739-1817), um protegido do fisiocrata François Quesnay (1694-1774), emergiu como um poderoso economista e político na nova administração, e travou relações com os Lavoisiers, de quem se tornará o maior amigo e colaborador (Figura 5). Quatro anos mais velho que Antoine (e quase 20 em relação a Marie-Anne), ela tratava-o familiarmente por “mon père”.

Em 1776, Lavoisier foi nomeado para a Administração das Pólvoras e Salitres e o casal instalou-se no Pequeno Arsenal, depósito de pólvora da Bastilha. Foi aqui que Lavoisier criou um dos mais bem equipados laboratórios de investigação da Europa. Levantava-se às 5 horas da manhã, trabalhava no laboratório das 6 às 9; das 9 às 17 era funcionário do Estado (passava a manhã na *Ferme générale* e a tarde na *Régie des Poudres* ou na Academia Real das Ciências); depois da ceia, voltava ao laboratório, das 19 às 22 h. Marie-Anne tornou-se na colaboradora indispensável do marido: musa, secretária e assistente, tradutora (inglês)

e ilustradora. Não há dúvida de que a relação entre os dois foi cimentada pelo interesse comum pela ciência e, mais tarde, pela indústria, economia e finanças (do Estado): um caso de *afinidade científica* (química, em particular) que nunca foi afetado pelos múltiplos *affaires* amorosos de Marie-Anne. Lavoisier estava demasiado ocupado para se preocupar com isso.

Entretanto Lavoisier resolveu dedicar-se também à agricultura científica, e para isso comprou (1778), por 1,2 milhões de euros, uma propriedade perto de Freschines, que foi ampliando até ter mais de mil hectares. Foi nesta altura, possivelmente aproveitando as ausências do marido em Freschines, que Marie-Anne iniciou uma relação com Dupont, um homem casado e pai de filhos. O ano é 1781, e a relação durará dez anos (até 1791), embora Dupont continue apaixonado por Marie-Anne até à morte (1817). Quanto a Lavoisier, deve ter sabido da relação, mas não se importou. Os dois cavalheiros permaneceram amigos e continuaram a colaborar em assuntos do Estado.

Ao contrário do marido, Madame apreciava a vida mundana, frequentava a ópera e não perdia uma exposição; nas horas vagas, desenhava e pintava. Tinha também uma conversa viva e inteligente, defendia ideias liberais, nomeadamente a criação duma monarquia constitucional. À 2.<sup>a</sup> feira, os Lavoisiers abriam o seu *Salon* e recebiam os VIPes da época, sendo os cientistas particularmente bem vindos (entre eles, muitos britânicos). O francófilo Charles Blagden (1748-1820), assistente de Henry Cavendish (o descobridor do hidrogénio, em 1766), James Watt (1736-1819) e o já referido Priestley foram visitas assinaláveis; Joseph Black (1728-1799) não foi, mas mandou discípulos. Benjamin Franklin (1706-1790), que viveu em Paris entre 1776-1785, era um frequentador regular (Figura 6). (Refira-se, de passagem, que um dos interesses de Franklin era a aquisição de pólvora para a Revolução Americana). Marie-Anne pintou-lhe o retrato (1783) e está ainda por esclarecer se foi – ou não – sua amante (apesar de uma diferença de idades de mais de 50 anos).



Figura 4 – Marie-Anne de Lavoisier, adolescente



Figura 5 – Pierre-Samuel Dupont (1739-1817)



Figura 6 – MARIE-ANNE LAVOISIER, Benjamin Franklin (1706-1790), 1783-86

O que se sabe é que, em 1786 (aos 28 anos), Madame resolveu aperfeiçoar a sua queda para a pintura, tomando lições com Jacques-Louis David (1748-1825). Dois anos depois (1788) encomendava ao mestre o retrato do casal, pelo qual pagou o equivalente a 20 000 euros (Figura 7).





Figura 7 – JACQUES-LOUIS DAVID, Antoine-Laurent Lavoisier e Sua Mulher, 1788



Figura 8 – Richard e Cosima Wagner, 1872 (Viena)

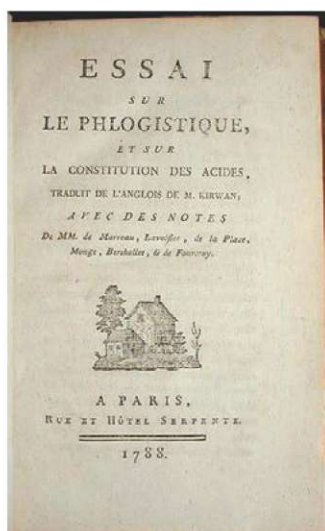


Figura 9 – *Essai sur le phlogistique*, 1788

Mais do que um retrato duplo, o quadro de David representa a apoteose duma colaboração indispensável, de igual para igual. Aliás, é ela quem domina a pintura, grande e frontal, com o marido a desempenhar o papel de galante admirador embevecido. O contraste com outro retrato duplo (desta vez, fotográfico) dum casal famoso – Richard (1812-1883) e Cosima Wagner (1837-1930) – quase um século mais tarde, não podia ser maior. É Cosima quem está sentada (porque era mais alta do que Richard), e é ela quem contempla o marido em transe de adoração (Figura 8).

Marie-Anne não só assistia e participava nas experiências químicas, como tomava notas, desenhava os aparelhos e encarregava-se da correspondência com os químicos estrangeiros (Lavoisier não sabia inglês). Como rezava um poema do poeta e dramaturgo Jean-François Ducis (1733-1816), popular na altura:

Épouse et cousine à la fois,  
Sûre d'aimer et de plaire,  
Pour Lavoisier, soumis à vos lois,  
Vou remplissez les deux emplois,  
Et de muse et de secrétaire.

As suas contribuições não se limitaram à química. O marido estava cada vez mais envolvido nas questões financeiras do Estado (em 1788, emprestou o equivalente a cerca de 270 milhões de euros à Caixa de Descontos, um banco privado, emissor de moeda), e não chegava para as encomendas. A dedicação exclusiva era uma figura então desconhecida. Reinava a curiosidade e o apetite pelas funções mais diversas. Dupont (ou Du Pont, como passou a escrever o nome depois de enobrecido pelo Rei, em 1783) também não tinha mãos a medir, por volta de 1790 trabalhava em doze comissões! Era natural que os dois lhe pedissem ajuda. Assim, em 1787, Marie-Anne foi encarregada de reportar sobre a indústria têxtil (fiação, etc.) em Orléans – visitou fábricas, estudou a maquinaria e sua origem (inglesa) e escreveu um detalhado relatório, "*Viagem a Orléans durante a Assembleia provincial de 17 Novembro de 1787 até 22 de Dezembro do mesmo ano*".

## UMA MULHER NA QUÍMICA

Estamos no século XVIII, um século de mulheres cultas, com predisposição para as ciências (filosofia natural). Outro caso notável foi o de Claudine, Mme Picardet (1735-1820), que viria a casar, em segundas núpcias, com Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), autor do "*Dicionário Químico*" (1766), padrinho do *calórico* e um dos colaboradores de Lavoisier. Claudine era fluente em quatro línguas estrangeiras e traduziu numerosos textos químicos para francês, nomeadamente do sueco Carl Scheele (1742-1786), o primeiro descobridor do oxigénio; colaborou também com Lavoisier com muitas observações meteorológicas. Diga-se, de passagem, que Guyton de Morveau foi um dos químicos que pouco ou nada fez para salvar Lavoisier da guilhotina; Marie-Anne nunca lhe perdoou.

Em 1788, Mme Lavoisier publicou a sua tradução anotada do "*Ensaio do Flogisto*", do químico irlandês Richard Kirwan (1733-1812), um livro de 180 páginas que tinha começado a ser traduzido também por Mme Picardet. Trata-se de um trabalho que lhe exigiu uma preparação minuciosa. Discutiu questões químicas não só com o marido, mas também com Guyton de Morveau, Pierre-Simon Laplace (1749-1827), Gaspard Monge (1746-1818), Claude Berthollet (1748-1822) e Antoine Fourcroy (1755-1809), e escreveu um longo prefácio (revisado estilisticamente por Pierre Du Pont, que tinha a fama de escrever muito bem). Nas três *Notas do tradutor*, Marie-Anne criticou e corrigiu afirmações de Kirwan. Fala de 'atracações eletivas' e de 'afinidades', e sabe, por exemplo, que o ar saturado de humidade é mais leve (menos denso) do que o ar seco (basta comparar as massas moleculares do oxigénio e do nitrogénio com a massa molecular da água). Típico para a época, o nome da tradutora não consta da folha de rosto (Figura 9)!

As preocupações de Marie-Anne estendiam-se ainda ao grafismo das publicações. Para o frontispício do "*Ensaio do flogisto*" queria uma ilustração simbólica e elegante, e para isso aconselhou-se com Jean-Henri Hassenfratz (1755-1827), engenheiro



de minas, físico e químico, assistente do marido e amigo íntimo do casal (Figura 10). Uma das sugestões visava uma alegoria à vitória do Espírito da química moderna sobre a Hipótese flogística. Pela mesma altura, os Lavoisiers tinham organizado, no Arsenal, uma mascarada com o auto-da-fé do flogisto (aproveitada por Carl Djerrassi e Roald Hoffmann na sua peça, *"Oxigénio"*, de 2001: A Vitória do Ar Vital sobre O Flogisto, com música de Lully, Rameau e Mozart). Nenhuma pegou, e o livro veio a lume em edição modestamente ilustrada. Marie-Anne e Jean-Henri andavam ambos na casa dos trinta anos, e hoje sabe-se que se desenvolveu entre eles aquilo a que os franceses chamam 'uma amizade particular'.

No ano seguinte – 1789, o ano do início da Revolução Francesa – foi publicado o *"Tratado elementar de química"* de Lavoisier, profusamente ilustrado com pranchas da mão de Marie-Anne. Na fabulosa Coleção Lavoisier da Universidade de Cornell, fui encontrar as provas corrigidas, pela mão de Madame, de algumas dessas pranchas; a da Prancha IV continha até um *post-it* anexado pela ilustradora! Marie-Anne desenhou também as experiências sobre a respiração conduzidas por Lavoisier e pelo seu assistente, o químico e fisiologista Armand Seguin (1767-1835), entre 1789-1794, em que se autorretratou (à direita, sentada a uma secretária, a tirar notas, Figura 11).

Entretanto a situação política complicava-se. A grande fortuna pessoal de Lavoisier e o seu envolvimento (bem

como o do seu sogro e cunhados) na *Ferme générale*, tornavam-no suspeito. Arranjara grandes inimigos entre os poderosos, nomeadamente Jean-Paul Marat (1743-1793), que tinha pretensões a químico. Como tantos outros, Lavoisier pensou em fugir para a Grã-Bretanha ou para a América, e nesse sentido escreveu a Joseph Black e a Benjamin Franklin. Mas, como quem não deve, não teme, o casal Lavoisier deixou-se ficar em Paris. Em 1793, foi obrigado a largar o Arsenal, e instalou-se numa mansão no boulevard de la Madeleine. Lavoisier foi, finalmente, preso a 28 de novembro de 1793. Marie-Anne tentou desesperadamente salvá-lo, mas, em tempos turbulentos, poucos amigos estavam dispostos a interceder em seu favor. A última esperança residia em Antoine Dupin (1758-1829), deputado-relator do julgamento. Marie-Anne descobriu que Jean-Baptiste Pluvinet (1754-1814), um dos boticários que fornecia reagentes a Lavoisier, era primo da cunhada de Dupin. Este fez saber que Madame Lavoisier nada lhe pedira, mas que estava disposto a recebê-la. No entanto, Marie-Anne deitou tudo a perder quando, em vez de defender o marido, atacou ferozmente a revolução e os seus sequazes. Sem apelo nem agravo, a 8 de maio de 1794, Lavoisier foi guilhotinado, juntamente com 37 arrendatários do Estado. Dupont passou à clandestinidade, e era o filho, Eleuthère Irénée (1771-1834), quem lhe dava notícias da cidadã Lavo (como Mme passou a ser conhe-

cida entre os íntimos). Presa a 14 de junho, Marie-Anne passou 65 dias na prisão. Dupont foi igualmente preso. Finalmente, a 27 de julho Robespierre foi guilhotinado e acabou o Terror.

### AS PAIXÕES DE MME LAVOISIER

Os primeiros anos após a libertação foram difíceis. Magra, quase esqueletrica, Marie-Anne viveu da caridade de um velho criado. Dupont propôs-se casar com ela – ela tinha, então, 36 anos, ele, 55 – mas Madame fez-se esquivar, como era seu hábito. Seria por causa do dinheiro? O certo é que Dupont devia aos Lavoisiers o equivalente a 300 000 euros – um empréstimo antigo para montar uma imprensa – que não tinha condições para o pagar. Desiludido, Dupont acabou por casar (1795) com a viúva de Pierre Poivre (1719-1786), um antigo administrador nas ilhas Maurícias. Em 1797 foi novamente preso, mas conseguiu safar-se passando por octogenário (tinha 58 anos)! Emigrou para a América em 1799, com os filhos, noras, netos e enteada, tendo-se instalado em New Jersey, perto de Nova Iorque. Entretanto, Marie-Anne iniciara a luta para recuperar os seus bens, incluindo os 5000 volumes da biblioteca do pai e o duplo retrato por David. Aos poucos, conseguiu. Com a emergência de Napoléon Bonaparte como 1.º Cônsul (1799), Marie-Anne retomou o seu lugar na sociedade. Na América, Dupont continuava apaixonado por ela (apesar de novamente casado); Marie-Anne, por seu turno,



Figura 10 – Jean-Henri Hassenfratz (1755-1827)



Figura 11 – Lavoisier e Seguin realizando experiências sobre a respiração (desenho de Marie-Anne Paulze)



implorava o seu regresso a França (possivelmente para que ele lhe pagasse a dívida).

Outros homens entravam na vida de Marie-Anne. Por exemplo, Benjamin Thompson (1753-1814), Conde de Rumford, acabado de chegar a Paris em outubro de 1801, depois de fundar a Royal Institution em Londres: “um grande e belo homem de 1,83 m, feições regulares, com brilhantes olhos azuis e cabelos castanhos escuros”, cinco anos mais velho que Marie-Anne (Figura 12). Houve atracção mútua, à primeira vista. Rumford frequentava o Salão Lavoisier praticamente todos os dias, e tomou o pequeno-almoço com Marie-Anne no dia em que regressou a Inglaterra. Esta sentia-se entusiasmada com a companhia do cientista, queria ser a sua secretária, revivendo, talvez, a sua colaboração com Antoine Lavoisier. Mas, pelo sim pelo não, continuava a escrever afetuosamente a Dupont..., agora em vias de regressar a França, a pedido de Napoléon, para negociar a venda da Louisiana (francesa) à América. De volta em 1802, Dupont procurou logo Marie-Anne, mas esta recusou-se a recebê-lo durante vários dias. Tinha topete! No ano seguinte selava-se o acordo de venda da Louisiana (por 240 milhões de euros) que duplicava a área da jovem nação americana, pois englobava também aquilo que viria a ser Arkansas, Dakota, Iowa, Kansas, Missouri, Montana, Nebraska e Oklahoma!

Em 1802, um novo personagem, Marc Auguste Pictet (1752-1825), um físico

e astrónomo suíço, chegava a França, a pedido de Bonaparte (Figura 13). Depressa se tornou a coqueluche dos Salões, disputado por todas as anfitriãs, mas Marie-Anne não teve dificuldade em o conquistar. Levou-o à Ópera para ver “As Bodas de Fígaro”, de Mozart, e tornou-se sua amante.

O já referido Charles Blagden foi outro personagem assíduo (Figura 14). Conheciam-se desde 1783, quando Blagden jantou com os Lavoisiers, em Paris. A história é curiosa: o solteirão Blagden quisera desposar Sarah, a filha de Rumford, mas este opôs-se e aconselhou-o a ligar-se a Mme Lavoisier. Entretanto, Rumford começara a apreciar os dotes de Marie-Anne e a dizer-lhe coisas como: “Não concebo nada mais doce do que viver com vós, trabalhar todo o dia e, de seguida, dormir nos vossos braços”. Blagden acabou expulso de França pela polícia de Napoléon, e regressou a Munique na companhia de Rumford. (Mais tarde, diria que tinham sido tudo intrigas de Rumford para afastar um rival à mão de Marie-Anne...).

O certo é que, pouco tempo depois, Mme Lavoisier aceitou um convite de Pictet para o visitar na Suíça e irem admirar o *Mer de Glace* (glaciar). Combinou a viagem com Rumford e ficaram os dois instalados em casa de Pictet. Em carta a Sarah (1774-1852), a sua filha americana, Rumford escrevia: “Conheci, em Paris, esta mulher muito amável que, creio, não porá nenhuma objeção a tomar-me por esposo, e que será, de todos os pontos de vista, um excelente partido

para mim. É viúva, sem filhos, nunca os teve; tem mais ou menos a minha idade, goza de boa saúde e mostra-se muito agradável ao mundo. Possui uma boa fortuna pessoal; a sua reputação é excelente; tem uma casa bem posta, recebe os grandes filósofos, os sábios e os escritores mais eminentes do nosso tempo, ou mais exatamente, de Paris; acima de tudo, é a bondade em pessoa. [...] É espirituosa (no sentido inglês do termo); [...]. Foi muito bela no seu tempo, e ainda hoje, aos 46 ou 48 anos, está bem parecida; de altura média, mais roliça do que magra. Tem muita vivacidade e escreve admiravelmente bem”.

Coitado, enganava-se redondamente. Uma coisa é o convívio social; outra, a vida em comum, no dia-a-dia. Pela primeira vez, Marie-Anne defrontava uma personalidade mais forte do que a sua. Casaram em outubro de 1805, mas poucos meses depois, já Marie-Anne se queixava amargamente a Dupont. Rumford queria uma vida pacata, dedicada ao estudo; ela preferia o bulício e a vaidade dos Salões. Ele fechava-a à chave; ela regava as preciosas roseiras do marido com água a ferver. Nas palavras do Abbé André Morellet (1727-1819): “São dois machos que não conseguem acasalar!” Marie-Anne ainda tentou fazer expulsar Rumford de França, como cidadão britânico, mas sem êxito. Separaram-se finalmente em junho de 1809, quando ele foi viver para Auteil.

Quem é a verdadeira Mme Lavoisier? No seu melhor, uma mulher inteligente e culta, com forte personalidade e notáveis contribuições para o avan-



Figura 12 – Benjamin Thompson, Conde de Rumford (1753-1814)

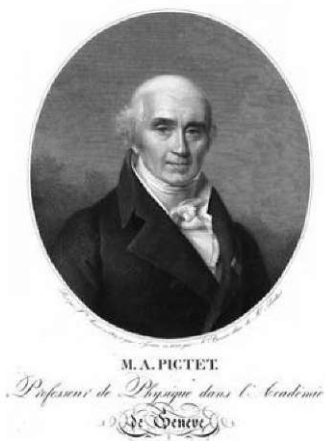


Figura 13 – Marc Auguste Pictet (1752-1825)



Figura 14 – Charles Blagden (1748-1820)



ço da química (em colaboração com o primeiro marido). O seu Salão foi considerado “a primeira sociedade de Paris, a mais elegante, a mais maravilhosa”. Aí dava bailes e concertos, e fez ouvir Maria Malibran (1808-1836), a mais célebre cantora do seu tempo. Mas Mme Lavoisier era também pedante, snobe e avarenta, sendo o testemunho dos seus contemporâneos. Os últimos anos foram de nítida decadência física e mental. Embora baixa de estatura (1,55 m), deixou-se engordar, transformou-se numa “espécie de velho turco”. A elegância deu em deboche: usava calão nas conversas, levantava as saias para aquecer o rabo. Prosper Mérimée (1803-1870), o autor da novela “*Carmen*”, descreveu-a como “150 quilos de carne limpa”. Marie-Anne Pierrette Paulze Lavoisier, Condessa de Rumford, morreu em 1836, aos 78 anos. Só falta escrever e compor a ópera sobre esta mulher célebre, com muitas e variadas afinidades.

## CODA

Avanço uma vintena de anos. No Inverno de 1859/60, Michael Faraday (1791-1867) dedicou as suas habituais Lições de Natal, destinadas a um público juvenil, às várias forças da natureza e às relações de umas com as outras. Faraday tinha então 68 anos, estava adoentado com uma constipação e declarou-se na 2.<sup>a</sup> meninice, um jovem a comunicar com outros jovens. Faraday escolheu a gravitação, a eletricidade, a coesão e a afinidade química. Quatro forças, o que não é despreciando! Sim, afinidade química! Faraday distinguiu a coesão (que se refere a forças entre partículas duma mesma espécie, por exemplo, numa barra de ferro, que a mantém rígida) da afinidade química (que se refere a forças entre partículas de espécies diferentes, por exemplo entre o oxigénio e o hidrogénio para formar água).

As lições foram publicadas postumamente em 1873 (Faraday morreu

em 1867), editadas e com prefácio assinado por William Crookes (1832-1919), descobridor do tálio, identificador do plasma como o 4.<sup>o</sup> estado da matéria, etc.

Crookes viu o livro como uma resposta à pergunta: O que é que apareceu primeiro, a Matéria ou a Força? Nas suas palavras: “Somos incapazes de conceber a matéria sem a força ou a força sem a matéria”.

Trata-se duma reformulação da velha questão da galinha e do ovo, ou da pescada (que antes de o ser já o era). Mal comparado, é como o começo do Evangelho Segundo S. João: “No princípio havia o Verbo; e o Verbo estava em Deus; e o Verbo era Deus”. É este o mistério da criação.

## AGRADECIMENTO

Ao Professor Mário N. Berberan-Santos pela cuidadosa leitura do texto e pertinentes sugestões.

## ATUALIDADE CIENTÍFICA

### EXPERIÊNCIAS NO CERN POSSIBILITAM A OBSERVAÇÃO DE UMA PARTÍCULA CONSISTENTE COM O BOSÃO DE HIGGS

Num seminário ocorrido no CERN, que funcionou como uma antecipação da maior conferência de Física de Partículas deste ano, o ICHEP2012, que teve lugar em Melbourne, as equipas das experiências ATLAS e CMS apresentaram os seus últimos resultados preliminares na procura da partícula de Higgs. Ambas as experiências possibilitaram a observação de uma nova partícula numa região de massa na gama de 125-126 GeV.

A porta-voz da experiência ATLAS, Fabiola Gianotti, afirmou que “os nossos dados indicaram sinais claros de uma nova partícula, num nível de 5 sigma, na região de massa de aproximadamente 126 GeV; no entanto, é necessário ainda algum tempo para preparar estes resultados para publicação”.

Por outro lado, o porta-voz da experiência CMS, Joe Incandela, comunicou resultados preliminares que indicam a presença de um sinal 5 sigma a aproximadamente 125 GeV, acrescentando que “esta é certamente uma nova partícula que nós sabemos ser um bosão, o bosão mais pesado encontrado até ao momento”. Adicionalmente, Incandela reforçou o carácter extremamente significativo desta descoberta, que deverá ser cuidadosamente verificada e confirmada.

Os resultados preliminares apresentados baseiam-se em dados recolhidos em 2011 e 2012, sendo que os dados de 2012 ainda se encontram sob análise. Espera-se que uma melhor e mais completa interpretação destas observações emerja no final do ano à medida que o LHC (Large Hadron Collider) possibilite experiências mais pormenorizadas.

O passo seguinte será a determinação da natureza específica da partícula e do seu significado na nossa compreensão do universo. A questão será estabelecer se estas propriedades correspondem às previstas para o há muito procurado bosão de Higgs, o elemento final que deveria completar o Modelo Padrão da Física de Partículas, ou se será algo desconhecido e não previsto e, consequentemente, ainda mais exótico. O Modelo Padrão descreve as partículas fundamentais que constituem toda a matéria visível no universo e as forças que atuam entre estas partículas. No entanto, supõe-se que toda a matéria visível represente apenas 4% do total da matéria existente. Assim, uma versão mais exótica da partícula de Higgs poderia ser a ponte para a compreensão de 96% do universo que ainda permanece obscurecido.

A identificação positiva das características da nova partícula deverá demorar ainda um tempo considerável, implicando a recolha de muito mais dados. No entanto, quaisquer que sejam as propriedades da partícula de Higgs, a sua identificação representa um considerável passo em frente no nosso conhecimento da estrutura fundamental da matéria.

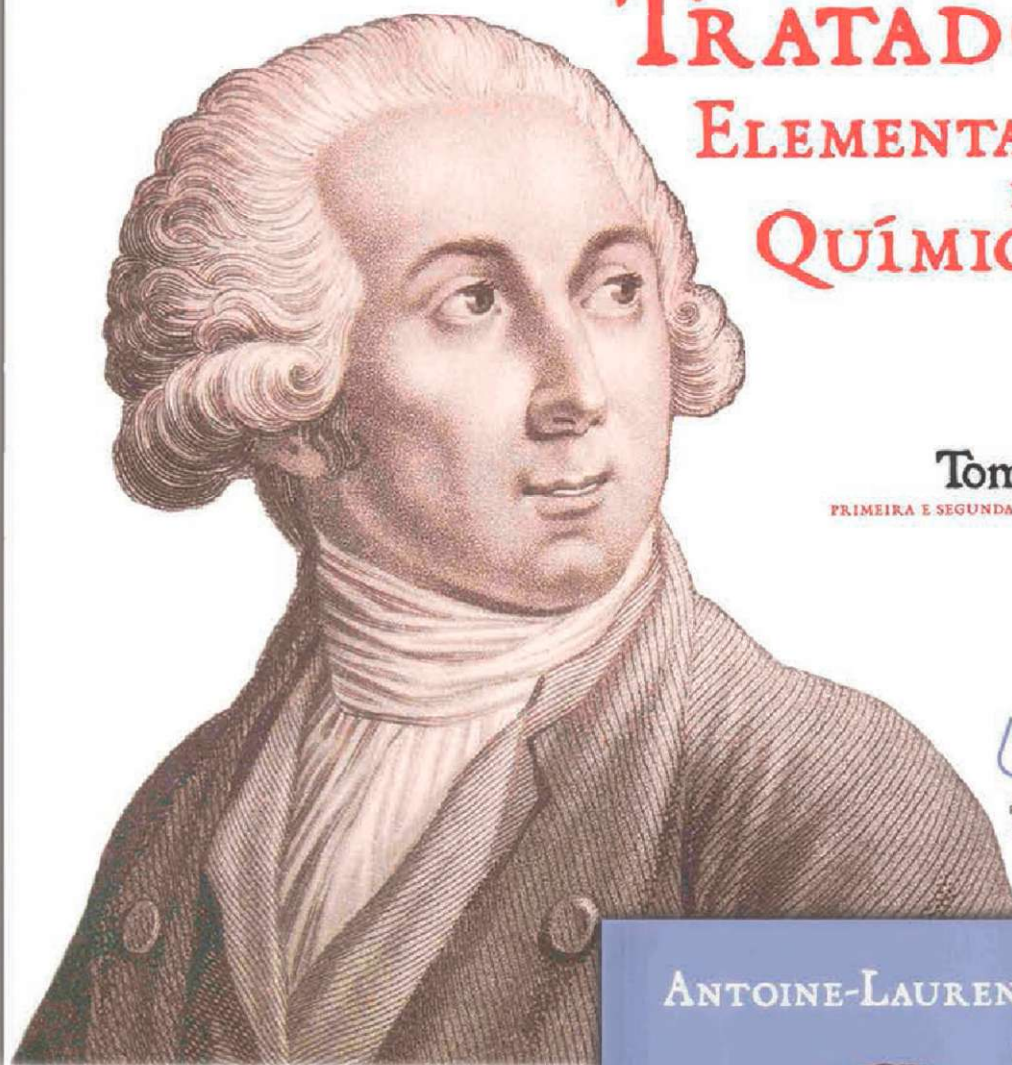
(adaptado do comunicado para a imprensa do CERN de 04/07/2012, <http://press.web.cern.ch/press/PressReleases/Releases2012/PR17.12E.html>)

Paulo Brito (paulo@ipb.pt)  
Instituto Politécnico de Bragança



ANTOINE-LAURENT LAVOISIER

TRATADO  
ELEMENTAR  
DE  
QUÍMICA



Tomo I

PRIMEIRA E SEGUNDA PARTES



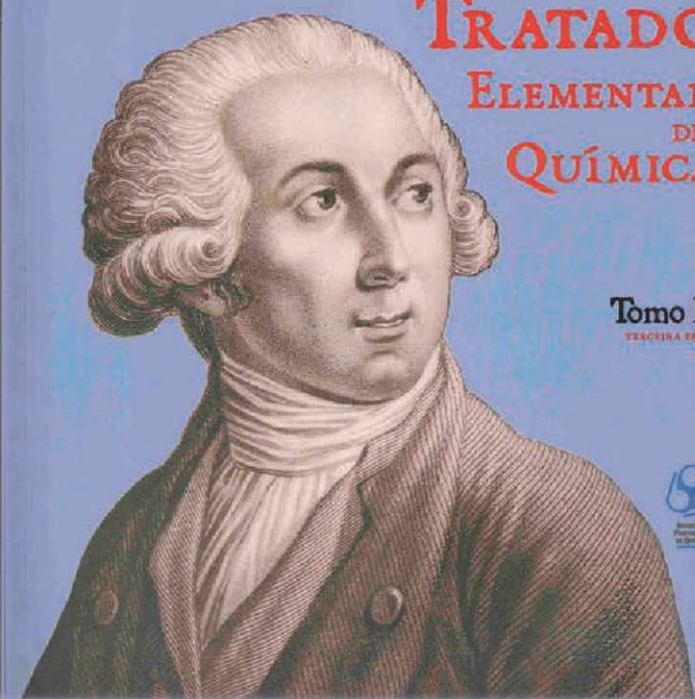
SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA

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.

ANTOINE-LAURENT LAVOISIER

TRATADO  
ELEMENTAR  
DE  
QUÍMICA



Tomo II

TERCEIRA PARTE



SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA

**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



# 100 ANOS DA QUÍMICA EM PORTUGAL SOB OS AUSPÍCIOS DA SPQ

## Parte IV. Marcas Culturais na Ciência Europeia

JOÃO A. S. ALMEIDA, ALBERTO A. C. C. PAIS E SEBASTIÃO J. FORMOSINHO\*

Michael Polanyi, ao tomar consciência de que todos estamos imersos numa dada cultura e fomos criados a falar e entender uma dada língua, desenvolveu, em 1958, a Teoria do Conhecimento Tácito, mediante a qual cada pessoa começa, necessariamente, todas as suas investigações no âmbito de um *quadro fiduciário*. A partir daí se pode prever que a ciência praticada pelos cientistas de diferentes nações, há-de manifestar “marcas culturais”, independentemente do intento de universalidade com que todos a praticam. Tais marcas encontram-se mediante o estudo dos perfis de citações por todas as áreas científicas cultivadas em diferentes países. Com base no *Essential Science Indicators* (ESI), e por recurso a uma análise de agrupamento hierárquico (HCA), construíram-se dendrogramas de países europeus com mais de 100000 citações num período de 10 anos. As relações de distância mínima entre países patenteiam uma proximidade geográfica, ou ocasionalmente, como no caso de Portugal/Hungria/República Checa, a partilha de culturas comuns ou com fortes afinidades. Procedeu-se igualmente a uma análise de componentes principais (PCA), que revela dois componentes principais: um relativo à *função social da ciência*, o outro relativo às culturas religiosas, de *papocesarismo* e de *cesaropapismo*. A função social da ciência na Europa consegue ser bem traduzida pela proporção relativa de três áreas: *Medicina Clínica, Física e Química*. Neste enquadramento conclui-se com algumas questões relativas aos modos de governar a ciência atendendo à cultura.

De acordo com os positivistas lógicos do Círculo de Viena, as únicas afirmações com sentido são aquelas que podem ser verificadas através da experiência sensorial e da observação empírica. Com este critério de demarcação separava-se bem a ciência da religião, da metafísica, da estética e da ética. Mas a que preço? Algo tão fundamental como é a estrutura atómica e molecular da matéria deixava de cair no domínio científico, pois os átomos não são diretamente observáveis!

### O PAPEL DAS MOLDURAS FIDUCIÁRIAS NO CONHECIMENTO CIENTÍFICO

É neste ambiente de suspeição das bases da ciência e das teorias do conhecimento, por um lado, e dos valores de humanização que a ciência prometeu mas não cumpriu nas 1.<sup>a</sup> e 2.<sup>a</sup> Grandes Guerras, por outro, que Michael Polanyi, nascido em Buda-pestes em 1891, se vê a abandonar a química que cultivava como cientista, para se dedicar à reflexão sobre a filosofia e a sociologia da ciência.

Polanyi viveu numa época em que emergiu na Europa um novo ateísmo

que constituiu uma tentativa real de organizar a vida social como se Deus não existisse. Tal foi muito o fruto da cultura e do nacionalismo terem emergido durante o século XIX como a «religião dos tempos modernos». O historiador Rui Ramos desenha «os desenvolvimentos políticos e filosóficos que na Idade Moderna levaram à criação da ideia de “cultura” [do seguinte modo:] “As únicas transformações decisivas, as que conduzem às renovações de civilização”, escreveu Gustave Le Bon em 1895, “efectuam-se nas opiniões, nas concepções e nas crenças”. [...] Esta é uma das ideias mais características deste tempo. As enormes transformações da sociedade europeia pareciam prenunciar o fim de uma civilização. As autoridades tradicionais, as monarquias e as igrejas, que durante séculos haviam mantido a ordem nas ruas e nos espíritos, pareciam ineficazes. A vida comunal em aldeias desfazia-se como uma coisa do passado. Ao mesmo tempo, os conflitos sociais tornavam-se intratáveis. Filósofos alemães, romancistas russos, jornalistas franceses, anunciavam insistentemente a “morte do cristianismo”, isto é, a falência dos sistemas de crença que os Estados europeus tinham adoptado e imposto desde a Idade Média. De facto, o cristianismo não morria, mas reduzia-

-se a uma prática privada, doméstica, o que permitiu a Miguel de Unamuno, em 1924, redefinir a velha religião oficial como uma difícil e nobre gestão de contradições insolúveis, apenas própria para exercícios íntimos e solitários: “o cristianismo é o individualismo radical” [1].

«O recuo “político” do cristianismo serviu apenas para reforçar a convicção de que era necessário substituí-lo por outra crença colectiva. Acreditava-se que nenhum povo sobreviveria ao confronto entre ricos e pobres, se a todos os cidadãos não fosse dado um ideal colectivo capaz de os unir. Em 1862, o grande historiador inglês Lord Acton observou que esse substituto, o equivalente ateu da velha fé cristã, era algo, que se começava a chamar “nacionalismo” [...]. Em breve, os europeus seriam franceses, ingleses e alemães com a mesma intolerância e ferocidade com que tinham sido protestantes e católicos três séculos antes. O “nacionalismo” político foi apenas uma das faces do anseio de integrar os indivíduos num todo harmónico, em algo que se iria tornar uma espécie de religião sem Deus. [...] Em 1918, no livro “A decadência do Ocidente”, Oswald Spengler definiu a “cultura” por contraste com a “civilização”, como algo de nacional

\* Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3004-535 Coimbra  
E-mail: sformosinho@qui.uc.pt



e específico. “Cultura” designava um conjunto de actividades e de objectos produzidos por uma sociedade enquanto essas actividades e objectos expressavam a maneira de viver característica dessa sociedade. [...] As culturas, disse Spengler, são plantas que só vivem no solo donde brotaram [...]. A “cultura” significava a continuidade de um povo através da história e a sua ligação a uma terra» [2].

Foi neste contexto europeu que, ainda em 1948, Michael Polanyi se começou a dedicar ao estudo da sua “teoria das convicções”, para encontrar alicerces mais firmes nos quais assentar o conhecimento humano. Como escreveu: «Parece que o “tradicionalismo” em ciência, que nos obriga a *acreditar* antes de aprender e de saber, tem por base uma visão bem mais profunda da natureza do conhecimento e da sua comunicação do que o *racionalismo* científico. Este apenas nos permite acreditar em declarações e proposições *explícitas* com base em dados concretos, tangíveis, e derivadas de tais dados por uma inferência formal, passível de uma repetição mediante testes [experimentais]» [3].

Correntemente, os aderentes a uma dada tradição não têm consciência plena daquilo a que aderem e até das estruturas sociais que estão na base dessa mesma tradição. Muitas vezes, as *premissas* de uma dada tradição estão profundamente embebidas e corporalizadas nas raízes, inconscientes de uma prática. Tais premissas são passadas de geração em geração de um modo *tácito*, através da educação nas práticas em que a própria tradição se constituiu [4].

Em virtude do carácter linguístico do pensamento, todos os seres humanos estão, necessariamente, imersos no interior de uma determinada tradição de língua que é aceite de um modo plenamente acrítico. Esta tradição linguística constitui o *quadro* através do qual vemos o mundo e, consequentemente, estabelece os parâmetros do nosso pensamento [5]. Em suma, a *língua* é o primeiro fator de “imersão cultural” para o ser humano.

Em segundo lugar, há por bem reconhecer que os seres humanos estão

imersos em diferentes *culturas*. Nascermos e vivemos na nossa infância no seio de um dado ambiente cultural e geográfico. Tal como não escolhemos a língua materna que vamos falar, também não escolhemos a cultura que nos vai educar e moldar o pensamento. Aceitamos à partida, de um modo acrítico, e daí com suficiente *confiança*, os hábitos, as tradições, as práticas religiosas e morais, etc., de uma determinada cultura, aquela onde vivemos.

Se estamos imersos numa língua, cultura, geografia e momento histórico de uma forma tal que o *quadro* pelo qual compreendemos o mundo é, em parte, constituído por essa mesma língua, cultura, geografia e momento histórico, então seria estulto imaginar a possibilidade de ficarmos totalmente fora desse *quadro*, a fim de o criticarmos. Habitamos e vivemos no seio de uma dada língua, cultural e cenário histórico e geográfico, que representam a tradição particular à qual pertencemos. Pois bem, é esta mesma tradição que precisamente nos vai fornecer as *ferramentas* para erguer qualquer criticismo a conhecimento novo sobre o mundo e a realidade circundante. Imaginarmos avaliar uma tradição particular fora de uma ou qualquer outra tradição, equivale a criticar um dado idioma fora de qualquer outro idioma. É simplesmente auto-contraditório [6].

Por isso, a respeito do conhecimento humano, e muito em particular do científico, Polanyi escreveu: «O acordo *tácito* e as paixões intelectuais, a partilha de uma língua e de uma herança cultural, a filiação a uma comunidade que pensa do mesmo modo: tais são os impulsos que moldam a nossa visão da natureza das coisas em que nos apoiamos para dominarmos as próprias coisas. Qualquer inteligência, mesmo crítica e original, tem de operar dentro de uma tal *moldura fiduciária*» [7].

A um nível mais abrangente, como é o da língua e da cultura, cada pessoa começa, necessariamente, todas as investigações no âmbito de um *quadro fiduciário*, mesmo no campo da ciência. Mas o compromisso pessoal ocorre ainda a um outro nível. Todas

as afirmações, de facto, carregam em si, implicitamente, o *compromisso emocional* do pensador. Em suma, mesmo as ciências físicas e da natureza dependem de uma visão metafísica que não pode ser expressa inteiramente por palavras, nem comprovada em detalhe. A ciência, tal como a religião, é um ato de compromisso pessoal que dá sentido a toda uma vida [8].

## O PAPEL DAS CULTURAS NA ATIVIDADE CIENTÍFICA

A Teoria do Conhecimento Tácito (TCT) de Polanyi remonta, com a obra “*Personal Knowledge*”, a 1958, mas não obstante ser um sistema epistemológico coerente, ainda se encontra bem longe do sucesso que merece. Correntes do relativismo têm invadido a epistemologia científica, como os movimentos mais extremados de que «a ciência é uma construção social e os factos experimentais são irrelevantes para essa mesma construção». Mas a verdade é que tais posições não recolhem crédito entre os próprios cientistas.

Paralelamente, o insuficiente impacto da TCT, não obstante o suporte que recolhe da *Polanyi Society*, destinada a divulgar e aprofundar o pensamento deste filósofo das ciências, pode ser fruto da ausência de qualquer exame empírico de tais ideias na atividade dos cientistas. E um tal exame empírico deve-nos causar *surpresas* para proporcionar algum impacto e conquistar objetividade.

O aparecimento, em 2006, de uma ferramenta de análise de indicadores científicos, o *Essential Science Indicators*, disponível na plataforma *ISI Web of Knowledge*, permite obter a fração de citações de um dado país em 22 áreas científicas para o período de 10 anos anterior à data da consulta [9]. A Tabela 1 apresenta as citações da Alemanha e da França (dados ESI, novembro de 2007) para três áreas científicas: *Física*, *Química* e *Medicina Clínica*. Os dois países parecem muito iguais, impressão que seria reforçada se a Tabela apresentasse todas as 22 áreas científicas do ESI para estes países.



Contudo, como se pode ver na mesma Tabela, a Rússia tem um desempenho muito diferente dos outros dois países. Na Rússia, a *Física* domina com mais de 40% de citações, que não excedem os 13%, quer na Alemanha, quer em França. Já a *Medicina Clínica* tem uma expressão muito diminuta na Rússia (3%), ultrapassando os 20% nos outros dois países. Do exposto podemos depreender que a Alemanha e a França deverão agrupar-se como países muito semelhantes, mas a Rússia ficará bem separada deste grupo, e a juntar-se com algum outro país com quem revele maiores semelhanças.

Esta simples constatação visual levou-nos a recorrer a uma análise mais sistemática na comparação do perfil das citações dos países europeus. Optou-se por uma análise de agrupamento hierárquico (HCA, *hierarchical cluster analysis*) não supervisionada, pois o modo de associação não inclui informação externa aos dados. A métrica de semelhança utilizada foi a distância euclidiana e o critério de agrupamento a *ligação-média*.

Com dados similares aos da Tabela 1 conseguem definir-se *distâncias euclidianas* entre os diferentes países europeus para as 22 áreas científicas. Por exemplo, a distância entre a Alemanha e a França é zero considerando apenas a componente de *Medicina Clínica*, pois este é o valor da diferença entre as percentagens de citações nos dois países. Já a distância entre a Alemanha e a Rússia no mesmo domínio é de 19%. Para conferir uma dimensão significativa ao nosso estudo, selecionámos países com  $\geq 100000$  citações num período de 10 anos, o que em novembro de 2007 correspondeu a 26 países. Tais resultados foram publicados em 2009 [10, 11].

A *análise por agrupamentos* recorrendo a tais distâncias euclidianas para todas as 22 áreas científicas conduz à formação de diversos grupos de países (Figura 1). Um destes grupos contém a Alemanha e a França, a que se vai juntar a uma distância um pouco superior a Suíça, seguida ainda a uma distância um pouco superior pela Espanha. A Rússia agrupa-se com a Ucrânia, a uma distância não muito pequena, mas são os dois países mais próximos entre si.

Quando marcamos num mapa da Europa as relações de máxima semelhança, logo de *distância mínima*, encontramos uma proximidade geográfica: por exemplo, Inglaterra/Irlanda; França/Alemanha; Grécia/Turquia; Itália/Áustria; Suécia/Dinamarca, entre outros. Este já é, em si mesmo, um facto surpreendente para uma ciência que julgávamos *culture-free*.

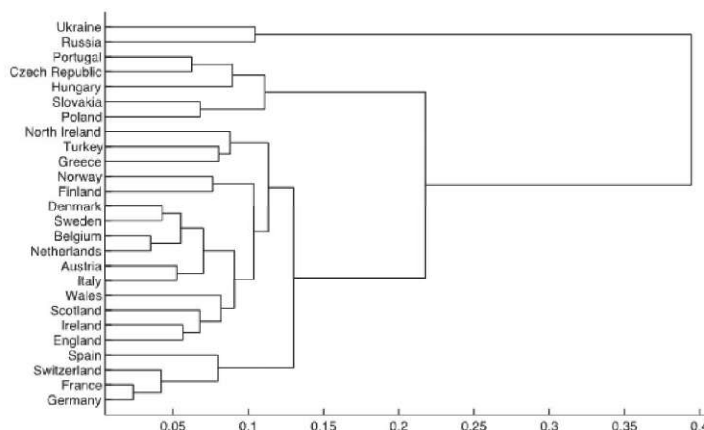
Como verificámos, um tal facto não traduz uma mais intensa colaboração científica entre os países de um mesmo agrupamento [10]. Tais observações de *marcas geográficas* traduzem sim o papel dos quadros fiduciários que Michael Polanyi apontou na construção da ciência: quadros de confiança de língua, história, geografia, mentalidades que se alastram a toda uma comunidade. São comunidades que partilham da mesma cultura e da mesma língua e os seus membros demonstram um comportamento comum. Tais marcas não são fruto das comunidades científicas em distintos países não fazerem *um contacto com a realidade* com um *intento de universalidade*. Tal é comum a toda e qualquer cultura numa ética de veracidade e de honestidade em ciência. Aliás, o lapso temporal de tais dados (10 anos) garante uma prolongada exposição de exame crítico por qualquer comunidade científica.

Mas tais *marcas culturais* na ciência europeia não ficam pela referida proximidade geográfica. Portugal, República Checa e Hungria formam um agregado de países com elevadas semelhanças em ciência, apesar da separação geográfica do nosso país com os outros dois países do centro da Europa. Partilhamos com a Hungria uma convivência histórica das três culturas: a cristã, a muçulmana e a hebraica. A Hungria sempre foi berço dos judeus desde os primórdios da Idade Média, sendo de realçar que até a maior sinagoga da Europa se localiza em Budapeste. Também em Praga, a capital da Boémia, conviveram pacificamente, no passado, judeus e cristãos.

A semelhança dos povos da Ibéria com a Hungria já havia sido apontada em 1879 por Oliveira Martins em "História da Civilização Ibérica": «Quisquer que tivessem sido os embates de povos, anteriores aos de que a história nos dá notícia, é de facto que na Espanha se encontram romanos e cartagineses, vindos, uns de além dos Pirenéus, outros da Mauritânia, continuar na Península as guerras púnicas. É também facto que, depois e da mesma forma, se encontram os visigodos e os árabes. Por duas vezes a Espanha representou para a Europa

**Tabela 1** – Percentagem das citações científicas para o total de citações de cada país (Alemanha, França e Rússia), em três áreas disciplinares (dados ESI, novembro 2007)

	Alemanha	França	Rússia
Física	13%	12%	41%
Química	13%	12%	17%
Medicina Clínica	22%	22%	3%



**Figura 1** – Dendrograma (*ligação-média*) de países para a ciência europeia (dados ESI, novembro 2007); mantém-se o uso do inglês para os países por ser a língua do ESI



o mesmo que no Oriente mais tarde coube à Hungria: foi a atalaia avançada e como que baluarte da sociedade europeia contra as invasões sarracenas» [12].

Se a base do ESI tivesse dados mais antigos, esperaríamos poder encontrar a Espanha no mesmo grupo de países. Nos dias de hoje, a política científica que o país vizinho prosseguiu desde alguma trintena de anos, permitiu que Espanha já esteja mais próxima da sua geografia transpirenaica, França, Suíça e Alemanha, enquanto Portugal está junto aos países do Leste Europeu [13].

### FUNÇÃO SOCIAL PARA O CONHECIMENTO E CULTURAS RELIGIOSAS: O SEU PAPEL NA CONSTRUÇÃO DA CIÊNCIA

Outro modo de análise relevante é o de componentes principais (*principal component analysis, PCA*). O objeti-

vo deste tipo de análise é a redução da dimensionalidade das matrizes de dados; as variáveis originais são substituídas por um novo conjunto de variáveis não correlacionadas e de menor dimensão, designadas por *componentes principais (PC, principal components)*.

Tomando os países como variáveis, e para a matriz de covariância, consegue recuperar-se 80% (critério de Pearson) da informação com apenas dois *PC* (Figura 2). O eixo *PC1* entendemo-lo como uma expressão da *função social da ciência*, pois pode ser bem explicitado pela variação de três áreas científicas: *Medicina Clínica, Física e Química* (Figura 3). A *Medicina Clínica* cresce de valores de cerca de 3% na Ucrânia e na Rússia, que constituem um dos extremos do eixo *PC1*, até valores de 35% no polo oposto do eixo *PC1*, com a Finlândia e a Noruega. No mesmo eixo *PC1*, e entre os

mesmos extremos, a *Física* declina de valores de 35% a 40% (Ucrânia, Rússia) até valores de 6% a 4% na Finlândia e na Noruega. A *Química* varia menos acentuadamente, mas decresce entre cerca de 20% a 5% no mesmo conjunto de países. O país mais próximo da origem das coordenadas ( $PC1 = 0$ ;  $PC2 = 0$ ) é a Suíça.

Conscientes de que a ciência poderia ser mobilizada para ajudar a resolver problemas que preocupavam o Homem e as sociedades, e não tanto o mero avanço do conhecimento, as diferentes culturas mobilizaram os esforços dos seus cientistas, umas mais para a solução de problemas de saúde e de longevidade, outras para a conquista do espaço, outras para novos materiais, etc., etc.. Em suma, o eixo *PC1* reflete, em termos estatísticos, tais esforços para a construção de uma ciência relevante.

O segundo eixo merece mais algumas considerações, pois as 22 disciplinas científicas apresentam um comportamento demasiado errático para representar o andamento dos países neste eixo. Tomamo-lo como o eixo de um *iceberg* de conhecimento tácito difícil de grande explicitação, mas do qual emerge um pequeno pico de religião; a *função cultural da religião* na construção da ciência. Neste eixo, os países evoluem de um extremo de *cesaropapismo*, como o da Rússia e da Ucrânia, para um de *papocesarismo* de que são bons exemplos a República Checa, Hungria, Portugal e Escócia. A nível mundial mantém-se este padrão, passando por religiões como o budismo, que prestam pouca atenção à criação, pelo holismo da cultura chinesa até ao extremo dos países islâmicos que não separam o religioso do secular [14].

Poderá parecer surpreendente em nossos dias o papel das *culturas religiosas* na atividade científica. Mas sobre o seu papel, tácito e explícito, não houve uma verdadeira rutura ao longo da história. Um exemplo paradigmático do século XIX encontramos-lo na tese de doutoramento de Ana Carneiro "The Research School of Chemistry of Adolphe Wurtz, Paris 1853-1884" – também patenteia um papel de relevo para as "culturas religiosas" na cons-

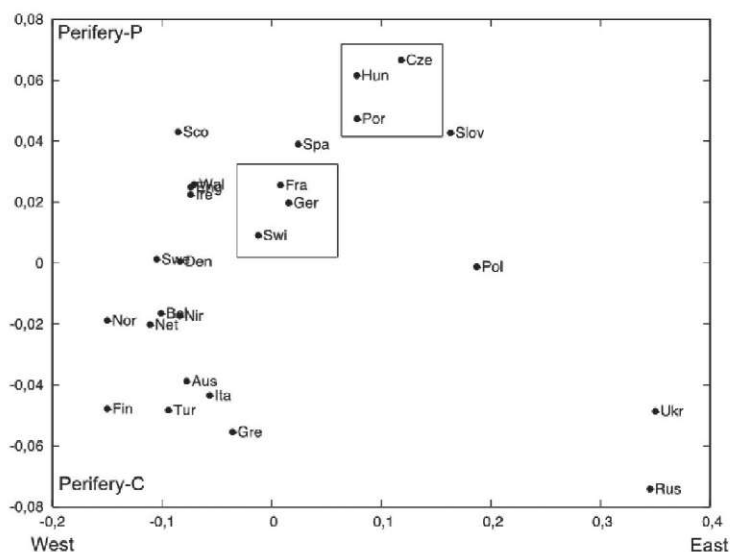


Figura 2 – Representação das componentes *PC1* e *PC2* na análise de componentes principais para a ciência europeia (dados ESI, novembro 2007); mantém-se o uso do inglês para os países por ser a língua do ESI

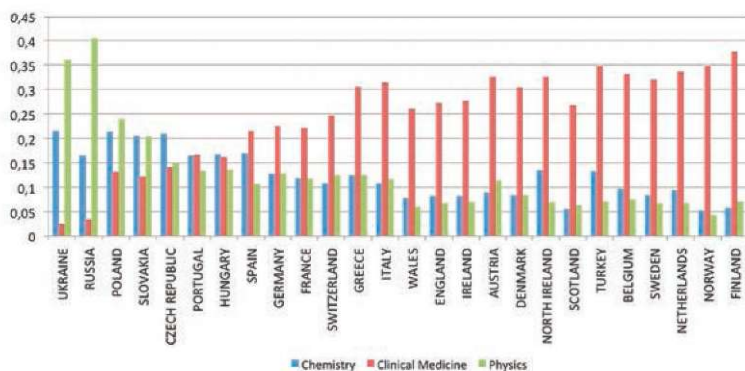


Figura 3 – Variação de *PC1* expresso em termos da fração de três áreas científicas: *Medicina Clínica, Física e Química*; no gráfico mantém-se o uso do inglês para as áreas científicas por ser a língua do ESI



trução da ciência no século XIX. Após um estudo mais breve das escolas e dos discípulos de um conjunto de eminentes químicos franceses contemporâneos de Adolphe Wurtz – Auguste Cahours, Henri Sainte-Claire Deville, Louis Pasteur e Marcelin Berthelot – Ana Carneiro conclui o primeiro capítulo da sua tese afirmando: «*Assim, à Ciência foram atribuídas duas dimensões: a dimensão religiosa e a dimensão moral. A dimensão religiosa foi adquirida ou através da associação da Ciência com a religião (Pasteur) ou por substituição da religião pela Ciência vista como uma religião (Berthelot)*» [15]. No século XIX, a ciência revela uma dimensão religiosa, e uma dimensão social (moral), um *apostolado*, com implicações ideológicas e pessoais. Tal será particularmente notório na química do século XIX, que levou à ligação da ciência com a indústria. Hoje, nos começos do século XXI, após um longo processo de secularização e a passagem de duas Grandes Guerras, que trouxe a ciência a uma mais intensa *função social*, encontram-se as mesmas duas componentes, mas com maior expressão na função social e menos intensa, mas *ainda detetável*, a *dimensão religiosa*.

## GOVERNAR A CIÊNCIA ATENDENDO À CULTURA

Perante o cenário apresentado poderia parecer ser nosso dever reconhecer alguma superior eficácia da cultura portuguesa para o desenvolvimento da Química. Generosa que fosse, é certo, uma tal opinião é meramente subjetiva. Os métodos de reconhecimento de padrões só adquirem objetividade quando se lida com um perfil de saberes e não com apenas um único saber. É de tais perfis que emerge o papel das culturas.

Perante a presente crise do euro, reconhecemos bem como a Europa se mostra inapta a lidar com as suas múltiplas culturas numa perspetiva económica e monetária. Antevemos em tempos futuros que tenhamos de navegar nestes mares culturais. E a ciência é um dos barcos de cuja boa navegação não se pode prescindir neste mundo globalizado. Algumas facetas do quotidiano permitem-nos

atentar melhor na necessidade de no governo e planeamento da ciência se atender às suas marcas culturais.

No nosso Plano Tecnológico foram tomados como modelos países da nossa dimensão populacional, a Finlândia e a Irlanda. Todavia, como se ilustra no dendrograma da Figura 1, estamos muito longe de tais países. A *dimensão* poderia ser um fator a considerar, mas no nosso estudo é minimizado através da normalização para o perfil de citações. Muito mais importante é o fator cultural, e no dendrograma os países não se agrupam pela sua dimensão. Encontramos num só grupo, mesmo à distância mínima, países de dimensões bem distintas: por exemplo, Turquia/Grécia e Itália/Áustria, com relações de populações entre 6,5 e 7,2 vezes. Tal não exclui o papel da *dimensão* em certas análises sobre a ciência. Um bom exemplo é o caso das *Top 20* cidades mundiais em publicações, referida na Parte III desta série; a dimensão da cidade é certamente um fator determinante, mas não único. Outro exemplo é o *Max Planck Society* que, fruto do contributo de 87 institutos de investigação em diversas cidades alemãs, e mesmo no estrangeiro [16], ocupa o 2.º lugar no *ranking* mundial do ESI (julho de 2011) para *citações em All Fields*; o primeiro é *Harvard University*.

Pelo ano 2000 começou em Portugal e em Espanha a ser equacionado o uso de fornos de cimenteiras para proceder à valorização/destruição de resíduos industriais perigosos (RIP). Em Espanha, após as análises iniciais o processo foi implantado. Em Portugal, após análises idênticas e com idênticos resultados o processo foi socialmente rejeitado, e o nosso país passou a exportar RIP para serem coincinerados no país vizinho. De facto, a cultura científica em Espanha é bem distinta da portuguesa. Em ciência, a Espanha surge agrupada com a França, a Alemanha e a Suíça, países que fazem um uso regular e extensivo da coincineração de RIP nas suas unidades cimenteiras. Esta enorme diferença cultural não foi atendida entre nós, assumindo-se naturalmente a independência da ciência das culturas, fruto da sua universalidade. Tal requeria criar uma matriz de confiança pe-

rante as populações locais, mediante, por exemplo, a visita de representantes locais a países onde a coincineração está bem implantada. Tais visitas deviam ainda fomentar o convívio de tais representantes com emigrantes portugueses que habitassem locais junto a cimenteiras que coincinassem RIP, e com eles pudessem esclarecer as suas dúvidas e receios.

Vejamos mais outro exemplo. No Plano de Desenvolvimento Tecnológico de Portugal acentuaram-se modelos de países da nossa dimensão, como a Irlanda e a Finlândia, mas que numa Análise de Agrupamentos para a ciência se encontram muito distantes de Portugal. E o mesmo se verifica no que respeita a patentes [14]. Não são, pois, modelos adequados para Portugal. Sê-lo-iam, a respeito do perfil dos diferentes tipos tecnológicos de patentes a Espanha, e para a ciência a Hungria e a República Checa.

No ano 2000, o governo do Reino Unido havia convidado a Universidade de Cambridge e o *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) a encetarem uma *joint venture* (Cambridge-MIT Institute, CMI) para reforçar a *competitividade*, a *produtividade* e o *empreendedorismo* no Reino Unido, através do fomento da troca de conhecimento entre a universidade e a indústria. O grande objetivo era o desenvolvimento de investigação que permitisse a criação de empresas de alta tecnologia no Reino Unido e através delas uma maior riqueza – o velho pressuposto de um desenvolvimento linear para a inovação. O programa foi financiado tanto pelo governo do Reino Unido como pela indústria da Grã-Bretanha.

O programa ocorreu entre 2000-2006 sob o título *Accelerating Innovation by Crossing Boundaries*. O relatório apresentado reconhece: «O CMI proporcionou um estímulo para se pensar além das fronteiras das disciplinas, do pessoal técnico e educativo e das culturas do MIT e da Universidade de Cambridge, que não poderia ter ocorrido sem os recursos e a finalidade estratégica deste programa». Sobre as perspetivas futuras o relatório conclui: «Leva tempo para que as mudanças na educação possam influenciar o



comportamento dos licenciados ou as culturas das universidades. Estes são os primeiros passos das atividades da CMI na educação universitária. Mas só apoiando estas inovações educativas por um período de tempo considerável, saberemos se elas têm um impacto mensurável sobre a sociedade e a economia» [17].

De qualquer modo, o programa CMI foi descontinuado por parte da Universidade de Cambridge, ao reconhecer que o MIT beneficiava mais da colaboração do que a própria Universidade de Cambridge. Presentemente o programa incide fundamentalmente no intercâmbio de estudantes.

O Reino Unido e os Estados Unidos encontram-se agrupados numa Análise de Agrupamentos para a ciência a nível mundial e a nível de patentes, mas encontram-se bem separados no que diz respeito à criatividade na inovação, onde os Estados Unidos são verdadeiramente um excelente *outlier* [18].

Se em instituições e países com semelhanças e afinidades culturais entre si muito mais fortes do que entre Portugal e os Estados Unidos, os resultados ao fim de seis anos são apenas promissores, mas inevitavelmente muito demorados para o grande objetivo traçado, o que se virá a passar entre nós? E será que nos vemos daqui a uns 5 ou 6 anos a produzir um relatório que avalie todo o programa MIT-Portugal e consórcios similares durante o período de vigência e proponha recomendações para o futuro? Não nos podemos esquecer que somos um país ocidental. Ainda se fossemos um país de uma cultura do leste-asiático, culturas que tendem a conciliar os *contrários*, se poderia reconhecer a vantagem de um choque cultural com um país de cultura bem oposta à nossa na ciência e na inovação e criatividade. Recentemente, tais programas foram descontinuados, o que, no contexto acima traçado, foi uma medida correta por parte das autoridades portuguesas.

Em contraste com a inovação empírica, a inovação tecnológica careceu do desenvolvimento da ciência moderna. E a ciência moderna, como referimos, no seu percurso epistemológico sur-

giu como *culture-free*. A inovação e a criatividade, avaliadas de um modo bastante mais empírico, surgiram sempre com uma dependência cultural. Presentemente, com o reconhecimento do papel da TCT de Michael Polanyi e os estudos de quimiometria sobre indicadores científicos da base ESI e sobre os 3'Ts de Florida (tecnologia, talento, tolerância), quer a ciência, quer a inovação, apresentam fortes marcas culturais. Num mundo em que a economia está globalizada e é fortemente dependente do conhecimento, estas marcas culturais não facilitam necessariamente uma melhor e mais eficaz definição de estratégias de desenvolvimento para os países e para as regiões. Um bom exemplo provém da Europa. A sua riqueza cultural é enorme, mesmo no campo da ciência, perante as múltiplas culturas nela presentes. No entanto, o modo com a Europa está a lidar nos diferentes países e a nível da União com os ataques à sua moeda, o euro, revela a diversidade cultural mais como uma ameaça do que como uma riqueza. Nesta vertente, a Europa revela incapacidade para harmonizar as suas múltiplas forças culturais para grandes objetivos comuns. Transpondo do campo da inovação e criatividade, podemos afirmar que enquanto o baixo nível de *tolerância* não prejudica o desempenho dos Estados Unidos, isto já não é válido para os países europeus. Como não é possível atender a todas as culturas, metodologias como as que adotamos para o estudo da ciência e da inovação com base em grupos de culturas (Análise de Agrupamentos) e no encontrar um pequeno número de variáveis que as representem (Análise de Componentes Principais), pode ser um caminho a percorrer noutros campos.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Bernardo Herold as valiosas discussões sobre o tema do papel da religião na construção da ciência e à Prof.<sup>a</sup> Ana Carneiro pela gentil e pronta disponibilização da dissertação de doutoramento.

#### REFERÊNCIAS

[1] R. Ramos, 'A Segunda Fundação (1890-1926)' in José Matoso (ed.),

*História de Portugal* (vol. 6), Lisboa: Círculo de Leitores (1994) 565, 566.

[2] *Id.*, p. 566.

[3] M. Polanyi, *The Tacit Dimension*, Garden City, New York, Doubleday & Company (1966) 61, 62.

[4] M. Polanyi, *Science, Faith and Society*, University of Chicago Press, Chicago (1964) 76; M.T. Mitchell, *Michael Polanyi*, ISI Books, Wilmington, Delaware (2006) 69.

[5] Mitchell, *ob. cit.*, p. 87.

[6] Mitchell, *ob. cit.*, pp. 88, 89.

[7] M. Polanyi, *Personal Knowledge*, University of Chicago Press, Chicago (1958), 266.

[8] MoleskiWeb <http://www3.canisius.edu/~moleski/mp/bio.htm> (acedido em 09-04-2011).

[9] *Essential Science Indicators*, The Thomson Corporation Web <http://scientific.thomson.com/products/esi> (acedido em novembro de 2007).

[10] J.A.S. Almeida, A.A.C.C. Pais, S.J. Formosinho, *J. Informetrics*, **3** (2009) 134-142.

[11] S. Formosinho, *Uma intuição por Portugal*, Artez, Coimbra, 2009, cap. 6 e p. 270; Formosinho Web <http://formosinho.transnatural.com> (acedido em 09-04-2011).

[12] O. Martins, *História da Civilização Ibérica*, 1.<sup>a</sup> edição (1879); edição compulsada 13.<sup>a</sup> (in folio), Guimarães Editores Lda. (2007) p. 28.

[13] T.F.G.G. Cova, A.A.C.C. Pais, S.J. Formosinho, "Iberian Universities: a characterisation from ESI rankings", *Scientometrics*, doi: 10.1007/s11192-012-0792-8.

[14] J.A.S. Almeida, T. C. Firmino, A.A.C.C. Pais, S.J. Formosinho, em preparação.

[15] Ana Carneiro "The Research School of Chemistry of Adolphe Wurtz, Paris 1853-1884", University of Kent at Canterbury, Faculty of Natural Sciences Unit for the History, Philosophy and Social Relations of Science (1992) p. 57.

[16] Max-Planck-Gesellschaft Web <http://www.mpg.de/institutes> (acedido em 19-07-2011).

[17] The Cambridge-MIT Institute [http://www.cmi.cam.ac.uk/downloads/cmi\\_final\\_report.pdf](http://www.cmi.cam.ac.uk/downloads/cmi_final_report.pdf) (acedido em 27-12-2009); University of Cambridge Web <http://www.cheng.cam.ac.uk/news/mit> (acedido em 27-12-2009). Charles-Adolphe Wurtz Web <http://bit.ly/9KrG9x> (acedido em 27-12-2009).

[18] Euro-creativity index by Richard Florida and Irene Tinagli (Report, 2004), [http://www.creativeclass.com/richard\\_florida/](http://www.creativeclass.com/richard_florida/) (acedido em 21-10-2010).



# POLÍMEROS INTELIGENTES EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

JOÃO F. MANO <sup>1,2,\*</sup>

A utilização de materiais poliméricos em aplicações biomédicas tem vindo a crescer nos últimos anos. Este fenómeno foi sendo potenciado pelos progressos espantosos em áreas como a química e física de polímeros, a engenharia dos materiais, a biologia, as nanotecnologias e a medicina. Em particular, o desenvolvimento de conceitos envolvendo polímeros que reagem a estímulos externos, como a temperatura, o pH e outros parâmetros físico-químicos e biológicos, tem suscitado um interesse crescente de investigadores e da indústria. Neste artigo apresentam-se exemplos representativos de sistemas que são capazes de controlar a libertação de moléculas terapêuticas, ou na utilização de polímeros inteligentes em dispositivos na área da medicina regenerativa, tais como em sistemas injetáveis que conseguem fixar células ou proteínas dentro do corpo, superfícies inteligentes que conseguem controlar a adesão de células ou hidrogéis cuja degradação é mediada pela própria atividade celular.

## INTRODUÇÃO

Há propriedades dos materiais que variam de uma forma aproximadamente linear quando sujeitos a variações de condições ambientais: por exemplo, o volume de um líquido sofre uma variação gradual à medida que a temperatura aumenta, tendo este facto sido aproveitado para a conceção de termómetros. Há, no entanto, situações onde a resposta é claramente brusca, e não-linear. Um exemplo clássico, facilmente lembrado por quem tenha passado pelas bancadas das aulas de Química do ensino secundário, é o da variação do pH de uma solução contendo um ácido quando a esta são adicionados, de uma forma progressiva, volumes de uma solução alcalina. No início o pH mantém-se baixo, estável até que, de repente, para pequenas variações de volume da base, observa-se uma variação brusca de pH, ou da cor do indicador. Acima da ocorrência desse evento, a variação do pH passa novamente a não variar significativamente. A perícia do aluno era a de conseguir determinar exatamente o ponto de equivalência, ou seja, o volume certo para que a base tivesse reagido completamente com o ácido. Também em sistemas do mundo vivo, muito ricos

em macromoléculas (proteínas, polissacáridos, ácidos nucleicos...), se observa muitas vezes esse comportamento não-linear: estas substâncias são estáveis ao longo de intervalos largos de variáveis externas, como a temperatura, o pH ou a força iónica, mas sofrem variações drásticas na sua estrutura conformacional ou na solubilidade após variações subtis dessas variações em torno de valores críticos. Este tipo de observações tem inspirado o desenvolvimento de estratégias biomiméticas de forma a implementar o conceito de reação “tudo-ou-nada” a estímulos externos em sistemas poliméricos naturais e sintéticos para uma série de aplicações, incluindo na área biomédica [1].

A base comum de sistemas macromoleculares que reagem a estímulos externos está na alteração brusca,

normalmente reversível, de características das cadeias poliméricas, que incluem: o balanço hidrófilo-hidrofóbico, as conformações, a solubilidade, a degradação ou a reorganização molecular (por exemplo reticulação física). Esses estímulos podem ser de origens distintas. A Figura 1 apresenta uma organização em três diferentes níveis [2]: (i) estímulos físicos, que levam geralmente a alterações na dinâmica molecular, ao nível da termodinâmica do sistema polímero/solvente; (ii) químicos, que modulam as interações moleculares entre os segmentos poliméricos e as moléculas de solvente, ou entre cadeias poliméricas; ou (iii) biológicos, que permitem controlar as reações enzimáticas e o reconhecimento de recetores celulares. Existem sistemas que conseguem responder a vários estímulos, da mesma família ou de grupos diferentes.

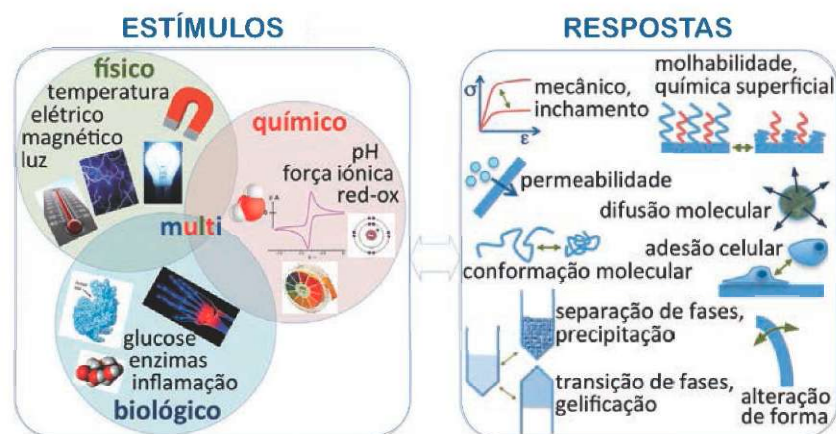


Figura 1 – Estímulos externos, do tipo físico, químico ou biológico (à esquerda) podem alterar drasticamente algumas propriedades de materiais poliméricos (à direita)

<sup>1</sup> Universidade do Minho, Grupo de Investigação 3B's, Departamento de Engenharia de Polímeros, Avepark, 4806-909 Caldas das Taipas, Guimarães

<sup>2</sup> Laboratório Associado ICVS/3B's, Braga/Guimarães

\* E-mail: jmano@dep.uminho.pt



As respostas aos estímulos podem resultar em transformações de formas distintas (ver Figura 1). À escala molecular poderão existir alterações da geometria macromolecular ou nas interações com as moléculas de água, que se refletem em modificações de muitas propriedades macroscópicas. Para sistemas em volume, podem-se detetar variações bruscas de propriedades mecânicas, capacidade de absorção de água ou mesmo de forma. Também as propriedades de transporte podem ser afetadas, podendo-se assim controlar a permeabilidade e a difusão molecular. Uma solução polimérica homogênea pode também transformar-se numa suspensão heterogênea ou numa fase gelificada, numa gama estreita de variação dessa variável externa. Se tivermos os polímeros ligados à superfície de um substrato, poderemos verificar alterações de molhabilidade ou exposição de grupos químicos/bioquímicos específicos, de que podem influenciar, por exemplo, a adesão de células. Alguns desses processos poderão ser úteis para desenhar dispositivos ou sistemas com aplicação em áreas ligadas à medicina. Alguns exemplos serão dados neste artigo, focando principalmente em sistemas que respondem ao pH e à temperatura.

### POLÍMEROS QUE RESPONDEM AO pH

Macromoléculas que possuem grupos ionizáveis ao longo da cadeia respondem de uma forma brusca a pHs perto do  $pK_a$  correspondente. Quando os grupos se apresentam carregados geram-se repulsões electrostáticas e interações com as moléculas de água que aumentam o volume hidrodinâmico das cadeias e a solubilidade do polímero na sua forma livre. Na sua forma não ionizável, as cadeias tendem a colapsar e a precipitar. A Figura 2 apresenta dois casos representativos de polímeros que respondem ao pH. O poli(ácido acrílico) contém grupos carboxílicos que aceitam prótons a pH baixo, mas acima do seu  $pK_a$  (ca. 4,28) os grupos ionizam-se e o polímero torna-se solúvel em água. O caso contrário, para uma polibase fraca, é também apresentado na Figura 2: o poli(metacrilato de N,N'-dietilaminoetil metacrilato) apresenta-se i-

zado a pH mais baixos e na sua forma neutra a pH mais elevados.

Nas aplicações biomédicas os polímeros sensíveis ao pH têm sido utilizados em situações onde possam existir alterações dessa variável no corpo. Um exemplo clássico é o do sistema digestivo, onde se verificam grandes variações de pH ao longo do trato gastrointestinal – Figura 3(a). Neste caso é possível desenhar sistemas de libertação de fármacos que podem ser administrados por via oral e que possam libertar o agente ativo em regiões específicas, como por exemplo no intestino. Normalmente, os sistemas de libertação controlada são preparados na forma de hidrogéis (ex. como nano- ou micropartículas) onde as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de ligações químicas ou físicas. Se as cadeias es-

tiverem ligadas por ligações estáveis, a dissolução do material é impedida e o sistema comporta-se: (i) como um hidrogel com uma forte capacidade de retenção de água na forma ionizável, sendo que o grau de inchamento depende diretamente do grau de reticulação; (ii) como uma rede polimérica com fraca capacidade de absorção de água, quando os grupos estão na sua forma neutra. A Figura 3(b) apresenta um exemplo de partículas compostas por alginato (um poliácido fraco) e um polímero que responde à temperatura, em que as cadeias estão organizadas como uma rede semi-interpenetrada [3]. Estas partículas foram reticuladas com íons cálcio e carregadas com um fármaco, a indometacina. A dependência da capacidade de absorção de água das partículas com o pH vai influenciar a forma como o fármaco encapsulado é libertado. A pH 2,1 o

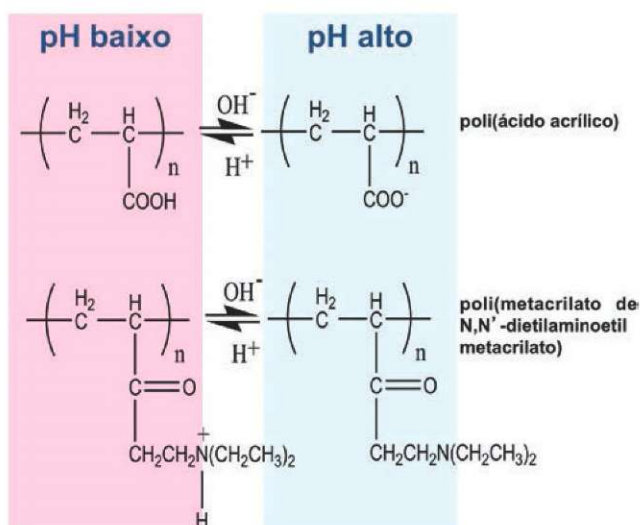


Figura 2 – Exemplos de dois polímeros, um poliácido e uma polibase, que respondem ao pH

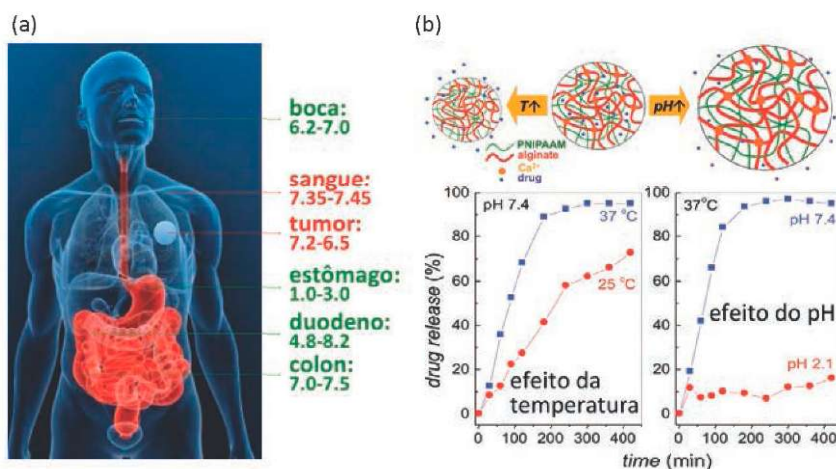


Figura 3 – (a): ao longo do trato gastrointestinal podem observar-se variações importantes de pH; o pH fisiológico sofre também alterações em regiões tumorais, que apresentam um pH mais baixo. (b): o perfil da libertação de indometacina de partículas formadas por redes interpenetradas contendo alginato e pNIPAAm depende simultaneamente da temperatura e do pH [3]



alginate está sob a sua forma neutra e as partículas estão mais desidratadas; nesta situação a liberação é dificultada. Pelo contrário, a pH fisiológico, a componente de alginato está carregada e as partículas conseguem absorver mais água, facilitando a liberação do fármaco por difusão - ver perfil de liberação da indometacina no gráfico da Figura 3(b). Este conceito poderia ser integrado na concepção de dispositivos de liberação que poderiam prevenir a liberação do fármaco no estômago mas promover esse processo, por exemplo, no duodeno ou no intestino.

Também ao nível celular existem diferenças locais de pH que podem ser utilizadas para introduzir substâncias bioativas ou genes em estratégias de terapias celulares ou terapia gênica [4]. O transporte de material genético para o interior das células não é óbvio, visto o DNA ser carregado negativamente, ser facilmente degradado e ter uma massa molecular elevada. Polímeros catiónicos, como a poli(etilenoimina), PEI, podem complexar com nucleótidos através de interações electroestáticas e têm sido usados no desenvolvimento de nano-sistemas de transporte de cadeia nucleotídica. Após a endocitose, os endossomas constituem os primeiros compartimentos celulares para esses complexos, que evoluem para endossomas tardios e finalmente para lisossomas; durante esse processo, o pH decai continuamente e a degradação enzimática aumenta de atividade.

É fundamental que o DNA se possa dissociar e escapar desse ambiente hostil para o citoplasma e de seguida para o núcleo. Policatões que consigam responder ao pH e absorver prótons em resposta à acidificação do endossoma podem romper a vesícula e libertar o DNA. Para além de nucleótidos, tem sido propostos sistemas de transfeção sensíveis ao pH para outro tipo de moléculas; por exemplo, nanopartículas com o núcleo composto por poli(metacrilato de 2-dietilamina) revestido com poli(metacrilato de 2-aminoetilo) revelaram poderem ser utilizadas na liberação intracelular de moléculas impermeáveis à membrana celular, tal como a calceína e a ovalbumina, em células dendríticas [5].

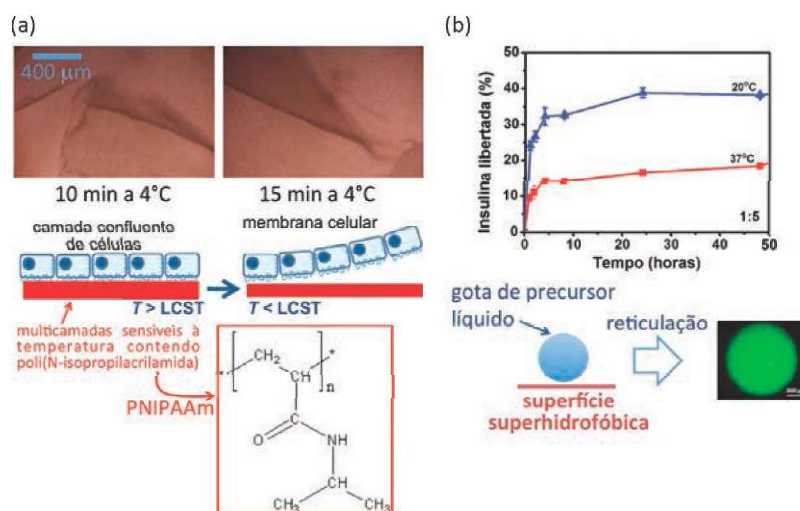
Os hidrogéis que respondem ao pH podem também ser utilizados em sistemas de liberação inteligente de insulina. Um conceito elegante envolve a imobilização da enzima oxidase de glicose num hidrogel sensível ao pH, o poli(metacrilato de 2-hidroxietilo-co-metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo), incorporando uma solução saturada de insulina [6]: na presença de um ambiente com excesso de glucose, essa difunde-se para o interior do hidrogel e é catalisada pela enzima em ácido glucónico, levando a uma diminuição do pH local; esse efeito promove o inchamento do hidrogel, facilitando a liberação da insulina da matriz para o seu exterior; espera-se que a liberação da insulina decresça o nível de glucose e a contração do hidrogel, reduzindo a liberação de insulina para um nível basal. Através de um desenho eficaz da matriz seria possível construir um sistema de liberação controlada de insulina autorregulável que pudesse responder às necessidades fisiológicas do corpo.

#### POLÍMEROS QUE RESPONDEM À TEMPERATURA

A temperatura será um dos parâmetros mais investigados em sistemas inteligentes para aplicações biomédicas. Existem polímeros cuja conformação das cadeias e a sua interação com moléculas de água apresentam

uma descontinuidade em regiões de temperatura um pouco inferiores à do corpo humano. Tal fato tem sido aproveitado no desenvolvimento de inúmeros conceitos engenhosos tal como, atuadores, sistemas de liberação de fármacos, ou superfícies com controlo de adesão celular. Serão aqui apresentados alguns exemplos.

A poli(N-isopropilacrilamida), PNIPAAm, é o polímero termosensível mais conhecido, cuja temperatura crítica de solubilidade inferior (LCST na sigla em inglês) em água é por volta de 32°C - ver estrutura química na Figura 4(a) [7]. Isso significa que a PNIPAAm é solúvel em água abaixo da LCST e precipita nesse meio quando a temperatura ultrapassa esse valor. A solubilidade é afetada porque as cadeias anfífilas de PNIPAAm escondem os grupos amida hidrofílicos e expõem os grupos isopropilo, adotando uma conformação globular. Crê-se que esta transição envolva a quebra de ligações por pontes de hidrogénio intermoleculares entre as moléculas de água e as cadeias poliméricas, que são substituídas, acima da LCST, por ligações de hidrogénio intramoleculares entre os grupos amida desidratados - esse processo é termodinamicamente favorável visto que o desprendimento das moléculas de água aumenta a entropia do sistema. É possível preparar copolímeros



**Figura 4** – (a): a preparação de membranas celulares pode ser conseguida utilizando um substrato que responde à temperatura; as imagens mostram o destacamento de uma membrana de células por abaixamento de temperatura ao fim de 10 e 15 minutos, depois da cultura de uma membrana confluyente de células sobre multicamadas de polieletrólitos contendo PNIPAAm [11]. (b): perfil de liberação de insulina a duas temperaturas a partir de partículas contendo uma rede à base de dextrano e PNIPAAm (proporção de 1:5 em massa); as partículas foram preparadas utilizando suportes superhidrofóbicos que conseguem repelir as gotas de precursores poliméricos durante a sua reticulação na forma de partículas de hidrogel - a imagem mostra o exemplo de uma partícula contendo albumina marcada com um grupo fluorescente [12]



aleatórios à base de PNIPAAm contendo elementos mais hidrofílicos ou mais hidrofóbicos de forma a controlar o valor da LCST.

A natureza é uma fonte riquíssima e inesgotável de inspiração para o desenvolvimento de novos conceitos, muitos deles com aplicações diretas em áreas biomédicas [8]. Polímeros do tipo elastina não polipeptídeos obtidos por engenharia genética que mimetizam a estrutura da elastina natural, nomeadamente a sequência VPGVG, responsável por atribuir uma resposta à temperatura a esses materiais semelhante à observada na PNIPAAm, apesar do mecanismo ser distinto. É possível, por exemplo, revestir estes polímeros biomiméticos e biocompatíveis em superfícies de forma que a sua molhabilidade e grau de hidratação varie bruscamente em torno de uma temperatura crítica [9]. Este tipo de superfícies inteligentes tem sido utilizado, por exemplo, no controlo da adesão de células. O grupo do Prof. Okano, da Tokyo Women's Medical University, desenvolveu superfícies com resposta à temperatura a partir de revestimentos à base de PNIPAAm para produzir membranas implantáveis feitas de células [10]. As células são cultivadas nesses substratos termosensíveis até se formar uma monocamada de células confluentes, a 37°C, quando a superfície apresenta um caráter hidrofóbico. As células podem ser recuperadas na forma de uma membrana, apenas baixando a temperatura de forma a superfície adquirir características hidrofílicas: nessas condições, as células tendem a destacar-se da superfície, juntamente com a matrix extracelular produzida; como as ligações entre células adjacentes não é alterada, forma-se no final uma membrana de células com boa integridade mecânica.

A Figura 4(a) apresenta um esquema com a produção de membranas celulares. Como é possível produzir-se essas membranas utilizando células do próprio paciente, evita-se qualquer problema de rejeição após o transplante. Foram propostas membranas monocamada de células em regeneração da córnea, epitélio do esófago, músculo cardíaco, ou ligamento perio-

dontal, mostrando poder aderir ao tecido hospedeiro sem necessidade de sutura. É possível construir-se tecidos mais complexos por empilhamento de diferentes membranas celulares, incluindo mesmo tipos de células distintas. Normalmente, a preparação das superfícies para produção de membranas celulares envolve a ligação covalente de macromoléculas à base de PNIPAAm à superfície de substratos planos. Recentemente, foi proposto um método alternativo que permite a produção de filmes finos termosensíveis através de interações eletrostáticas, utilizando a técnica de camada-sobre-camada [11]. Esta técnica permite a disposição sequencial de camadas de espessura nanométrica de macromoléculas possuindo, por exemplo, cargas contrárias. No final é possível produzir-se um filme nanoestruturado, cuja espessura pode ser controlada através do número de camadas depositadas. No caso referido, as multicamadas foram construídas utilizando-se alginato (como polianião) e quitosano enxertado com PNIPAAm (policação contendo uma componente termosensível). Foi possível cultivar-se células até à confluência sobre essas multicamadas a 37°C. Expondo o sistema a baixa temperatura, as células destacam-se na forma de uma membrana, como é possível ver nas imagens da Figura 4(a).

As aplicações biomédicas mais vulgares de polímeros sensíveis à temperatura estão relacionadas com hidrogéis para libertação inteligente de fármacos. Isso é motivado pelo facto da temperatura corporal ou de certos locais no corpo variar em consequência de febre ou doenças e infeções locais. Desta forma, seria útil conceber dispositivos que pudessem despoletar a libertação de agente ativos nestas situações. A Figura 4(b) apresenta um exemplo de hidrogéis processados na forma de partículas, e que conseguem responder à temperatura. Utilizou-se uma metodologia inovadora que consistiu em utilizar um substrato superhidrofóbico para manter gotas do precursor polimérico com uma geometria quase-esférica durante a sua gelificação, para se obter partículas elásticas com essa forma no final (esquema da Figura 4(b)) [12]. O precursor continua dextrano com grupos metacrilato

e PNIPAAm que foi reticulado através de radiação ultravioleta. Durante esse processo foi possível encapsular proteínas com grande eficiência - na Figura 4(b) mostra-se uma imagem de uma partícula contendo albumina marcada com um grupo fluorescente. Devido à presença de PNIPAAm é visível a diferenças entre os perfis de libertação de insulina à temperatura normal e a 37°C (Figura 4(b)). A 37°C forma-se um revestimento com características mais hidrofóbicas e impermeáveis devido à desidratação do polímero termosensível, dificultando a libertação da proteína do interior da partícula à temperatura fisiológica.

É também possível desenvolverem-se sistemas que respondem, de uma forma independente, a mais do que um estímulo. No exemplo já discutido da Figura 3(b) pode-se observar que as partículas, que contém também PNIPAAm, também respondem à temperatura. Neste caso, a pH fisiológico, a passagem da temperatura de 25°C para 37°C aumenta a velocidade de libertação do fármaco; aqui o fenómeno deverá resultar da contração do volume das partículas que tende a promover a expulsão do conteúdo líquido (mais as substâncias dissolvidas). Sistemas de resposta dual também podem potenciar o desenvolvimento de uma nova geração de sistemas de libertação de anticancerígenos, visto que lesões malignas tendem a diminuir o pH extracelular e aumentar a temperatura em torno do tumor. Um exemplo muito interessante apresenta uma proposta de nano-contentores de fármacos antitumorais preparados a partir de poli(N-isopropilacrilamida - co- ácido acrílico) e policaprolactona, que conseguem distinguir tecidos normais e patológicos, "lendo" simultaneamente o pH e a temperatura, aumentando a eficiência da libertação do conteúdo e, desta forma, promovendo uma eficácia maior no tratamento [13].

Outra classe importante de sistemas termosensíveis são as soluções poliméricas que se encontram numa fase líquida à temperatura ambiente e que se transformam em gel por aquecimento [14]. Esses materiais permitem a introdução e fixação de elementos biológicos, incluindo fármacos, células, proteínas ou genes, em locais es-



peciais do corpo através de métodos não invasivos (por exemplo, por uma simples injeção). Muitos polímeros de origem natural, como a gelatina e alguns polissacarídeos possuem como características o gelificarem por variação de temperatura em solução. Um exemplo sintético é a combinação de quitosano e fosfato de glicerol que, em solução, pode gelificar *in situ* por aquecimento através de uma combinação de fatores, como as ligações iônicas e de hidrogênio e as interações hidrofóbicas; foi possível desenvolver um sistema injetável baseado nessa composição contendo nanopartículas inorgânicas que promovem uma ligação do biomaterial ao tecido ósseo [15].

Outra possibilidade é de ligar quimicamente PNIPAAm, ou outro polímero termosensível, a macromoléculas inertes: neste caso a passagem acima do LCST pode promover a formação de uma rede tridimensional e, desta forma, um hidrogel estável. Os copolímeros combinando metilcelulose e PNIPAAm, por exemplo, podem gelificar à temperatura fisiológica [16]. Neste caso, foi possível combinar células do tipo condrogênico logo na fase líquida e encapsulá-las a 37°C no hidrogel resultante; até 28 dias de cultura, as células mantiveram-se viáveis *in vitro* e conseguiram mesmo produzir matriz-extracelular. O sistema produzido poderia ser, desta forma, utilizado em estratégias de engenharia de tecidos de cartilagem, como um material de suporte a células com vista à regeneração desse tecido.

## SISTEMAS QUE RESPONDEM A OUTROS ESTÍMULOS

Investigadores de muitos grupos têm vindo a criar sistemas que conseguem responder a outro tipo de estímulos. Os mais atrativos são aqueles que não levam à degradação dos materiais e que sejam inócuos para células e tecidos. Existem exemplos extremamente interessantes de conceitos baseados em resposta à luz, ou a campos magnéticos, que conseguem promover mudanças de hidratação/solubilização ou a alteração de forma. Desafia-se aqui o leitor a pesquisar sobre esse tema e encontrar soluções que têm sido propostas em áreas como músculos artificiais ou outros

atuadores, hidrogéis para libertação de fármacos, suturas inteligentes, ou suportes para culturas celulares. Também para aplicações em terapias avançadas é interessante considerar dispositivos que conseguem responder seletivamente a eventos biológicos, oferecendo assim novas perspectivas de diálogo entre os materiais e o corpo. Apenas a título de exemplo, Hubbell e colaboradores propuseram uma família de hidrogéis baseados em polietilenoglicol reticulados com sequências peptídicas que podem ser clivadas especificamente por metaloproteínases, uma classe de enzimas que, para além de outras funções, está envolvida na degradação da matriz extracelular durante o processo de remodelação [17].

Esses hidrogéis são efetivamente sensíveis às células e degradam apenas como resposta ao processo de migração celular dentro do volume da matriz, durante o qual essas enzimas são segregadas. Este constitui um exemplo elegante de sistemas de encapsulamento celular com potencial para ser utilizado em engenharia de tecidos humanos.

## CONCLUSÕES

Os progressos na medicina necessitam do desenvolvimento de novos dispositivos que possam detetar eventos patológicos em estágios iniciais, e que possam tratar de uma forma controlada no tempo e no espaço regiões específicas do corpo, fornecendo substâncias terapêuticas, ou estimulando processos de regeneração em órgãos ou tecidos. Polímeros que respondem de uma forma não linear a estímulos externos têm sido introduzidos em conceitos interessantes com utilidade nessas áreas. Foram mostrados alguns exemplos representativos, principalmente sistemas que respondem ao pH e à temperatura, que são capazes de controlar a libertação de moléculas, incluindo em sistemas autorreguláveis, ou conceitos úteis na área da medicina regenerativa (por exemplo, sistemas injetáveis que conseguem fixar células ou proteínas dentro do corpo, superfícies inteligentes que conseguem controlar a adesão de células ou hidrogéis cuja degradação é mediada pela própria atividade celu-

lar). Existe ainda muito espaço para se continuar a desenvolver sistemas originais deste tipo, sendo necessário o envolvimento de equipas multidisciplinares onde químicos e engenheiros desempenham papéis fundamentais. A combinação de materiais inteligentes com abordagens biomiméticas e nanotecnológicas poderão trazer conceitos inovadores e radicais de grande aplicabilidade, que garantirão o interesse de novas gerações de investigadores.

## REFERÊNCIAS

- [1] J.F. Mano, Adv. Eng. Mater. 10, 515-527 (2008).
- [2] E. Cabane, Z. Zhang, K. Langowska, C.G. Palivan, W. Meier, Biointerphases 7:9 (2012).
- [3] J. Shi, N.M. Alves, J.F. Mano, Macromol. Biosci. 6, 358 (2006).
- [4] I.K. Park, K. Singha, R.B. Arote, Y.J. Choi, W.J. Kim, C.S. Cho, Macromol. Rapid Commun. 31, 1122-1133 (2010).
- [5] Y. Hu, T. Litwin, A.R. Nagaraja, B. Kwong, J. Katz, N. Watson, D.J. Irvine, Nano Lett. 7, 3056 (2007).
- [6] T. Traitel, Y. Cohen, J. Kost, Biomaterials 21, 1679 (2000).
- [7] H.G. Schild, Prog. Polym. Sci. 17, 163-249 (1992).
- [8] "Biomimetic Approaches for Biomaterials Development", ed. J.F. Mano, Wiley-VCH, 2012.
- [9] R.R. Costa, C.A. Custódio, F.J. Arias, J.C. Rodríguez-Cabello, J.F. Mano, Small 7, 2640-2649 (2011).
- [10] K. Nagase, J. Kobayashi, T. Okano, J. R. Soc. Interface, 6, S293-S309 (2009).
- [11] G.V. Martins, J.F. Mano, N.M. Alves, Langmuir 27, 8415-8423 (2011).
- [12] A.C. Lima, W. Song, B. Blanco-Fernandez, C. Alvarez-Lorenzo, J.F. Mano, Pharm. Res. 28, 1294-1305 (2011).
- [13] L. Zhang, R. Guo, M. Yang, X. Jiang, B. Liu, Adv. Mater. 19, 2988 (2007).
- [14] L. Yu, J. Ding, Chem. Soc. Rev. 37, 1473 (2008).
- [15] D.S. Couto, Z. Hong, J.F. Mano, Acta Biomater. 5, 115-123 (2009).
- [16] H. Sá-Lima, K. Tuzlakoglu, J.F. Mano, R.L. Reis, J. Biomed. Mater. Res. Am 98A, 596-603 (2011).
- [17] M.P. Lutolf, J.L. Lauer-Fields, J.A. Hubbell, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 100, 5413 (2003).



# The first genuinely multidisciplinary journal

## Co-Chairmen of the Editorial Board:



Matthias Driess  
(Technische Universität Berlin,  
Germany)



Michal Hocek  
(Institute of Organic Chemistry and  
Biochemistry, Czech Republic)



Nico Sommerdijk  
(Eindhoven University of Technology,  
The Netherlands)

ISSN (online): 2192-6506  
2012. Volume 77 · 12 issues per year

Succeeding the *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* from 2012

## Unique:

Articles in *ChemPlusChem* cover at least two different subfields of chemistry or one of chemistry and one of another scientific discipline (e.g. organic + computational, inorganic + analytical, physical + theoretical, materials + biotechnology, biological + organic).

*ChemPlusChem*  
is a sister journal of:

*ChemPlusChem* is one of 11 journals of *ChemPubSoc Europe* – an organization comprising 16 European chemical societies.  
[www.chempubsoc.eu](http://www.chempubsoc.eu)



 ChemPubSoc  
Europe

A GENUINELY MULTIDISCIPLINARY JOURNAL

# CHEMPLUSCHEM

CENTERING ON CHEMISTRY



**Submit now!**

Cerium III → IV  
Solvents  
Estimation  
Electron  
Chromism  
Soft-Matter  
Phases and Interfaces

$Ce^{III}(NO_3)_3$   $Ce^{IV}(NO_3)_4$

Editorial: N. A. Compton, M. Spiniello  
Original Contributions: Controlled Release of Anticancer Drugs from Core/Shell Nanoparticles (N. Ž. Knežević et al.)  
Platinum-Mediated Nitrile-Amidoxime Coupling Reactions (V. Y. Kukushkin et al.)  
Photoactive Materials Based on Zeolite L (J. Bañuelos-Prieto, et al.)

 WILEY-VCH [www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org) 

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

Impact Factor<sup>®</sup>:  
5.476

 WILEY-VCH



# POLÍMEROS INTELIGENTES EM DISPOSITIVOS BIOMÉDICOS E BIO-SEPARAÇÃO

ANA AGUIAR-RICARDO\*

Nos últimos trinta anos tem-se assistido a uma mudança de paradigma importante: os cientistas têm conseguido sintetizar polímeros com capacidade de adquirir conformações controláveis por estímulos externos como temperatura, pH, substâncias químicas específicas ou outros, e construir sistemas multifuncionais com interfaces capazes de responder também a estímulos externos, o que se pensava ser um exclusivo dos sistemas vivos. Estas superfícies inteligentes permitem a manipulação das propriedades dos materiais com o objetivo de promover ou impedir a adesão e a adsorção de células, a ligação de biomoléculas e, até, dirigir as funções celulares. Uma estratégia recente na investigação tem sido o design e construção de nano- ou macroestruturas inteligentes utilizando processos integrados e sustentáveis. Este artigo evidencia como o nosso grupo tem contribuído para resolver alguns problemas tecnológicos relevantes utilizando dióxido de carbono supercrítico: como preparar micropartículas de polímeros inteligentes com um fino controlo da morfologia 3D e das propriedades mecânicas? Como conferir a capacidade de resposta a estímulos exteriores a estruturas poliméricas 3D? Em cada um dos estudos descritos identificam-se as propriedades dos materiais que se conseguiram otimizar, as vantagens do ponto de vista de sustentabilidade das metodologias seguidas e as perspetivas de futuras aplicações nas áreas de libertação controlada de fármacos, engenharia de tecidos, biossensores e bio-separação.

## INTRODUÇÃO

Designam-se por polímeros ativos ou inteligentes, macromoléculas que são capazes de alterar visivelmente a sua estrutura, ou determinada propriedade física ou química, de uma forma rápida e reversível, como resposta a pequenas variações de estímulos externos, nomeadamente alterações de temperatura, pH, concentração de um dado agente químico, etc. Estímulos como o pH, a força iónica ou agentes químicos, são designados por estímulos químicos, pois levam à alteração das interações a nível molecular entre as cadeias poliméricas, ou entre estas e o solvente em que se encontram. Os estímulos físicos como a temperatura, os campos eléctrico e magnético e o stress mecânico afetam os níveis energéticos de diferentes tipos das moléculas, alterando as interações moleculares. Estas capacidades de resposta de muitos sistemas poliméricos têm aplicações amplas em libertação controlada de fármacos [1-4], em biotecnologia [5] e em cromatografia [6]. Existem inúmeros sistemas poliméricos que conseguem responder até a mais do que um estímulo.

Os polímeros capazes de responder a variações de temperatura têm sido os mais estudados. Apresentam na sua estrutura um balanço fino entre as interações estabelecidas pelas partes de cadeia hidrofílica e hidrofóbica e, devido a pequenas variações de temperatura em torno de um valor crítico  $T$ , colapsam ou expandem reajustando as interações hidrofóbicas e hidrofílicas entre as cadeias ou as interações hidrofílicas entre as cadeias e o meio aquoso. A maior parte das aplicações destes sistemas está relacionada com sistemas que apresentam uma temperatura crítica mínima de solução (LCST – lower critical solution temperature), isto é, considerando um diagrama temperatura-composição, a curva que delimita a região de imiscibilidade apresenta um mínimo. O polímero mais comum que apresenta uma LCST em solução aquosa é o poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), o qual sofre uma variação brusca de volume resultante da passagem de uma estrutura expandida, com prevalência de interações por pontes de hidrogénio entre as cadeias do polímero e as moléculas de água, para uma estrutura colapsada com prevalência de interações hidrofóbicas entre os grupos isopropilo das cadeias poliméricas, expulsando a água do interior da cadeia colapsada. O PNIPAAm tem uma LCST de cerca de 32°C, que é

próxima da temperatura fisiológica, apresentando assim solubilidade em água a temperaturas inferiores a 32°C e precipitando a temperaturas superiores. Para se prepararem estruturas tridimensionais com capacidade de absorver ou expelir grandes quantidades de água por manipulação de um dado estímulo a partir de polímeros solúveis utilizam-se agentes reticulantes. Obtêm-se assim hidrogéis. Quando um hidrogel está desidratado, as cadeias do polímero encontram-se colapsadas, dificultando os fenómenos de difusão através da estrutura; pelo contrário, quando o hidrogel incha e atinge o valor de inchamento de equilíbrio, atinge o tamanho de malha de rede máximo ( $\xi$ , “mesh size”) e os fenómenos que dependem de mecanismos difusionais apresentam valores máximos (Figura 1).

A LCST de um polímero cujas propriedades podem ser manipuladas por

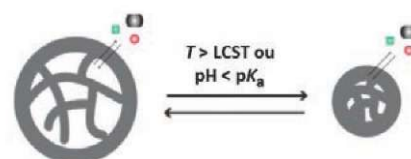


Figura 1 – Esquema ilustrativo da variação de volume que se observa num polímero que responde à temperatura e/ou pH. Também se mostra o impacto do inchamento do hidrogel na permeação e libertação de outras moléculas. Adaptado de [7]

\* Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica  
E-mail: p19@fct.unl.pt



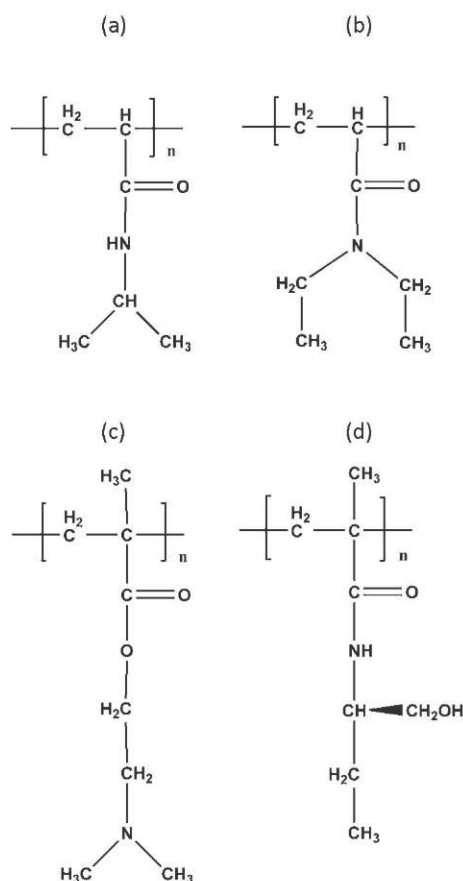
variação de temperatura é influenciada pelas unidades hidrofílicas e hidrofóbicas que estão presentes nas suas cadeias. Em geral, para aumentar a LCST, por exemplo, o PNIPAAm pode ser copolimerizado com uma fracção de monómeros mais hidrofílicos como o ácido metil metacrílico [8], enquanto que para baixar a LCST se pode copolimerizar com um monómero menos hidrofílico como o 2-hidroxiethylmetacrilato (HEMA). Na Figura 2 estão representados alguns dos polímeros mais estudados que apresentam LCST.

Outros polímeros com muitas aplicações são os que respondem ao pH. Estes polímeros são polielectrólitos que contêm na sua estrutura grupos funcionais ácidos (poliácidos) ou básicos (polibases) fracos e que portanto cedem ou recebem prótons como resposta a variações de pH do meio. À medida que o pH se altera, o grau de ionização dos grupos funcionais ácidos ou básicos muda drasticamente a um dado pH que se designa por  $pK_a$ . Como resultado da carga que se gera ao longo da cadeia do polielectrólito há um aumento das forças repulsivas que só podem ser neutralizadas com contra-íões que por isso migram do seio da solução para a estrutura polimérica, com conseqüente aumento do volume hidrodinâmico do polímero. A gama de pHs em que se dá a transição pode ser estabelecida seleccionando os grupos funcionais com um  $pK_a$  que esteja no intervalo pretendido, em função da aplicação pretendida ou incorporando grupos hidrofóbicos na cadeia polimérica. Quando os grupos funcionais não estão ionizados, as forças repulsivas entre os grupos carregados dentro do polímero não existem e dominam as forças hidrofóbicas. Nesta situação, o polímero adquire uma estrutura mais compacta e apresenta uma transição mais brusca. A hidrofobicidade da cadeia pode ser controlada, copolimerizando os monómeros ionizáveis hidrofílicos com outros monómeros mais hidrofóbicos como o 2-hidroxiethyl metacrilato, o metil metacrilato e o anidrido maleico.

Os poliácidos apresentam a estrutura mais compactada a menores pHs, pois nessa situação os grupos carboxílicos estão protonados. Quando o pH aumenta, o polímero fica car-

regado negativamente e incha; pelo contrário, as polibases aumentam o grau de ionização à medida que o pH diminui. Alguns dos polímeros mais representativos que respondem a variações de pH estão identificados na Figura 3. Tipicamente são polímeros com grupos carboxílicos como o poli(ácido metacrílico) (Figura 3(b)), ou também podem ser derivados de poli(sulfonamidas). Alguns exemplos de polímeros policatiónicos são a poli(lisina) (PL), poli(etilenoimina) (PEI) e o quitosano (Figuras 3(e), 3(f) e 3(g)).

O estudo de sistemas poliméricos ativos e das suas propriedades mais relevantes, em aplicações em dispositivos de libertação controlada, em tecnologias de tecidos ou em bio-separação, tem sempre de ser acompanhado do estudo do efeito de parâmetros termodinâmicos (ex. temperatura, pH, força iónica) na evolução do espaço do diagrama de fases em que ocorrem as transições de fases e em que se definem os limites de imiscibilidade.



**Figura 2** – Estruturas dos polímeros que apresentam LCST próxima da temperatura ambiente. (a) PNIPAAm, LCST 32°C; (b) poli(N,N'-diethylacrilamida) (PDEAAm), LCST 26-35°C; (c) poli(metacrilato de 2-dimetilaminoetil) (PDMAEMA), LCST 50°C; (d) poli(N-(L)-(hidroximetil)propilmetacrilamida) LCST 30°C

Apesar da crescente atividade científica com o objetivo de desenvolver novos polímeros inteligentes e novas metodologias sintéticas, ou para conseguir sistemas ativos tridimensionais com importantes aplicações nas mais variadas áreas, só nas últimas décadas é que chegaram ao mercado alguns dos protótipos desenvolvidos. O primeiro produto "Smart-Gel" foi comercializado em 1996 pela Gel Sciences/GelMed (Bedford, Massachusetts), tratando-se de uma palmilha anatómica formada por um gel viscoelástico, muito maleável à temperatura ambiente mas que, quando em contacto com o pé, se torna mais firme adaptando o sapato ao pé de cada um. Mais recentemente, uma companhia japonesa, CellSeed ([www.cellseed.com/company-e/index.html](http://www.cellseed.com/company-e/index.html)), lançou para o mercado placas de 96 poços e outros dispositivos para o crescimento de tecidos celulares com a possibilidade de fazer a recolha do tecido celular de uma forma mais eficaz, apenas por variação da temperatura, conseguindo assim substituir a



utilização de tratamentos enzimáticos que danificam a membrana basal. Nos últimos anos tem havido inúmeros esforços no sentido de melhorar as metodologias de síntese e processamento de polímeros utilizando processos mais sustentáveis. Em particular, a utilização de tecnologia supercrítica, nomeadamente, dióxido de carbono supercrítico ( $\text{scCO}_2$ ) como meio reacional para polimerizações ou como meio de processamento de materiais. Processos envolvendo  $\text{scCO}_2$  apresentam em geral inúmeras vantagens, comparativamente aos processos convencionais, pois possibilitam em muitos casos a redução de consumo de solventes orgânicos e de água, a minimização de processos de limpeza e tratamentos de águas e, ainda, uma maior integração de processos. Há vários exemplos na literatura [9].

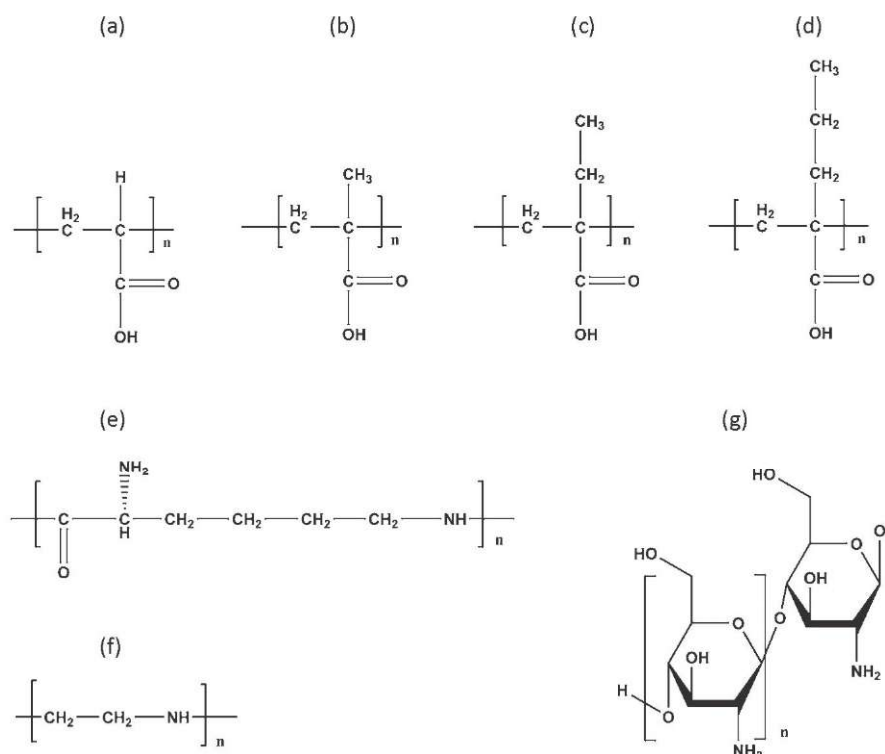
A utilização de  $\text{CO}_2$  supercrítico para preparar hidrogéis apresenta vantagens que ainda se tornam mais interessantes quando os materiais se destinam a aplicações biomédicas, dada a facilidade com que se eliminam quaisquer quantidades vestigiárias de contaminantes e se obtêm materiais completamente limpos. Desenvolvimentos recentes de novos processos

que combinam a tecnologia supercrítica com outras tecnologias têm permitido desenhar e obter dispositivos que pelos processos convencionais não seriam possíveis de obter ou, pelo menos, não teriam um desempenho tão bom em determinadas aplicações. Apresentam-se de seguida alguns desses avanços, realçando em cada estudo as propriedades que se conseguiram otimizar, as vantagens do ponto de vista de sustentabilidade das metodologias seguidas e as perspectivas de futuras aplicações nas áreas de libertação controlada de fármacos, engenharia de tecidos, biossensores e bio-separação.

### POLÍMEROS INTELIGENTES E $\text{CO}_2$ SUPERCRÍTICO

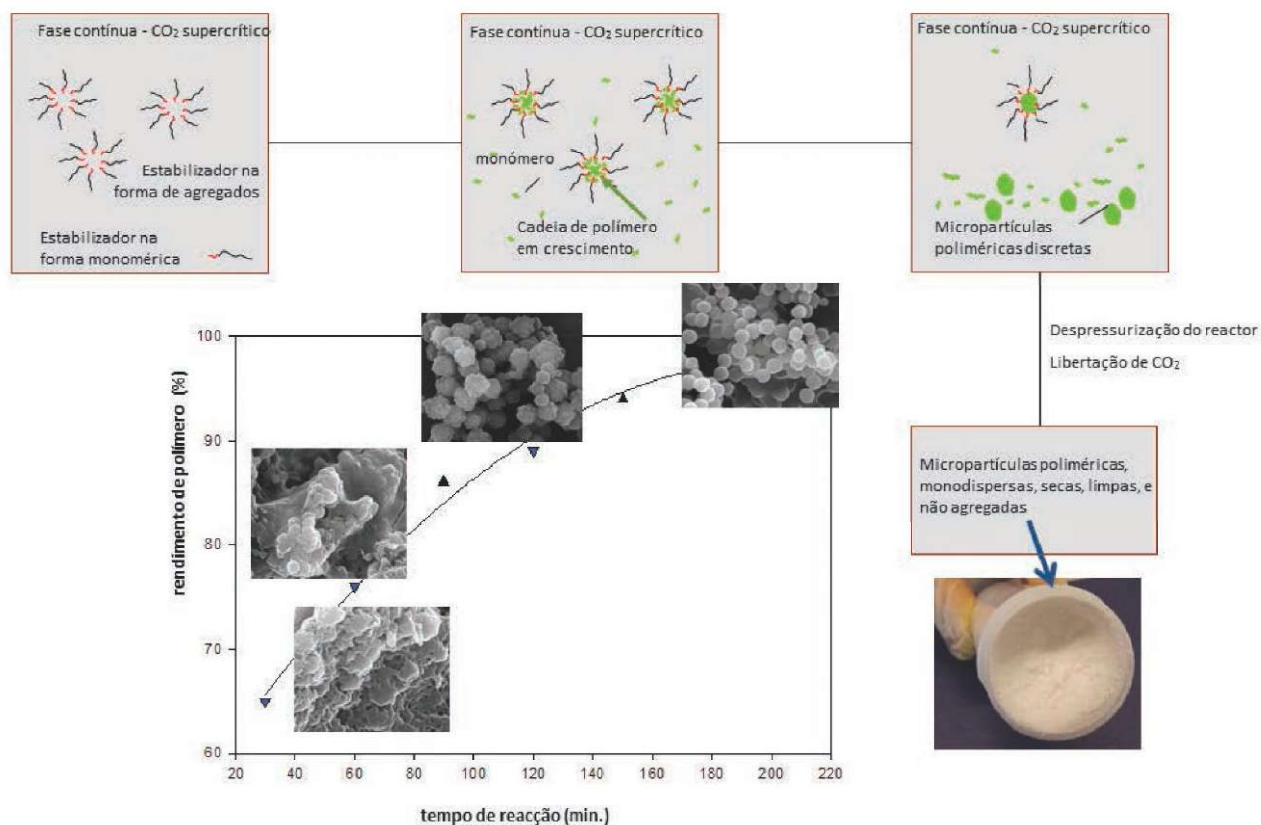
O PNIPAAm foi produzido pela primeira vez em  $\text{CO}_2$  supercrítico por Temtem *et al.* [10] sem que fosse necessária a adição de quaisquer solventes orgânicos ou aditivos. Para estudar e otimizar a síntese de PNIPAAm na forma de hidrogel, a síntese foi feita com diferentes razões de metilbisacrilamida (MBAm), tendo-se verificado que a capacidade de resposta à temperatura diminuía significativamente para frações mássicas de MBAm su-

periores a 2,4%. Nessas condições é possível obter partículas com um diâmetro médio que varia entre 2 a 6  $\mu\text{m}$ , diminuindo com o aumento do grau de reticulação e apresentando também maior ou menor agregação em função do grau de reticulação e das condições operacionais da síntese. Neste estudo, a polimerização deu-se por precipitação em  $\text{CO}_2$  supercrítico. Existem poucos relatos de trabalhos de síntese de micropartículas poliméricas de morfologia controlada por polimerização por precipitação, porque esta estratégia só é aplicável a monómeros com solubilidade apreciável em  $\text{CO}_2$  supercrítico. Para conseguir polimerizar eficazmente monómeros menos solúveis há que realizar a polimerização por dispersão, por emulsão ou suspensão, utilizando estabilizadores, isto é, moléculas anfifílicas capazes de formar agregados na fase supercrítica, conseguindo assim estabilizar os monómeros e os oligómeros em crescimento até que estes atinjam um determinado peso molecular. Como em geral os polímeros não são solúveis em  $\text{CO}_2$  supercrítico, ao atingirem um dado peso molecular as cadeias poliméricas deixam de ser suportadas pelos agregados formados pelos estabilizadores e precipitam no fundo



**Figura 3** – Alguns dos polímeros mais representativos que respondem ao pH; (a) poli(ácido acrílico) (PAAc), (b) poli(ácido metacrílico) (PMAAc), (c) poli(2-etilo ácido acrílico) (PEAAc), (d) poli(2-propilo ácido acrílico) (PPAAc), (e) poli(lisina) (PL), (f) poli(etilenoimina) (PEI) e (g) quitosano (CHT)





**Figura 4** – Esquema demonstrativo do mecanismo da polimerização por dispersão em  $\text{CO}_2$  supercrítico. Apresentam-se também imagens de microscopia de varrimento eletrônico de polímeros obtidos a diferentes tempos de reação para melhor visualização da evolução da morfologia dos agregados. Adaptado de [11]

do reator na forma de partículas esféricas livres e bastante monodispersas (ver Figura 4).

Como a precipitação se dá para as partículas poliméricas que atingem um certo peso molecular, os polímeros sintetizados em condições supercríticas apresentam baixa polidispersividade. A maior parte dos estabilizadores de polimerização em  $\text{CO}_2$  supercrítico têm uma cadeia alquílica que se pode ligar covalentemente à cadeia de polímero em crescimento ou ficar “aprisionada” nas cadeias em crescimento, contaminando assim o produto final. Contudo, o Krytox®, que é um ácido carboxílico perfluorado disponível no mercado, tem-se mostrado extremamente eficaz na estabilização de polimerizações radiculares de diferentes monómeros, através do estabelecimento de interações reversíveis por pontes de hidrogênio com as cadeias em crescimento; dada a sua elevada solubilidade em  $\text{CO}_2$  supercrítico, no final da reação, o Krytox® é completamente removido do polímero por simples lavagem com  $\text{CO}_2$  supercrítico [11, 12].

Após o trabalho pioneiro de Temtem *et al.*, a polimerização do NIPAAm utilizando diferentes reticulantes e a sua copolimerização com diferentes monómeros em  $\text{CO}_2$  supercrítico foi estudada de uma forma sistemática com o objetivo de preparar microgéis com morfologias e propriedades reológicas muito bem definidas. Utilizaram-se reticulantes com hidrofiliidade crescente: MBAm < DEGDMA < GDMA, mas sempre com a mesma percentagem mássica (1,2%) para assegurar a capacidade de responder a variações de temperatura. Prepararam-se microgéis por copolimerização de NIPAAm com acrilato de poli(etilenoglicol) (PEGa,  $M_n = 375$ ) e com ácido metacrílico (MAA), variando as composições das misturas de monómeros iniciais. Neste estudo, Costa *et al.* [13] visava a produção de partículas de hidrogéis biocompatíveis que funcionassem como “pseudocélulas” sintéticas em plataformas de monitorização dos microambientes em culturas de tecidos celulares. Enquanto que para sistemas de libertação controlada de fármacos interessa muitas vezes preparar nanopartículas, para uma

aplicação de bio-deteção ou biomonitorização, o tamanho médio típico do microgel, na forma das “pseudocélulas”, terá de ser superior a 3-4  $\mu\text{m}$ , para evitar que seja incorporado na célula, e também ter propriedades mecânicas bem definidas. O estudo conduziu à conclusão de que os microgéis com maior potencial para o desenvolvimento de uma plataforma de monitorização eram os microgéis do copolímero poli(NIPAAm-co-MAA) (aqui designado por P(NIPAAm-co-MAA)), preparados com 10% de MAA (razão mássica relativa ao NIPAAm). A copolimerização com MAA conferiu aos microgéis, quer grupos funcionais disponíveis para posterior funcionalização, quer capacidade de resposta ao pH, aumentando assim a gama de aplicações destes microgéis [14, 15]. Quando imersas em ambiente fisiológico (pH, temperatura e força iónica) as partículas apresentavam cerca de 11  $\mu\text{m}$ . Um resultado muito interessante foi que estas partículas apresentavam também uma malha suficientemente larga para permitir a permeação de metaloproteases (como MMP-9) através delas. Por último, os



estudos realizados para avaliação das propriedades reológicas e da biocompatibilidade destas partículas mostraram que estas tinham valores de viscoelasticidade conformes com os pretendidos e que não apresentavam qualquer efeito tóxico sobre culturas de fibroblastos [13].

Os microgéis de P(NIPAAm-co-MAA) apresentam uma capacidade de inchamento que depende drasticamente da temperatura e do pH do meio, embora com ordens de grandeza que variam consoante a composição do copolímero relativamente a cada monómero. Esta capacidade de inchamento pode ser usada para controlar a libertação de fármacos incorporados na matriz do microgel. Assim, impregnou-se 5-fluorouracil (5-FU) em microgéis com diferentes composições relativas dos dois monómeros NIPAAm e MAA para avaliar o desempenho dos microgéis sintetizados como sistemas pulsáteis de libertação de fármacos. Os perfis farmacocinéticos de libertação do 5-FU em função da temperatura e do pH do meio estão representados na Figura 5. É evidente a resposta dos microgéis aos dois estímulos, temperatura e pH. A 37°C, o microgel apresenta uma estrutura colapsada e por isso só se observa uma pequena libertação de fármaco enquanto que à temperatura mais baixa, em que se tem T menor que LCST, o microgel passa para uma estrutura expandida e quase todo o 5-FU se liberta imediatamente. As diferenças nas quantidades de 5-FU libertados (~2 mg 5-FU/g de microgel, quando se têm partículas de P(NIPAAm-co-MAA) 60:40 e ~4 mg 5-FU/g de microgel, quando se usam partículas de P(NIPAAm) são devidas às diferentes cargas electrostáticas predominantes no 5-FU e no microgel. O estudo de libertação *in vitro* em função do pH mostra claramente o efeito de pulso que se consegue por manipulação do pH.

#### REVESTIMENTO DE ESTRUTURAS POROSAS

O desenvolvimento de membranas ou outros dispositivos 3D com capacidade de resposta a estímulos externos pode ser conseguido utilizando metodologias diferentes: (i) uma consiste na síntese dos materiais inteligentes

(polímeros ou copolímeros) seguida do seu processamento por forma a obter as membranas, "scaffolds" ou outros dispositivos; (ii) outra consiste em modificar por algum processo os materiais 3D ou membranas por forma a incorporar os polímeros inteligentes. Contudo, neste artigo focaremos apenas os trabalhos em que o desenvolvimento de dispositivos poliméricos inteligentes se baseou em metodologias assistidas por CO<sub>2</sub> supercrítico na síntese ou no processamento dos materiais, numa tentativa de desenvolver e aplicar processos mais sustentáveis que envolvem menos solventes orgânicos e menos passos de purificação, limpeza e secagem.

Apesar da motivação inicial do desenvolvimento de sistemas poliméricos inteligentes ter sido a de administração de moléculas terapêuticas, muitas outras aplicações têm vindo a surgir em áreas como engenharia de tecidos e medicina regenerativa, bio-separação e desenvolvimento de sistemas de microfluidica. Quando se têm em vista aplicações biomédicas é extremamente importante evitar o uso e manipulação de quaisquer solventes orgânicos potencialmente tóxicos que se possam acumular nos materiais durante os passos de síntese ou processamento. A possibilidade

de sintetizar de uma forma tão eficaz e tão controlada diferentes polímeros e copolímeros em CO<sub>2</sub> supercrítico abriu uma janela de oportunidades para o desenvolvimento destes materiais inteligentes. Como o CO<sub>2</sub> supercrítico consegue solubilizar quantidades apreciáveis de monómeros do tipo acrilato, tais como o NIPAAm e o N,N'-dietilacrilamida (DEAAm), entre outros, e tem elevadas difusividades, consegue transportar os monómeros, impregnando diferentes estruturas porosas, e produzir *in situ* os correspondentes polímeros, revestindo os materiais com os produtos da reação. A prova deste conceito foi feita realizando a polimerização do NIPAAm sobre a matriz de "scaffolds" de quitosano previamente preparados por liofilização [10]. Numa das imagens de microscopia eletrónica de varrimento incluída na Figura 6 vê-se a morfologia típica de "scaffolds" de quitosano impregnados com PNIPAAm. Estes "scaffolds" mostraram-se com capacidade de resposta a variações de temperatura, e também ao pH, devido às propriedades intrínsecas à matriz de quitosano, sem que a metodologia aplicada compromettesse, quer a porosidade, quer a biodegradabilidade desses mesmos "scaffolds". Num outro estudo, o CO<sub>2</sub> supercrítico foi também aplicado primeiro para a reticu-

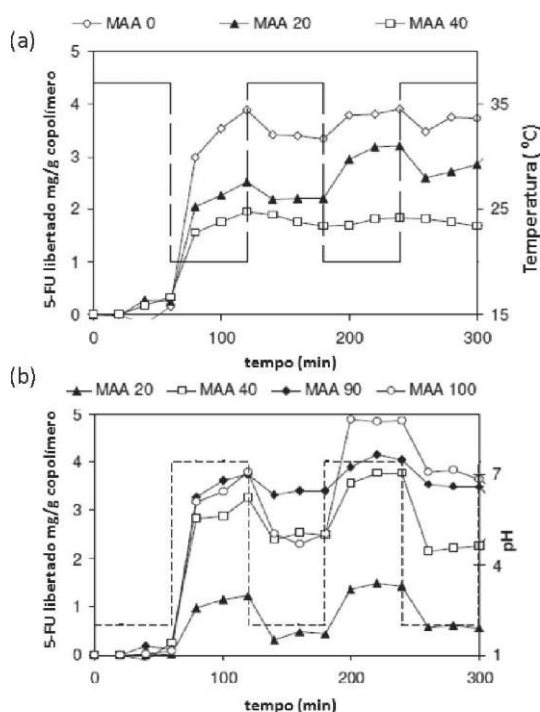


Figura 5 – Perfis farmacocinéticos de libertação do 5-fluorouracil a partir de microgéis de P(NIPAAm-co-MAA) a diferentes temperaturas e pH. Adaptado de [16]



lação com glutaraldeído de “scaffolds” de quitosano e colagénio (CHT-CLG “scaffolds”) e de seguida para polimerizar *in situ* DEAAm com a mesma metodologia já descrita [17].

Para explorar as potencialidades desta metodologia de revestimento de estruturas porosas poliméricas utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico realizaram-se outros estudos envolvendo matrizes de diferentes materiais. Num dos estudos, revestiram-se membranas de poli(sulfona) (PSF) e outras preparadas a partir de compósitos de PSF com poliácilonitrilo (PAN), com dois hidrogéis diferentes, PNIPAAm e PDEAAm. Num primeiro passo, prepararam-se as membranas porosas de PSF por inversão de fases induzida por CO<sub>2</sub> supercrítico [18]; de seguida, as membranas de PSF de morfologia bem definida foram revestidas/impregnadas com PNIPAAm por polimerização *in situ*. Para preservar a integridade do revestimento de PNIPAAm produzido, realizou-se a síntese na presença de agente reticulante, MBAm. Assim, o sistema pode inchar ou colapsar em meio aquoso, isto é, estender as suas cadeias ou colapsá-

las e, conseqüentemente, abrir ou fechar os poros da matriz sem que o PNIPAAm se dissolva. Este mecanismo reversível de distensão e contração das cadeias poliméricas traduz-se num sistema regulador “on-off” de controlo da permeabilidade da membrana. Quando a membrana está a uma temperatura inferior à LCST, só um pequeníssimo fluxo de água pode atravessar a membrana (permeabilidade à água ~ 0 L m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup>), pelo contrário, quando a temperatura é maior que a LCST, obtém-se um valor de permeabilidade à água > 300 L m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup>. Pelo que nos é dado a saber, este enorme e repentino aumento de permeabilidade é a maior razão on-off reportada na literatura para permeabilidade à água em membranas inteligentes [19]. Isto significa que, com a densidade superficial que o PNIPAAm adquiriu à superfície dos poros e com o peso molecular com que foi sintetizado neste trabalho, as cadeias hidrofílicas do PNIPAAm adquirem uma conformação tão distendida abaixo de 32°C que obstruem de uma forma notável os poros da membrana, reduzindo o seu tamanho efetivo. Pelo contrário, acima da LCST, as interações entre

as cadeias do PNIPAAm tornam-se predominantemente hidrofóbicas com rompimento das pontes de hidrogénio estabelecidas com a água; as cadeias poliméricas assumem então uma conformação colapsada, os poros da matriz suporte ficam desimpedidos e permitem assim um maior fluxo de água como se esquematiza na Figura 7.

No caso do estudo de membranas compósitas de poli(sulfona) e poliácilonitrilo (membranas PSF/PAN), os autores verificaram que variando a razão de PAN nas soluções de polímero de partida, conseguiam controlar a morfologia da estrutura porosa em termos de tamanho médio de poro, porosidade global da membrana e as suas propriedades mecânicas, otimizando assim as propriedades da matriz de suporte para posterior revestimento com PNIPAAm e PDEAAm [20]. Após o revestimento das membranas com estes dois polímeros que têm capacidade de resposta à temperatura, as membranas apresentaram propriedades completamente díspares. Enquanto as membranas revestidas com PDEAAm apresentaram permeabilidades reguláveis por variação de temperatura e boa eficiência em processos de bio-separação, evidenciada nos ensaios de separação de duas proteínas modelo de tamanhos diferentes, albumina de soro bovino (BSA) e lisozima (LYS), as membranas PSF/PAN revestidas com PNIPAAm não conseguiram adquirir capacidade de resposta a variações de temperatura, apresentando assim perfis de permeação de proteínas muito semelhantes abaixo e acima da LCST do PNIPAAm.

Como se demonstrou através dos exemplos anteriores, o desempenho de uma dada membrana, que foi desenhada para responder a estímulos de temperatura, resulta da combinação de diferentes fatores estruturais e químicos. O resultado da interação entre as características morfológicas e composição química das matrizes suportes com os revestimentos de hidrogéis que respondem à temperatura pode assim conduzir a membranas com boa capacidade de resposta à temperatura (ex. membrana de PSF revestida com PNIPAAm) ou, pelo contrário, produzir outras (ex. mem-

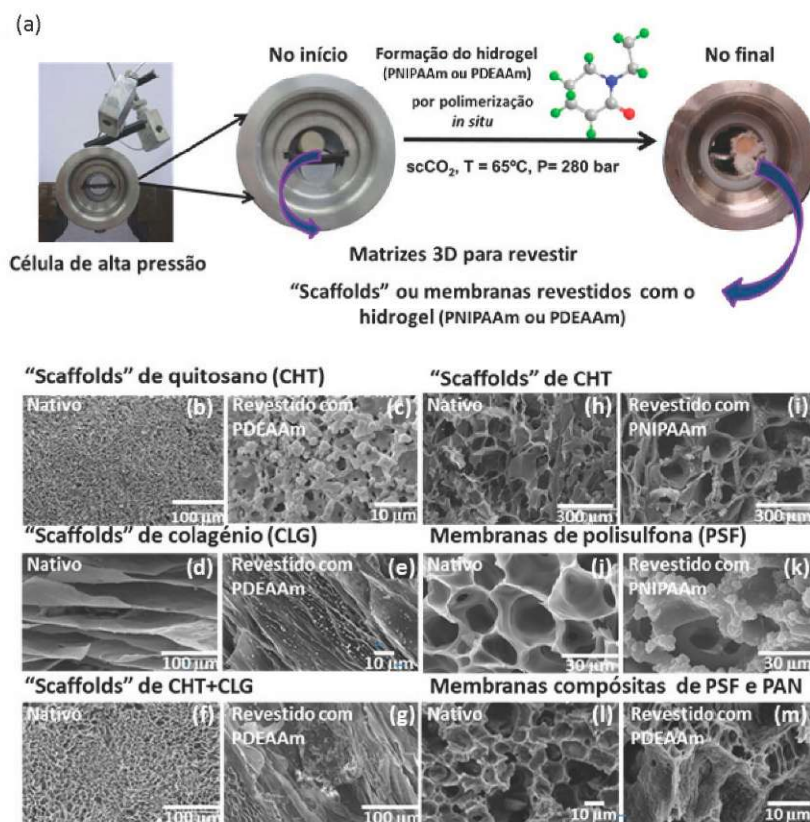
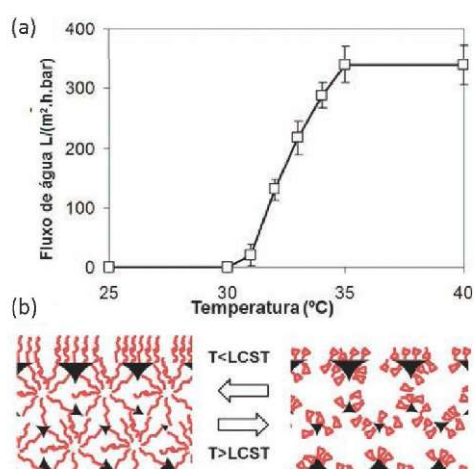


Figura 6 – (a) Esquema da metodologia para revestimento de diversas matrizes poliméricas com diferentes hidrogéis em CO<sub>2</sub> supercrítico. (b) a (m) imagens de microscopia eletrónica de varrimento de scaffolds e membranas antes e após o revestimento com os hidrogéis

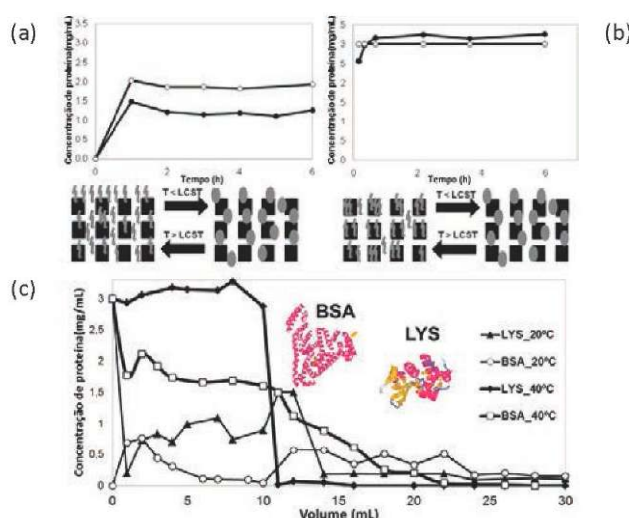


brana de PSF-PAN revestida com PNIPAAm) em que o hidrogel deixa de conseguir responder (Figura 8).

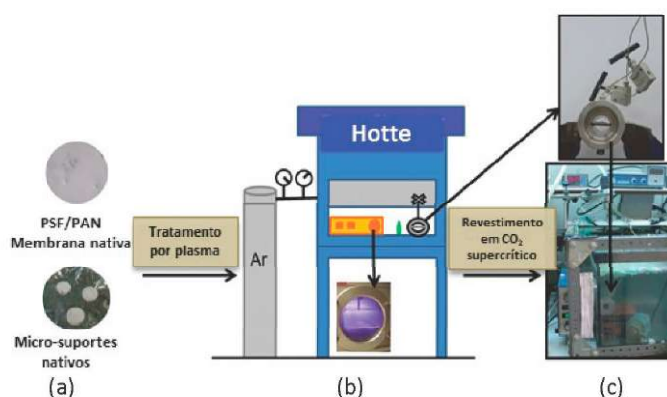
Uma das metodologias mais usada para funcionalizar ou revestir superfícies com polímeros inteligentes consiste em proceder ao enxerto destes polímeros por ligações covalentes às superfícies suporte. Habitualmente, o procedimento começa com a ativação da superfície dos suportes com espécies radicalares, a partir das quais se inicia a polimerização por adição de monómero. Um processo simples para ativar as superfícies é irradiá-las com um gás na forma de plasma (ex. plasma de argon) e assim criar os iniciadores radicalares à superfície. Nas técnicas mais convencionais de “enxerto” (“grafting”), os materiais são ativados radicalmente e imersos em solução de monómero. No final do processo, há que proceder a inúmeros passos de lavagem, nuns casos com solventes orgânicos, noutros com água, para eliminar completamente quaisquer vestígios de monómero retido nos suportes. As superfícies revestidas utilizando esta metodologia apresentam em geral alguma irregularidade na morfologia da camada de hidrogel depositada, quer em termos de espessura da camada, quer em termos de densidade de polímero enxertado [21]. Esta limitação pode ser impeditiva do uso desta metodologia para aplicações em que há necessidade de um grande controlo da nano- e microestrutura das superfícies. Recentemente, o nosso grupo desenvolveu uma metodologia mais limpa combinando a ativação por plasma com a polimerização em CO<sub>2</sub> supercrítico. Esta estratégia integrada foi testada em diferentes materiais e em dispositivos com diferentes geometrias, permitindo a obtenção dos materiais revestidos com camadas de hidrogéis com morfologia controlada, sem vestígios de quaisquer reagentes e prontos para usar sem que houvesse necessidade de passos suplementares de purificação. Recentemente, Barroso *et al.* [22] demonstraram a aplicabilidade e a eficiência desta estratégia, quer para revestir membranas porosas de PSF/PAN com PDEAAm, quer para revestir partículas aqui designadas por micro-suportes, cytopore 2 (CYT2) e cytodex 3 (CYT3) com



**Figura 7** – (a) Variação do fluxo de água através de uma membrana de poli(sulfona) (PSF) revestida com PNIPAAm. (b) representação esquemática do mecanismo de controlo de tamanho de poro por variação de temperatura: a  $T < LCST$ , as cadeias poliméricas estão expandidas, os poros ficam obstruídos, diminuindo a permeabilidade; a  $T > LCST$ , as cadeias poliméricas estão colapsadas, os poros abrem, aumentando a permeabilidade. Adaptado de [18]. Copyright (2009) Royal Society of Chemistry



**Figura 8** – Perfis de permeação da albumina do soro bovino (BSA) a 20°C (●) e a 40°C (○): através de membranas de (a) poli(sulfona) (PSF) e de (b) PSF/PAN (90:10) revestidas com PNIPAAm obtido por polimerização *in situ* em CO<sub>2</sub> supercrítico; (c) perfis de permeação da albumina do soro bovino (BSA) e da lisozima (LYS) através de membranas de PSF/PAN (90:10) revestidas com PDEAAm: permeação de BSA a 20°C (●), permeação de BSA a 40°C (○), permeação de LYS a 20°C (▲) e permeação de LYS a 40°C (Δ). Adaptado (com permissão) de [20]. Copyright (2011) Wiley Online Library



**Figura 9** – (a) Matrizes poliméricas. (b) ativação das matrizes poliméricas por tratamento com plasma e introdução das matrizes ativadas na célula de alta pressão para posterior polimerização em CO<sub>2</sub> supercrítico. (c) instalação de alta pressão usada para realizar a polimerização dos hidrogéis sobre as matrizes ativadas. Adaptado (com permissão) de [22]. Copyright (2012) American Chemical Society



PNIPAAm, micro-suportes estes utilizados em bio-reatores aquando da expansão *ex-vivo* de células. O procedimento aplicado tem dois passos essenciais: primeiro, a formação de radicais à superfície da matriz suporte por tratamento com plasma (ex. tratamento com plasma de árgon) e, segundo, a síntese do hidrogel em CO<sub>2</sub> supercrítico.

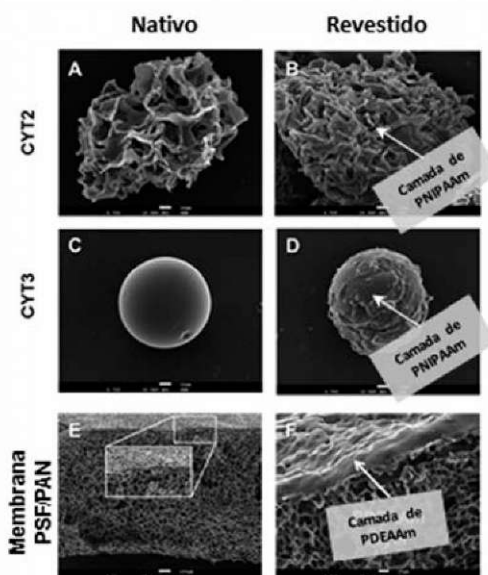
A polimerização *in situ* do NIPAAm sobre CYT2 e CYT3 ativados e do DEAAm a partir das membranas de PSF/PAN ativadas foi feita seguindo o procedimento habitual já descrito em artigos anteriores [10, 18], mas com as seguintes modificações [22]: i) os hidrogéis foram sintetizados na instalação de alta pressão usando uma célula com um separador central, a 37°C e 20 MPa, assegurando-se nestas condições de alta densidade um elevado poder solvente para o CO<sub>2</sub>; ii) sem a adição de iniciador radicalar, pois as matrizes já se encontravam previamente ativadas por tratamento com plasma; iii) todos os materiais foram manipulados numa hotte com atmosfera inerte controlada, para minimizar quaisquer reações secundárias com o oxigénio do ar e formação de peróxidos durante a transferência dos materiais da câmara do plasma para a célula de alta pressão (ver Figura 9). No final da reação, os materiais são lavados com CO<sub>2</sub> fresco para assegurar a remoção de qualquer monómero que não tenha reagido. Quer o PNIPAAm, quer o PDEAAm foram sintetizados sem qualquer reticulante para maximizar a capacidade de resposta a estímulos de temperatura [10].

Como já foi dito, o cytopore 2 (CYT2) e o cytodex 3 (CYT3) são exemplos de microesferas utilizadas para a expansão de células que precisam de pontos de aderência para a sua proliferação [23, 24]. No final, as células expandidas são recuperadas por um processo de tripsinização, que consiste na utilização de uma enzima proteolítica, designada por tripsina, para lisar (quebrar) o citoesqueleto celular que fornece sustentação às células para aderirem aos suportes em que cresceram. Esta técnica de recolha das células leva a consideráveis perdas das células viáveis. Há necessidade de desenvolver estratégias

alternativas à tripsinização que consigam promover a desadsorção das células aderentes de uma forma menos agressiva, como seja a utilização de revestimentos inteligentes que consigam regular a desadsorção das células. A expansão *ex-vivo* de células estaminais mesenquimatosas é feita em reatores a 37°C, que é superior à LCST do PNIPAAm (LCST 32°C); se a temperatura descer abaixo da LCST, as cadeias do PNIPAAm enxertadas nos suportes sofrem uma alteração brusca conformacional, passando do estado colapsado (hidrofóbico) para um estado expandido (hidrofílico), com consequente desadsorção das células devido ao abaixamento de temperatura de apenas alguns graus centígrados. A análise dos materiais revestidos (CYT2, CYT3 e as membranas de PSF/PAN) por microscopia eletrónica de varrimento comprovou a formação de camadas contínuas de hidrogel, revestindo homoganeamente as superfícies dos suportes.

O estudo de superfícies modificadas ou funcionalizadas tem sido feito muitas vezes apenas em estratos 2D, mas os exemplos aqui apresentados mostram que o estudo em dispositivos 3D deverá ser cada vez mais importante. Os materiais desenvolvidos uti-

lizando processos que envolvem CO<sub>2</sub> supercrítico demonstram claramente a versatilidade desta tecnologia: a possibilidade de produzir desde nano a macro-suportes com elevada pureza, biocompatibilidade e ainda com capacidade de responder a estímulos de temperatura, vai com certeza contribuir de uma forma significativa para atingir o objetivo último de conseguir expandir *ex-vivo* células estaminais em número que seja clinicamente relevante; o revestimento de membranas com hidrogéis capazes de responder a estímulos externos com grande controlo da morfologia, espessura e densidade do hidrogel constitui também um avanço importante no desenvolvimento de membranas porosas, com capacidade de responder a variações de estímulos externos, para processos avançados de separação e purificação de biomoléculas. Facilmente se antecipa que as tecnologias apresentadas podem ser facilmente usadas numa diversidade de materiais suporte e para revestimentos poliméricos diversos com inúmeras aplicações potenciais no desenvolvimento de dispositivos de microfluidica que respondam a estímulos, em plataformas programáveis de libertação controlada de fármacos, em medicina regenerativa e biotecnologia.



**Figura 10** – Imagens dos micro-suportes, antes e depois do processo de revestimento com os hidrogéis, obtidas por microscopia eletrónica de varrimento: (a) CYT2 nativo; (b) CYT2 revestido com PNIPAAm; (c) CYT3 nativo; (d) CYT3 revestido com PNIPAAm; (e) membrana nativa de PSF/PAN com uma região amplificada para melhor visualização dos microporos existentes na superfície de topo da membrana; (f) membrana de PSF/PAN revestida com uma densa camada de PDEAAm obstruindo completamente os poros da superfície. Adaptado (com permissão) de [22]. Copyright (2012) American Chemical Society



Nos últimos anos assistimos ao estabelecimento de novas estratégias mais sustentáveis de síntese e processamento de polímeros que se revelam capazes de minimizar o número de solventes que se usam num processo químico, ao mesmo tempo que se apresentam como tendo uma variedade de ferramentas interdisciplinares que permitirão o desenvolvimento desde nano- a macroestruturas com uma enorme variedade de aplicações. A verdadeira afirmação destas tecnologias só acontecerá com a demonstração da sua viabilidade técnica e económica à escala industrial.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, pelo financiamento dos projetos de investigação para desenvolvimento de sistemas inteligentes MIT-Pt/BS-CTRM/0051/2008, desenvolvimento de partículas inteligentes para inalação PTDC/EQU-EQU/116097/2009, e bolsas de doutoramento: SFRH/BD/35382/2007 (E. Costa), SFRH/BD/62475/2009 (T. Barroso), SFRH/BD/75094/2010 (M. Coelho), SFRH/BD/74730/2010 (V. Correia), SFRH/BD/51188/2010 (T. Reis), SFRH/BD/16908/2004 (M. Temtem), SFRH/BPD/38014/2007 (V. Raje), ao Programa MIT-Portugal (Área de Sistemas de Bioengenharia), FEDER e FSE, à Fundação Calouste Gulbenkian pelo financiamento do equipamento de Plasma, ao Laboratório de Análises REQUIMTE e a todos aqueles que têm contribuído para o desenvolvimento destes mesmos projetos.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Kost, R. Langer, Responsive polymeric delivery systems, *Advanced Drug Delivery Review* 46 (2001) 125–148.
- [2] P. Gupta, K. Vermani, S. Garg, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discovery Today* 7 (2002) 569–579.
- [3] B. Jeong, A. Gutowska, Lessons from nature: stimuli responsive polymers and their biomedical applications. *Trends Biotechnology* 20 (2002) 305–311.
- [4] M.S. Shim, Y.J. Kwon, Stimuli-responsive polymers and nanomaterials for gene delivery and imaging applications, *Advanced Drug Delivery Review* (2012), doi:10.1016/j.addr.2012.01.018.
- [5] L.Y. Galaev, B. Mattiasson, 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine. *Trends Biotechnology* 17 (2000) 335–340.
- [6] J. Kobayashi, A. Kikuchi, K. Sakai, T. Okano, Aqueous chromatography utilizing hydrophobicity-modified anionic temperature-responsive hydrogel for stationary phases. *Journal of Chromatography A* 958 (2002) 109–119.
- [7] E. Costa, Bioactive beads for local sensing of proteases in 3D engineered tissues. Dissertação de doutoramento, FCT/UNL, Lisboa, 2009.
- [8] Y. Kaneko, R. Yoshida, K. Sakai, Y. Sakurai, T. Okano, Temperature-responsive shrinking kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) copolymer gels with hydrophilic and hydrophobic co-monomers. *Journal of Membrane Science* 101 (1995) 13–22.
- [9] (a) P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 2000. (b) V.K. Ahluwalia, M. Kidwai, *New Trends in Green Chemistry*, Springer, 2004. (c) F.M. Kerton, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, Eds J.H. Clark, G.A. Kraus, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2009.
- [10] M. Temtem, T. Casimiro, J.F. Mano, A. Aguiar-Ricardo, *Green Chemistry* 9 (2007) 75–79.
- [11] T. Casimiro, A.M. Banet-Osuna, A.M. Ramos, M. Nunes da Ponte, A. Aguiar-Ricardo, Synthesis of Highly Cross-Linked Poly(Diethylene Glycol Dimethacrylate) Microparticles in Supercritical Carbon Dioxide. *European Polymer Journal* 41 (2005) 1947–1953.
- [12] T. Casimiro, A. Shariati, C.J. Peters, M. Nunes da Ponte, A. Aguiar-Ricardo, Phase Behavior Studies of a Perfluoropolyether in High-Pressure Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 224 (2004) 257–261.
- [13] E. Costa, J. de-Carvalho, T. Casimiro, C. Lobato da Silva, M. Teresa Cidade, A. Aguiar-Ricardo, Tailoring thermoresponsive microbeads in supercritical carbon dioxide for biomedical applications, *Journal of Supercritical Fluids* 56 (2011) 292–298.
- [14] E. Costa, M. Coelho, L.M. Ilharco, A. Aguiar-Ricardo, P.T. Hammond, Tannic Acid Mediated Suppression of PNIPAAm Microgels Thermoresponsive Behavior, *Macromolecules* 44 (2011) 612–621.
- [15] E. Costa, M. Lloyd, C. Chopko, A. Aguiar-Ricardo, P. Hammond, Tuning Smart Microgel Swelling and Responsive Behavior through Strong and Weak Polyelectrolyte Pair Assembly, *Langmuir* 28 (2012) 10082–10090.
- [16] M. Temtem, Development of biocompatible and "smart" porous structures using CO<sub>2</sub>-assisted processes. Tese de doutoramento, FCT/UNL, Lisboa, 2009. Web: [http://run.unl.pt/bitstream/10362/1978/1/Temtem\\_2009.pdf](http://run.unl.pt/bitstream/10362/1978/1/Temtem_2009.pdf).
- [17] M. Temtem, T. Barroso, T. Casimiro, J.F. Mano, A. Aguiar-Ricardo, Dual stimuli responsive poly(N-isopropylacrylamide) coated chitosan scaffolds for controlled release prepared from a non-residue technology, *Journal of Supercritical Fluids* 66 (2011) 398–404.
- [18] M. Temtem, D. Pompeu, T. Barroso, J. Fernandes, P.C. Simões, T. Casimiro, A.M. Botelho do Rego, A. Aguiar-Ricardo, Development and characterization of a thermoresponsive polysulfone membrane using an environmental friendly technology, *Green Chemistry* 11 (2009) 638–645.
- [19] D. Wandera, S.R. Wickramasinghe, S.M. Husson, Stimuli-responsive membranes, *Journal of Membrane Science* 357 (2010) 6–35.
- [20] T. Barroso, R. Viveiros, M. Coelho, T. Casimiro, A. Botelho do Rego, A. Aguiar-Ricardo, "Influence of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N,N'-diethyl acrylamide) coatings on polysulfone/polyacrylonitrile-based membranes for protein separation", *Polymer Advanced Technologies* (2011), doi:10.1002/pat.2057.
- [21] T. Desmet, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, E. Schacht, P. Dubruel, Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review. *Biomacromolecules* 10 (2009) 2351–2378.
- [22] T. Barroso, R. Viveiros, M. Temtem, T. Casimiro, A. Botelho do Rego, A. Aguiar-Ricardo, A combined strategy to surface-graft stimuli-responsive hydrogels using plasma activation and supercritical carbon dioxide, *ACS Macro Letters* 1 (2012) 356–360.
- [23] A.K.-L. Chen, X. Chen, A.B.H. Choo, S. Reuveny, S.K.W. Oh, *Stem Cell Research* 7 (2011) 97–111.
- [24] Y. Nie, V.D.J. Bergendahl, J.M. Hei, S.M. Jones, P. Palecek, *Biotechnology Progress* 25 (2009) 20–31.



# Submit Now!

## ChemistryOPEN

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

[www.chempubsoc.eu](http://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](http://www.chemistryopen.org)

A Journal of



ChemPubSoc  
Europe

 WILEY Open Access

 WILEY-VCH



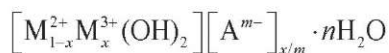
# O PROGRAMA CIÊNCIA 2007 NO CQB – DAS MOLÉCULAS AOS NANOMATERIAIS E À BIOMEDICINA

PEDRO D. VAZ<sup>1</sup>, CARLA D. NUNES<sup>1,\*</sup>, OLINDA C. MONTEIRO<sup>1</sup>, ANA S. VIANA<sup>1</sup>, RODRIGO F. M. DE ALMEIDA<sup>1</sup> E PEDRO LIMA<sup>1</sup>

O Centro de Química e Bioquímica (CQB; <http://cqb.fc.ul.pt>) foi fundado em 2001 na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa tendo, por isso, recentemente celebrado o seu décimo aniversário. Um dos aspetos mais importantes na génese do CQB foi o intuito de criar um ambiente de trabalho onde grupos de investigação com diferentes interesses em Química e Bioquímica pudessem estabelecer interações profícuas nas fronteiras dessas duas áreas. Tal filosofia tem estado sempre presente no Centro, e os doze grupos que atualmente constituem o CQB colaboram, frequentemente, na preparação e caracterização de moléculas e materiais com funcionalidades específicas em vista, e no estudo de regulação bioquímica, etiologia e terapêutica de doenças. Um bom espelho disso são os trabalhos descritos no presente artigo, da iniciativa dos seis investigadores que integraram o CQB na sequência do programa Ciência 2007, lançado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

## ARGILAS COMO RESERVATÓRIO DE IÕES PARA MALDI-MS – PEDRO D. VAZ

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como argilas aniónicas, de que a hidrotalcite (HT) é um bom exemplo, constituem uma importante classe de minerais naturais. A sua estrutura é formada por lamelas de óxidos metálicos mistos e apresentam um espaço interlamelar com aniões. Tais materiais têm a capacidade de intercalar aniões, tornando-se muito versáteis em termos de manipulação estrutural. A sua síntese laboratorial é bastante fácil e, além disso, apresentam não só uma química de intercalação rica, com a qual se pode jogar, mas, também, uma vasta gama de composições [1]. Este último aspeto é refletido pela sua fórmula geral,



onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  representam catiões metálicos como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $A^{m-}$  um anião simples como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $x$  a quantidade relativa de  $M^{3+}$ , correlacionando também com o espaçamento das lamelas [1]. O espaçamento interlamelar é dinâmico, dependendo do tamanho dos aniões intercalados (hóspedes; podem variar de aniões simples orgânicos ou inorgânicos até biomoléculas carregadas

negativamente) e do grau de hidratação. A intercalação de aniões pode ser efetuada por meio de reidratação de um precursor calcinado, por troca iónica direta ou, ainda, por síntese do HDL na presença do anião [1].

Estes materiais encontram aplicações em campos como a catálise, a fotoquímica, ou o ambiente (para captação de metais, compostos orgânicos voláteis ou poluentes orgânicos persistentes) [2]. Podem também ser utilizados em problemas de saúde humana, atuando, por exemplo, como reservatórios de aminoácidos/péptidos. Em particular, a hidrotalcite,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}]$ , é comercializada como antiácido sob o nome comercial *Talcid*<sup>®</sup> pela Bayer Healthcare.

Uma outra aplicação importante dos hidróxidos duplos lamelares é a análise por espetrometria de massa com ionização por dessorção *laser* assistida por matriz (MALDI-MS) [3]. A espe-

trometria de massa é uma técnica que tem vindo a evoluir aceleradamente, mediante o desenvolvimento de espectrómetros cada mais sensíveis e de novas técnicas de ionização. O MALDI-MS é um método suave e eficaz de ionização de compostos termolábeis e não voláteis, como biomoléculas (péptidos, proteínas, oligonucleótidos e oligossacáridos) ou polímeros. A sua principal desvantagem é o facto de as matrizes orgânicas tradicionalmente usadas (ácidos  $\alpha$ -cianocinâmico ou 2,5-dihidroxibenzóico) na ionização de amostras com baixo peso molecular (ex. aminoácidos) interferirem, frequentemente, na análise [4]. Verificou-se, porém, que nestes casos era possível solucionar o problema mediante intercalação dos compostos a analisar (ex. triptofano e fenilalanina) na hidrotalcite, usando-a posteriormente sem a adição de qualquer outra matriz na análise MALDI-MS (Figura 1). Isto foi demonstrado tirando partido das potencialidades de um espectrómetro

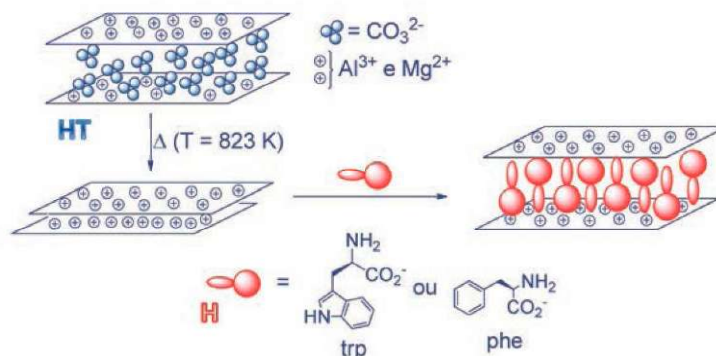


Figura 1 – Intercalação de hóspedes (H) triptofano (trp) e fenilalanina (phe) no espaço interlamelar da hidrotalcite (HT)

<sup>1</sup> Centro de Química e Bioquímica e Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa  
\* cmnunes@fc.ul.pt



de massa de ressonância ciclotrônica de íon com transformada de Fourier (FT-ICR-MS), conforme ilustrado na Figura 2. Esta infraestrutura existente no CQB é única no país e possui uma fonte combinada de *electrospray* e MALDI. A espectrometria de massa com FT-ICR é presentemente a técnica que permite realizar estudos nesta área com as mais altas resolução e exatidão [5].

Além disso, durante as experiências de MALDI-MS, verificou-se não haver interferência do material hospedeiro, isto é, não são detetados íons pertencentes ao material hospedeiro, mostrando que a argila é estável sob tais condições, o que é uma vantagem sobre outros sistemas. Mesmo de um ponto de vista económico pode-se tirar vantagem do efeito de memória das argilas, visto que estas podem ser reutilizadas em vários ciclos da experiência de adsorção/análise, realizando um passo de calcinação pelo meio. O processo de ionização é provavelmente baseado num processo de transferência de energia em excesso a partir da argila para o analito, após irradiação com o laser que induz a ejeção dos íons para a fase gasosa [2].

A possibilidade de alterar a natureza do material hospedeiro (HT) para conseguir reter novas moléculas no seu

interior, combinada com a capacidade de os expulsar do espaço interlamelar, quando necessário, constitui uma aplicação de elevado interesse. De um ponto de vista analítico, será vantajoso, uma vez que tais materiais são conhecidos por conseguirem captar uma vasta gama de moléculas com pesos moleculares variados e com diferentes origens. Foi demonstrado que a hidrotalcite pode intercalar muitas espécies, mesmo em baixa concentração. Desta forma permitem o estudo de matrizes complexas, mostrando que estes materiais podem competir com outros métodos, tais como a barra de agitação de extração sortiva.

#### MATERIAIS MESOPOROSOS PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL – CARLA D. NUNES

O confinamento de complexos metálicos em materiais de várias naturezas é um conceito conhecido e utilizado na conceção de novos catalisadores heterogéneos. Os materiais zeolíticos apresentam algumas limitações para este efeito, por se tratarem de materiais microporosos, com um reduzido tamanho dos poros ( $< 12 \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), o que levou a uma investigação intensa, culminando no desenvolvimento de novas estruturas com poros mais largos (materiais mesoporosos). Os materiais porosos classificam-se em três tipos consoante o diâmetro dos

seus poros, canais ou cavidades. Assim, entre  $3 \text{ \AA}$  e  $20 \text{ \AA}$  os materiais designam-se por microporosos (ex. zeólitos), entre  $20 \text{ \AA}$  e  $500 \text{ \AA}$  por mesoporosos e, acima desta gama, por macroporosos.

Avanços significativos nos materiais mesoporosos verificaram-se a partir de 1991, com o aparecimento da família M41S desenvolvida pela Mobil Oil Company [6]. Estes materiais possuem poros com tamanhos bem definidos e um diâmetro uniforme (geralmente entre  $15 \text{ \AA}$  a  $100 \text{ \AA}$ ), assim como elevadas áreas superficiais ( $> 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). O diâmetro dos poros é passível de ser ajustado através da utilização de agentes tensoativos com cadeias carbonadas de tamanho variável e compostos orgânicos incrementadores, como, por exemplo, o 1,3,5-trimetilbenzeno [6, 7]. A família M41S é constituída por três mesoestruturas ordenadas e bem definidas com arranjo de poros hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) ou lamelar (MCM-50), sendo todas elas sintetizadas em meio alcalino. O sistema com o arranjo hexagonal, conhecido como MCM-41, é o membro mais importante e mais exaustivamente estudado da família M41S. Foi descrito pela primeira vez por Kresge e colaboradores [6, 7] e, ao contrário de outros materiais mesoporosos que, geralmente, possuem poros com espaçamentos irregulares, o MCM-41 apresenta canais unidireccionais que se organizam hexagonalmente no espaço como uma colmeia e com uma estreita distribuição do diâmetro dos poros. Entre outras aplicações, os materiais mesoporosos são bons candidatos a suportes de catalisadores, devido ao elevado e uniforme diâmetro dos poros, podendo assim ser usados como hospedeiros para a incorporação de diferentes metais, criando e alargando a atividade no interior das estruturas porosas [8].

Os catalisadores heterogéneos têm provado ser bons candidatos para substituírem os homogéneos. A sua seletividade tem melhorado e a fácil recuperação do meio reacional facilita o seu uso em ciclos consecutivos. Assim têm sido uma prioridade e um desafio para quem trabalha nesta área [8].

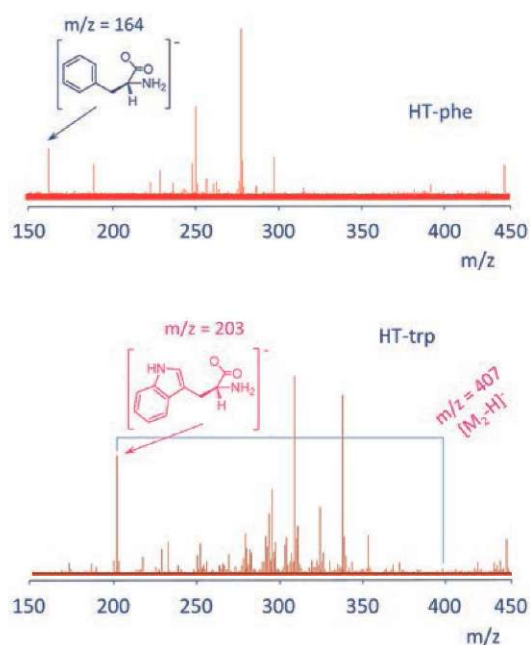
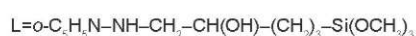


Figura 2 – Espectros de massa de alta resolução por MALDI-MS dos aminoácidos intercalados em HT



A utilização destes materiais tem sido igualmente direcionada para processos de remediação ambiental, associada a novos processos de oxidação. No caso particular da indústria têxtil, os corantes são uma perigosa fonte de contaminação ambiental, devido à sua resistência à biodegradação. Vários processos como sonicação, fotocatalise e reações de Fenton têm surgido como opções para a decomposição de compostos orgânicos em meio ácido ou neutro [9].

Tendo como ponto de partida estas ideias, realizou-se um estudo sobre a fotodegradação da Rodamina B (corante modelo) usando MCM-41 derivatizado com complexos de molibdênio, nomeadamente  $[Mo^{IV}_2(CO)_3L]$  e  $[Mo^{VI}O_2Cl_2L]$  em que:



Estes complexos atuam como catalisadores em reações fotocatalíticas de transferência de oxigênio. Os materiais sintetizados tiram vantagem, quer da elevada área superficial do hospedeiro,

quer das propriedades fotocatalíticas dos complexos (Figura 3) [9].

Para identificar e quantificar os produtos obtidos após a fotodegradação, realizaram-se estudos de espectrometria de massa com ionização por *electrospray*. Obtiveram-se como produtos a anilina, no caso de ser usado o material com  $Mo^{IV}$ , ou anilina, hidroxianilina, ácido benzóico, ácido hidroxibenzoico e dihidropirano, usando o material com  $Mo^{VI}$ . Muito provavelmente obteve-se também  $H_2O$  e  $CO_2$ , mas não são detetáveis por espectrometria de massa. O próprio MCM-41 apresenta alguma atividade fotocatalítica, tendo sido obtido o xanteno como produto maioritário. Como vantagem do processo catalítico é de referir que os testes foram realizados em condições aeróbicas, ou seja, sob atmosfera normal e sem adição de qualquer outro oxidante ( $O_2$  ou  $H_2O_2$ ) resultando assim num processo mais limpo e barato que outros processos publicados (Figura 4).

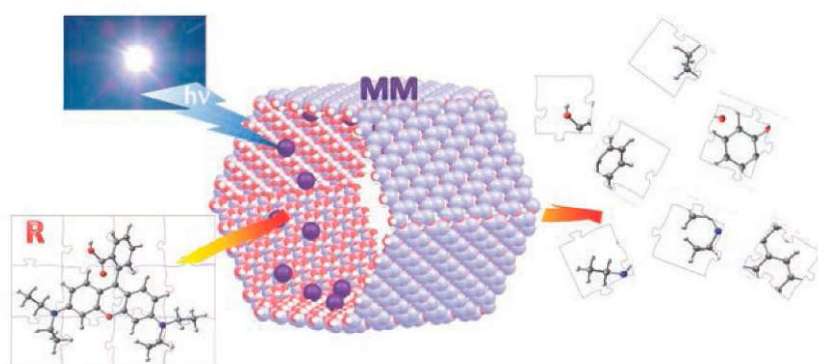


Figura 3 – Fotodegradação catalítica da Rodamina B (R) com materiais mesoporosos (MM)



Figura 4 – Produtos resultantes da fotodegradação da Rodamina B e evolução temporal da degradação do corante em solução e no catalisador

## A ARTE DE COLORIR NANOTUBOS – OLINDA C. MONTEIRO

Um dos maiores desafios da atualidade, na área do desenvolvimento nanotecnológico, é conseguir, por manipulação a uma escala atômica/molecular, um controle preciso das propriedades intrínsecas dos materiais. A síntese de materiais compósitos/híbridos tem sido um dos métodos mais usados para atingir esse objetivo. Desta forma, e como resultado de uma combinação sinérgica de dois ou mais componentes, torna-se possível a criação de novos materiais com propriedades inovadoras ou melhoradas. Este trabalho insere-se nesta temática e tem como principal objetivo o fabrico de novos materiais nanoestruturados com propriedades modificadas.

O interesse nas nanoestruturas de titanatos foi despoletado em 1998 pelo trabalho de Kasuga *et al.* [10]. Os nanotubos de titanatos (TNTs) são capazes de combinar as propriedades e aplicações das nanopartículas de  $TiO_2$  (por exemplo, atividade fotocatalítica) com as propriedades dos titanatos lamelares (por exemplo, capacidade de troca iônica). A sua limitada aplicabilidade como materiais foto-ativos na região do visível deve-se à fraca absorção de energia e à elevada capacidade de recombinação eletrônica. A combinação com um segundo elemento pode permitir ultrapassar estas limitações, por alargamento da banda de absorção e/ou por diminuição da recombinação. Através do recurso a vários processos de fotossensibilização pretende-se derivatizar TNTs de forma a melhorar o seu desempenho ótico na região de radiação visível. Uma criteriosa seleção do(s) sensibilizador(es) a usar permite manipular as propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e magnéticas do material compósito.

### Efeito do solvente

Um dos problemas subjacentes à preparação hidrotérmica de TNTs relaciona-se com o facto de as propriedades do material obtido serem fortemente dependentes da natureza do  $TiO_2$  usado, o que nos levou recentemente a propor um procedimento de



síntese alternativo [11]. A substituição do solvente  $H_2O$  por uma solução de  $NaOH$  10 M resulta na formação de estruturas alongadas em detrimento de nanopartículas esféricas de  $TiO_2$  anatase (Figura 5).

### Troca iônica $Na^+ \rightarrow H^+$

As alterações introduzidas nos TNTs ( $Na_{2-x}H_xTi_3O_7 \cdot nH_2O$ , com  $0 \leq x \leq 2$ ) pelo simples processo de troca iônica  $Na^+ \rightarrow H^+$  revelaram-se bastante interessantes ao estudar as propriedades óticas, de adsorção e foto-catalíticas, destes materiais: a extensão da adsorção de corantes catiónicos é fortemente condicionada pelo grau de substituição de  $Na^+$ ; a banda de absorção sofre desvios para a região do visível com a diminuição da quantidade de sódio na estrutura; quer o desempenho foto-catalítico quer o mecanismo de degradação de poluentes industriais são condicionados pela composição química dos TNTs [12].

### Dopagem com cobalto

Ao contrário do que se passa com o  $TiO_2$  [13], a estrutura, dimensões e morfologia das partículas de TNTs sofrem fortes alterações quando dopadas com cobalto. A introdução do metal na rede cristalina permite ajus-

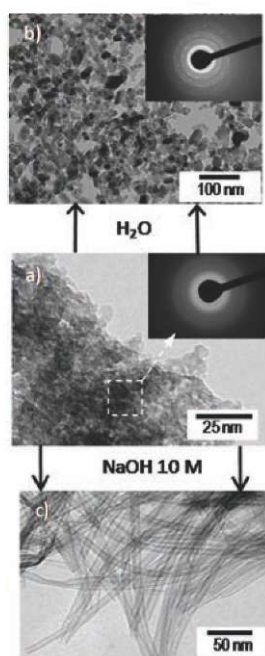


Figura 5 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das partículas do precursor (a) do  $TiO_2$ , (b) e de TNTs (c) preparados por tratamento hidrotérmico

tar o nível de energia das bandas de condução e valência e, conseqüentemente, reduzir a recombinação eletrônica. Observa-se ainda um desvio para o visível da banda de absorção do material.

### Fotossensibilização com semicondutores nanocristalinos/corantes orgânicos

O fabrico de TNTs modificados por fotossensibilização, usando semicondutores nanocristalinos ou corantes orgânicos, permite a expansão do limite de absorção destes materiais até à zona do infravermelho próximo (NIR), dependendo do sensibilizador.

Como exemplo, a decoração dos TNTs com CdS conduz à formação de um nanocompósito (Figura 6). O desvio no valor da energia da banda de absorção é atribuído à presença de CdS apresentando efeitos de confinamento quântico [14]. Presentemente, estes materiais estão a ser estudados para aplicações de base solar (por exemplo foto-catálise e células solares).

### FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES PARA BIOCENSORES – ANA S. VIANA

O desenvolvimento de biossensores eletroquímicos e óticos para aplica-

ção em análises clínicas tem sido alvo de investigação intensa e inovadora. Um dos biossensores mais rentáveis no mercado é o biossensor enzimático, utilizado diariamente por diabéticos, que deteta glicose no sangue por métodos eletroquímicos [15]. Para estender o uso destes dispositivos a matrizes ainda mais complexas, nomeadamente no âmbito do ramo alimentar, existem diversos desafios tecnológicos para melhorar limites de deteção (incluindo inibição da adsorção não específica), estabilidade e miniaturização dos biossensores. Um dos passos determinantes na construção de biossensores é a imobilização adequada de biomoléculas em superfícies, para que a orientação ou possíveis alterações de conformação não comprometam a sua atividade biológica.

No nosso laboratório estamos a estudar um método alternativo de imobilização covalente de biomoléculas em superfícies de ouro, com o objetivo de reduzir consideravelmente o número de passos envolvidos em processos mais convencionais. Estes últimos utilizam, por exemplo, monocamadas auto-montadas de tióis com grupos terminais ( $-NH_2$  ou  $-COOH$ ) suscetíveis de serem ativados para a formação de ligações peptídicas com proteínas [16]. A nova metodologia baseia-se na formação *in situ* de ditiocarbamatos, por reação, num só passo, entre dissulfureto de carbono e grupos amina presentes nos aminoácidos das proteínas e na sua adsorção forte ao ouro. O método foi validado para compostos eletroativos contendo aminas primárias (dopamina) e secundárias (adrenalina) e ainda um aminoácido (triptofano) [17], quer em meio orgânico, quer em meio aquoso. Ao efetuar a reação na presença de nanopartículas de Au e Pt (com diâmetros  $\leq 20$  nm) é possível aumentar significativamente a quantidade de compostos alvo, devido à elevada área superficial das nanopartículas.

A Figura 7(a) ilustra o método utilizado na preparação de um imunossensor anticorpo (imunoglobulina G, IgG) / antígeno (anti-imunoglobulina G, Anti-IgG), que poderá ser adaptado a outros anticorpos de interesse. A proteína A interage especificamente

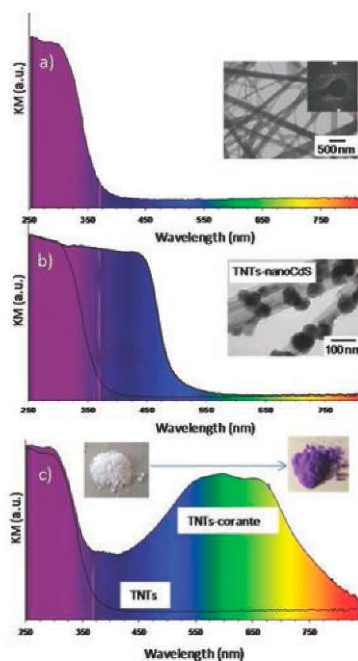


Figura 6 – Espectros óticos de TNTs antes (a) e após sensibilização com CdS nanocristalino (b) e com corante orgânico (c)



com uma zona da IgG, deixando disponível a região do anticorpo que faz o reconhecimento biológico do antígeno. Durante a concepção de estruturas organizadas a nível molecular, é essencial recorrer a técnicas de caracterização complementares que permitam obter uma visão global da interface em cada etapa da modificação. A Figura 7(b) mostra uma imagem da superfície de ouro modificada com proteína A e CS<sub>2</sub> após incubação com IgG, captada por microscopia de força atômica (AFM). Distinguem-se, claramente, inúmeras proteínas individuais (estruturas globulares com 15-20 nm de diâmetro; círculos exemplificam moléculas individuais) com o espaçamento necessário para uma interação eficaz com o antígeno. Tal como o ditiocarbamato formado por reação entre o CS<sub>2</sub> e a proteína A, também as moléculas de CS<sub>2</sub> que não reagiram podem adsorver na superfície (Figura 7(a)). Uma vez que o carbono do CS<sub>2</sub> perde reatividade para os grupos amina após estabelecer uma ligação forte ao ouro, estas moléculas têm um papel crucial na inibição da adsorção física (não específica) das proteínas. A voltametria cíclica (desadsorção reductiva) permite confirmar a presença da ligação Au-S e estimar o número de átomos de S adsorvidos [16]. Utiliza-se também para comprovar a modificação da superfície, incluindo o reconhecimento IgG/Anti-IgG, através do aumento do bloqueio (Figura 7(c)) ao processo redox de uma espécie, [K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>], em solução (decréscimo das correntes de oxidação e redução). A Ressonância de Plasmão de Superfície (SPR) é uma técnica muito sensível para detetar em tempo real as variações no índice de refração da interface. A Figura 7(d) revela uma variação nítida da intensidade do sinal ótico quando existe afinidade biológica estável entre Proteína A/IgG e IgG/Anti-IgG. A lavagem com solução tampão remove as moléculas que interagem fracamente com a superfície modificada. Os resultados são corroborados por Elipsometria, que permite estimar a espessura das diversas camadas/subcamadas e avaliar a capacidade de inibição da adsorção não específica.

A simplicidade do método, a possibilidade de ser efetuado em meio aquoso

so e tamponado e a capacidade para prevenir a adsorção de outras proteínas evidenciam o seu potencial na construção de biossensores.

### COMBATER FUNGOS PATOGENICOS: A LEVEDURA "COMUM" COMO MODELO – RODRIGO F. M. DE ALMEIDA

A frequência de infeções mortais por fungos aumentou dramaticamente nos últimos tempos, em particular entre os doentes com vírus da imunodeficiência humana (HIV) e pacientes com cancro que recebem quimioterapia imunossupressora.

As principais terapias antifúngicas atualmente em uso clínico atuam a nível da membrana plasmática dos fungos, tendo em conta as reconhecidas diferenças entre a membrana desses organismos e das células humanas. Um dos exemplos mais marcantes é a ausência de colesterol, cujo papel é desempenhado nos fungos por uma molécula análoga, o ergosterol (Figuras 8(a) e 8(b)). Apesar das diferenças estruturais entre estas duas moléculas serem subtis, a sua presença nas

membranas confere-lhes propriedades biofísicas marcadamente distintas. Quando a membrana celular é o alvo terapêutico, não basta apenas considerar cada molécula individualmente, uma vez que as moléculas se difundem lateralmente a velocidades elevadas (coeficientes de difusão lateral que podem ser da ordem de 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) e estabelecem inúmeras interações que resultam numa organização altamente hierarquizada com regiões de diferentes composições e propriedades biofísicas, como espessura, fluidez e permeabilidade. Ao contrário da maioria dos fármacos, que atuam especificamente numa molécula alvo, normalmente uma proteína, o mecanismo de ação dos fármacos dirigidos às biomembranas pode passar pelas alterações provocadas na sua organização e propriedades biofísicas, não sendo possível assim identificar um alvo molecular único. Importa, pois, estudar essas propriedades, quer no organismo que provoca a infeção, quer em células animais, para fazer uso dessas diferenças no desenvolvimento de terapias eficazes e de baixa toxicidade para os humanos.

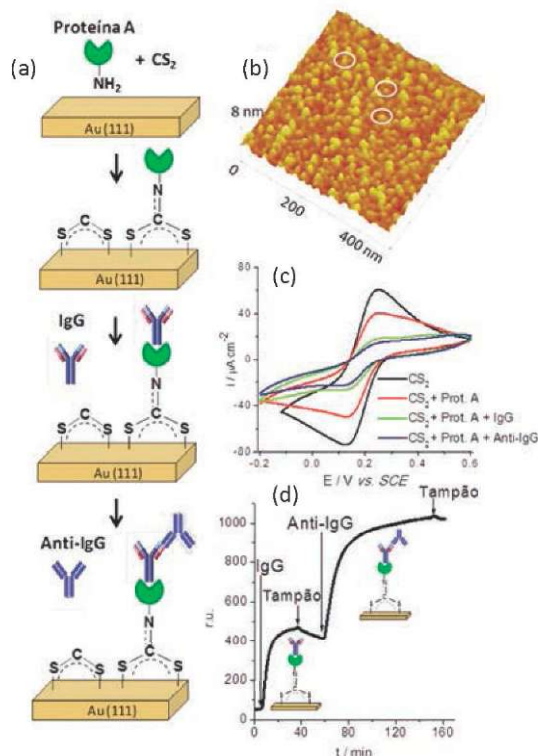


Figura 7 – (a) Esquema ilustrativo do imunossensor anticorpo/antígeno; (b) imagem de AFM (500 x 500 nm<sup>2</sup>), obtida em modo Tapping™ de ouro modificado com CS<sub>2</sub> + Proteína A após incubação com IgG (círculos exemplificam moléculas individuais); (c) voltamogramas cíclicos de 1 mM de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> em tampão fosfato (pH 7) após várias etapas de modificação; e (d) Ensaio de SPR em tempo-real representando as reações de reconhecimento biológico CS<sub>2</sub> + Proteína A/IgG e IgG / Anti-IgG



Felizmente podemos estudar essas propriedades em laboratório num organismo não patogênico, a levedura do fermento de padeiro *Saccharomyces cerevisiae*, uma vez que a composição lipídica da sua membrana plasmática é idêntica à de vários fungos patogênicos. Muitas das ferramentas utilizadas para investigar as membranas de células de mamífero não foram aplicadas à membrana plasmática da levedura, mas é a aplicação dessas mesmas técnicas que permitirá pôr em evidência as diferenças entre elas [18]. Parte do trabalho que temos desenvolvido tem sido, pois, a caracterização das propriedades fotofísicas de sondas de membrana fluorescentes em membranas de células de levedura e em lipossomas que mimetizam as membranas destes organismos e que até hoje têm sido utilizadas quase exclusivamente em células de mamífero.

A membrana da levedura encontra-se compartimentada em regiões identificadas com marcadores proteicos

que são facilmente observáveis por microscopia de fluorescência e que são estáveis no espaço e no tempo [19]. Pelo contrário, nas membranas de mamífero, a não ser que haja barreiras físicas bem definidas, os domínios formados são transientes e de dimensões inferiores à resolução das microscopias óticas convencionais.

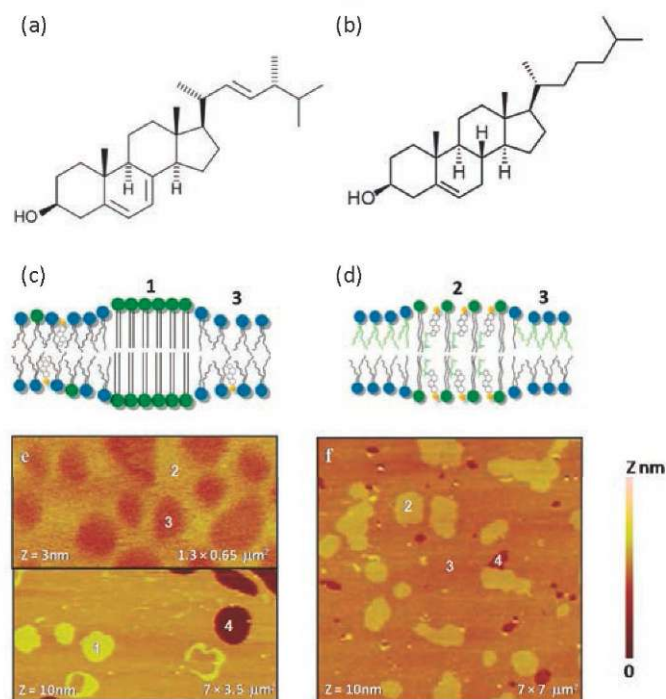
Agora sabemos também que existem diferenças fundamentais a nível da organização lipídica. No nosso laboratório descobrimos que a membrana plasmática da levedura contém domínios do tipo gel [20], isto é, regiões da membrana muito rígidas e ordenadas, com grande conteúdo em esfingolípido e sem esteróis. Esta descoberta contraria o paradigma atual que preconiza a formação de domínios lipídicos com base nas interações esterol-esfingolípido (Figuras 8(c) e 8(d)). Entretanto, já observámos que esse tipo de domínio está presente noutras espécies de fungos (resultados não publicados).

Presentemente, continuamos a caracterizar as propriedades biofísicas da membrana plasmática da levedura, quer *in vivo*, quer *in vitro* [21], usando diferentes abordagens experimentais, que vão desde a espectroscopia e microscopia de fluorescência, até à microscopia de força atômica (Figuras 8(e) e 8(f)), para melhor perceber as semelhanças e diferenças relativamente às membranas das nossas células e contribuir para o desenvolvimento de novas terapias antifúngicas.

#### EXTRATO DE ESPONJA MARINHA PORTUGUESA COM POTENCIAL NO TRATAMENTO DA DOR – PEDRO LIMA

Os avanços em Neurociências e noutras áreas da Biomedicina, como a Cardiologia, ocorrem frequentemente em estreita associação com a descoberta de determinados agentes químicos que nos elucidam sobre o funcionamento dos neurónios e das células musculares. Estes agentes farmacológicos atuam especificamente em proteínas da membrana celular, nomeadamente nos canais iónicos. A função de cada canal iónico tem sido estabelecida recorrendo a esses agentes químicos, que nalguns casos são também usados para fins terapêuticos. Por exemplo, o potencial de ação nos neurónios é levado a cabo pela atividade concertada de múltiplos canais iónicos que conduzem seletivamente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Existe uma grande diversidade de subtipos de canais, cada um com o seu papel fisiológico específico – só canais de  $\text{K}^+$  existem mais de 50 [22]. A utilização de neurofármacos específicos, muitos dos quais provenientes de organismos marinhos, tem sido essencial para avaliar a função de cada um desses subtipos de canais. Existe assim um grande interesse na identificação de novos compostos com atividade em canais para os quais tais fármacos ainda não estão disponíveis.

A combinação de varias técnicas de eletrofisiologia (como o *patch-clamp*), e de imagiologia em tempo real (por exemplo, imagiologia de  $\text{Ca}^{2+}$  neural) permite-nos identificar e caracterizar um eventual efeito farmacológico numa determinada corrente iónica ou um processo celular que pode ser estudado numa célula isolada ou em



**Figura 8** – Comparação entre a composição e a organização da membrana plasmática em fungos (levedura) versus mamíferos. (a, b) estrutura do esteroide predominante nos dois grupos de organismo, (a) ergosterol, (b) colesterol; (c, d) diagrama esquemático de uma membrana com (1) domínios de gel (rico em esfingolípido) ou (2) domínios de líquido ordenado (rico em esteroide e esfingolípido) entre (3) regiões de líquido desordenado (rico em fosfolípidos insaturados). (e, f) imagem de AFM obtida em modo Tapping™ em líquido de bicamadas lipídicas suportadas em mica constituídas por uma mistura ternária que mimetiza os domínios lipídicos de levedura (e) versus mamífero (f). As bicamadas são compostas por dioleoilfosfatidilcolina (fosfolípido insaturado)/palmitoil-esfingomiéline (esfingolípido de mamífero)/colesterol versus palmitoiloleoilfosfatidilcolina (fosfolípido insaturado)/fitoceramida (esfingolípido de levedura)/ergosterol, numa proporção molar de 2:2:1 em ambos os casos. Os diferentes tipos de domínios (1, 2, 3) são identificados por diferenças de espessura da bicamada (Z). (4) corresponde a zonas de substrato (mica) descoberto



tecidos *ex vivo*, nomeadamente em fatias de cérebro de ratos.

O caso aqui apresentado referente a um composto extraído de uma esponja marinha capturada em águas portuguesas constitui um exemplo desta abordagem (colaboração com Doutora Helena Gaspar, Grupo de Química Inorgânica e Teórica, CQB). Os nossos resultados revelaram que esse composto bloqueia correntes rápidas de  $K^+$  ativadas por voltagem em neurónios isolados do hipocampo (Figuras 9(a) e 9(b)). A uma concentração de 0,001% (peso/volume), o efeito é específico para a componente rápida dessa corrente com um tempo de decaimento  $\tau \sim$  dezenas de milissegundos, não alterando a componente lenta para a qual  $\tau \sim$  centenas de milissegundos (Figura 9(a)). Usando um protocolo de voltagem que visa isolar a componente rápida (*inset* da Figura 9(b)), é possível investigar o efeito mais detalhadamente [23]. A corrente sensível ao composto, obtida a partir da subtração da corrente controlo à registada aquando do tratamento, mostra um tempo de decaimento de 40 a 70 ms. Foram efetuados outros registos para se estudar a sensibilidade da ativação da corrente à voltagem [24], um parâmetro identificador da corrente em foco. Globalmente, estes estudos permitem caracterizar a corrente de  $K^+$  sensível ao composto que, neste caso, evidenciou uma cinética de inativação e um perfil de voltagem típicos dos canais do subtipo KV1.4. Este subtipo é considerado de elevada relevância no contexto da dor e até aqui não se conhecia qualquer agente químico que modulasse a sua atividade. De facto, o KV1.4 é o único canal KV de  $K^+$  presente nos *pain sensing neurons* situados no gânglio dorsal da raiz [22, 25].

Consequentemente, uma vez que o composto isolado a partir da esponja portuguesa apresenta elevado potencial no tratamento da dor crónica, pretendeu-se investigar um eventual efeito também no canal de  $K^+$  'cardíaco' human ERG (hERG). Este ensaio constitui um importante teste pré-clínico, uma vez que o canal hERG é preponderante no controlo do batimento cardíaco, sendo desejável que não haja efeitos nesse canal. Observou-

-se que o composto, mesmo em concentrações mais elevadas (0,01%) não alterou as correntes registadas a partir de células HEK (*Human Embryonic Kidney*) que expressam apenas o canal hERG (Figura 9(c)). Em conclusão, estamos perante um potencial neurofármaco que, ao atuar especificamente no canal KV1.4, poderá ser usado no tratamento da dor crónica sem alterar a atividade cardíaca mediada pelos canais de  $K^+$  cardíacos.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos aqueles que estiveram envolvidos nestes trabalhos, à FCT, pelos projetos: PTDC/QUI/66612/2006, POCI/QUI/71576/2006, PTDC/CTM-NAN/113021/2009, PTDC/QUI-BIQ/104311/2008 e PTDC/CTM/101033/2008, PESt-OE/QUI/UI0612/2011, Pessoa-Egide Proc. 441.00 (2010-2011); ASSEMBLE 2047/G6/EU FP7 (2010-2012), Cooperação Transnacional Portugal/R.P. China (FCT/MOST) 2010-2012.

Um agradecimento especial à Maria José Calhorda pela revisão e comentários oportunos e ao Manuel Minas da Piedade, coordenador do Centro de Química e Bioquímica pela nota introdutória, revisão e comentários igualmente construtivos.

### REFERÊNCIAS

- [1] S.P. Newman, W. Jones, *New J. Chem.* 22 (1998) 105-115.
- [2] P.D. Vaz, C.D. Nunes, *New J. Chem.* 34 (2010) 541-546.

- [3] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2299-2301.
- [4] G. Zhong, H. Lin, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1939-1944.
- [5] P.J.A. Amorim Madeira, P.A. Alves, C.M. Borges, 'High Resolution Mass Spectrometry Using FTICR and Orbitrap Instruments', in: S.M. Salih (ed.), *Fourier Transform - Materials Analysis*, Croatia: Intech (2012) 25-44.
- [6] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [7] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [8] N.U. Silva, C.I. Fernandes, T.G. Nunes, M.S. Saraiva, C.D. Nunes, P.D. Vaz, *Appl. Catal. A-Gen.* 408 (2011) 105-116.
- [9] N.U. Silva, T.G. Nunes, M.S. Saraiva, M.S. Shalamzari, P.D. Vaz, O.C. Monteiro, C.D. Nunes, *Appl. Catal. B-Environ.* 113 (2012) 180-191.
- [10] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Nihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.
- [11] E. Ylhäinen, M. Nunes, A. Silvestre, O. Monteiro, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 4305-4312.
- [12] V. Bem, M.C. Neves, M.R. Nunes, A.J. Silvestre, O.C. Monteiro, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 232 (2012) 50-56.
- [13] M.R. Nunes, O.C. Monteiro, A.L. Castro, D.A. Vasconcelos, A.J. Silvestre, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008 (2008) 961-965.
- [14] O.C. Monteiro, A.C.C. Esteves, T. Trindade, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2900-2904.

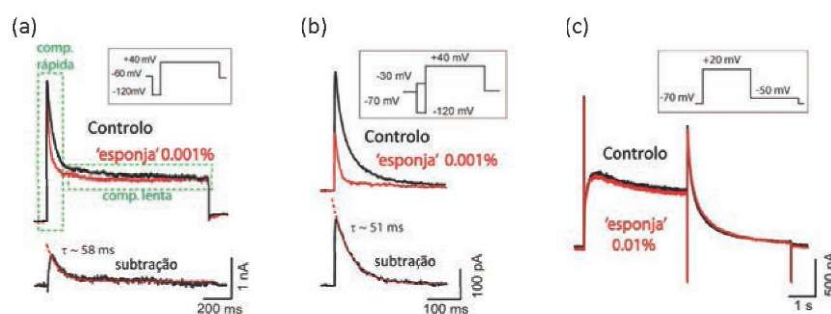


Figura 9 – Registos de *whole cell voltage clamp* a partir de (a, b) neurónios piramidais isolados da região do hipocampo de ratos *Wistar* e de (c) células HEK transfectadas com o canal 'cardíaco' hERG (human ERG). As correntes foram obtidas antes (preto-controlo) e durante o tratamento com o composto de esponja (vermelho). Os protocolos de voltagem usados para evocar as correntes são esquematizados no *inset* em cada painel. Curvas descontínuas a vermelho representam o ajuste de funções exponenciais cujos tempos de decaimento ( $\tau$ ) são mostrados



- [15] J. Wang, Chem. Rev. 108 (2007) 814-825.
- [16] Z.-H. Wang, A.S. Viana, G. Jin, L.M. Abrantes, Bioelectrochemistry 69 (2006) 180-186.
- [17] I. Almeida, A.C. Cascalheira, A.S. Viana, Electrochim. Acta 55 (2010) 8686-8695.
- [18] A.E.P. Bastos, H.S. Marinho, A.M. Cordeiro, A.M. de Soure, R.F.M. de Almeida, Chem. Phys. Lipids 165 (2012) 577-588.
- [19] J. Malinsky, M. Opekarová, W. Tanner, Yeast 27 (2010) 473-478.
- [20] F. Aresta-Branco, A.M. Cordeiro, H.S. Marinho, L. Cyrne, F. Antunes, R.F.M. de Almeida, J. Biol. Chem. 286 (2012) 5043-5054.
- [21] A.E.P. Bastos, S. Scolari, M. Stöckl, R.F.M. de Almeida, 'Chapter Three - Applications of Fluorescence Lifetime Spectroscopy and Imaging to Lipid Domains In Vivo', in: E. Jankowsky (ed.), Methods in Enzymology - Imaging and Spectroscopic Analysis of Living Cells. Optical and Spectroscopic Techniques (v. 504), New York: Academic Press (2012) 57-81.
- [22] W.A. Coetzee, Y. Amarillo, J. Chiu, A. Chow, D. Lau, T. McCormack, H. Moreno, M.S. Nadal, A. Ozaita, D. Pountney, M. Saganich, E. Vega-Saenz de Miera, B. Rudy, Ann N Y Acad Sci 868 (1999) 233-285.
- [23] M.I. Vicente, P.F. Costa, P.A. Lima, Eur J Pharmacol 634 (2010) 16-25.
- [24] P.A. Lima, M.I. Vicente, F.M. Alves, J.C. Dionisio, P.F. Costa, Eur J Neurosci 27 (2008) 2019-2032.
- [25] M.N. Rasband, E.W. Park, T.W. Vanderah, J. Lai, F. Porreca, J.S. Trimmer, Proc Natl Acad Sci U S A 98 (2001) 13373-13378.

## ATUALIDADE CIENTÍFICA

### NOVA TÉCNICA PARA A SIMULAÇÃO DE MATERIAIS NÃO CRISTALINOS

Uma equipa multidisciplinar de investigadores do MIT, em colaboração com um investigador espanhol, descobriu uma abordagem matemática inovadora para a simulação do comportamento eletrónico de materiais não cristalinos, que poderão conduzir ao desenvolvimento de novos dispositivos como células fotovoltaicas, LED's orgânicos e circuitos eletrónicos flexíveis.

O novo procedimento matemático proporciona previsões com elevada exatidão. Deste modo, a pesquisa liderada por Jiahao Chen, pós-doc no Departamento de Química do MIT, foi reportada no fascículo da Physical Review Letters, publicado no dia 29 de junho.

O trabalho usou um conceito matemático designado por probabilidade livre aplicada a matrizes aleatórias, até agora considerado uma abstração sem aplicações práticas conhecidas. A equipa considerou este conceito útil como um passo na resolução de problemas complexos nos campos da Física e da Química. Neste caso específico, a teoria de matrizes aleatórias poderia possibilitar a compreensão do modo como a desordem num material não cristalino afeta as suas propriedades elétricas.

Geralmente, a determinação das características eletrónicas de materiais requer o cálculo de certas propriedades de matrizes, cujos elementos representam as energias dos eletrões e as suas interações, definidas a partir da forma como as moléculas se distribuem no material. A quantificação da influência de alterações físicas, como a alteração da temperatura ou a adição de impurezas, nas características dos materiais, requeria normalmente a variação de cada elemento matricial e a determinação da sua influência nas propriedades da matriz. No caso de materiais desordenados, os valores das próprias matrizes iniciais não são conhecidos com precisão, tornando o problema matemático muito difícil de resolver. Todavia Chen explica que "a teoria de matrizes aleatórias resolve este problema já que utiliza distribuições de probabilidade dispensando o cálculo dos valores precisos".

Assim, o novo método torna possível a translação de informação básica sobre o nível de desordem na estrutura molecular do material numa previsão das suas propriedades elétricas. Especificamente, o método desenvolvido transforma um problema matricial demasiado complexo para ser resolvido facilmente por métodos matemáticos tradicionais, num problema aproximado gerado pela combinação de duas matrizes cujas propriedades podem ser calculadas de uma forma simples.

De qualquer modo, os investigadores concluíram que o seu método aproximativo proporcionava resultados com uma elevada exatidão. Assim, a qualidade dos resultados obtidos levou a equipa a investigar as razões para a elevada exatidão do método que, por sua vez, conduziram a novas descobertas matemáticas no campo da teoria da probabilidade livre.

Chen afirma que "os resultados são um primeiro passo promissor na obtenção de soluções altamente exatas de modelos muito mais sofisticados e uma extensão destes métodos pode conduzir a uma redução do custo total da modelação computacional da nova geração de materiais e dispositivos solares".

Para além de Chen, a equipa inclui o professor associado de química Troy Van Voorhis do MIT, Eric Hontz e Matthew Welborn, o pós-doc Jeremy Moix, o professor de matemática Alan Edelman do MIT, Ramis Movassagh, e Alberto Suárez da Universidad Autónoma de Madrid.

(adaptado do artigo de 22/06/2012 de David Chandler: New technique allows simulation of noncrystalline materials, <http://web.mit.edu/newsoffice/2012/simulating-solar-cells-0622.html>)

Paulo Brito (paulo@ipb.pt)  
Instituto Politécnico de Bragança

Sociedade Portuguesa  
de Química

Visite-nos em [www.spq.pt](http://www.spq.pt)

Colabore connosco!



## A PROPÓSITO DAS NOVAS MASSAS ATÓMICAS RELATIVAS MÉDIAS DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS

ADÉLIO A. S. C. MACHADO, JOÃO CARDOSO, JOAQUIM MARÇALO, JOSÉ ALBERTO L. COSTA, MARIA CLARA MAGALHÃES\*, MARIA HELENA GARCIA, OLIVIER PELLEGRINO, OSVALDO A. SERRA E ROBERTO B. FARIA

A última revisão bianual feita pela Comissão de Abundâncias Isotópicas e Massas Atômicas (CIAAW) da Divisão de Química Inorgânica da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), referente a 2009, contém uma inovação na apresentação das massas atômicas relativas médias de dez elementos. Para o hidrogénio, lítio, boro, carbono, nitrogénio, oxigénio, silício, enxofre, cloro e tálio, a massa atômica relativa média é apresentada como um intervalo de valores e não na forma de um valor com a respetiva incerteza associada. Esta nova apresentação das massas atômicas relativas médias corresponde formalmente a uma mudança de paradigma de grande significado, não só para a química, como para a ciência em geral. A grandeza passa de ser expressa por um valor estatisticamente provável dentro de um limite definido de incerteza, para ser expressa por um conjunto de valores dentro de um intervalo de incerteza não controlado estatisticamente, sendo qualquer um possível. Neste artigo chama-se a atenção para as razões que justificaram esta mudança, bem como para as dificuldades que pode implicar na prática da química e no seu ensino a nível elementar.

A Tabela Periódica dos Elementos Químicos publicada no número 123 do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química contém alterações nas massas atômicas relativas médias<sup>1</sup> de onze elementos, em relação à que vigorava anteriormente, em consequência da última revisão bianual feita pela Comissão de Abundâncias Isotópicas e Massas Atômicas (CIAAW) da Divisão de Química Inorgânica da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), referente a 2009 [1].

Esta Comissão costuma publicar, no *Pure and Applied Chemistry*, o periódico mensal oficial da IUPAC, a revisão bienal das massas atômicas relativas médias dos elementos químicos. Até agora, as sucessivas revisões têm consistido apenas em mudanças de valores, feitas com base em novos estudos de determinação de massas atômicas relativas dos isótopos e da composição isotópica de amostras naturais contendo os elementos cujos valores são revistos. A última revisão, publicada por Wieser e Coplen em 2011 [1], inclui uma inovação: para alguns elementos o *valor* (com a *incerteza* associada) da massa atômica relativa média foi substituído por um *intervalo* de valores. Este artigo tem como objetivo chamar a atenção para este facto e para as razões que o jus-

tificaram, bem como para as dificuldades que pode significar na prática da química e, em particular, no seu ensino a nível elementar.

### AS MUDANÇAS E SUA RAZÃO DE SER

Na referida revisão [1], foram introduzidas as massas atômicas relativas médias de dez elementos químicos (Tabela 1) sob a forma de intervalos de valores (a massa atômica relativa média do germânio também foi ligeiramente alterada passando de 72,63(1) para 72,64(1), no estilo das revisões anteriores). As massas atômicas relativas médias destes elementos, que possuem mais de um isótopo estável (ver adiante), são obtidas tendo em conta as abundâncias isotópicas relativas em diferentes materiais naturais, mas apresentam diferenças maiores que a incerteza de medição associada a cada determinação.

Deste modo, a expressão da massa atômica relativa média como uma média dos valores de massas atômicas relativas dos isótopos ponderados pelas respetivas frações molares de ocorrência natural, usada invariavelmente no passado, não tem significado. Nestas situações, em que ocorrem amostras naturais com massas atômicas relativas médias fora do intervalo "Valor  $\pm$  Incerteza experimental", a CIAAW optou por fornecer um intervalo de massas atômicas relativas mé-

dias para os elementos. As Figuras 1 e 2, representam, respetivamente, a variação da massa atômica relativa média do silício e do lítio com a composição isotópica (exemplificando-se aqui com os isótopos Si-30 e Li-7) para alguns materiais contendo estes elementos. Como se pode notar, as massas atômicas relativas médias do silício e do lítio não são constantes da natureza, mas dependem da fonte do material, havendo valores que não estavam incluídos nos limites estabelecidos pelos valores publicados até 2007 [1]. A incerteza-padrão associada ao valor da massa atômica relativa média, calculado a partir da "melhor medição" de abundância isotópica, é, para o silício, cerca de quarenta vezes menor que a incerteza da massa atômica relativa média publicada em 2007. Para o lítio, esta incerteza é cerca de oito vezes menor [1].

Para se compreender melhor a necessidade de mudança na apresentação das massas atômicas relativas médias dos elementos constantes da Tabela 1, a Figura 3 exemplifica o caso das variações das massas atômicas relativas médias de elementos em materiais terrestres naturais cujos valores não excedem a incerteza da massa atômica relativa média, através da variação da massa atômica relativa média do ferro com a composição isotópica (representada aqui pelo seu isótopo Fe-56) [1].

\* E-mail: mclara@ua.pt



**Tabela 1** – Massas atômicas relativas médias e seus valores convencionais para os dez elementos que apresentam as massas atômicas relativas médias como intervalos de valores

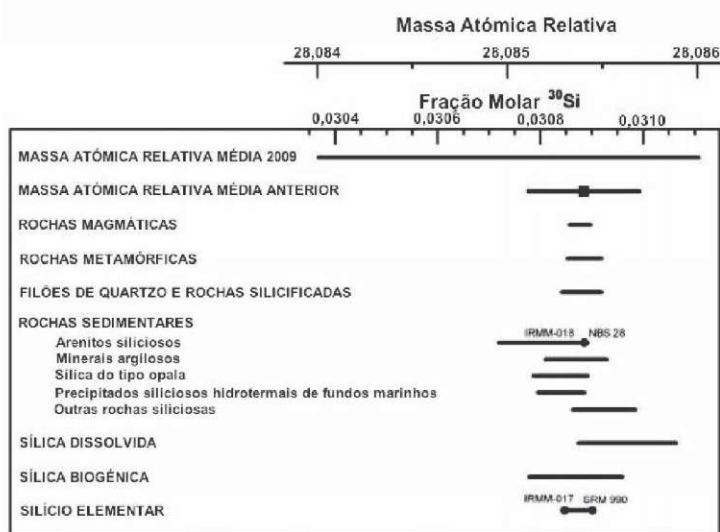
Nome do elemento	Número atômico do elemento	Massa atômica relativa média	Massa atômica relativa média convencional
hidrogênio	1	[1,007 84; 1,008 11]	1,008
lítio	3	[6,938; 6,997]	6,94
boro	5	[10,806; 10,821]	10,81
carbono	6	[12,0096; 12,0116]	12,011
nitrogênio	7	[14,006 43; 14,007 28]	14,007
oxigênio	8	[15,999 03; 15,999 77]	15,999
silício	14	[28,084; 28,086]	28,085
enxofre	16	[32,059; 32,076]	32,06
cloro	17	[35,446; 35,457]	35,45
tálio	81	[204,382; 204,385]	204,38

O CONCEITO DE MASSA ATÔMICA RELATIVA MÉDIA

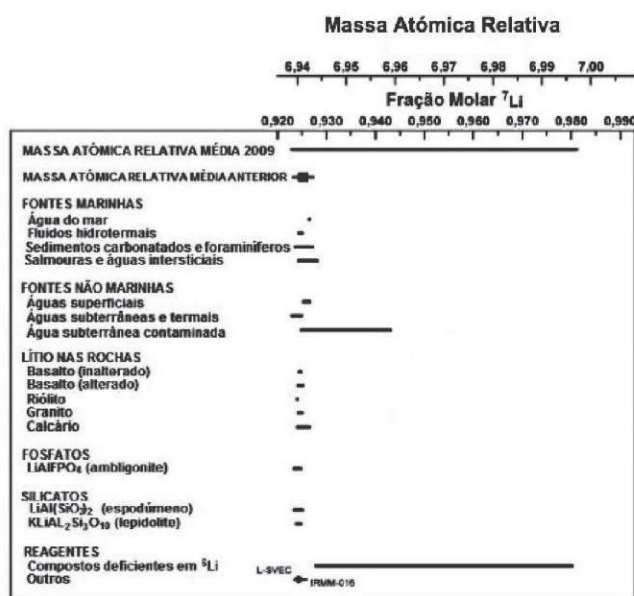
A massa atômica relativa média de um dado elemento é usada, convencionalmente, como o valor recomendado da massa atômica relativa desse elemento, revisto bianualmente pela CIAAW, e aplicável, com um nível de confiança elevado, aos elementos existentes em qualquer amostra “normal” [2]. Segundo a CIAAW, uma amostra “normal” é um material de origem terrestre, “...uma fonte razoavelmente possível deste elemento ou dos seus compostos para o comércio, a indústria ou a ciência; o material não é estudado por causa de qualquer anomalia extraordinária e a sua composição isotópica não se tem alterado significativamente num período geológico curto.” [1].

Para o cálculo do “melhor valor” da massa atômica relativa média de um dado elemento químico, a CIAAW consulta os vários trabalhos publicados até essa altura, com os valores das abundâncias isotópicas do elemento existentes em várias fontes, escolhendo os trabalhos de confiança. Para ser considerado para avaliação, o trabalho tem que cumprir um conjunto de requisitos nos quais se incluem uma boa caracterização de uma amostra do material, que deve ser representativa, e resultados de medição com incertezas-padrão combinadas baixas. Por exemplo, na determinação da massa atômica relativa média do silício (Figura 1), determinou-se a composição isotópica do silício em rochas magmáticas, rochas sedimentares (arenitos siliciosos, minerais argilosos e outras rochas contendo silício), rochas metamórficas, filões de quartzo, sílica dissolvida, sílica biogénica, entre outros materiais.

A massa atômica relativa média de um elemento “E”,  $A_r(E)$ , numa dada amostra “P” é determinada a partir das massas atômicas relativas dos isótopos estáveis desse elemento e das correspondentes abundâncias relativas de cada um desses isótopos que foram medidas nessa amostra. A massa atômica relativa média de um elemento que tenha mais do que um isótopo estável, na amostra “P”, é dada pelo somatório dos produtos da



**Figura 1** – Variação da massa atômica relativa média do silício com a composição no seu isótopo Si-30 de alguns materiais naturais (tradução e adaptação da Figura 8 da referência [1]). Os materiais de referência isotópica<sup>2</sup> estão representados por um círculo negro cheio



**Figura 2** – Variação da massa atômica relativa média do lítio com a composição no seu isótopo Li-7 de alguns materiais naturais (tradução e adaptação da Figura 4 da referência [1]). Os materiais de referência isotópica<sup>2</sup> estão representados por um círculo negro cheio



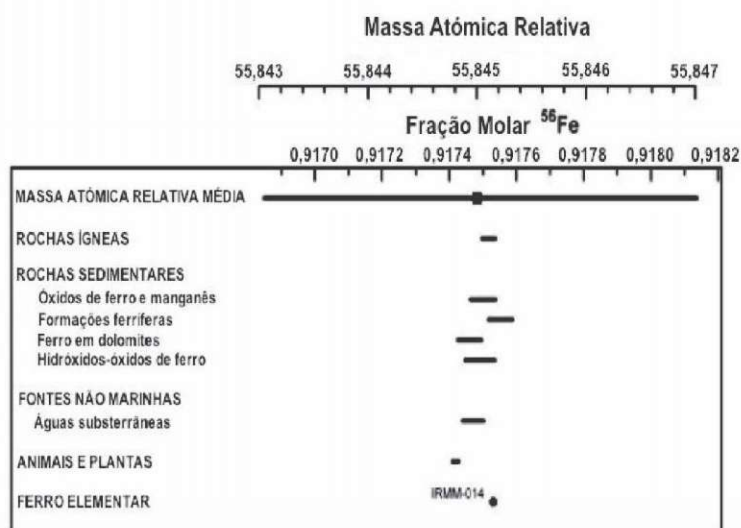


Figura 3 – Variação da massa atômica relativa média do ferro com a composição no seu isótopo Fe-56 de alguns materiais naturais (tradução e adaptação da Figura 1 da referência [1]). O material de referência isotópica<sup>2</sup> está representado por um círculo negro cheio

massa atômica relativa de cada isótopo  $[A_r(E)]$  pela sua fração molar  $[x(E)]$  nessa amostra, traduzido na relação:

$$A_r(E)_p = \sum [x(E) A_r(E)]$$

Neste somatório, consideram-se todos os isótopos estáveis do elemento “E” encontrados na amostra [1]. A incerteza-padrão associada à massa atômica relativa média dos elementos que contêm mais do que um isótopo estável decorre não só das incertezas-padrão dos resultados das medições das massas isotópicas, mas também da variação na composição isotópica dos materiais “normais”.

Para a determinação das massas atômicas relativas médias, a CIAAW definiu como isótopo estável todo aquele que tenha um período de semidesintegração<sup>3</sup> superior a  $1 \times 10^{10}$  anos [3]. A aplicação desta definição estabeleceu a existência dos seguintes elementos químicos com um único isótopo: berílio, flúor, sódio, alumínio, fósforo, escândio, manganês, cobalto, arsênio, ítrio, nióbio, ródio, iodo, céscio, praseodímio, térbio, hólmio, túlio, ouro, bismuto e tório [3]. Para estes elementos, a massa atômica relativa média é igual à massa atômica relativa do seu isótopo estável e a incerteza-padrão associada ao seu valor resulta apenas da incerteza na medição da massa atômica relativa desse isótopo. Para estes vinte e

um elementos com um único isótopo estável, a massa atômica relativa média, independente do material, é uma constante da natureza.

Para os elementos que não têm qualquer isótopo estável, não se pode calcular massas atômicas relativas médias, pelo que nenhum valor é apresentado na Tabela Periódica dos Elementos. Esse é o caso do tecnécio, do promécio e dos elementos químicos com número atômico igual ou superior a 84 (polônio), com exceção do tório, do protactínio e do urânio. Estes três elementos têm uma composição isotópica terrestre característica e, para cada um deles, há um valor tabelado de massa atômica relativa média [1]. Por exemplo, a abundância (em fração molar) dos isótopos terrestres naturais para o urânio é de 0,992 742(10) para o isótopo U-238, de 0,007 204(6) para o isótopo U-235 e de 0,000 054(5) para o isótopo U-234. No caso do tório, utiliza-se a massa atômica relativa do isótopo Th-232 [4].

Para os elementos com mais do que um isótopo estável, em que a diferença dos valores da massa atômica relativa média nos materiais terrestres naturais não excede a incerteza-padrão da massa atômica relativa média derivada da “melhor medição” das abundâncias isotópicas, a massa atômica relativa média apresenta um valor único com uma incerteza asso-

ciada, e o intervalo “Valor  $\pm$  Incerteza” engloba as massas atômicas relativas médias encontradas nos materiais terrestres naturais (Figura 3). No entanto, nem sempre se verifica esta situação, já que os valores das massas atômicas relativas médias calculados a partir das variações publicadas nas composições isotópicas podem distribuir-se por um intervalo relativamente grande.

Para os elementos com mais do que um isótopo estável, em que a variação dos valores da massa atômica relativa média nos materiais terrestres naturais excede a incerteza-padrão da massa atômica relativa média derivada da “melhor medição” das abundâncias isotópicas (determinada a partir de materiais de referência), os limites superior e inferior da massa atômica relativa média determinada definem o intervalo agora apresentado pela CIAAW para expressar a massa atômica relativa média do elemento. Para o estabelecimento dos valores limites deste intervalo, são usadas incertezas-padrão assimétricas associadas à “massa atômica relativa média”, em vez de incertezas-padrão simétricas tradicionais.

#### A ESCOLHA DO VALOR DE MASSA ATÔMICA RELATIVA MÉDIA PARA FINS PRÁTICOS

A expressão de massas atômicas relativas médias como um intervalo põe desde logo dois problemas. Por um lado, a realização expedita de cálculos estequiométricos exige um valor e não um intervalo. Por outro lado, apresentar intervalos para certos elementos, quando se introduz aos estudantes dos ensinos básico e secundário o conceito de massa atômica relativa média, parece ser problemático, sendo no mínimo confuso.

Com vista a resolver o primeiro problema, para os utilizadores do comércio e da indústria, a CIAAW incluiu na revisão de 2009 [1] valores convencionais<sup>4</sup> das massas atômicas relativas médias de elementos com mais de um isótopo estável cuja variação da abundância natural terrestre é maior que a incerteza-padrão da massa atômica relativa média. Estes valores convencionais, apresentados na Tabela 1, possuem um número de al-



garismos significativos menor que os indicados nos valores extremos dos intervalos (com exceção do valor para o silício), não têm incertezas associadas e foram selecionados de modo que a maioria ou a totalidade da variação da massa atômica relativa média natural terrestre esteja incluída dentro de um intervalo com mais ou menos uma unidade do último algarismo significativo. Ao comparar, na Tabela 1, os valores das massas atômicas relativas médias convencionais com os valores dos extremos das massas atômicas relativas médias, verifica-se que o lítio é o único elemento em que o extremo mais elevado está bastante afastado do valor convencional. Por meio da Figura 2, que representa a variação da massa atômica do lítio com a composição no seu isótopo Li-7, é fácil de compreender a escolha feita para o valor convencional do lítio. O intervalo [6,93; 6,95] inclui a composição isotópica da maioria dos materiais terrestres onde tem sido analisada a composição em lítio. Já para o silício, a sua massa atômica relativa média convencional é 28,085 e pode ver-se, através da Figura 1, que a mesma foi selecionada de modo a que o intervalo [28,084; 28,086] contenha todos os materiais terrestres onde tem sido analisada a composição isotópica do silício, que, neste caso, coincide com o intervalo da massa atômica média relativa. O intervalo de massas atômicas relativas médias proposto para cada um dos dez elementos tem em consideração o contributo de todos os isótopos estáveis de cada elemento que são, no caso do silício, o Si-28, o Si-29 e o Si-30, com a composição isotópica média (em fração molar) de, respectivamente, 0,922 23(19), 0,046 85(8) e 0,030 92(11) [4].

Quanto à questão das dificuldades que os alunos possam sentir na introdução ao tema das massas atômicas relativas dos elementos com intervalos de valores e não um valor com a incerteza associada, caberá aos professores e outros formadores encontrar e utilizar as metodologias que considerarem mais adequadas.

## CONCLUSÕES

Para os dez elementos químicos cujas massas atômicas relativas mé-

dias são agora apresentadas sob a forma de um intervalo, a massa atômica relativa média do elemento não deve ser calculada como a média dos valores limites do intervalo mais ou menos a metade da diferença entre estes valores limites [1]. Uma vez que o intervalo contém todos os valores conhecidos de combinações isotópicas de ocorrência natural (Figuras 1 e 2), qualquer valor de massa atômica relativa média contido nesse intervalo pode ser legitimamente usado. Fica ao critério do utilizador a escolha do valor a usar, desde que este seja um valor dentro do intervalo de valores definido e que se apresente uma fundamentação adequada para essa escolha, o que pode não ser simples.

Para que se possa fazer uma escolha fundamentada do valor de massa atômica relativa média a utilizar é necessário conhecer a origem dos materiais que serão utilizados. Isto significa que, no futuro, idealmente, cada produto químico deverá conter no rótulo informações sobre a origem das matérias-primas utilizadas na sua produção ou os valores de massas atômicas relativas médias a utilizar para os cálculos envolvendo aquele material. Se há atividades em que a questão de rastrear a origem de um dado material não se coloca, como na maioria das atividades ligadas ao ensino da química, para outras atividades, com necessidade de maior rigor, a escolha da massa atômica relativa média a ser utilizada dependerá do conhecimento da origem e de toda a história da manipulação do material que se vai utilizar. Nas atividades ligadas ao ensino, no sentido de se interiorizar este novo paradigma de abordagem da química, pode-se estimular a utilização de valores diferentes dentro da gama de intervalo definido para cada elemento, mas será preciso avaliar os impactos desta atitude na compreensão do conceito pelos alunos, o alcance que pode atingir, etc.. Fica aqui um desafio aos professores de química para que pensem nesta nova situação, caracterizem os problemas que levanta e avancem com propostas de soluções. O uso de um intervalo de valores para indicar a massa atômica relativa média para os dez elementos da Tabela 1 corresponde a uma mudança de paradigma de grande significado,

não só para o entendimento da química, como da ciência em geral. É um erro comum considerar que a ciência e os cientistas podem obter sempre respostas inequívocas para as questões postas na interpretação dos fenómenos da natureza e valores mais exatos para as suas constantes. Os intervalos de valores de massas atômicas relativas médias recomendados pela IUPAC deixam evidente que ocorrem situações em que não existe uma resposta certa ou exata, mas sim um limite natural de confiança que não é possível ultrapassar, mesmo que se melhorem os equipamentos e os procedimentos experimentais. No presente caso, a progressiva melhoria destes permitiu fazer as determinações de massas atômicas relativas dos isótopos e de composições isotópicas com precisões cada vez maiores, o que acabou por evidenciar que, na natureza, estas últimas são mais dispersas do que se admitia até agora – a natureza é mais complexa do que os cientistas aceitavam com base na hipótese da máxima simplicidade, a velha lâmina (navalha ou faca) de Occam (a lei da parcimónia).

A mudança de paradigma implica passar de um valor estatisticamente provável dentro de um limite definido de incerteza para qualquer valor possível dentro de um intervalo de incerteza não controlado estatisticamente – e que pode vir a aumentar à medida que se investigue mais a dispersão isotópica dos elementos na natureza. Este modo de lidar com as massas atômicas relativas dos elementos faz emergir a complexidade natural da química e a necessidade de se adotar uma postura sistémica no seu estudo – uma evolução no sentido do que presentemente se chama mais latamente “ciência sob incerteza”, já que a incerteza é intrínseca aos sistemas complexos. O estudo destes requer uma nova postura científica (“ciência sistémica”) em que a incerteza é aceite, de raiz, como algo que limita o conhecimento. A visão sistémica contrasta com a visão reducionista do racionalismo cartesiano, base da ciência moderna e sob a qual a química foi desenvolvida de forma crescente ao longo do século XX, mas não é nova na química – desde logo, é bom lembrar que Mendeleiev chamou



Sistema Periódico à Tabela Periódica dos Elementos! A visão reducionista é intrinsecamente simplista e embora a simplicidade permita maior generalidade às teorias científicas, o que tem a vantagem de facilitar a falsificabilidade (Popper), nem sempre permite captar a complexidade da natureza – às vezes, com o uso, tal como sucede com as facas da cozinha, a faca de Occam fica romba. Mas, ao contrário das facas físicas, não pode ser afiada – por isso, tem de se mudar de quadro mental, para compreender mais cabalmente a natureza e limitações do reducionismo e a necessidade de mudança para uma postura sistémica.

## NOTAS

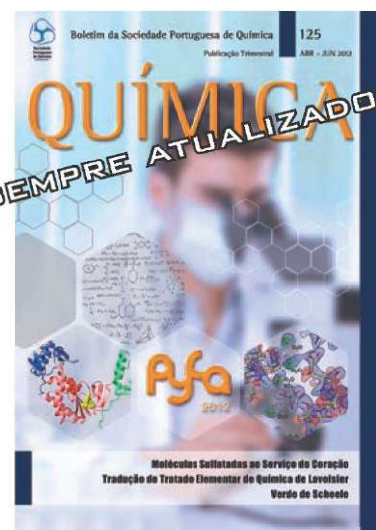
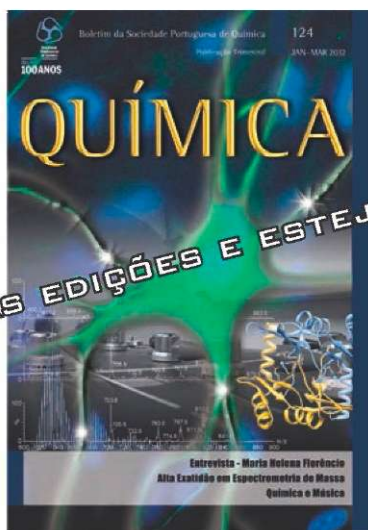
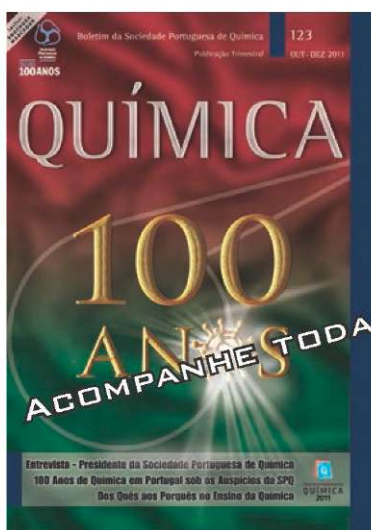
- <sup>1</sup> Em português, utiliza-se a designação “massa atómica relativa” como tradução da designação inglesa “atomic weight” que é ainda aceite, por motivos históricos, pela IUPAC [5]. A International Organization for Standardization, já em 1992 [6], propôs como equivalente ao que se denominava por “atomic weight” (que seria uma grandeza com unidade de força) a designação “relative atomic mass” (que é uma grandeza de dimensão 1). A massa atómica relativa de um elemento é dada pela razão entre a massa média por átomo desse elemento e 1/12 da massa atómica do isótopo C-12 do carbono. A expressão “massa atómica relativa média” corresponde à denominação inglesa “standard atomic weight”.
- <sup>2</sup> Um material de referência é suficientemente homogéneo e estável em relação à propriedade especifi-

cada. Foi preparado para ser adequado à utilização prevista para uma medição ou para um exame de propriedades qualitativas, com especificação da sua rastreabilidade. Os materiais de referência com valores atribuídos à grandeza para que foram destinados podem ser usados em medições precisas e em calibrações [7]. Nos pormenores técnicos dos materiais de referência isotópica fornecidos pelo IRMM ou pelo NIST [8], refere-se que estes têm uma composição elementar de pureza elevada e são isotopicamente homogéneos ao nível do micrograma por grama.

- <sup>3</sup> Em Portugal, os radioquímicos adotaram o termo período de semide-integração para designar o tempo de meia-vida.
- <sup>4</sup> O valor convencional de uma grandeza é o valor que lhe é atribuído por meio de acordo para uma utilização específica. Aceita-se que o valor convencional de uma grandeza tem associado uma incerteza de medição muito pequena, podendo ser zero [7]. No caso das massas atómicas relativas médias, os valores convencionais só devem ser usados nas atividades para que foram aprovados, ou seja, utilizadores do comércio e indústria.

## REFERÊNCIAS

- [1] M.E. Wieser, T.B. Coplen, Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* **83**(2) (2011) 359-396.
- [2] IUPAC Gold Book. <http://goldbook.iupac.org/S05907.html> (conferido em 31 de maio de 2012).
- [3] CIAAW. [http://www.ciaaw.org/atomic\\_weights8.htm](http://www.ciaaw.org/atomic_weights8.htm) (conferido em 31 de maio de 2012).
- [4] M. Berglund, M.E Wieser, Isotopic compositions of the elements (2009) (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* **83**(2) (2011) 397-410.
- [5] International Union of Pure and Applied Chemistry, Physical and Biophysical Chemistry Division, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 3.<sup>a</sup> ed., RSCPublishing, 2007.
- [6] International Organization for Standardization, ISO Standards Handbook, *Quantities and Units -Part 8: Physical chemistry and molecular physics*, ISO 31-8:1992.
- [7] Joint Committee for Guides in Metrology, *International vocabulary of metrology – Basic and general concept and associated terms*, 3.<sup>a</sup> ed., (VIM3), JCGM 200:2012. <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html> (conferido em 31 de maio de 2012).
- [8] IRMM – Institute for Reference Materials and Measurements (European Commission Joint Research Centre), Isotopic Reference Materials Certified by JRC-IRMM Catalogue 2008, [http://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference\\_materials\\_catalogue/catalogue/Documents/isotopicrm\\_catalogue\\_jun2008.pdf](http://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference_materials_catalogue/catalogue/Documents/isotopicrm_catalogue_jun2008.pdf) (conferido em 6 de junho de 2012); NIST - National Institute of Standards and Technology (U.S. Department of Commerce), Material measurement Laboratory, High-Precision Isotopic Reference Materials, <http://www.nist.gov/mml/analytical/inorganic/isotopicrms.cfm> (conferido em 6 de junho de 2012).





# ChemistryViews

Brought to you by



- The best chemistry content
- Exciting news, education, entertainment and multi-media
- Fast track to unique articles and 16 society platforms with the new online magazine



Spot your favorite content at

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





# A LINGUAGEM DA QUÍMICA ORGÂNICA: R ou S? Tem Mesmo a Certeza que Conhece o Sistema de Cahn – Ingold – Prelog?

PAULINA MATA\*

Inicialmente proposto há cerca de 60 anos, o Sistema de Cahn-Ingold-Prelog (Sistema CIP) é o sistema de nomenclatura universalmente aceite para especificação de unidades estereogénicas em química. Este artigo descreve sumariamente o processo de evolução do Sistema CIP levado a cabo com a intervenção de pelo menos um dos seus proponentes (entre 1951 e 1982). Chama ainda a atenção para alguns aspetos da metodologia de aplicação do Sistema que são pouco referidos. Finalmente, ilustra algumas fragilidades da versão de 1982 do Sistema CIP e formas de as ultrapassar.

## INTRODUÇÃO

Há cerca de 25 anos, para o meu trabalho de doutoramento, foi-me proposto que trabalhasse no programa LHASA (Logics and Heuristics Applied to Synthetic Analysis) [1], um sistema pericial informático para auxiliar o planeamento sintético. Este tem sido desenvolvido desde o início de 1960, pelo grupo do Prof. E. J. Corey, da Universidade de Harvard, Prémio Nobel da Química em 1990 pela sua contribuição para a teoria e metodologia da síntese orgânica. O trabalho seria coorientado pela Prof. Ana Lobo (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa) e pelo Prof. Peter Johnson (School of Chemistry, University of Leeds), que colaborava com o Grupo de Harvard, e incidiria no desenvolvimento de certas componentes do módulo de perceção estereoquímica do LHASA, e particularmente aspetos relacionados com a implementação do Sistema de Cahn-Ingold-Prelog ou, abreviadamente, Sistema CIP [2]. Havia situações que considerei complicadas e um grande desafio – o desconhecimento quase completo do LHASA (em desenvolvimento, na altura, desde há cerca de 30 anos e de grande complexidade) e os meus reduzidíssimos conhecimentos de programação. O que me parecia o problema de menor monta seria o domínio do Sistema CIP [3], que há muitos anos aplicava na espe-

cificação de unidades estereogénicas em química orgânica. Ironicamente, o Sistema CIP foi o maior desafio, mas também o mais apaixonante, uma ligação e um trabalho que nunca mais deixei até hoje. Vários foram os investigadores, e pessoas envolvidas no desenvolvimento de *software*, que me têm contactado ao longo destes anos para discutir e esclarecer dúvidas sobre este trabalho e, desde 2005, tenho o prazer de colaborar com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), nomeadamente como membro do Advisory Subcommittee of the Chemical Nomenclature and Structure Representation – Division (VIII). Foi também com grande prazer que vi o meu trabalho no Sistema CIP, e as alterações que propusemos para a sua componente designada por Regras de Sequência [4-6], ser considerado e analisado pela IUPAC. O Sistema CIP é uma ferramenta imprescindível na nomenclatura de compostos químicos, e em particular em química orgânica, que é corrente e extensivamente usado em nomenclatura química há 60 anos. Consiste de um conjunto de convenções, com base nas quais a configuração absoluta das moléculas pode ser descrita de uma forma suficientemente compacta para permitir a sua inclusão no nome de cada composto. Não está publicada nenhuma descrição completa e compreensiva deste sistema, havendo uma proposta original que data de 1951 [7] e várias publicações subsequentes [3, 8-10] em que foram sugeridas extensões e alterações para tornar o Sistema mais completo e lhe permitir lidar com novas situações que

foram surgindo com o desenvolvimento da química orgânica.

Geralmente, em particular em livros de química orgânica, o Sistema CIP é apresentado de forma excessivamente simplificada, que permite a sua aplicação a um número considerável de casos, mas apenas aos mais triviais, pode induzir em especificações erradas e não permite de todo lidar com situações mais complexas, sobretudo daquelas que ocorrem em moléculas quirais, mas com elevado grau de simetria no seu esqueleto.

Não é objetivo deste artigo apresentar uma análise exhaustiva do Sistema CIP, nem a sua versão completa, mas apenas chamar a atenção para a fascinante história do seu desenvolvimento e a complexidade do processo envolvido na especificação de unidades estereogénicas. Pretende-se também prestar uma homenagem a R. S. Cahn, C. K. Ingold e V. Prelog (Figura 1), proponentes do Sistema CIP, que se reuniram para ampliar a linguagem da química orgânica, dotando-a de um sistema que ainda está em aperfeiçoamento.

## O SISTEMA CIP – ORIGEM E EVOLUÇÃO DE 1951 A 1982

Na época em que o Sistema CIP foi proposto [7] ainda não havia forma de determinar a configuração absoluta de moléculas, embora alguns tipos de isomeria ótica em moléculas orgânicas fossem já conhecidos, nomeadamente envolvendo centros quirais (a grande maioria), mas também outros

\* REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL), 2829-516 Caparica  
E-mail: mpm@fct.unl.pt



originados por sistemas bifenilo, alenos e espiranos. Na altura existiam vários sistemas para especificação da configuração relativa, baseados no sistema de nomenclatura *D/L* (Figura 2), um sistema que atribuía descritores a centros quirais, correlacionando a configuração de cada centro com as atribuídas ao *D*- e *L*- gliceraldeído, mas que não era suficientemente geral e satisfatório.

As principais áreas da química orgânica que utilizavam este sistema eram as dos hidratos de carbono e aminoácidos, onde ainda são usados, já que funcionam relativamente bem internamente. Contudo, as metodologias de aplicação não eram suficientemente robustas e a sua extensão a outro tipo de moléculas era difícil e não permi-

tia uma especificação das unidades estereogénicas coerente e sem ambiguidade. De facto, o motor de desenvolvimento do Sistema CIP foi, como resultado do rápido desenvolvimento da química orgânica, começarem a surgir moléculas cuja especificação pelo sistema *D/L* era impossível.

A primeira publicação sobre o Sistema CIP [7] define as bases do sistema e remete-nos para 1951. Subsequentemente, de forma a torná-lo mais geral e coerente, foram introduzidas modificações e extensões por todos, ou apenas por alguns dos seus autores.

Este processo demonstra a natureza visionária de Cahn, Ingold e Prelog que, num estado de desenvolvimento inicial da química orgânica, tiveram a

capacidade de antecipar a sua evolução futura e, particularmente, a possibilidade de determinação da configuração absoluta [12] e a necessidade da sua explicitação no nome dos compostos. Propuseram um sistema de nomenclatura que se revelou suficientemente robusto para absorver as adições necessárias, mantendo sempre consistência e obedecendo aos princípios lógicos da proposta original. Nas suas palavras [7], pretenderam “expressar a Regra de Correlação de uma forma generalizada, chamando-lhe Regra de Sequência, de modo a que pudesse ser usada sem necessidade de ser modificada quando o conceito de substância de referência fosse abandonado”. Pretenderam também que houvesse uma separação entre estas regras de nomenclatura e teorias químicas que pudessem evoluir ou ser modificadas no processo de desenvolvimento da ciência, de forma a que as regras tivessem uma base não efémera. Tais decisões revelaram-se fundamentais para que o núcleo base do Sistema CIP se mantivesse inalterado nos seus 60 anos de aplicação.

O Sistema CIP consiste basicamente de um conjunto de convenções – Regras de Sequência – que permitem hierarquizar os ligandos de uma dada unidade estereogénica, como por exemplo um centro quiral, com base nas suas características. Seguidamente, a Regra da Quiralidade (Figura 3) permite atribuir à unidade estereogénica um descritor (*R* ou *S*, no caso de centros quirais) que descreve inequivocamente a distribuição no espaço dos seus ligandos.

Na Tabela 1 apresenta-se um resumo do processo da evolução do Sistema CIP, em que as extensões e alterações foram apresentadas em publica-



Figura 1 – Da esquerda para a direita [11]: R. S. Cahn (1899-1981) Editor do Journal of the Chemical Society; C. Ingold (1893 – 1970) University College, London; V. Prelog (1906-1998) Federal Institute of Technology (ETH), Zurich, Prémio Nobel da Química, 1975. Conferência de Burgenstock 1966

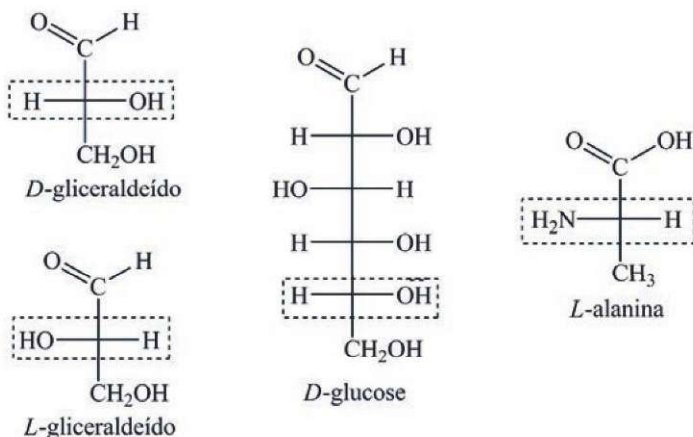
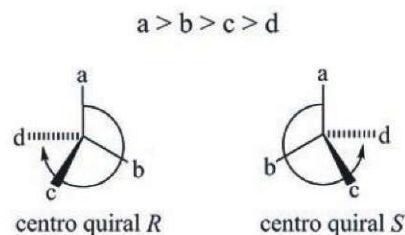


Figura 2 – Exemplos da aplicação do Sistema *D/L*



*R* - do latim *Rectus* (direito) *S* - do latim *Sinister* (esquerdo)

Figura 3 – Regra da Quiralidade



ções com a participação de pelo menos um dos seus autores. Na Tabela 2 apresenta-se um resumo da evolução das Regras de Sequência, parte inte-

grante deste sistema e essencial para ordenar os ligandos das unidades estereogênicas, um processo que está na base do Sistema CIP. O desenvol-

vimento e a aplicação das Regras de Sequência revelaram-se os aspectos mais complexos deste sistema.

Tabela 1 – Evolução das características do Sistema CIP (com exceção das Regras de Sequência) propostas pelos seus autores originais [3, 7-9]

	1951	1956	1966	1982
<b>Unidades Estereogênicas</b>	- Centros de assimetria.	- Centros de assimetria; - Eixos de assimetria; - Planos de assimetria; - Centros de pseudoassimetria.	- Introdução dos termos quiral e quiralidade; - Metodologia para factorização do modelo 3D em sub-unidades quirais; - Expansão do conceito de centro quiral (Cabcd, Caabb, Caaab e Caaa).	- Introdução do conceito de unidade estereogênica.
<b>Modelo</b>	- Estrutura 3D única com ligações localizadas e de multiplicidade inteira: - “Convenções para a Seleção de uma Estrutura de Valência”.		- Estrutura 3D única, combinação das várias representações possíveis: - “Convenções da Ligação de Valência”.	
<b>Metodologia</b>	- Convenção para conversão de ligações múltiplas em ligações simples; - Metodologia para formação e ordenamento dos conjuntos de átomos a serem comparados nos pares de ligandos.		- Alteração da convenção para conversão de ligações múltiplas em ligações simples. - “Convenção para a Complementação da Valência”.	- Digrafos hierárquicos; - Metodologia para análise de moléculas cíclicas; - Conceito de descritor auxiliar; - Metodologia de comparação de pares de descritores.
<b>Descritores</b>	- <i>DeL</i> ; - Atribuídos usando a “Regra de Conversão”; - Atribuídos a todos os centros assimétricos da molécula; - Integrados no nome da molécula.	- <i>ReS</i> ; - <i>res</i> ; - Metodologia para atribuir descritores a eixos e planos.	- “Regra de Conversão” denominada “Regra da Quiralidade”; - “Regra da Helicidade” para especificação de conformações e estruturas secundárias.	- Eixos e planos especificados de preferência pela “Regra da Helicidade” ( <i>M, P</i> ).
<b>Domínio de Aplicação</b>	- Especificação de configurações relativas em química orgânica.	- Especificação de configurações absolutas em química orgânica.	- Especificação de: • configurações absolutas em química orgânica; • estruturas secundárias; • conformações; • configurações absolutas em estruturas inorgânicas.	

Tabela 2 – Evolução das características das Regras de Sequência do Sistema CIP propostas pelos seus autores originais [3, 7-9]

Regras de Sequência	1951	1956	1966	1982
<b>Regra - 0</b>		Grupo mais próximo tem prioridade sobre grupo mais afastado;	Grupo mais próximo tem prioridade sobre grupo mais afastado;	Grupo mais próximo tem prioridade sobre grupo mais afastado;
<b>Regra - 1</b>	Maior número atômico tem prioridade sobre menor número atômico;	Maior número atômico tem prioridade sobre menor número atômico;	Maior número atômico tem prioridade sobre menor número atômico;	Maior número atômico tem prioridade sobre menor número atômico;
<b>Regra - 2</b>	Maior massa atômica tem prioridade sobre menor massa atômica.	<i>cis</i> tem prioridade sobre <i>trans</i> (para ligações duplas e substituintes em anéis); (Nota: Embora a regra relativa à massa atômica se mantivesse, era considerada Regra - 4 nesta versão do Sistema CIP)	Maior massa atômica tem prioridade sobre menor massa atômica;	Maior massa atômica tem prioridade sobre menor massa atômica;
<b>Regra - 3</b>		<i>R</i> tem prioridade sobre <i>S</i> ;	<i>cis</i> tem prioridade sobre <i>trans</i> (para ligações duplas e substituintes em anéis);	<i>cis</i> tem prioridade sobre <i>trans</i> ; (Nota: Para ligações duplas, os anéis passam a ser considerados na Regra - 4)

- continua -



- continuação -

Regras de Sequência	1951	1956	1966	1982
Regra - 4		Maior massa atômica tem prioridade sobre menor massa atômica.	- Pares <i>like</i> ( <i>RR, SS, MM, PP, RM, SP</i> ) tem prioridade sobre pares <i>unlike</i> ( <i>RS, MP, RP, SM</i> ); - <i>r</i> tem prioridade sobre <i>s</i> ;	Pares <i>like</i> tem prioridade sobre pares <i>unlike</i> ;
Regra - 5			$R > S; M > P$ .	- <i>R</i> tem prioridade sobre <i>S</i> ; <i>M</i> tem prioridade sobre <i>P</i> ; - <i>r</i> tem prioridade sobre <i>s</i> .
Outros Aspectos			Regras próprias para classes de simetria diferente de C1.	- Definição clara da hierarquia de propriedades; - Nova regra introduzida, cuja hierarquia nas Regras de Sequência não é claramente definida: Unidades estereogênicas quirais precedem unidades pseudoassimétricas e estas precedem unidades não estereogênicas.

### METODOLOGIA GERAL DE ANÁLISE DE LIGANDOS NO SISTEMA CIP

Ao longo do tempo, o conceito de ligando tornou-se cada vez mais complexo pelo que, para não haver ambiguidade, antes de se iniciar a análise, é fundamental transformar cada unidade estereogênica e os seus ligandos num digrafo hierárquico [3], seguindo convenções bem definidas. De facto, o significado do termo ligando é claro no caso de ligandos monodentados e acíclicos, mas tal pode não acontecer no caso de ligandos cíclicos ou polidentados.

O digrafo hierárquico de cada unidade estereogênica é um sistema equivalente à molécula, acíclico e com toda a informação necessária para uma análise não ambígua dos ligandos.

Neste, os nodos (vértices, ou pontos de junção) representam átomos e as arestas representam ligações. As arestas são dirigidas da raiz do digrafo (nodo origem do digrafo, correspondente ao centro estereogénico) para o exterior. Os nodos estão hierarquizados, sendo esta hierarquia definida pela distância da raiz e pela aplicação das Regras de Sequência.

Será com base nestas unidades abstratas, em que cada átomo pode surgir na forma de diferentes nodos, em diferentes localizações e inclusivamente com diferentes características e posições hierárquicas dentro da estrutura, que a comparação deve ser feita.

No texto junto à Figura 4 descreve-se o processo de construção de um digrafo para um centro quiral numa molécula contendo anéis e ligações múltiplas. Na Figura 5 apresentam-se dois exemplos da construção dos digrafos hierárquicos de centros quirais integrados nas moléculas A e B, com sistemas de anéis mais complexos.

Note-se, contudo, que os digrafos hierárquicos de diferentes unidades estereogénicas da mesma molécula têm características diversas, sendo importante construir um digrafo hierárquico para cada uma delas, como ilustrado na Figura 6 para três dos cinco centros quirais (3, 8 e 10) da molécula apresentada.

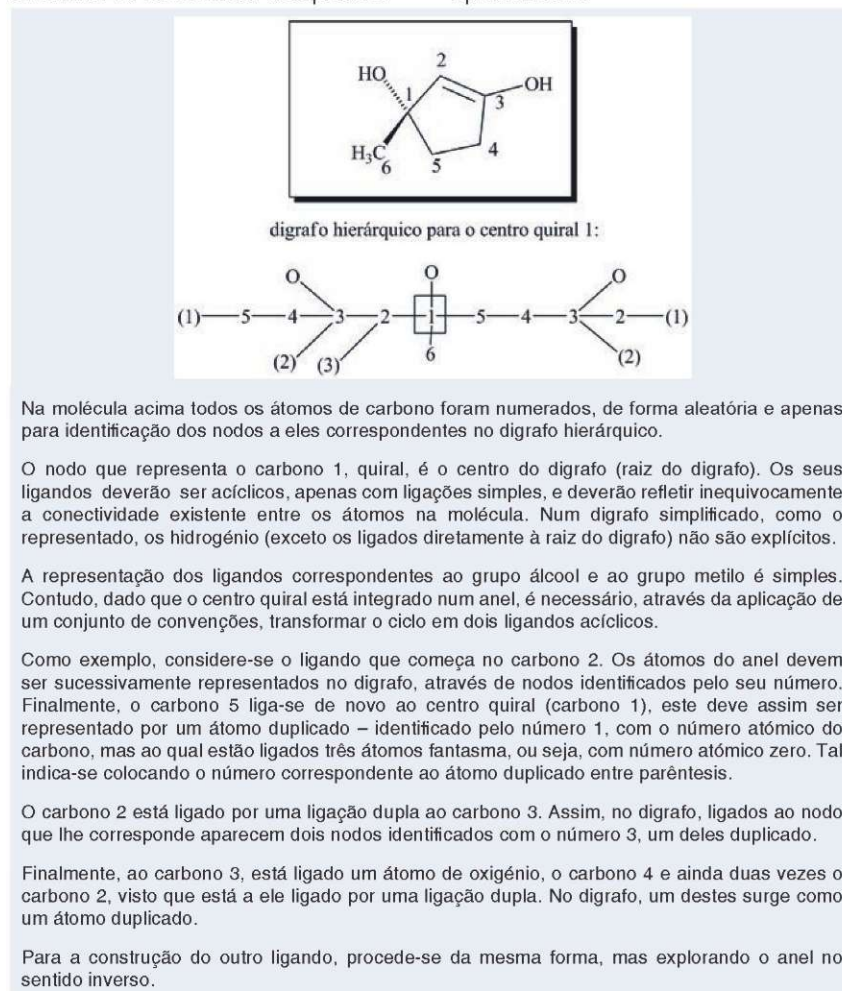


Figura 4 – Processo de construção de um digrafo para um centro quiral numa molécula contendo anéis e ligações múltiplas



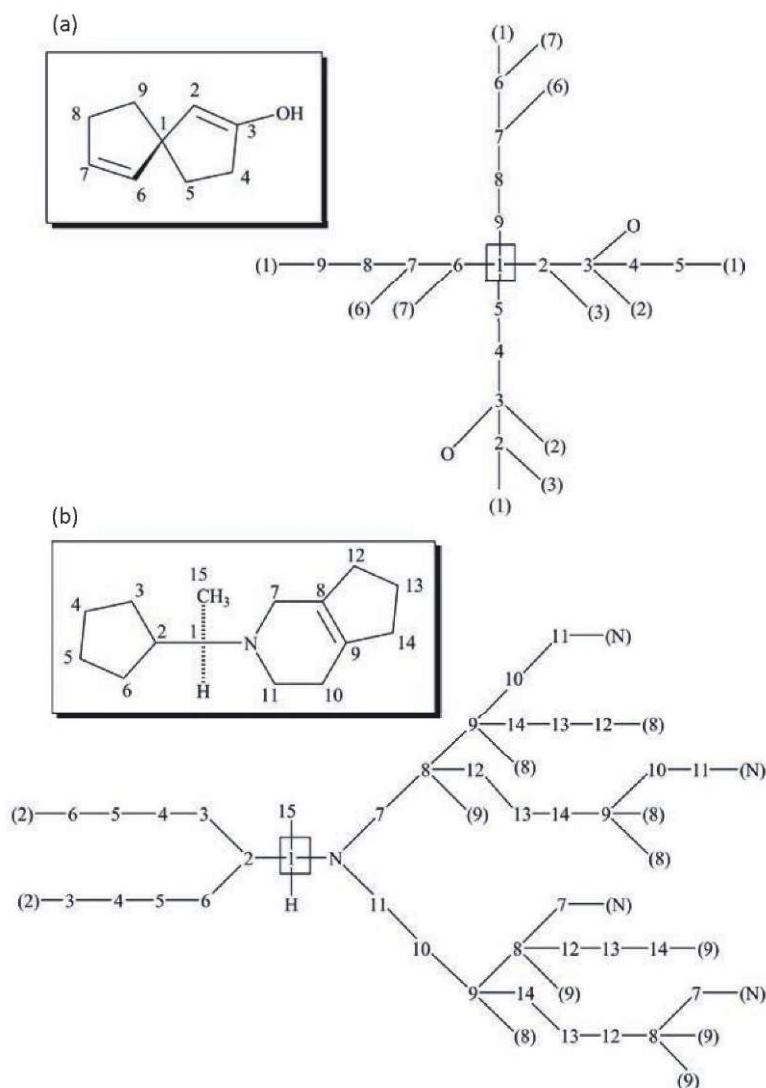


Figura 5 – Construção de digrafos hierárquicos para centros quirais em moléculas com sistemas de anéis com alguma complexidade

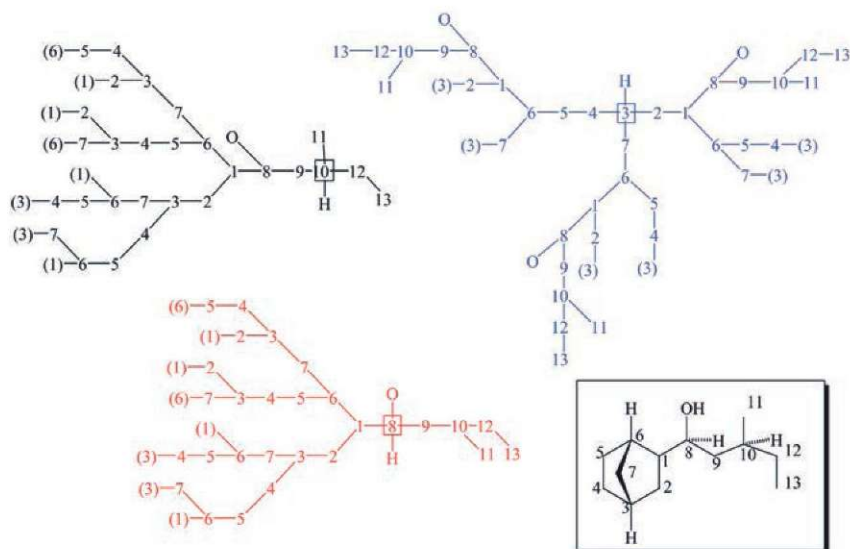


Figura 6 – Construção de digrafos hierárquicos para três unidades estereogênicas diferentes de uma mesma molécula

Uma vez o digrafo construído, os ligandos devem ser comparados pela aplicação das Regras de Sequência [3]. Nesta fase, um fator de importância decisiva para que toda a lógica do sistema seja mantida, é o respeito rigoroso da hierarquia do tipo de propriedades a comparar no processo de análise, ilustrada na Tabela 3. É também fundamental seguir escrupulosamente a ordem pela qual as propriedades devem ser analisadas dentro de cada categoria, fazendo a comparação de cada par de ligandos através da aplicação exhaustiva e sucessiva de cada uma das Regras de Sequência.

Tabela 3 – Hierarquia das propriedades relevantes para ordenar ligandos [3]

Hierarquia ↑	CONSTITUCIONAIS (materiais e topológicas)	NÃO VARIAM COM A REFLEXÃO
	GEOMÉTRICAS (diastereomórficas)	
	TOPOGRÁFICAS (enantiomórficas)	VARIAM COM A REFLEXÃO

Durante o processo de comparação de pares de ligandos, o digrafo hierárquico não é uma estrutura estática, e sim dinâmica, em que a hierarquia dos diferentes nodos tem que ser continuamente avaliada, definida e refinada, mas nunca invertida. Este processo é fundamental para estabelecer a ordem pela qual os diferentes nodos devem ser comparados até encontrar a primeira diferença entre os ligandos e assim os hierarquizar de forma não ambígua.

Apresenta-se um exemplo na Figura 7, em que se representa uma parte do digrafo hierárquico correspondente a um dado ligando. Seguindo a convenção habitual de que no digrafo hierárquico, em cada momento da análise, os nodos superiores têm uma hierarquia igual ou superior à dos nodos inferiores em cada grupo, os três digrafos à esquerda na figura são inter-conversíveis e representam a hierarquia dos nodos depois de aplicada a Regra - 1.

Contudo, se tivermos em conta um versão simplificada do digrafo em que apenas surgem centros quirais e pseudoassimétricos, e os nodos são substituídos pelos seus descritores



(apresentados do lado direito da figura), apenas dois dos digrafos (os dois inferiores) representam a hierarquia depois da aplicação da Regra - 4 b) (pares *like* precedem pares *unlike*) e apenas um deles (o que está na parte inferior da figura) é válido depois de aplicada a Regra - 4 c) (*r* precede *s*).

Um boa aplicação do Sistema CIP depende decisivamente da correta conversão de cada unidade estereogénica e seus ligandos no digrafo hierárquico e da comparação exaustiva e sucessiva das propriedades dos ligandos assim representados, ou seja, da aplicação das Regras de Sequência, para os hierarquizar. Este é um processo complexo, pouco familiar

à generalidade dos químicos e, tanto quanto é do nosso conhecimento, não está descrito em nenhum livro de química orgânica. Constatámos, inclusivamente, que a sua implementação nos diversos programas de computador nem sempre é feita de modo correto.

### FRAGILIDADES DO SISTEMA CIP E PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DAS REGRAS DE SEQUÊNCIA

Apesar do processo de otimização do Sistema levado a cabo com a intervenção de pelo menos um dos seus autores originais, que culminou com a apresentação da versão de 1982 do Sistema CIP [3] (que nos parágrafos

seguintes designaremos por versão original), o processo não ficou concluído. Ao longo dos anos têm sido identificados vários casos em que as Regras de Sequência são ambíguas, incoerentes ou incompletas [4-6, 13-15], nalguns casos revelados em processos de implementação destas em sistemas informáticos para deteção e especificação da quiralidade [16]. Nos parágrafos seguintes apresentaremos alguns exemplos representativos.

A primeira regra a aplicar na comparação de ligandos de centros quirais do tipo Cabcd diz: *Regra - 1 Maior número atómico tem prioridade sobre menor número atómico.*

Esta regra, que permite hierarquizar a generalidade de ligandos de centros quirais, manteve-se inalterada desde o início, mas não permite contudo hierarquizar os ligandos do centro quiral 1 da molécula na Figura 8 [14] e do centro quiral 3 da molécula na Figura 9. Nomeadamente, distinguir os ligandos que nos digrafos hierárquicos de ambos estão na horizontal, apesar de nas moléculas serem obviamente diferentes. Para isso foi necessário introduzir uma nova sub-regra, não prevista na versão original do Sistema CIP: *Regra - 1- c) Nodos de átomos duplicados cujo antecessor correspondente seja a raiz ou esteja mais perto dela precedem aqueles em que o antecessor correspondente está mais longe da raiz (nodo correspondente centro quiral)* [14].

Tal permite em ambas as moléculas dar prioridade aos ligandos representados à direita.

A Regra - 3 da versão original também não permite distinguir os ligandos do centro quiral 1 da molécula da Figura 10 pela primeira diferença encontrada, o que justificou uma proposta de alteração para esta regra [4].

Por definição, os descritores atribuídos a um centro quiral variam com a reflexão, ou seja, um *R* passa a *S*, e vice-versa, na imagem no espelho (enantiómero) de uma dada molécula. Este facto permite, inclusivamente, identificar enantiómeros pelo seu nome. Tratando todas as ligações duplas na Regra - 3, como preconizado por Cahn, Ingold e Prelog, isso não

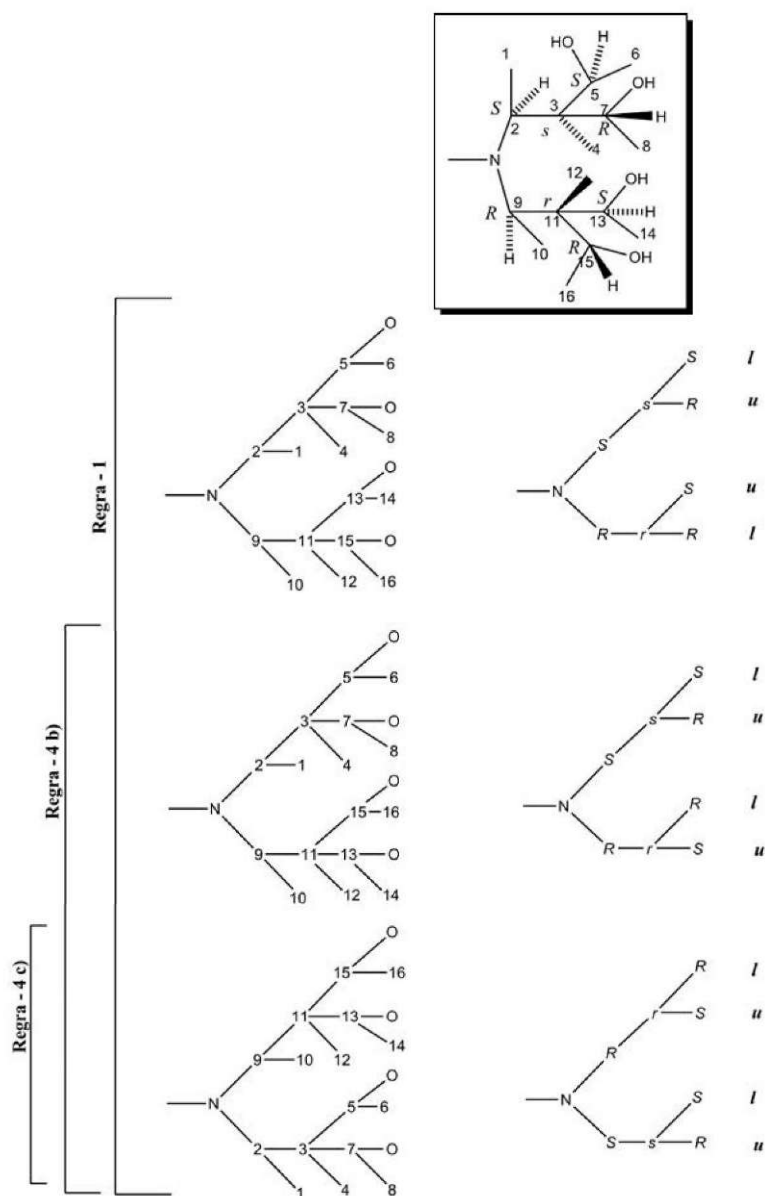
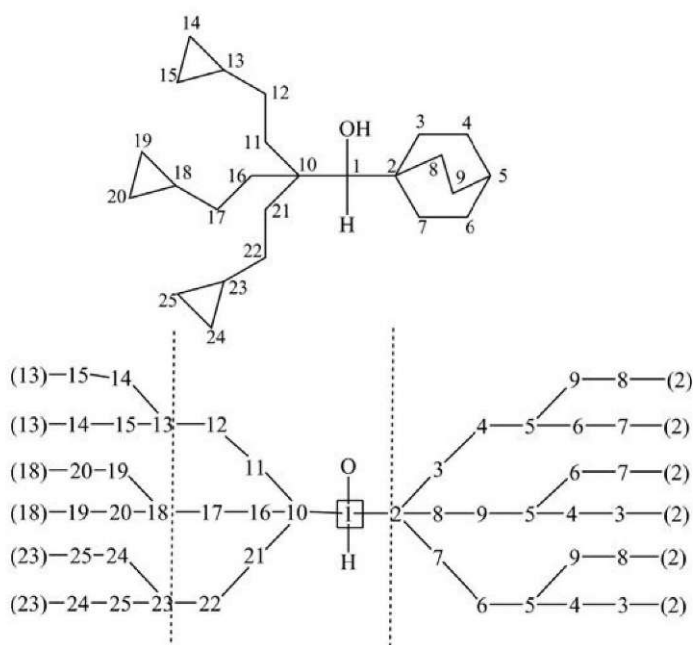
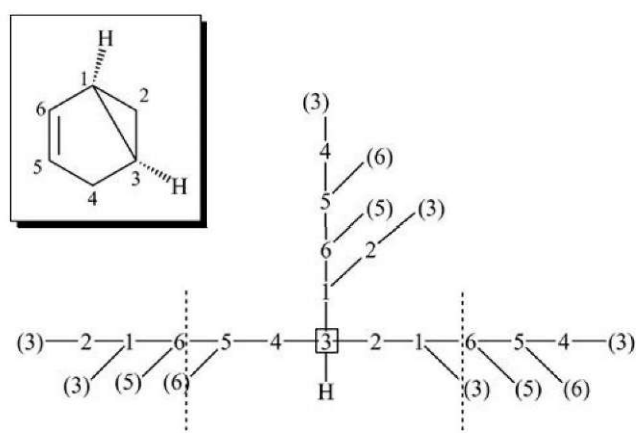


Figura 7 – Hierarquização dos nodos do digrafo hierárquico pela aplicação sucessiva das várias Regras de Sequência

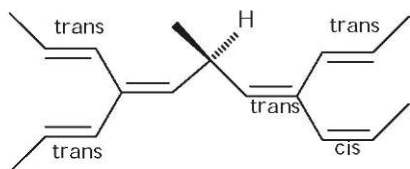




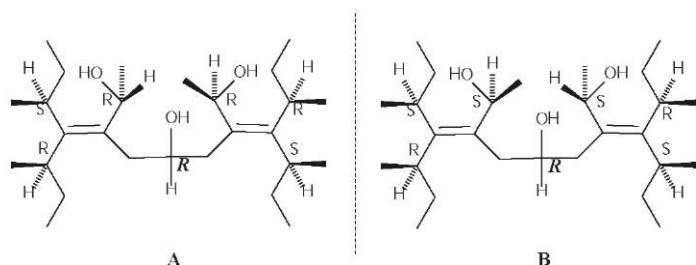
**Figura 8** – Molécula cuja distinção dos ligandos do centro estereogênico 1 contendo os átomos 2 e 10 não pode ser levada a cabo pela Regra - 1 original, apesar destes serem constitucionalmente diferentes. Linhas a ponteeado indicam diferenças que aplicando a Regra - 1 c) permitem diferenciar os ligandos



**Figura 9** – Molécula cuja distinção dos ligandos do centro estereogênico 3, iniciados nos átomos 2 e 4 não pode ser levada a cabo pela Regra - 1 original, apesar destes serem constitucionalmente diferentes. Linhas a ponteeado indicam diferenças que aplicando a Regra - 1 c) permitem diferenciar os ligandos



**Figura 10** – Ligandos cuja hierarquização, usando o Sistema CIP original, não pode ser feita pela primeira diferença encontrada na especificação das ligações duplas



**Figura 11** – Centro quiral cujo descritor atribuído pela versão original do Sistema CIP é o mesmo na molécula A e no seu enantiômero B

acontecia sempre [13], como exemplificado na Figura 11. Tal justificou uma proposta para que as ligações duplas cuja especificação varia com a reflexão, como é o caso nesta molécula, não sejam consideradas na Regra - 3, mas sim na Regra - 4, e o desenvolvimento de uma metodologia para a sua análise [4, 6].

Outros casos em que as regras propostas envolvem ambiguidade ou inconsistência incluem a hierarquização menos lógica de algumas regras, a metodologia para análise e comparação de ligações duplas e a metodologia para formação e comparação de pares de ligandos segundo a Regra - 4 [4-6].

Propusemos assim uma nova versão para as Regras de Sequência (ver Quadro 1) a utilizar na comparação de ligandos para especificação de unidades estereogênicas com base no Sistema CIP [4-6], cuja adoção está em análise pela IUPAC.

## CONCLUSÃO

O Sistema CIP é uma ferramenta profusamente utilizada e indispensável à nomenclatura química. Após a proposta original em 1951, e até 1982, foram feitas várias revisões pelos seus autores para melhorar a sua lógica, consistência, âmbito e aplicabilidade. Apesar da sua robustez, ao longo dos anos têm sido encontradas algumas inconsistências neste Sistema que comprometem a sua implementação correta em sistemas informáticos. Tendo tido um envolvimento direto na apresentação de propostas de alteração, exemplificam-se algumas situações e apresenta-se uma versão alterada das Regras de Sequência, parte integrante do Sistema CIP, que permite ultrapassar os problemas encontrados.

A aplicação correta do Sistema CIP envolve uma metodologia complexa e rigorosa, pouco conhecida da maioria dos químicos, já que geralmente não é referida em livros de texto, que o apresentam de forma excessivamente simplificada. Neste artigo pretendeu-se alertar para a importância da aplicação completa da metodologia, de forma a especificar unidades estereogênicas de forma correta e não ambígua.



**Quadro 1 - Sistema CIP: Regras de Sequência [4-6]**

**Regra - 1:**

- a) Maior número atômico precede menor número atômico;
- b) Nodos de átomos não duplicados precedem nodos de átomos duplicados;
- c) Nodos de átomos duplicados cujo antecessor correspondente seja a raiz ou esteja mais perto dela precedem aqueles em que o antecessor correspondente está mais longe da raiz.

**Regra - 2:**

Maior massa atômica precede menor massa atômica.

**Regra - 3:**

Na comparação de ligações duplas geometricamente diastereomórficas e átomos tetraligantes planos, unidades estereogênicas *seqcis* precedem unidades estereogênicas *seqtrans* e estas precedem unidades não estereogênicas.

**Regra - 4:**

a) Unidades estereogênicas quirais precedem unidades estereogênicas pseudoassimétricas e estas precedem unidades não estereogênicas. Unidades estereogênicas bidimensionais geometricamente enantiomórficas precedem unidades não estereogênicas;

b) Escolhe-se para *descritor de referência* em cada ligando: *i)* o descritor associado ao nodo correspondente a uma unidade quiral de maior prioridade; *ii)* o descritor que ocorre em maior número no conjunto de nodos prioritários equivalentes; *iii)* sequencialmente ambos os descritores se estes ocorrem em igual número no conjunto de nodos prioritários equivalentes.

**b1)** Se o número de descritores de referência não é igual em ambos os ligandos, o ligando com um descritor de referência tem prioridade sobre o que tem dois descritores de referência;

**b2)** Se ambos os ligandos têm o mesmo número de descritores de referência, o descritor de referência é emparelhado com cada um dos descritores associados a nodos no digrafo correspondentes a unidades quirais por ordem decrescente de prioridade. Pares equivalentes em ambos os ligandos são comparados. Pares *like* (*RR, SS, MM, PP, RM, SP, SeqCisseqCis, seqTransseqTrans, RseqCis, SseqTrans, MseqCis, PseqTrans...*) precedem pares *unlike* (*RS, MP, RP, SM, SeqCisseqTrans, RseqTrans, SseqCis, PseqCis, MseqTrans...*).

c) *r* precede *s* e *m* precede *p*.

**Regra - 5:**

*R* precede *S*; *M* precede *P* e *seqCis* precede *seqTrans*.

**Alguns conceitos importantes:**

**Isômeros** – compostos com fórmula molecular idêntica, mas diferindo na natureza ou sequência das ligações entre os seus átomos (isômeros estruturais), ou na distribuição destes no espaço (estereoisômeros).

**Enantiômeros** – moléculas que são a imagem uma da outra num espelho, não sendo contudo sobreponíveis (caso particular de estereoisômeros).

**Isomeria ótica** - caso particular de estereoisomeria que ocorre em moléculas quirais (não sobreponíveis com a sua imagem num espelho).

**Unidade estereogênica** – grupo de átomos, componente de uma molécula, que pode ser considerado um foco de estereoisomerismo (centro, eixo ou plano de quiralidade ou pseudoassimetria e ligações duplas que exibem isomerismo cis-trans).

**Centro quiral** – átomo (geralmente de carbono em química orgânica) com quatro substituintes diferentes (caso mais comum).

**Centro de pseudoassimetria** - átomo (geralmente de carbono em química orgânica) com quatro substituintes diferentes, mas em que os átomos de um par deles, e apenas de um par, estão relacionados um com o outro como objeto e a sua imagem num espelho.

**Configuração absoluta** – arranjo espacial de átomos ou grupos de átomos em torno de uma unidade estereogênica.

**Configuração relativa** – descrição do arranjo espacial de átomos ou grupos de átomos numa molécula, relativamente a uma substância de referência.

**seqcis / seqtrans e seqCis / seqTrans** – descritores associados a ligações duplas, usados na aplicação das Regras de Sequência e para cuja determinação se usam também as Regras de Sequência para hierarquizar os seus ligandos. Permitem ainda distinguir ligações duplas cuja especificação não varia com a reflexão (seqcis e seq trans) daquelas cuja especificação varia com a reflexão (seqCis e seqTrans).

**Digrafo hierárquico** – estrutura acíclica que representa uma unidade estereogênica e seus ligandos, e reflete a constituição da molécula, usada para identificar e especificar unidades estereogênicas no Sistema CIP.

**Raiz do digrafo** – nodo inicial do digrafo, correspondendo à unidade estereogênica.



AGRADECIMENTOS

Agradeço à Professora Ana Lobo o apoio e sugestões.

REFERÊNCIAS

[1] LHASA: <http://lhasa.harvard.edu> (LHASA Group at Harvard University, acessado em 06-01-2012).  
 [2] P. Mata, A. M. Lobo, C. Marshall, A. P. Johnson, *J. Chem. Inform. Comput. Sci.*, **34**, (1994), 491.  
 [3] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, (1982), 567.  
 [4] P. Mata, A. M. Lobo, C. Marshall, A. P.

Johnson, *Tetrahedron: Asymmetry*, **4**, (1993), 657.  
 [5] P. Mata, R. Nachbar, *Tetrahedron: Asymmetry*, **6**, (1995), 693.  
 [6] P. Mata, A. M. Lobo, *Tetrahedron: Asymmetry*, **16**, (2005), 2215.  
 [7] R. S. Cahn, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, (1951), 612.  
 [8] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Experientia*, **12**, (1956), 81.  
 [9] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5**, (1966), 385.  
 [10] R. S. Cahn, *J. Chem. Ed.*, **41**, (1964), 116.  
 [11] Yale.edu: <https://web.space.yale.edu/chem125/125/>

history99/6Stereochemistry/CIP\_Prelog/prelstory.html (Yale University, acessado em 06-01-2012).  
 [12] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. Van Bommel, *Nature* **168**, (1951), 271.  
 [13] H. Hirschmann, K. R. Hanson, *Tetrahedron*, **30**, (1974), 3649.  
 [14] R. H. Custer, *Match*, **21**, (1986), 3.  
 [15] K. C. Nicolaou; C. N. C. Boddy; J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**, (2001), 701.  
 [16] J. Aires-de-Sousa, "Representation of Molecular Chirality", in *Handbook of Chemoinformatics*, ed. Johann Gasteiger, Wiley-VCH, 1062-1078, 2003.

ATUALIDADE CIENTÍFICA

UM NOVO CATALISADOR PARA ELIMINAR EMISSÕES DE METANO

Foi desenvolvido um novo catalisador oxidante que pode permitir formas práticas para eliminar o metano dos gases de escape de motores de veículos. Pode também levar ao desenvolvimento de novos métodos para obter combustões mais eficientes (ou a uma redução de emissões) em turbinas industriais alimentadas a gás natural, cuja constituição é maioritariamente metano.

O metano é um gás com efeito de estufa muito potente, sendo uma substância presente na atmosfera que absorve e emite radiação de uma forma que leva ao aquecimento da superfície terrestre. Até agora não tem sido prático reduzir as emissões de metano nos gases de escape de automóveis e de camiões devido ao facto dos catalisadores de oxidação de metano convencionais começarem a funcionar eficientemente apenas acima de 400°C, uma temperatura típica dos gases de combustão nos tubos de escape. Por outro lado, os catalisadores existentes apresentam problemas de estabilidade quando as temperaturas dos gases de combustão se tornam muito mais quentes, como acontece quando os veículos sobem inclinações acentuadas ou são conduzidos em velocidades muito elevadas.

Agora existe um novo catalisador que oxida completamente o metano a 400°C, desenvolvido recentemente pelos investigadores Raymond J. Gorte, da Universidade da Pennsylvania, nos E.U.A., e Paolo Fornasiero, da Universidade de Trieste, em Itália, e respetivos colaboradores (Science, DOI: 10.1126/science.1222887). Não foi ainda totalmente testado em condições reais, que tipicamente provocam mau funcionamento ou falhas nos catalisadores convencionais, mas os resultados já obtidos podem permitir o desenvolvimento de catalisadores que passem tais testes.

O novo catalisador consiste em estruturas supramoleculares distribuídas num suporte de alumina. As estruturas supramoleculares apresentam uma forma do tipo núcleo-coroa: o núcleo, de óxido de paládio, encontra-se ligado por iões metálicos e ligandos de coordenação a uma coroa protetora de estruturas de óxido de cério. O suporte de alumina sofre um tratamento especial com um composto organosilado, para o tornar hidrofóbico, melhorando a sua compatibilidade com as estruturas núcleo-coroa, que são também hidrofóbicas. O catalisador ativa a oxidação do metano mais eficientemente a baixas temperaturas que outros testados. Alguns dos catalisadores anteriores conseguem conversões completas do metano apenas a temperaturas superiores a 600°C. E alguns degradam a temperaturas acima dos 600°C, enquanto que o novo catalisador permanece intacto até temperaturas de 850°C.

Os investigadores que desenvolveram o novo catalisador ainda não testaram a sua capacidade para oxidar metano em veículos com atmosferas nos gases de escape contendo espécies desactivadoras de catalisadores tipicamente presentes nessas atmosferas, como compostos de enxofre, componentes de aditivos de óleos e vapor de água. Edman Tsang, da Universidade de Oxford, um especialista em catálise e em energias limpas, afirma que "existe uma necessidade enorme de remoção de pequenas quantidades de metano dos gases de exaustão de turbinas a gás e de motores de combustão interna e de gases de combustão das indústrias petroquímica e outras indústrias relacionadas. A baixa atividade normalmente apresentada pelos catalisadores convencionais e a sua instabilidade a elevadas temperaturas tornaram este desafio difícil, enquanto o novo catalisador representa um primeiro passo no sentido de uma solução. A abordagem necessita de mais avaliações, mas fornece uma clara direção para investigação futura".

Friedrich Esch, da Universidade Técnica de Munique, especialista em superfícies catalíticas e agregados, concorda que os pontos fortes e fracos do catalisador necessitam de mais avaliações, mas diz que "é um sistema muito efetivo para a combustão do metano, e que é este tipo de controlo e de preparação sistemática de catalisadores que fornece os alicerces para o projeto racional de catalisadores feitos à medida". No futuro, Gorte, Fornasiero e colaboradores esperam aprender mais sobre o mecanismo de ação do catalisador, de modo a desenvolver versões modificadas com capacidades melhoradas para a oxidação do metano, e projetar catalisadores similares para outras reações.

(adaptado de Chemical & Engineering News 2012, 90 (33) 5)

Helder Gomes (bquimica@ipb.pt)  
[www.spq.pt](http://www.spq.pt)





• Topical Medicine  
Treat yourself!

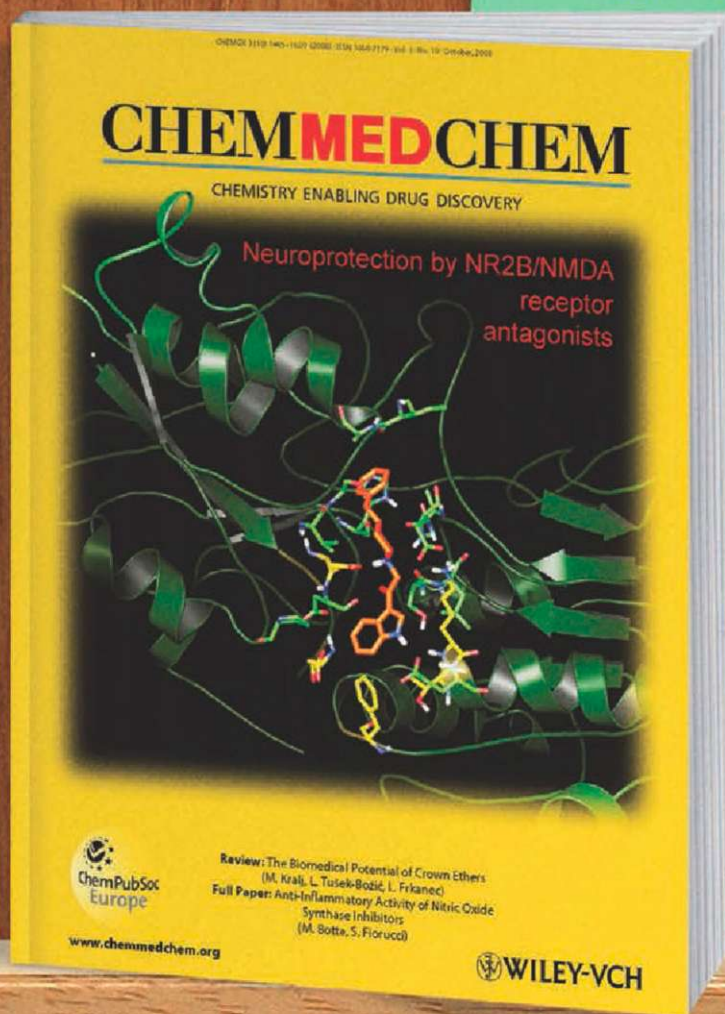



# Ask your chemist about it!

Available by  
subscription only  
Monthly dosage,  
high Impact

A big hit  
in medicinal  
chemistry

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





## NANOTECNOLOGIA NO ENSINO SECUNDÁRIO

JOÃO VALE<sup>1,2</sup> E JOÃO PAIVA<sup>1,\*</sup>

A década 2010-2020 trará avanços significativos na área da nanotecnologia, a julgar pelo incremento do investimento científico e tecnológico nesta área. Discutir o nanomundo em sintonia com os programas curriculares de química será uma boa oportunidade para aumentar a literacia científica do aluno, mantendo-o cidadão informado e incrementando a motivação. Neste artigo divulgam-se as potencialidades de abordagem à nanotecnologia nos programas curriculares de química. Mencionam-se alguns conceitos e contextos relevantes em nanotecnologia para o 3.º Ciclo e Ensino Secundário. São apresentadas algumas recomendações pedagógicas. São inequívocas as vantagens pedagógicas da integração dos alunos nestas dinâmicas sociais, capacitando-os para o confronto e a discussão sustentada em determinadas questões de índole científico e/ou tecnológico de «nano-assuntos».

### POTENCIALIDADES DE ABORDAGEM DA NANOTECNOLOGIA NOS PROGRAMAS CURRICULARES DE QUÍMICA

Quando Heraclito de Éfeso, nascido na Jónia (atual Turquia), referiu, num dos seus pensamentos, a palavra «mudança» – «Nada existe de permanente a não ser a mudança» (540 – 480 a.C.) – não teria, certamente, noção da dimensão dessa palavra em determinadas situações. Sinónimo de alteração, impõe-se esclarecer que essa alteração pode emergir de forma gradual, mas também de forma abrupta. A mudança pode ser pouco significativa, mas casos há em que essa modificação é mais do que sentida. Quando relacionada, por exemplo, com o tipo de materiais usados em utensílios, «mudança» é uma palavra sinónima da expressão «aparição de novas qualidades»... ou seja, uma nova era, entenda-se. E foi em 1974 que o engenheiro Norio Taniguchi defendeu que o desenvolvimento da engenharia de precisão levaria ao aparecimento de uma nova era: a Era da Nanotecnologia [1].

Ao fazer-se uma questão individualizada a um grupo de 27 alunos a frequentar o 9.º ano de escolaridade – *Já ouviste falar em nanotecnologia? Se sim, menciona o que pensas ser* –

verificou-se que dez alunos já tinham ouvido falar. Destes, quatro referiram somente que já tinham ouvido falar e os restantes adiantaram um entendimento. As respostas dadas foram: «São tecnologias extremamente pequenas, são mais práticas mas é preciso habituar-se»; «Partículas muito pequenas com vida»; «Tecnologia em circunstâncias pequenas. Nano- muito pequeno»; «Tecnologia microscópica»; «Usada pelos robôs»; «Tentativa de construir materiais tecnológicos cada vez mais pequenos». Destas respostas conclui-se, no geral, que é feita uma nítida associação da palavra «nanotecnologia» a pequenez.

É possível abordar alguns conceitos ao nível do Ensino Secundário mas também ao nível do 3.º Ciclo do Ensino Básico numa dimensão nanotecnológica. Neste campo, e sobretudo no Secundário, convirá esclarecer que os químicos têm vindo a desenvolver um tipo de nanociência, considerando a sua intervenção ao nível da manipulação de um número elevadíssimo de nano-estruturas, as moléculas, mas, refira-se, sem aquele domínio individual que caracteriza a nanotecnologia [2].

Nas Orientações Curriculares para as Ciências Físicas e Naturais, os programas de Ciências nos três ciclos do Ensino Básico surgem organizados em quatro temas: Terra no Espaço, Terra em Transformação, Sustentabilidade na Terra e Viver melhor na Terra. Segundo estas guias, a exploração

destes temas deve reger-se pela interdisciplinaridade em que «a interação Ciência – Tecnologia – Sociedade – Ambiente deverá constituir uma vertente integradora e globalizante da organização e da aquisição dos saberes científicos» [3]. Os alunos poderão aceder a produtos da Ciência e compreender as potencialidades e limites da Ciência e suas aplicações na Sociedade.

É necessário estar atento às atualizações/novidades a nível da Ciência e Tecnologia para que todo o cidadão ao ser confrontado na praça pública com questões de índole científico e/ou tecnológico possa emitir opinião. É certo, neste âmbito, que o professor poderá focar várias situações, mas sempre em alerta quanto à profundidade a usar.

O programa de Física e Química A 10.º ano [4] propõe a consecução de vários objetivos de aprendizagem na esfera da Unidade 2 – *Na atmosfera da Terra: radiação, matéria e estrutura*. Interpretar o modo como atua um filtro solar é exemplo de um objetivo que pode ser extensível à potencialidade dos fulerenos como limitadores óticos.

No programa de Física e Química A 11.º ano, toda a Unidade I, *Produção e controlo – a síntese industrial do amoníaco*, desenvolve-se em torno do amoníaco. Assinala-se, neste contexto, os argumentos a serem usados pelos alunos na apreciação a esta

<sup>1</sup> Centro de Investigação em Química, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, P-4169-007 Porto

<sup>2</sup> Escola EBI/JI Padre Joaquim Flores

\* E-mail: jcpaiva@fc.up.pt



Unidade. Os alunos devem usar «argumentos técnico-científicos, sociais e económicos e (...) reconhecer (...) na actividade industrial um dos elementos caracterizadores da cultura actual» [5]. Neste sentido, debater produtos da nanotecnologia, ao nível de catalisadores, com potencial nesta indústria, mostra-se pertinente.

Já a Unidade II, *Da Atmosfera ao Oceano: Soluções na Terra e para a Terra*, têm o seu ónus na água. Ao longo da Unidade, a interpretação da qualidade da água como dependente do «uso de alguns artefactos tecnológicos» pode ser aproveitada para debate de soluções nanotecnológicas neste domínio.

Para o 12.º ano de Química, e atendendo ao respetivo programa [6], na Unidade I, quando se debatem os metais, designadamente as ligas metálicas, a possibilidade de extensão à nanotecnologia assume-se como tarefa quase que impossível de não realizar. Reconhecer a importância das ligas metálicas em determinadas utilizações, pelo facto de se poder controlar a sua composição e, conseqüentemente, “desenhar” as suas propriedades, especificamente identificar a composição e conhecer domínios de aplicação da solda, são objetivos pedagógicos estipulados no programa e cuja abordagem numa dimensão nanotecnológica permitirá a sua concretização. É saudável debater uma temática atual em sintonia com o cumprimento de objetivos pedagógicos estipulados no programa.

Ainda na esfera do 12.º ano de Química, mas agora na Unidade 3, quando se debatem os Novos Materiais, poder-se-á, mais uma vez, mergulhar na nanotecnologia. O professor poderá frisar o impacto da nanotecnologia na produção/viabilização de Novos Materiais que podem, por si só, substituir materiais pouco aconselháveis do ponto de vista ambiental ou servir de matéria-prima para a concretização de Novos Materiais, especificamente biomateriais. É possível atingir determinados objetivos programáticos abordando a nanotecnologia. Reconhecer os compósitos como um grupo que se insere na categoria de biomateriais; distinguir as duas fases de um compósito: a fase contínua (matriz),

escolhida de forma a conferir a maleabilidade ou ductilidade, e a fase descontínua (fase dispersa ou fase de reforço), escolhida de forma a conferir resistência, são exemplos.

### ALGUNS CONCEITOS E CONTEXTOS RELEVANTES EM NANOTECNOLOGIA PARA O ENSINO SECUNDÁRIO

Uma primeira abordagem à nanotecnologia pode ser feita já no 7.º ano de escolaridade. Tal referência passa por mencionar o desenvolvimento de um material que possibilitaria a união do planeta Terra à Estação Orbital Internacional [7]. Esse material funcionaria como uma corda servindo de suporte ao movimento de um elevador, Figura 1, cuja concretização abriria uma janela de oportunidades para o fluxo de objetos e pessoas.

Como se trata de um assunto que normalmente suscita muita curiosidade pelos alunos, o professor poderá adiantar o carbono como fundamental na constituição de tubos que serão o berço desse material e mostrar imagens, Figura 2, desses tubos de carbono frisando que as suas dimensões

em termos de diâmetro são cerca de 1 000 000 de vezes inferior ao milímetro... daí chamarem-se nanotubos.

Na Tabela 1 apresentam-se algumas propriedades dos nanotubos de carbono em comparação com dois outros materiais: o aço e o alumínio.

Sendo o 7.º ano de escolaridade ano de iniciação dos alunos às Ciências Físico-Químicas, convirá surpreender os alunos com diversos projetos de centros portugueses. O CeNTI, por exemplo, apresentou, no final de 2010, dez projetos inovadores desenvolvidos em associação com outras entidades nacionais. Tais projetos incidiram sobre diversas áreas: saúde e bem-estar, desporto e lazer, proteção individual, segurança, automóvel, aeronáutica, construção e arquitetura, energias renováveis e fotovoltaica, entre outras. Alguns desses projetos [11]: peúgas com capacidade de monitorizar os batimentos cardíacos; *Nanoleather* – desenvolvimento de couros biocoloridos, reflectores de luz e antimicrobianos; luvas técnicas funcionalizadas à escala nanométrica; ladrilhos com libertação lenta de

Tabela 1 – Propriedades de nanotubos de carbono, aço e alumínio [9, 10]

	Resistência à tração/ GPa	Módulo de Young/ GPa	Densidade/ g cm <sup>-3</sup>
SWNT (single-walled carbon nanotubes)	20 – 100	500 – 1 500	≈ 1
MWNT (multi-walled carbon nanotubes)	10 – 60	200 – 1 000	2,16
Aço (0,2% C)	0,380	210	7,86
Alumínio	0,11	70	2,71



Figura 1 – Imagem virtual de um elevador rumo à Estação Orbital



Figura 2 – Aspetto dos nanotubos de carbono [8]



fragrâncias; toalha *easy-clean*. A toalha *easy-clean* – um tecido à prova de nódoas – possui a capacidade de repelir a sujidade. O diretor do CeNTI, em entrevista aos *media*, sublinhou o papel importante dos nanomateriais na conceção de um material que impeça os líquidos de penetrar no tecido. Realçou que o tecido demonstrara bons resultados em contacto com vinho, café e óleo, e resistira a várias lavagens. Dependendo da sensibilidade dos alunos o professor poderá adiar este assunto para o 8.º ano pois é nesse ano que é introduzido o nanómetro.

No 9.º ano de escolaridade, aquando da referência às substâncias covalentes, especificamente o diamante e a grafite, o professor pode questionar os alunos, ou mesmo autointerrogar-se em voz alta, sobre a possibilidade de existência de outras formas de carbono. Neste seguimento pode informar, entre outras, que é possível encontrar moléculas constituídas unicamente por carbono e exemplificar com o fulereno  $C_{60}$ . Poderá acrescentar que esta molécula, inicialmente, foi batizada como buckminsterfulereno, em homenagem ao arquiteto americano B. Fuller, responsável pela invenção dos domos geodésicos e que perante um nome algo extenso, a molécula  $C_{60}$  é comumente conhecida como *buckyball*, em português «futeboleno», devido à sua semelhança com uma bola de futebol, Figura 3 esquerda.

Poderá ainda mencionar algumas aplicações dos fulerenos: matéria-prima para a produção de diamantes ou materiais super-resistentes [13] e lubrificantes [14]. No caso dos lubrificantes, acrescentar que os nanofluidos podem aumentar significativamente a condutividade térmica dos habituais fluidos usados em máquinas, Figura 4.

Para o 10.º ano, no âmbito da Unidade 2 – *Na atmosfera da Terra: radiação, matéria e estrutura*, poder-se-ão fazer duas observações. A primeira, que salienta a potencialidade dos fulerenos como limitadores ópticos [16], verificando-se que, quando uma certa quantidade de luz visível incide no fulereno  $C_{60}$ , ocorre a formação da espécie excitada  $*C_{60}$ . Como a espécie

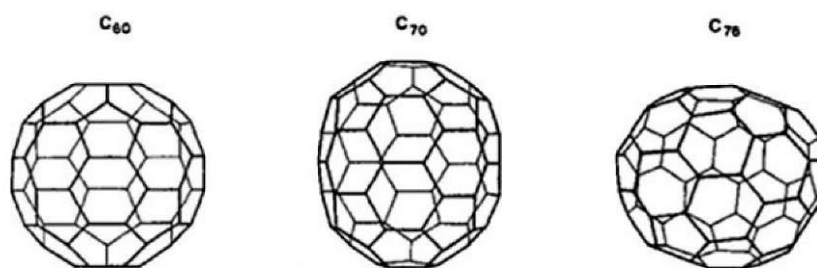


Figura 3 – Estrutura de alguns fulerenos:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  e  $C_{76}$  [12]

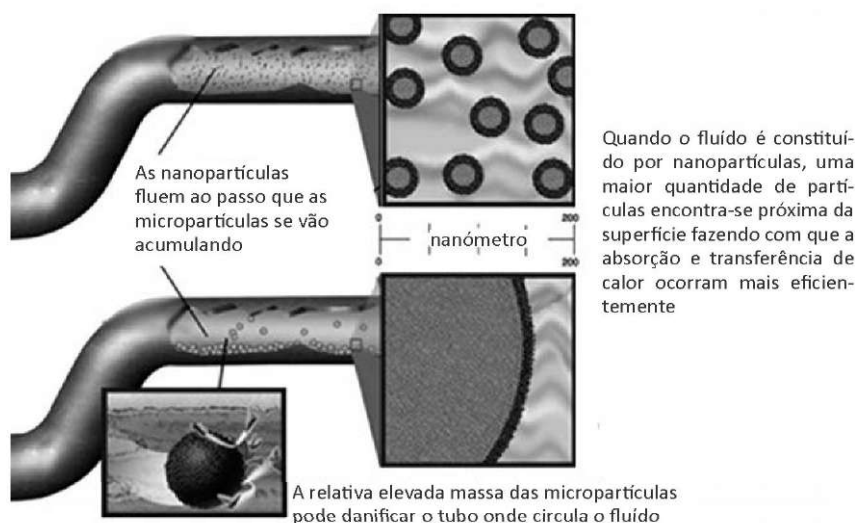


Figura 4 – Nanopartículas (em cima) e micropartículas (em baixo) no interior de um tubo – influência da massa na deterioração do tubo e absorção de calor [15]

$*C_{60}$  absorve mais luz que a anterior, assiste-se a uma alteração de cor... a solução torna-se mais preta - facto que pode ser aproveitado para elaborar filmes para posterior deposição em equipamentos sensíveis a superexposições acidentais de raios de luz, Figura 5. A segunda, que constata a aplicação de nanopartículas de óxido de zinco na produção de cremes solares – a utilização de nanopartículas de óxido de zinco na produção de cremes protetores solares torna o creme transparente, ou seja, extingue o branco característico dos cremes.

A Unidade I do programa de Física e Química A 11.º ano, *Produção e controlo – a síntese industrial do amoníaco*, desenvolve-se, como citado anteriormente, em torno do amoníaco. O processo de Haber-Bosch remonta ao século passado. Trata-se de um processo industrial catalítico, em que o ferro é catalisador, que visa a obtenção de amoníaco.

Investigações recentes [17] mostraram que a atividade do catalisador de ferro

para síntese do amoníaco pode ser superada em 33,5%-37,6% pelo catalisador de ruténio, para condições de reação  $T = 375-400^{\circ}\text{C}$  e  $p = 10\text{ MPa}$ . Por outro lado, ao serem testados vários catalisadores de ruténio no processo de síntese do amoníaco, verificou-se que aquele que possuía fulerenos era o mais eficiente, Figura 6.

Urge abordar os fulerenos, referindo-os como uma forma alotrópica do carbono, e citar outros exemplos de aplicação citados neste artigo.

Já a Unidade 2 tem a sua essência na água. A água, sendo um bem

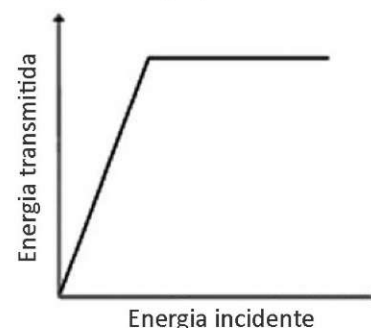


Figura 5 – Representação do comportamento de um limitador óptico

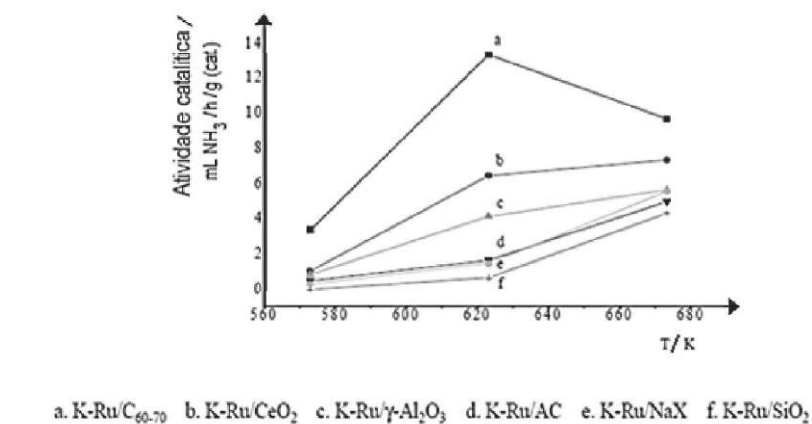


indispensável ao planeta, insta ao desenvolvimento de métodos para a sua purificação. Um método recente consiste em recorrer à nanotecnologia para que, de forma mais rápida e eficiente, se obtenha água doce a partir de água do mar. Os métodos tradicionais exigem uma certa pressão para que a água do mar atravesse um filtro, onde o sal fica retido, e essa pressão aumenta à medida que o sal se deposita nesse filtro. Recorrendo a simulações de dinâmica molecular constatou-se que o recurso a nanotubos de nitreto de boro poderia levar à eliminação de 100% do sal em águas com o dobro da quantidade de sal da água do mar, além de permitir a fluidez da água com o quádruplo da velocidade [19].

Intitulada *Metais e Ligas Metálicas*, a Unidade I de Química do 12.º ano começa por abordar os metais. Recordando que a palavra «metal» deriva de *métallon* (que significa mina, em grego) e apresenta, nos nossos dias, vários significados, conforme o contexto em que é utilizada, os metais assumem uma estrutura tal que viabilizam a formação de ligas metálicas, normalmente misturas homogêneas de um metal com um ou mais elementos metálicos ou não-metálicos. A solda usada em circuitos eletrónicos consiste numa liga de Sn/Pb com temperatura de fusão que ronda os 183°C, dependendo da sua constituição. São conhecidos os efeitos prejudiciais à saúde e ambiente pelo chumbo. A impossibilidade de usar ligas de Sn/Ag nesta situação, motivo da sua temperatura de fusão que ronda os 222°C, pode ser ultrapassada por recurso à nanotecnologia. A conceção de diferentes diâmetros das nanopartículas ocasiona diferentes pontos de fusão. O tamanho das nanopartículas de

**Tabela 2** – Ponto de fusão em função do tamanho de nanopartículas de Sn96,5/Ag3,5 [20]

Diâmetro de nanopartículas de Sn96,5/Ag3,5 nm <sup>-1</sup>	Ponto de fusão/ °C
64	220,0
24	209,5
17	206,0
10	194,3

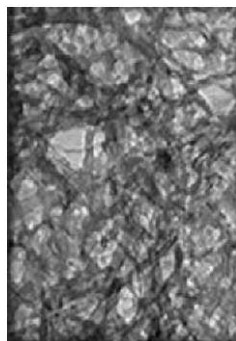


**Figura 6** – Desempenho de diferentes catalisadores de rutênio na síntese do amoníaco em mL de NH<sub>3</sub>/hora/grama de catalisador [18]

uma liga metálica Sn/Ag (96,5% Sn e 3,5% Ag) determina o seu ponto de fusão (Tabela 2).

Numa área de grande investigação, motivada, em primeiro grau, pela escassez de recursos energéticos não renováveis, pode referir-se o uso de nanotubos de carbono como elétrodos em baterias de iões lítio [21]. Segundo o MIT (Massachusetts Institute of Technology), investigadores deste centro terão usado nanotubos de carbono como elétrodo positivo numa bateria de iões-lítio, constatando um aumento de dez vezes na quantidade de energia a debitar em relação à bateria normal. Além disso, a bateria foi capaz de armazenar cinco vezes mais energia do que um ultracondensador convencional, Figura 7. A elevada área superficial e condutividade dos nanotubos terão sido as propriedades que desafiaram os investigadores a usá-los como elétrodos.

Ainda na esfera do 12.º ano de Química, mas agora na Unidade 3, quando se debatem os Novos Materiais, poder-se-á mais uma vez mergulhar na nanotecnologia.



**Figura 7** – Os espaços entre os nanotubos podem armazenar iões-lítio [21]

Recentemente, o Centro de Tecnologia Mecânica e Automação da Universidade de Aveiro (TEMA), em parceria com o Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) e o Georgia Institut of Technology, desenvolveu um novo nanocompósito para aplicações biomédicas que apresenta uma elevada resistência mecânica e permite a criação de interfaces biocompatíveis com o osso circundante e conseqüentemente crescimento ósseo no nanocompósito [22]. Trata-se da hidroxiapatite modificada com poli(metacrilato de metilo) e reforçada com nanotubos de carbono. Este nanocompósito consegue melhores propriedades mecânicas quando a concentração em massa de nanotubos de carbono em relação à mistura hidroxiapatite-poli(metacrilato de metilo) é 0,1%.

Nanocompósitos de hidroxiapatite também já se revelaram eficientes em implantes para restauração de dentes [23] e biomateriais à base de fosfato de cálcio e têm-se mostrado importantes na reparação de dentes devido à sua biocompatibilidade e bioatividade [24]. A hidroxiapatite, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, é o principal componente mineral dos dentes e ossos, sendo o produto final estável na precipitação de iões fosfato e cálcio em soluções neutras ou básicas (7 ≤ pH ≤ 9; T = 37°C). A camada remineralizada comporta-se exatamente como material próprio do dente.

Aprocura de materiais que se apresentem o mais próximo possível dos tecidos ósseos é um dos grandes desafios para o desenvolvimento de ossos



artificiais. Exige-se uma réplica ao nível das propriedades biológicas e mecânicas – condição de extrema importância para sucesso na implantação.

Foram estudadas as vantagens do uso de MWNT em associação ao polímero PmPV – poli(*m*-fenilenovinileno-co-2,5-dioctoxi-*p*-fenilenovinileno) [25]. Constatou-se que o compósito MWNT-PmPV apresenta uma condutividade elétrica 8 vezes superior quando comparado ao PmPV. Este compósito, ao ser usado em LEDs, díodos emissores de luz, leva a que ocorra um aumento significativo do brilho. A incorporação de MWNT no poliuretano também foi estudada [26]. Sendo o poliuretano combustível, parece ter sido encontrada uma forma capaz de contrariar esta propriedade. A solução passa pela inclusão de 1-2% em massa de MWNT no compósito PU-MWNT. Tal procedimento reduz em cerca de 50% a temperatura de ignição.

A importância da nanotecnologia em diversos domínios poderá ficar demonstrada com apelo à Tabela 3.

Na área da computação, o ónus reside na construção de nanomáquinas. Em maio de 2010, a *Nature* publicou um artigo intitulado «Molecular robots guided by prescriptive landscapes» [28], no qual cientistas de universidades americanas terão criado uma molécula... robotizada. Apelidada de aranha molecular, a molécula moveu-se ao longo de ADN, sendo capaz de virar e parar.

## RECOMENDAÇÕES

Embora vários estudos de opinião pública sobre a nanotecnologia apontem para um público bastante entusiasta por parte dos EUA, a captação pública da nanotecnologia na Europa é mais contida [29]. Facto assente é o incremento no investimento na área da nanotecnologia que se tem verificado na generalidade dos países. Os cientistas terão encontrado um campo de investigação que semeia a realização do inimaginável e os governos começam a acreditar que essa realização será vantajosa [30]. Pensa-se que a década de 2010-2020 trará avanços significativos na área da nanotecnologia, Figura 8. A discussão desta área em sintonia com os programas curriculares será uma forma de ir preparando o aluno, enquanto cidadão, para que ao ser confrontado na praça pública com determinadas questões de índole científico e/ou tecnológico possa emitir opinião. Assim, recomenda-se:

- no Ensino Básico, 7.º ano de escolaridade: aquando do estudo do Universo fazer referência ao facto da NASA estar empenhada no desenvolvimento de um material suficientemente resistente para ligar o planeta Terra à Estação Orbital Internacional. Dessa forma, poderá discutir com os alunos o berço desse material nas suas dimensões transversais e comparar algumas das suas propriedades com materiais comuns, como o aço e o alumínio. (Dependendo da sensibilidade dos alunos o professor poderá adiar este assunto para o 8.º ano pois é nesse ano que é introduzido o nanómetro);
- no Ensino Básico, 9.º ano de escolaridade: aquando do estudo das substâncias covalentes, provocar o seguinte: *Vimos que o diamante e a grafite são constituídos unicamente por átomos de carbono e que dizem respeito a substâncias covalentes.*

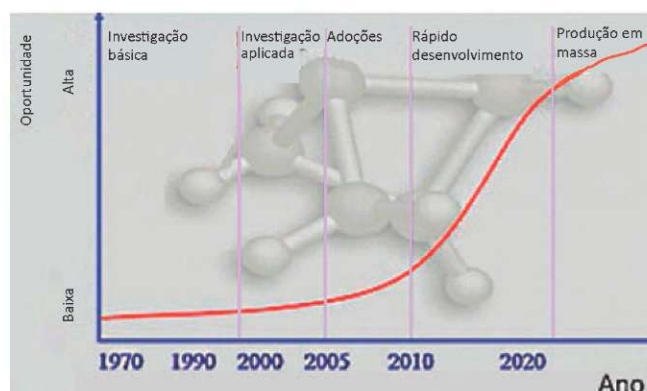


Figura 8 – Previsão da evolução da nanotecnologia [31]

Tabela 3 – Áreas de maior impacto da nanotecnologia [27]

Área	Aplicações	Observações
Materiais	Nanocristais, nanopartículas, nanotubos e monocamadas em automontagem	Dispositivos/sistemas que conseguem explorar a nano-escala mecânica, elétrica, magnética, atômica e os efeitos quânticos para melhorar a funcionalidade
Energia	Baterias avançadas, células fotovoltaicas, células de combustível e microfones de energia	Dispositivos/sistemas que aumentam o armazenamento de energia e a sua distribuição através do controlo de materiais e superfícies ao nível atômico
Biotecnologia	<i>Biochips</i> , biossensores, descoberta e distribuição de fármacos, diagnóstico e nanocirurgia	Dispositivos/sistemas que localizam ou identificam processos biológicos para melhorar o diagnóstico, a síntese e distribuição de fármacos
Computação	Computadores quânticos, computadores moleculares, computadores óticos, computadores de ADN	Sistemas que pretendem utilizar métodos alternativos aos eletrónicos para representar e processar dados mais rapidamente ou de novas formas
Eletrónica	Bens inteligentes, nano-eletrónica, eletrónica pervasiva e sistemas de imagiologia	Os sistemas eletrónicos (ou óticos) têm dimensões tão reduzidas que são praticamente invisíveis e podem ser usados em qualquer local e de quaisquer formas



*Existirão moléculas constituídas unicamente por átomos de carbono?* No seguimento desta questão exemplificar com os fulerenos, mostrar imagens e enumerar algumas aplicações.

- no Ensino Secundário, 10.º ano de escolaridade: aquando do estudo da radiação solar focar a potencialidade dos fulerenos como limitadores óticos e a vantagem estética do uso de nanopartículas de óxido de zinco em protetores solares.
- no Ensino Secundário, 11.º ano de escolaridade: aquando da discussão acerca do processo de Haber-Bosch, debater o possível uso de catalisadores de ruténio na produção de amoníaco e, mais uma vez, debater os fulerenos; e aquando da discussão do papel da água na vida do planeta Terra, confrontar com um método que permite obter água potável a partir de água do mar por recurso à nanotecnologia.
- no Ensino Secundário, 12.º ano de escolaridade: aquando da discussão dos metais/ligas metálicas, debater a liga Sn/Ag como possível candidata a substituir a liga Sn/Pb nos circuitos eletrónicos; e aquando da discussão dos Novos Materiais, frisar exemplos de aplicação de nanocompósitos. O uso de nanotubos de carbono como elétrodos em baterias de iões lítio poderá ser inserido na temática Energia e Recursos Energéticos.

## REFERÊNCIAS

- [1] Morgado, J. (2010). *Boletim da SPQ* Vol. 116. Janeiro – Março. p. 116.
- [2] Fiolhais, C. – «Nanotecnologia: o futuro vem aí!». [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <https://estudogeral.sib.uc.pt/jspui/bitstream/10316/12377/1/NANOTECHNOLOGIA.pdf>.
- [3] Galvão, C. et al. (2001) – «Ciências Físicas e Naturais – Orientações Curriculares 3.º ciclo». *Ministério da Educação, Departamento da Educação Básica*. p. 9.
- [4] Martins, I. et al. (2001) – «Programa de Física e Química A 10.º ano». *Ministério da Educação, Departamento do Ensino Secundário*.
- [5] Martins, I. et al. (2003) – «Programa de Física e Química A 11.º ou 12.º anos». Curso Científico-Humanístico de Ciências e Tecnologias. *Ministério da Educação, Departamento do Ensino Secundário*. p. 2.
- [6] Martins, I. et al. (2004) – «Programa de Química 12.º ano». Curso Científico-Humanístico de Ciências e Tecnologias. *Ministério da Educação, Direção Geral de Inovação e de Desenvolvimento Curricular*.
- [7] Zyga, L. (2009) – «Long, Stretchy Carbon Nanotubes Could Make Space Elevators Possible». *Physorg.com*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.physorg.com/news151938445.html>.
- [8] Reilly, R. (2007). *Journal of Nuclear Medicine*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039.full>.
- [9] Paiva, M. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/PED/0607F01.pdf>.
- [10] Aços Salgueiro (2010) – [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.acosalgueiro.com/ASPX/mundodoaco.aspx>.
- [11] Soares, R. (2010) – «CeNTI apresentou dez projectos inovadores desenvolvidos em Portugal». *Público*. 16 de Dezembro. p. 35.
- [12] Santos, M. (1996). *Revista Portuguesa de Química*. N.º 3. p. 3.
- [13] Regueiro, M. (1992). *Advanced Materials*. Vol. 4. Artigo 6. Weinheim: Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 438.
- [14] Ginzburg, B. et al. (2002). *Russian Journal of Applied Chemistry*. Vol. 75. N.º 8. p. 1330.
- [15] Choi, S. (2005) – «Nanofluids Could Make Cool Work of Hot Truck Engines». *Argonne National Laboratory*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: [http://nano.anl.gov/news/highlights/2005\\_choi.html](http://nano.anl.gov/news/highlights/2005_choi.html).
- [16] Filho R. (1996) – «Os Fulerenos e a sua espantosa geometria molecular». *Química Nova na Escola*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc04/atual.pdf>.
- [17] Pan C. et al. (2011). *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Vol. 19. N.º 2. p. 273-277.
- [18] Wei, G. et al. (1999). *Chinese Chemical Letters*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.imm.ac.cn/journal/ccl/1005/100530-0433-98563-p2.pdf>.
- [19] Unicamp (2011). «Dessalinização: a nanotecnologia oferece método rápido e eficiente para transformar a água do mar em água doce». [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: [http://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lqes\\_news/lqes\\_news\\_cit/lqes\\_news\\_2009/lqes\\_news\\_novidades\\_1334.html](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2009/lqes_news_novidades_1334.html).
- [20] Jiang, H. et al. (2007). *Electronic Components and Technology Conference*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://ecadigitallibrary.com/pdf/57thECTC/s02p2li.pdf>.
- [21] Bourzac, K. (2010). *Technology Review*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.technologyreview.com/energy/25634/?ref=rss>.
- [22] Singh, M. et al. (2008). *Advanced Functional Materials*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: [http://www.ua.pt/uaonline/upload/med/med\\_901.pdf](http://www.ua.pt/uaonline/upload/med/med_901.pdf).
- [23] Sung, Y. et al. (2007). *Nanotechnology*. Vol. 18. N.º 6. p. 65602–65607.
- [24] Chow, L. et al. (2009). *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3056554/>.
- [25] Monthieux, M. et al. (2001) – *Springer Handbook of Nanotechnology: Introduction to Carbon Nanotubes*. New York: Springer Science & Business Media, Inc. pp. 80-95.
- [26] Mittal, V. (2010) – *Polymer Nanotube Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Applications*. Massachusetts: Scrivener. p. 157.
- [27] Roughley, D. (2004) – «Nanotechnology in a Nutshell». p. 2. [online] [consultado em 2 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.smallcap-media.com/pdf/Nanotechfinal.pdf>.
- [28] Lund, K. et al. (2010). *Nature*. Vol. 465. N.º 7295. p. 206-210.
- [29] Burri, R. e Bellucci, S. (2008). *Journal of Nanoparticle Research*. Springer Science & Business Media B.V. p. 387.
- [30] Gannon, F. (2003) – «Nano-nonsense». EMBO reports. [online] [consultado em 4 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.nature.com/embor/journal/v4/n11/full/embor7400014.html>.
- [31] Technolytics (2001) – [online] [consultado em 4 de janeiro de 2011]. Disponível em: <http://www.technolytics.com/Technology%20and%20our%20Future.pdf>.



## AS REAÇÕES QUÍMICAS NO NOSSO ORGANISMO

Atividade com os Pais no Computador (APC) para o 8.º ano de escolaridade

VÂNIA GUEDES<sup>1</sup> E CARLA MORAIS<sup>1,\*</sup>

Partindo de uma breve contextualização, que julgamos sublinhar a pertinência de potenciar pedagogicamente o triângulo pais-alunos-computador, por vezes marcado por alguma complexidade e tensão, apresenta-se uma “Atividade com os Pais no Computador” (APC) focada no estudo introdutório das reações químicas e destinada a alunos do 8.º ano de escolaridade e respetivos pais/familiares. Esta atividade, enquanto iniciativa do(a) professor(a), visa envolver os alunos e os pais/familiares na aprendizagem da Química, podendo desta forma estreitar as relações familiares e as relações escola-casa e nelas integrando as mais-valias do computador e da internet, enquanto possível janela de acesso à informação.

A utilização das novas tecnologias na escola nem sempre é conseguida da melhor forma. Ao aluno é, muitas vezes, reservado um papel passivo e, em alguns casos, limita-se a clicar indiscriminadamente em zonas que transparecem interatividade sem, no entanto, refletir sobre os conteúdos. Esta utilização afasta-se da que os alunos fazem do computador em casa. A grande maioria domina as aplicações disponíveis no computador e vê com bons olhos a sua introdução na escola [1].

Por outro lado, não raras vezes, os pais e outros parceiros familiares olham para o computador com uma certa desconfiança. Admitem a importância do computador para a formação dos filhos, mas continuam preocupados com o tempo que os jovens ocupam em atividades de lazer no computador e nos possíveis riscos que a utilização da internet pode trazer. É perante este cenário que surgem as “Atividades com os Pais no Computador” (APC), baseadas não só na parceria entre a escola e a família, como já o eram as TIPS – “Teachers Involve Parents in Schoolwork” [2], mas centradas também nas potencialidades que o computador e a internet podem oferecer [3].

Neste tipo de atividade, o aluno é convidado a realizar em casa, em conjunto com um parceiro familiar, uma série de questões de cariz tendencialmente

investigativo que envolvem o uso do computador [4] e têm como finalidade travar a exploração geralmente rápida e pouco reflexiva dos alunos. Desta forma, a APC serve muitas vezes como um roteiro, quer na discussão dos itens a explorar, quer na exploração dos recursos digitais sugeridos ao longo da atividade [5].

Na senda de outros artigos já publicados no Boletim da Sociedade Portuguesa de Química [3-6], e tendo em linha de conta as premissas sucintamente apresentadas, desenvolveu-se a APC “As reações químicas no nosso organismo”, destinada a alunos do 8.º ano de escolaridade, na disciplina de Ciências Físico-Químicas, e respetivos pais. Segundo as orientações curriculares do ensino básico [7], os alunos devem relacionar as reações químicas que aprenderam na aula “com situações comuns” do seu quotidiano, sendo inclusive mencionado o exemplo da azia, abordado na APC elaborada.

Assim, a APC privilegia a abordagem introdutória às reações químicas que podem ocorrer no corpo humano, dando-se um maior ênfase às reações ácido-base. Esta temática permite igualmente estabelecer uma relação de interdisciplinaridade com as Ciências Naturais.

Estruturalmente, a APC elaborada baseia-se na proposta de Paiva [3] e no exemplo apresentado por Morais [6] onde se destacam a secção C, por apresentar questões mais direcionadas para o aluno, a secção D, consti-

tuída por questões a serem realizadas pelos alunos e pelos pais (ou outros parceiros familiares) e a secção E, constituída por questões de carácter mais aberto, em que se pretende incentivar a pesquisa de informação na internet, de forma crítica e orientada, bem como a reflexão subjacente às questões apresentadas.

### REFERÊNCIAS

- [1] Guedes, V. (2011). Desenvolvimento, implementação e avaliação de uma Atividade com os Pais no Computador (APC): um estudo com alunos do 8.º ano e respetivos Pais. *Dissertação de Mestrado em Multimédia*, FEUP
- [2] Epstein, J. e Van Voorhis, F. (2001). More than minutes: Teachers' roles in designing homework. *Educational Psychology*, 36(3): 182-193.
- [3] Paiva, J. (2010). Atividades com os Pais no Computador (APC). *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 118: 57-60.
- [4] Reis, E. (2011). Estudo da evolução do conceito de “átomo” através de uma atividade com os pais no computador. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 120: 57-60.
- [5] Ferreira, F. (2011). O “Mundo do oxigénio”. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 122: 63
- [6] Morais, C. (2010). Atividades com os Pais no Computador (APC): A Química e a sustentabilidade na Terra. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 118: 61-63.
- [7] DEB. (2001). Orientações Curriculares do 3.º ciclo do Ensino Básico - Ciências Físicas e Naturais. Departamento de Educação Básica Ministério da Educação.

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Mestrado em Multimédia

\* E-mail: carlamorais@emultimedia.com.pt





## Atividades com os Pais no Computador (APC)

### As reações químicas no nosso organismo

VÂNIA GUEDES, CARLA MORAIS

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Mestrado em Multimédia

#### A - Caros alunos e pais/familiares



Neste documento são propostas algumas atividades de pesquisa e interação com conteúdos multimédia na Internet. Estas atividades abordam a temática das reações químicas.

O documento encontra-se organizado por secções. A secção C é para ser realizada individualmente pelo aluno. Nas secções D, E e F são propostas tarefas para o aluno e os pais (ou familiares) realizarem em conjunto. Registem todas as respostas às questões e dúvidas que surjam na ficha de respostas que foi disponibilizada na aula.

NOTA: Todas as pesquisas que efetuares com os teus pais devem ter a respetiva fonte:  
<Autor. Título. Endereço da página (url): data de acesso>.

#### B - Contexto



No teu dia-a-dia, com certeza, já observaste muitas reações químicas, uma vez que são comuns na Natureza e nas mais diversas situações que nos rodeiam. Por exemplo, no corpo humano existem inúmeras reações químicas que regulam o nosso organismo e permitem preservar a nossa saúde.

Nesta APC são propostas algumas atividades onde, em conjunto com os teus pais, poderás analisar e caracterizar algumas reações que podem ocorrer no teu corpo.



Obrigado pela colaboração!

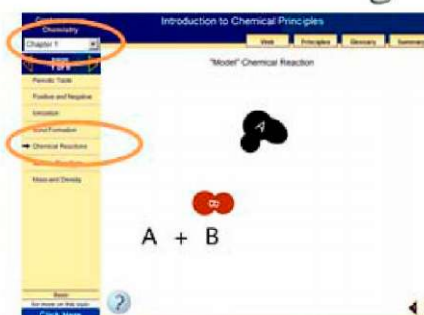
#### C - Área de trabalho individual



Antes de começares a analisar as reações químicas do teu corpo deverás recordar o significado do conceito de reação química. Para isso, acede à animação disponível *online* em:

<http://contemporarychemistry.com/MultimediaProject/index.html>

NOTA: Deves seleccionar do lado esquerdo **chapter 1** e **chemical reactions** para poderes visualizar a animação.



C1. Explica, recorrendo a um esquema, o que é uma reação química.

C2. Que nome se dá aos compostos representados pelas letras A e B? E aos compostos representados pelas letras C e D?

C3. Depois de teres explorado a animação *online*, considera a seguinte informação sobre uma das reações vitais para o teu organismo:

A respiração celular é o processo de obtenção de energia mais utilizado pelos seres vivos. Na respiração ocorre a libertação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e energia, e o consumo de oxigénio ( $\text{O}_2$ ) e glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ).

a) Escreve o esquema de palavras que traduz esta reação química.



### C - Área de trabalho individual (continuação)



- b) Indica os reagentes e os produtos da reação.
- c) Indica a constituição da molécula de glicose e da molécula de água.
- d) Classifica as substâncias participantes na reação em substâncias compostas ou substâncias elementares.



### D - Área de trabalho colaborativo pais/alunos



Por vezes sentimos a sensação de ardor no estômago após a ingestão de determinados alimentos, esta sensação designa-se habitualmente por azia. Para minimizar este problema tomam-se, geralmente, comprimidos que anulam este efeito através de uma reação química.

Para saberem mais sobre esta reação química, analisem as seguintes animações que se encontram disponíveis online em:

[http://www.labvirtq.fe.usp.br/simulacoes/quimica/sim\\_qui\\_acidonodiaadia.htm](http://www.labvirtq.fe.usp.br/simulacoes/quimica/sim_qui_acidonodiaadia.htm)

[http://www.labvirtq.fe.usp.br/simulacoes/quimica/sim\\_qui\\_acideznoestomago.htm](http://www.labvirtq.fe.usp.br/simulacoes/quimica/sim_qui_acideznoestomago.htm)

NOTA: As animações encontram-se em português do Brasil.

D1. Qual o caráter químico do líquido contido no estômago?

D2. Como verificaram na animação, a menina tem dores de estômago. Tal pode ser provocado por alguns alimentos que: (selecionem a opção correta)

- A. Contêm substâncias ácidas e consequentemente contribuem para o aumento da acidez do estômago.
- B. Contêm substâncias básicas e consequentemente contribuem para o aumento da acidez do estômago.
- C. Contêm substâncias neutras e consequentemente contribuem para o aumento da acidez do estômago.

D3. Indiquem dois exemplos de alimentos que a menina poderá consumir que não agravem a sensação de azia.

D4. Indiquem o caráter químico da substância que se pode tomar para minimizar este problema.

D5. Sabendo que da reação química envolvida neste processo se obtém como produtos, água e um sal, classifiquem a respetiva reação.



### E - Para continuar



E1. A acidez, neutralidade ou alcalinidade pode ser avaliada através do valor do pH. O nosso organismo apresenta valores de pH bastante diferentes: no caso do sangue esse valor pode variar entre 7,35 a 7,45, porém no líquido estomacal encontra-se entre 1,0 e 2,0 e na saliva oscila entre 6,0 a 7,4. Qual a importância da manutenção destes valores para a nossa saúde e o nosso bem-estar? (Dica: palavras-chave para os motores de busca “manutenção valores pH organismo”)

E2. Muitos anúncios publicitários referem que, por exemplo, os sabonetes apresentam um “pH neutro”, alegando que mantêm a pele saudável. Pesquisem e expliquem quimicamente esta informação. (Dica: palavras-chave para os motores de busca “pH neutro pele”)



E3. Reflitam sobre a importância dos conteúdos disponíveis na Internet para a compreensão das reações químicas que ocorrem no nosso organismo.



## F - Avaliação de todos os intervenientes



Muito obrigado! Antes de mais, quero agradecer pela colaboração e por todo o empenho colocado na realização desta atividade. Peço, por favor, que façam o preenchimento da tabela seguinte e que registem quaisquer outras observações que entendam pertinentes.

### Preenchimento da tabela:

Assinalem com X a coluna que melhor corresponde à vossa opinião sobre o item em observação. Utilizem, para apreciar cada item, a escala que a seguir se apresenta:

1- Muito Mau; 2- Mau; 3- Razoável; 4- Bom; 5- Muito Bom.

	1	2	3	4	5	
A - O que achei do desafio inerente à atividade?						Pais
						Aluno
B - Como foi o meu desempenho nas questões técnicas com o computador?						Pais
						Aluno
C - Como foi o nosso nível de diálogo?						Pais
						Aluno
D - Contributo para a melhoria dos conhecimentos científicos?						Pais
						Aluno
E - Contributos para melhorar a vida, pessoal e em sociedade?						Pais
						Aluno
F - Contributos desta atividade para relacionar harmoniosamente o computador, o estudo e o diálogo familiar?						Pais
						Aluno
G - Como estava a proposta inerente à atividade em termos de clareza, motivação e recursos fornecidos?						Pais
						Aluno
H - Na globalidade, como avalio esta atividade?						Pais
						Aluno

Outras observações:

---



---

Grata,  
A Professora



## Química para os mais novos

**Marta C. Corvo**

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



### Introdução

A água é um bem essencial. Este recurso natural, que é imprescindível à nossa vida, é escasso, e por isso é necessária uma constante renovação para que esteja disponível para todos, e em todos os lugares. Nesta atividade ilustramos um processo de purificação da água, uma versão muito simplificada do que tem de acontecer à água que utilizamos antes de poder voltar a aparecer nas nossas torneiras. Esta atividade pode ser também um ponto de partida para a tomada de consciência da necessidade de preservar este recurso.

### 1- Purificação da água

**Atenção:** Não ingerir nenhuma água relacionada com esta atividade, poderá ainda conter contaminantes.

#### Material:

- Duas garrafas de plástico de 500 mL vazias
- Régua e tesoura
- Marcador
- Pedaco de pano
- Elástico
- Areia
- Gravelha\*
- Carvão ativado\*
- Terra e folhas
- Óleo alimentar
- Colher
- Vinagre
- Dois recipientes graduados



- Duas folhas de papel branco
- Água da torneira
- Indicador de pH (teste de tiras)\*

\*disponível em lojas de animais

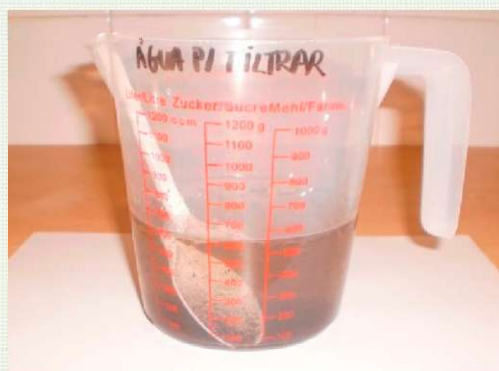


### Procedimento:

1. O indicador de pH a utilizar poderá ser adquirido numa loja de animais (testes de tiras - secção de aquariofilia) ou, em alternativa, podemos fazer o nosso próprio indicador. Para tal será necessário **material adicional** – começar por fazer o extrato da couve roxa de acordo com as instruções descritas no Química nº 121, p. 69-71). Embeber um papel de filtro (pode ser um filtro de café) no extrato, retirar e deixar secar. Repetir esta operação pelo menos mais duas vezes. O papel irá adquirir uma tonalidade arroxeadada. Cortar tiras do papel –estas serão as **tiras de pH**. Depois será necessário um padrão de cores para poder fazer a interpretação da gama de pH a que correspondem. O papel irá permanecer com uma cor azul arroxeadada na presença de substâncias neutras, esverdeado para substâncias básicas, e na presença de um ácido ficará rosado.



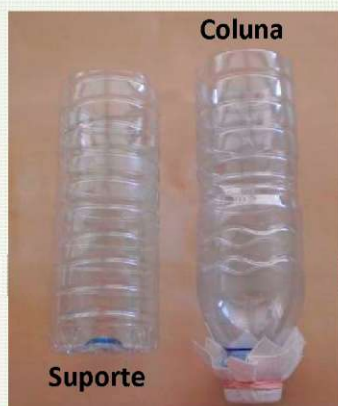
2. Medir 500 mL de água para um recipiente graduado e adicionar uma colher de chá de terra; 3 folhas; uma colher de vinagre; e uma colher de óleo.
3. Misturar bem. Identificar este recipiente com **Água por filtrar**. Colocar uma folha de papel branco por baixo do recipiente de **Água por filtrar**. Observar e registar as características da água. Qual o seu aspeto? A que cheira? Utilizar uma tira de pH para medir e registar o pH desta água.



**Tira de pH da água por filtrar**



- Preparar uma **Coluna de filtração** de água cortando o fundo da garrafa de plástico com uma tesoura. Cortar dois quadrados de pano (7 x 7 cm). Sobrepor os dois pedaços de pano, colocá-los sobre o gargalo da garrafa e prender com o elástico.
- Fazer um suporte/recipiente de recolha para a coluna, cortando o topo da outra garrafa de plástico. Fazer dois furos de lado na parte superior para facilitar a filtração.



- Inverter a coluna de filtração sobre o suporte.
- Na coluna de filtração colocar  $\frac{1}{2}$  copo de carvão ativado.
- Na camada seguinte colocar  $\frac{1}{2}$  copo de areia.
- Na camada final colocar  $\frac{1}{2}$  copo de gravilha.



Coluna de filtração

- Deitar 3 copos de água da torneira por cima da camada de gravilha para que arraste pequenas partículas de carvão e poeira. Esperar até que deixe de passar água. Desprezar esta água que passa pela coluna.
- Medir 1 copo de **Água por filtrar** e deitar por cima da camada de gravilha da **Coluna de filtração**. Colocar uma folha de papel branco por baixo da **Água filtrada**. Observar e registar as características da água. Medir e registar o pH desta água.
- Comparar o aspeto da **Água por filtrar** com a **Água filtrada**. Quanta água foi recolhida? Medir no outro recipiente graduado. É a mesma quantidade que foi colocada? Quais as impurezas que foram retiradas pela coluna de filtração?

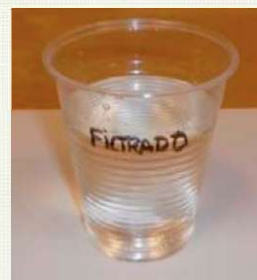




Tira de pH da água por filtrar



Coluna a filtrar



Tira de pH da água filtrada

### Explicação:

Toda a água que nos chega nas nossas torneiras já passou por processos de tratamento para remover as impurezas e torná-la adequada ao nosso consumo. A coluna de filtração que construímos é um exemplo muito simplificado do que pode acontecer nestes tratamentos. Normalmente, a água, para ser potável, passa ainda por outros processos com vista a eliminar microrganismos, por exemplo com cloro. A nossa mistura inicial tinha um aspeto bastante turvo, e após a filtração ficou límpida. As impurezas maiores, como as folhas, ficaram retidas logo na primeira camada de gravilha. Na camada seguinte – a areia, a maior parte da terra e o óleo são separados. O pH, que inicialmente estava ácido devido ao ácido acético presente no vinagre, mudou para neutro porque o vinagre fica retido na camada de carvão ativado. Esta última camada é feita de uma substância porosa que atrai determinadas impurezas, ficando estas agarradas nos seus poros, como acontece com o ácido acético proveniente do vinagre. O cheiro da água também ficou bastante diferente após a filtração, inicialmente cheirava bastante a terra e vinagre, e depois de filtrada perdeu este cheiro acentuado. A quantidade de água que recolhemos depois de purificada poderá ser um pouco menor do que a que tínhamos colocado a filtrar, como em qualquer processo de purificação perde-se sempre qualquer coisa, esta é mais uma razão pela qual devemos poupar no consumo da água.

### Bibliografia

[1] Adaptado de JCE Classroom Activity #60, Jacobsen, E.K. *J. Chem. Ed.* **2004**. 81, 224A-B.





**Simpósio de Homenagem ao Professor Doutor Fernando Ramôa Ribeiro**  
8 - 9 outubro 2012 em Lisboa

Organizado por colaboradores e antigos alunos, vai realizar-se nos dias 8 e 9 de outubro, no Salão Nobre do Pavilhão Central do Instituto Superior Técnico, em Lisboa, um Simpósio de Homenagem ao Professor Fernando Ramôa Ribeiro, antigo Reitor da Universidade Técnica de Lisboa, sob o tema “Catalysis: from the active site to the process”. O Simpósio, que conta com o alto patrocínio da Embaixada de França em Lisboa e com o apoio do Magnífico Reitor da Universidade Técnica de Lisboa, Professor Doutor Cruz Serra, do Presidente do Instituto Superior Técnico, Professor Doutor Arlindo Oliveira, e da Sociedade Portuguesa de Química, inclui a participação de um elevado número de investigadores e industriais portugueses e estrangeiros.

Do Simpósio constam quatro Conferências Plenárias proferidas pelos Professores Avelino Corma, Univ. de Valência; Johan Martens, Univ. Católica Leuven e pelos Doutores Pablo Beato, Haldor Topsøe A/S e Jean-François Jolly, IFP-EN, oito Keynotes e 17 apresentações orais. O Simpósio inclui ainda duas sessões de comunicações por poster. Todas as informações sobre o Simpósio poderão ser encontradas na respetiva página web, onde se encontra igualmente o link para efetuar o registo e a inscrição.

E: [simpcatrr@gmail.com](mailto:simpcatrr@gmail.com)  
URL: <http://scr.ist.utl.pt>



**3rd ITQB PhD Students' Meeting**  
10 - 12 outubro 2012 em Oeiras

No seguimento de edições anteriores, decorrerá, nos dias 10 a 12 de outubro do corrente ano, o “3rd ITQB PhD students' meeting”. Trata-se da terceira edição de um simpósio anual, onde os alunos de doutoramento se reunirão para apresentar e discutir os seus trabalhos, promovendo simultaneamente a interação entre os diversos participantes. O encontro, que conta com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química, é aberto a toda a comunidade científica e privilegiará de palestras de cientistas reconhecidos nacional e internacionalmente. Mais informações estarão brevemente disponíveis e podem ser obtidas contactando diretamente a organização.

E: [phds@itqb.unl.pt](mailto:phds@itqb.unl.pt)

## EDNANO<sup>9</sup>

**9th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures**  
8 - 10 novembro 2012 no Porto

O 9.º Seminário Internacional sobre Nanoestruturas Electrodepositadas será realizado no Departamento de Física e Astronomia da Universidade do Porto, nos dias 8 e 9 novembro de 2012. Mantendo a tradição das edições anteriores do workshop EDNANO, haverá uma visita turística opcional, mas altamente recomendada, a ser realizada no dia 10 de novembro.

Esta série de workshops, organizada com um espaçamento de ano e meio entre edições, decorre desde 2001, tendo ocorrido pela primeira vez em Budapeste, Hungria. A segunda edição ocorreu na mesma localização, sendo que após 2002 ocorreu no Reino Unido, Alemanha, Roménia, Áustria e Itália. Na última edição, em Milão, dada a forte participação portuguesa, com uma grande delegação e investigadores com trabalho de excelência desenvolvido na área, a organização da 9.ª edição do workshop EDNANO ficou a cargo da Universidade do Porto.

Informações detalhadas sobre como participar e submeter trabalhos para este evento podem ser consultadas na respetiva página web.

E: [ednano9@fc.up.pt](mailto:ednano9@fc.up.pt)  
URL: <http://www.szfk.hu/ednano/EDNANO9main.html>



**Youngchem 2012 – International Congress of Young Chemists**  
10 - 14 outubro 2012 em Gdansk, Polónia

O “YoungChem2012” é a 10.ª edição de um evento de sucesso, o Congresso Internacional de Químicos Jovens, organizado anualmente pelos estudantes da Universidade de Tecnologia de Varsóvia. Este ano, o evento decorrerá nos dias 10 a 14 de outubro na cidade Polaca de Gdansk.

Desde o seu início, o Congresso de Químicos Jovens – YoungChem - tem sido um evento organizado por estudantes e para estudantes (incluindo estudantes de Mestrado, Doutoramento e Pós-Doutoramento).

O seu principal objetivo é dar uma oportunidade a jovens cientistas de apresentarem ao público internacional os seus trabalhos, bem como terem a possibilidade de assistirem a palestras proferidas por professores de renome internacional, contactarem com representantes da indústria e, obviamente, integrarem-se e conviverem com os colegas. Os organizadores do congresso tentam criar uma atmosfera confortável durante a conferência, mantendo, ao mesmo tempo, um alto nível científico, com o intuito



de proporcionar uma experiência inolvidável aos participantes.

Desde 2003, o congresso internacional YoungChem evoluiu de um congresso modesto, para os alunos provenientes da Polónia e países vizinhos, até atingir um estatuto de, inicialmente, congresso europeu e, posteriormente, congresso internacional, atraindo na sua última edição mais de 110 participantes de 25 países de todo o mundo.

Mais informações sobre o evento encontram-se disponibilizadas na página web do mesmo.

E: [youngchem2012@gmail.com](mailto:youngchem2012@gmail.com)

URL: <http://youngchem.com>



### EuroFoodChem XVII

7 - 10 maio 2013 em Istambul, Turquia

Após o sucesso de edições anteriores, o XVII EuroFoodChem decorrerá na capital da Turquia, local de encontro do Oriente e Ocidente, cidade que reflete o cruzamento de diferentes continentes e culturas.

A série de conferências EuroFoodChem, organizada sob os auspícios da Divisão de Química Alimentar da EuCheMS (Associação Europeia de Química e Ciências Moleculares), tem como objetivos primordiais: (i) promover a discussão, formal e informal, e o debate do estado da arte sobre o conhecimento e aplicações na área da Química Alimentar e disciplinas complementares; (ii) promover oportunidades de *networking* entre diferentes grupos de investigação, indústria e representantes de grupos de consumidores, etc., dentro e fora das fronteiras da União Europeia; (iii) fornecer uma oportunidade para jovens investigadores e estudantes no início de suas carreiras contactarem e discutirem ideias/interesses em comum com colegas mais experientes; (iv) ser um fórum de discussão sobre a integração europeia e global da química alimentar e da qualidade e segurança alimentar, através da troca de conhecimento e desenvolvimento de estratégias comuns.

O EuroFoodChem XVII incidirá sobre os seguintes tópicos principais, entre outros: Novos desenvolvimentos no processamento de alimentos; Novos alimentos; Alimentos e ambiente; Micro e macronutrientes: biodisponibilidade e estratégias de avaliação; Análise risco/benefício e avaliação de risco; Efeitos do processamento nos constituintes dos alimentos; Contaminantes; Alergénios; Adulteração e autenticidade de alimentos; Ingredientes e alimentos funcionais; Métodos analíticos rápidos; Nanomateriais em alimentos; Alimentos tradicionais: propriedades físico-químicas, etc.

Para a obtenção de mais informações sobre o evento, consultar a página web do mesmo.

E: [arber@arber.com.tr](mailto:arber@arber.com.tr)

URL: <https://www.arber.com.tr/eurofoodchemxvii.org/index.php/home>



3rd International Conference on Bio-Sensing Technology  
12 - 15 maio 2013 em Sitges, Espanha

A tecnologia de biossensores tem assumido uma importância cada vez mais relevante nas áreas da saúde, agroalimentar, ambiental, entre outras. Esta conferência, que decorrerá em maio de 2013 em Sitges, próximo de Barcelona, Espanha, pretende proporcionar um fórum que permita aceder ao conhecimento mais recente, proveniente quer da área académica, quer industrial/comercial, bem como partilhar informação sobre casos de estudo de tecnologias de biossensores integradas com sucesso. Este evento será ainda uma oportunidade para destacar os desenvolvimentos recentes e identificar áreas emergentes e futuras de crescimento neste emocionante campo de estudos. A conferência irá incluir apresentações de especialistas conceituados, sessões de posters e ainda exposições de tecnologias comerciais, com uma forte ênfase industrial, uma vez que haverá empresas a apresentarem as suas tecnologias. Serão quatro os temas das principais sessões desta conferência: Biomarcadores; Tecnologia de sensores; Instrumentação e processamento de dados; Integração de sistemas.

Mais informações sobre o evento, consultar a respetiva página web.

E: [r.chi@elsevier.com](mailto:r.chi@elsevier.com)

URL: <http://www.biosensingconference.com/index.html>



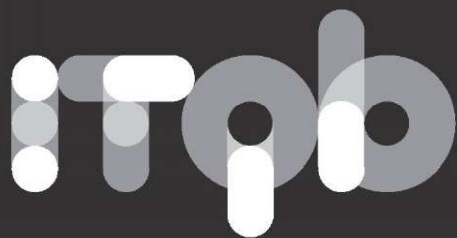
9th European Congress of Chemical Engineering (ECCE9)  
21 - 24 abril 2013 em Haia, Holanda

O 9.º Congresso Europeu de Engenharia Química (ECCE9) será realizado em Haia, entre os dias 21 a 24 abril de 2013, tendo como tema principal *"Shaping a sustainable future: a Partnership of Academia, Industry and Society"*. Este congresso incluirá várias conferências que decorrerão simultaneamente: ECAB2 - 2nd European Congress of Applied Biotechnology; EPIC2013 - European Process Intensification Conference; NPS 12 - congresso anual do ISPT (Institute for Sustainable Process Technology); KNCV - congresso anual da Real Sociedade Alemã de Química (a confirmar). Os organizadores deste evento esperam receber cerca de 2300 participantes, provenientes quer do meio académico, quer do meio industrial. Todos os dias do evento contarão com a realização de apresentações de elevada qualidade científica, distribuídas pelas 18 sessões paralelas existentes no programa. Serão organizados vários eventos especiais para os alunos, incluindo "competições" nas sessões de posters e de comunicações orais breves. Uma grande exposição industrial fará igualmente parte do congresso, onde os delegados poderão contactar com os últimos desenvolvimentos práticos na sua área de interesse.

E: [ecce9@mci-group.com](mailto:ecce9@mci-group.com)

URL: <http://www.ecce2013.eu>





INSTITUTO  
DE TECNOLOGIA  
QUÍMICA E BIOLÓGICA  
/UNL

Knowledge Creation

10-12  
October  
2012

3<sup>rd</sup>

# ITQB PhD Students' Meeting

the third gathering of all the doctoral  
students enrolled at ITQB

## Day 1 October 10

**Biology Session I** Chairman James Yates and Lia Domingues

**Biology Session II** Chairman Tiago Pais Débora Tavares and Joana Rolo

**Keynote Lecture** Genetic Conflicts, Francisco Dionísio, FCUL

**Plant Session** Chairman Isabel Abreu and Liliana Ferreira

## Day 2 October 11

**Technology Session I** Chairman Marta Justino and Filipe Almeida

**Keynote Lecture** Chromatin dynamics in African Trypanosoma, Luísa Figueiredo, IMM

**Technology Session II** Chairman Marco Patrone and Pedro Silva

**Keynote Lecture** Bacterial Proteins, a new class of multi-functional anti-cancer drugs, Arsénio Fialho, IST

**Technology Session III** Chairman Pedro Mateus and Sowmiah Subbiah

## Day 3 October 12

**Technology Session IV** Chairman Bárbara Henriques and Neuza Teixeira

**Biological Chem. & Chemistry Session I** Chairman Sofia Venceslau and Sónia Mendes

**Biological Chemistry Session II** Chairman Catarina Pimentel and Carla Baltazar





## 25 – 28 setembro 2012 em Aveiro

IV Ibero-American NMR Meeting/VI GERMN Bient Meeting/III Iberian NMR Meeting  
E: iberioanmr2012@ua.pt  
URL: <http://www.spq.pt/eventos/iberioanmr2012>

## 8 – 9 outubro 2012 em Lisboa

Simpósio de Homenagem ao Professor Doutor Fernando Ramôa Ribeiro  
E: simpcatrr@gmail.com  
URL: <http://sccr.ist.utl.pt>

## 10 – 11 outubro 2012 em Berlim, Alemanha

Key Challenges in Internal Quality Control  
E: roswitha.nuesser@bam.de  
URL: <http://www.eurachem2012.bam.de/en/home/index.htm>

## 10 – 14 outubro 2012 em Gdansk, Polónia

YoungChem2012 - International Congress of Young Chemists  
E: youngchem2012@gmail.com  
URL: <http://youngchem.com>

## 14 – 19 outubro 2012 em Xian, China

8th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-VIII)  
E: wuyf@fudan.edu.cn  
URL: <http://www.nms-iupac.org>

## 23 – 26 outubro 2012 em Punta de Tralca, Chile

Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy  
E: rarratia@unab.cl  
URL: <http://www.ingenieriamolecular.cl/8thworkshop/index.php>

## 28 – 31 outubro 2012 em Helsínquia, Finlândia

SENN2012 - International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies  
E: senn2012@ttl.fi  
URL: <http://www.ttl.fi/en/international/conferences/senn2012/Pages/default.aspx>

## 5 – 9 novembro 2012 em Roterdão, Holanda

7th World Mycotoxin Forum and XIIIth International IUPAC Symposium on Mycotoxins & Phycotoxins  
E: hans.vanegmond@wur.nl  
URL: <http://www.wmfmeetsiupac.org>

## 8 – 10 novembro 2012 no Porto

9th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures  
E: ednano9@fc.up.pt  
URL: <http://www.szfk.hu/ednano/EDNANO9main.html>

## 14 – 16 novembro 2012 em Praga, República Checa

Chemical Reactions in Foods VII  
E: CRF2012@vscht.cz  
URL: <http://www.crf2012.eu>

## 21 – 25 novembro 2012 em Coimbatore, Tamil Nadu, Índia

6th International Conference on Macro- and Supramolecular Architectures & Materials (MAM-2012)  
E: veerajendran@gmail.com  
URL: <http://www.mam12.ksrct.ac.in>

## 28 – 30 novembro 2012 em Vila Real

XVIII Encontro Luso-Galego de Química  
E: lusogalego2012@utad.pt  
URL: [www.spq.pt/eventos/XVIIIILGQ](http://www.spq.pt/eventos/XVIIIILGQ)

## 27 – 30 novembro 2012 em Taipei, Taiwan

13th Tetrahedron Symposium  
E: l.liu@elsevier.com  
URL: [www.tetrahedronsymposiumasia.com](http://www.tetrahedronsymposiumasia.com)

## 28 – 30 novembro 2012 em Aveiro

3.º Encontro Nacional de Química Terapêutica  
E: dq-3enqt@ua.pt  
URL: <http://3enqt.web.ua.pt>

## 20 – 23 janeiro 2013 em Hafjell, Lillehammer, Noruega

15th Nordic Conference in Mass Spectrometry  
E: mail@nsms.no  
URL: <http://nordic.nsms.no/index.php>

## 10 – 12 fevereiro 2013 em São Francisco, EUA

7th Annual Drug Discovery for Neurodegeneration Conference  
E: meetings@worldeventsforum.com  
URL: <http://www.worldeventsforum.com/addf/drugdiscovery/index.html>

## 17 – 22 fevereiro 2013 em Ein Gedi (Mar Morto), Israel

7th Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy (SECM-7)  
E: mandler@vms.huji.ac.il  
URL: <http://chem.ch.huji.ac.il/SECM-2013/index.html>

## 26 fevereiro – 1 Março 2013 em Budapeste, Hungria

4th MoniQA International Conference  
E: bugyi@mail.bme.hu  
URL: <http://budapest2013.moniqa.org>

## 19 – 22 março 2013 em Daegu, Coreia do Sul

21st International Conference on Polymer Characterization - World Forum on Advanced Materials (PolyChar-21)  
E: khseo@knu.ac.kr

## 7 – 10 maio 2013 em Istanbul, Turquia

EuroFoodChem XVII  
E: arber@arber.com.tr  
URL: <http://www.arber.com.tr/eurofoodchemxvii.org/index.php/home>

## 13 – 15 maio 2013 em Sitges, Espanha

3rd International Conference on Bio-Sensing Technology  
E: r.chi@elsevier.com  
URL: <http://www.biosensingconference.com/index.html>

## 14 – 15 maio 2013 em Boston, EUA

3rd Flow Chemistry Congress  
E: enquiries@selectbiosciences.com  
URL: <https://selectbiosciences.com/conferences/index.aspx?conf=FCC2013>

## 19 – 23 maio 2013 em Milão, Itália

20th IFCC-EFLM European Congress on Clinical Chemistry & Laboratory Medicine e 45th Congress of the Italian Society of Clinical Biochemistry & Clinical Molecular Biology  
E: ceriotti.ferruccio@hsr.it  
URL: <http://www.milan2013.org/index.php>

## 10 – 12 junho 2013 em Barcelona, Espanha

5th European Conference on Chemistry for Life Sciences  
E: eccls2013@vibocongresos.com  
UR: <http://5ecclsbarcelona.com>

## 16 – 21 junho 2013 em Pisa, Itália

Congress of the European Polymer Federation (EPF-2013)  
E: gallig@dcci.unipi.it  
URL: <http://www.epf2013.org>

## 7 – 12 julho 2013 em Quioto, Japão

33rd International Conference on Solution Chemistry (ICSC 2013)  
E: yamaguchi@fukuoka-u.ac.jp  
URL: <http://www.solnchem.jp/33ICSC>

## 30 junho – 4 julho 2013 em Seul, Coreia do Sul

XIII International Congress of Toxicology  
E: ict@ict2013seoul.org  
URL: <http://www.ict2013seoul.org>

Secção compilada por **Joana Amaral**  
([bquimica@ipb.pt](mailto:bquimica@ipb.pt)) [www.spq.pt](http://www.spq.pt)