

ÍNDICE

EDITORIAL	2
NOTICIÁRIO SPQ	3
LIVROS	
Dos Raios X à Estrutura Biomolecular	11
<i>Raquel Gonçalves-Maia</i>	
ARTIGOS PYCA-GRADIVA 2014	
Novos Compostos, Grandes Desafios!	13
<i>Tânia S. Morais</i>	
Materiais Híbridos Fluorescentes	17
<i>Tânia Ribeiro</i>	
ARTIGOS	
Tratamento de Poluentes Orgânicos pelo Processo de Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogénio: História, Motivações e Tendências	23
<i>Rui S. Ribeiro, Adrián M. T. Silva, Joaquim L. Faria, Helder T. Gomes</i>	
Catalisadores de Automóvel: Caracterização, Reciclagem e Recuperação de Metais Preciosos	29
<i>A. P. Paiva, C. A. Nogueira, A. M. R. Costa, M. C. Costa</i>	
Raposas Mães, Bonecas Cientistas e Cavaleiros que Adoecem por Apanhar Sol: A Química na Literatura para Jovens	37
<i>Sérgio P. J. Rodrigues</i>	
O Químico Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior: Contributo para a sua História	45
<i>Madalena Romão Mira</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
Determinação Experimental da Entalpia de Vaporização da Água: Uma Actividade Experimental Adequada à Disciplina de Física e Química A – Nível 1	51
<i>Mário Valente</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS	53
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES	57
AGENDA	59



A literatura infanto-juvenil, que nesta edição nos surge no artigo “Raposas matreiras, bonecas cientistas e cavaleiros que adoecem por apanhar sol: a Química na literatura para jovens”, pode constituir uma via eficaz para apresentar, de modo “indolor”, temas da Química a públicos jovens. As incursões que este tipo de literatura tem feito no mundo da Ciência não são recentes, como aliás nos mostra o artigo supracitado. Recorde-se também como, durante várias décadas em Portugal, o livro de Adolfo Simões Müller *A Pedra Mágica e a Princesinha Doente – Pequena História de Madame Curie* contribuiu para a divulgação e perpetuação do mito de Marie Curie como modelo de cientista e de ser humano.

Neste contexto será justo reconhecer que desde 1997 (ano do aparecimento de *Harry Potter e a Pedra Filosofal*, o primeiro livro da saga), as aventuras do herói juvenil criado por J. K. Rowling têm contribuído à escala mundial para uma difusão de ideias de alguma forma associadas ao mundo da Química, sobretudo pela via das “artes” da feitiçaria e da alquimia. A pesquisa no *Journal of Chemical Education*, usando “Harry Potter” como *key word*, fornece 37 referências bibliográficas. Este resultado, não sendo propriamente arrebatador, não deixa de revelar algum impacto do fenómeno “Harry Potter” no processo de ensino e aprendizagem da Química.

Ao falar de venenos para várias plateias de alunos (universitários ou do ensino secundário), tenho verificado que a grande maioria leu nos livros da série em causa que a mandrágora e o acónito são plantas com “poderes mágicos”. A primeira aparece referida, pelo menos, em *Harry Potter e a Câmara dos Segredos* e a segunda em *Harry Potter e o Prisioneiro de Azkaban*. Costumo dizer aos meus jovens públicos que os “poderes mágicos” da mandrágora se devem aos seus elevados teores em escopolamina e hiosciamina, dois alcalóides tropânicos com efeitos psicotrópicos. Acrescento ainda que a escopolamina butilada no átomo de nitrogénio constitui o princípio activo do conhecido medicamento antiespasmódico *Buscopan®*. O acónito - que “permite que os lobisomens mantenham a mente humana depois da transformação” - é rico em compostos altamente letais, dos quais se destaca a aconitina, um dos alcalóides mais venenosos que se conhece.

Parece-me forçoso reconhecer que os livros “Harry Potter”, por mais limitada e distorcida que possa ser a mensagem científica transmitida, apresentam um potencial pedagógico que poderá ser adequadamente explorado por professores e educadores.

Cabe aqui referir que o criativo *Sir Humphry Davy* (1778-1829) viria a admitir que a sua paixão pela Ciência era devida a um grande fascínio pela capacidade da narrativa, incutido pela adorada avó materna, era ele uma criança, ao contar-lhe as lendas e histórias dos fantasmas da Cornualha.

João Paulo André

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 133, Abril – Junho 2014

Redacção e Administração

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

Editor

João Paulo André

Editores-Adjuntos

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

Comissão Editorial

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

Publicidade

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

Design Gráfico e Paginação

Paula Martins

Impressão e Acabamento

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

Tiragem

1 655 exemplares

Preço avulso

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

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

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

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

Publicação subsidiada pela

FACT 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

10.^a CONFERÊNCIA DE QUÍMICA INORGÂNICA DA SPQ

A 10.^a Conferência de Química Inorgânica da Sociedade Portuguesa de Química decorreu no Hotel da Costa da Caparica, nos dias 10 e 11 de Abril de 2014. O evento contou com 115 participantes que se distribuíram por três lições plenárias, cinco apresentações convidadas, dezoito comunicações orais, nove comunicações “flash” (cinco minutos, sem direito a perguntas) e 66 *posters*. As três lições plenárias cobriram áreas clássicas desta conferência como a Bioinorgânica (Oliver Einsle, Universidade de Freiburg, Alemanha) e a Química de materiais (Manuel Almeida, C²TN, IST, Universidade de Lisboa; Daniel Ruiz-Molina, ICN2, CSIC, Espanha). A Química organometálica, a Química de complexação e aplicações diversas foram abordadas nas restantes comunicações.

Deve destacar-se a apresentação da Professora Clara Magalhães, da Universidade de Aveiro, relativa à tradução para língua portuguesa das recomendações da IUPAC para a nomenclatura em Química Inorgânica, a serem editadas em livro, actualmente no prelo.



Participantes na 10.^a Conferência de Química Inorgânica da SPQ, Costa da Caparica, 11 e 12 de Abril de 2014

A conferência decorreu no último andar do hotel, com uma bela vista sobre o Atlântico, que ajudou ao ambiente descontraído e fomentador de discussão científica das sessões de *posters*. Na reunião da Divisão de Química Inorgânica da SPQ foi eleito o próximo Presidente da Divisão, Doutor Joaquim Marçalo, C²TN, IST, Universidade de Lisboa.

O encontro encerrou em alta, com a atribuição da segunda edição do Prémio Alberto Romão Dias ao Professor Carlos C. Romão, ITQB, Universidade Nova de Lisboa, que proferiu a lição “My (Privileged) Way Through Organometallic Chemistry”.



Professor Carlos C. Romão, galardoado com o Prémio Alberto Romão Dias

A. Jorge Parola
(ajp@fct.unl.pt)

PRÉMIO PYCA – GRADIVA 2014

O Grupo de Químicos Jovens (GQJ) da SPQ atribuiu o Portuguese Young Chemists Award 2014 (PYCA-Gradiva 2014) no passado dia 1 de Maio durante o 4.th Portuguese Young Chemists Meeting (4PYCheM) em Coimbra. Este prémio, agora na sua terceira edição, visa promover a excelência da Química desenvolvida por jovens investigadores, com especial enfoque para o impacto na sociedade. O prémio destina-se a recém-doutorados (doutoramento concluído em 2012 ou 2013) com idade até 35 anos premiando o trabalho desenvolvido durante o doutoramento. Esse trabalho deve ser colocado num contexto de divulgação científica de forma a demonstrar a capacidade do jovem investigador para comunicar a relevância do seu trabalho à sociedade em geral.



O prémio, no valor monetário de 1000 €, patrocinado pela editora Gradiva, foi atribuído a Tânia Sofia Morais, da Universidade de Lisboa, pelo trabalho intitulado “Novos compostos, grandes desafios!”. Foi ainda atribuída uma menção honrosa a Tânia Ribeiro, da Universidade de Lisboa, pelo trabalho “Materiais híbridos fluorescentes”.



Tânia Sofia Morais, vencedora do PYCA-Gradiva 2014, com Inês M. Valente e Luís M. Gonçalves da direcção do GQJ



Tânia Ribeiro na cerimónia de entrega da menção honrosa do PYCA-Gradiva 2014

A edição de 2014 do PYCA-Gradiva recebeu candidaturas de diversas áreas da Química. A avaliação das candidaturas foi realizada por Carlos Fiolhais (Universidade de Coimbra e representante da Gradiva), João Paulo André (Universidade do Minho e editor do QUÍMICA, Boletim da SPQ), Marcela Segundo (Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto) e Miguel Jorge (Universidade de Strathclyde, Reino Unido).

O GQJ agradece publicamente o apoio fundamental da Gradiva, a dedicação do júri e felicita todos os candidatos pela qualidade e excelência dos trabalhos apresentados e, de forma especial, aqueles cujo trabalho foi premiado.

Inês M. Valente, Luís M. Gonçalves e Marisa Rocha
Direcção do Grupo de Químicos Jovens
(ggj@spq.pt)

4th PORTUGUESE YOUNG CHEMISTS MEETING, COIMBRA, MAIO DE 2014

Por iniciativa da próxima liderança do Grupo de Jovens Químicos da SPQ, realizou-se de 29 de Abril a 1 de Maio o 4th Portuguese Young Chemists Meeting (4PYChEM), no Auditório da Reitoria da Universidade de Coimbra e no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.



Assembleia geral do GQJ

Este congresso representa o principal evento do calendário científico dos jovens químicos em Portugal, visto que permite:

- i) estabelecer novas parcerias e colaborações científicas (rede);
- ii) difundir o conhecimento produzido num ambiente de excelência;
- iii) promover as capacidades de comunicação e
- iv) aprofundar as relações entre a investigação científica fundamental e a indústria presentes.



A Embaixadora de Israel em Portugal, Tzipora Rimón

Adicionalmente, a comissão organizadora do 4PYChEM observa que a situação actual do ensino superior português exige uma elevação pedagógica deste tipo de eventos que contrabalance o desinvestimento estatal verificado nos últimos anos. Assim, apresentou-se um programa científico que evidencia alguns dos melhores cientistas portugueses da área da Química, bem como os laureados com o Prémio Nobel da Química Aaron Ciechanover (Nobel da Química em 2004) e Ada Yonath (Nobel da Química em 2009). Dos palestrantes portugueses convidados realçamos a presença de João Rocha (CICECO/UA), Pedro Gois (FFUL), Antero Abrunhosa e Miguel Castelo-Branco (IBILI/ICNAS/UC), Adélio Mendes (FEUP), Sérgio Seixas de Melo (FCTUC), Christopher Brett (FCTUC), Maria João Romão (FCT/UNL) e Elvira Fortunato (FCT/UNL).



Ada Yonath (Prémio Nobel da Química, 2009) durante a sua palestra no 4PYChEM

O 4th Portuguese Young Chemists Meeting teve como resultado a inscrição de perto de 300 jovens químicos, representando todas as Universidades portuguesas. A comissão organizadora enaltece a participação massiva de estudantes de licenciatura e mestrado em Química, o que permitirá a consolidação da investigação científica nesta área central



Aaron Ciechanover (Prémio Nobel da Química, 2004) durante a sua palestra no 4PYChem

do conhecimento. A “Sessão Nobel”, no dia 1 de Maio, excedeu os 400 participantes, uma vez que a comissão organizadora decidiu convidar toda a comunidade universitária coimbrã, num dia dedicado à divulgação científica em Química.



Jaime Coelho, vencedor do “Melhor Poster 4PYChem”, acompanhado de Gonçalo Sá (comissão organizadora)

Durante o primeiro dia do 4PYChem realizou-se a Assembleia Geral do Grupo de Químicos Jovens (GQJ) da SPQ presidida pela direcção do GQJ (Inês M. Valente, Luís M. Gonçalves e Marisa Rocha). A Assembleia Geral do Grupo de Químicos Jovens visou divulgar as actividades realizadas pelo GQJ e incluiu uma discussão livre de ideias para melhorar não só a representação dos Químicos Jovens na sociedade, mas também a divulgação da Química pelas camadas mais jovens que representam o futuro da Química.

Agradecemos a todos os participantes a disponibilidade, entusiasmo e presença num congresso que marca a história dos jovens químicos portugueses.

Viva a Química!

A comissão organizadora do 4PYChem
4pychem@chemistry.pt

FINAL DAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR 2014 UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Decorreu no passado dia 3 de Maio a final nacional das “Olimpiadas de Química Júnior 2014” (OQJ 2014), orga-

nizada pela Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) – Delegação de Coimbra, sediada no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

O evento foi subordinado ao tema “Química e Desenvolvimento Sustentável”, para valorizar conhecimentos e competências articuláveis com a sustentabilidade do planeta. A articulação destes propósitos com os estabelecidos pela Assembleia-Geral das Nações Unidas para a “Década da Educação para o Desenvolvimento Sustentável (2005-2014)”, foi reconhecida pela Comissão Nacional da UNESCO que honrou esta organização com o seu apoio institucional.

De acordo com o regulamento, participaram as equipas classificadas nos primeiros e segundos lugares em cada uma das provas semi-finais realizadas, a 5 de Abril, nas dez Universidades Portuguesas participantes (UALgarve, UAveiro, FCUL, FCUP, FCTUC, FEUP, IST-Lisboa, UMinho, UBI, UTAD). Assim, foram envolvidos um total de 1092 alunos, provenientes de 289 Escolas Básicas, distribuídos pelas 364 equipas concorrentes.

Esta edição final de 2014 constou de um conjunto de cinco diferentes actividades experimentais e de uma prova escrita que decorreram entre as 9h30 e as 12h30 no Departamento de Química da FCTUC. Salienta-se que todas as provas realçavam o papel central da Química nas diversas áreas das ciências e no desenvolvimento sustentado/equilibrado da sociedade. Durante o mesmo período, foi proporcionada aos professores acompanhantes uma visita guiada ao núcleo da Universidade de Coimbra, classificado pela UNESCO como Património da Humanidade em 2013.

Na sessão solene de encerramento das “OQJ 2014”, que teve início às 14h30 no Museu da Ciência da Universidade de Coimbra, foi proferida a conferência “Sustentabilidade e Desenvolvimento”, por Ruben Heleno, no âmbito da primeira Cátedra UNESCO “Biodiversidade e Conservação para o Desenvolvimento Sustentável”, atribuída à Universidade de Coimbra e coordenada por Helena Freitas, Vice-Reitora da Universidade de Coimbra. Seguiu-se a alocução da responsável pelo sector das Ciências da Comissão Nacional da UNESCO, Elizabeth Silva, que deu particular relevo ao concurso escolar “A Química entre nós...”, baseado nas obras *TerraVita Sadia Juvenil*, de Maria José Moreno, e *TerraVita Sadia Infantil*, de Maria Helena Henriques, publicadas pela Imprensa da Universidade de Coimbra. Dirigindo-se a todos os participantes destas Olimpíadas, Elisabeth Silva deixou o repto de propiciarem futuras edições deste concurso, que foi lançado no âmbito das comemorações do “Ano Internacional da Química” (2011) com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química, do Comité Português para as Geociências e do Comité Português para o Ano Internacional das Florestas e da Biodiversidade, e reeditado no projecto educativo “GEA – Terra Mãe”. Após breves intervenções do Secretário Geral da SPQ, Sérgio Melo, do Presidente da FCTUC, Luís Neves, do Vice-Reitor Luis Menezes e da Presidente da Comissão Organizadora das “OQJ 2014”, Mariette Pereira, esta sessão de

Resultados das Semi – Finais das “OJQ 2014”

Universidade	1.º Lugar	2.º Lugar	3.º Lugar
Algarve	<i>Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Poeta Al Berto</i> Prof.ª Teresa Januária Alunos: Martim Negalho Lisboa Simões, Guilherme Genzo Murakami Joyce Chalupa e Valdemar Palminha Correia Antunes	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Eng.º Duarte Pacheco</i> Prof. Adelino dos Santos Veríssimo Afonso Alunos: Samuel Ramos Pereira, André Alagoinha Francisco e Ana Sofia Baltazar de Pinto Gouveia	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Santo António</i> Prof.ª Maria João Pina Alunos: Catarina Mota Pinto, Bárbara Maurício e David Louro Mendonça Neves
Aveiro	<i>Instituto Duarte Lemos (Águeda)</i> Prof.ªs Carla Sá Reis e Cristina Brinco Alunos: Alexandre Afonso, Leonardo Reis e Adriano Gomes	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Infante Dom Henrique (Viseu)</i> Prof. Francisco Pinto Alunos: António Oliveira, Rafael Santos e Vasco Almeida	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Aires Barbosa (Aveiro)</i> Prof.ª Maria da Conceição Valente Alunos: Ana Sousa, Anastasia Bolfeciuc e Iara Melo
Beira Interior	<i>Agrupamento de Escolas Nuno Álvares (Castelo Branco)</i> Prof.ª Célia Peixinho Alunos: Inês Margarida Santos Faustino, Rita Rodrigues e António Maria Vicente Carvalhinho	<i>Agrupamento de Escolas Nuno Álvares (Castelo Branco)</i> Prof.ª Célia Peixinho Alunos: Cristiano André Antunes Barata, Guilherme Vilela Alves e Raul Pombo Monteiro	<i>Agrupamento de Escolas Nuno Álvares (Castelo Branco)</i> Prof.ªs Maria Florinda Carrega/Rosa Maria Ribeiro Alunos: Ana Rita Belo Afonso, Rafael Valentim Inês e Carolina Pereira Abrantes Monteiro
Coimbra	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Frei Estevão Martins</i> Prof. Desidério Carreira Pires Alunos: André Dionísio, José Silva e Vasco Yuwen Ti	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Martim de Freitas</i> Prof.ª Teresa Reis Alunos: Gonçalo Costa, Rafael Brito e Tomás Paiva	<i>Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico da Mealhada</i> Prof.ª Maria Cristina Albuquerque Fernandes Alunos: José Diogo da Costa Jesus, Inês de Almeida Samagaio e Inês Sofia Borges Neves
Porto – FCUP	<i>Colégio da Trofa</i> Prof.ª Liliana Emanuela Ferreira de Azevedo Alunos: Beatriz Pereira Melo Silva, José Rafael Silva Ribeiro e Mariana Helena Silva Azevedo	<i>Colégio Luso Francês</i> Prof.ª Ana Isabel Gomes Leite Alunos: Francisco Costa Soares Dias, Henrique Gonçalves Piqueiro e Luís Filipe Polónia Faria	<i>Escola Básica Fernando Pessoa</i> Prof.ª Dídica Cristina Sá Pereira Marques Teixeira Alunos: Carla Fidalgo Brito, David Gonçalves Silva e Ricardo Oliveira de Faria

- continua -

- continuação -

Porto – FEUP	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Dr. Flávio Gonçalves</i> Prof.ª Helena Tavares Alunos: Francisco Marques Mesquita, Rita Bentes Araújo Pinto Gonçalves e Tiago Miguel Castanheira Cardoso Soares	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Dr. Carlos Pinto Ferreira – Junqueira</i> Prof.ª Margarida Carneiro Alunos: Luís Ramos, Filipe Alexandre Costa e Márcia Santos	<i>Academia de Música de Costa Cabral</i> Prof.ª Raquel Ferreira Alunos: Ricardo Manuel Costa M. C. Menezes, Marco António Couceiro Gonçalves e Afonso Bernardo de Sousa Teixeira F. Augusto
Vila-Real	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos D. Manuel de Faria e Sousa</i> Prof. Luís Martins Alunos: Beatriz Pereira, Francisca Figueiredo e Gonçalo Magalhães	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos D. Manuel de Faria e Sousa</i> Prof. Luís Martins Alunos: António Machado, Rui Pedro Rego e Carlos Brochado	
Braga	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Prof. Gonçalo Sampai (Póvoa de Lanhoso)</i> Prof.ª Liliana Costa Alunos Leandro Lopes Macedo, Sónia Fernandes Novais e Lara Cristina Silva Ribeiro	<i>Escola Básica 2,3 Egas Moniz (Guimarães)</i> Prof.ª Isabel Carvalho Alunos Rui Jorge Dias Pinto, Diogo Henrique Ribeiro Cardoso Araújo e Leandro André Sousa Rocha	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Júlio Brandão (Vila Nova de Famalicão)</i> Prof.ª Ana Maria Gonçalves Portela dos Santos e Maria de Fátima Silva Ferreira Alunos: Lina Francisca Araújo, Maria João Lima Branco e João Paulo Freitas Mesquita Guimarães
Lisboa – IST	<i>Colégio de São Tomás</i> Prof.ª Mónica Gonçalves Alunos: João Cordeiro, Mariana Abreu e Nuno Ramalho	<i>Escola Secundária de Alves Redol</i> Prof.ª Maria Helena Rosado Basílio Semedo Alunos: Margarida Luís, Ana Lopes e Pedro Paiva	<i>Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Pedro Jacques de Magalhães</i> Prof.ª Ana Cristina da Silva Ferreira Chico Vaz Alunos: Ruben Coelho, David Tita e Francisco Carvalho
Lisboa – FCUL	<i>Escola Básica Integrada São Bruno</i> Prof.ª Gabriela Marques Tomás Boavida Alunos: Ana Rita Jardim Carvalho, Luís Filipe Marques Rodrigues e Miguel Lourenço Correia	<i>Escola Básica 2,3 (Alapraia)</i> Prof.ª Filomena Gominho Alunos: Filipe Miguel Gomes de Sousa, Gonçalo Miguel Pinto Batista e Sá Vieira e Henrique Duarte Espiridião Gonçalves	<i>Escola Técnica e Liceal Salesiana de S.º António</i> Prof.ª Rita Conde R. Silva Alunos: Dinis Manuel da Costa Salgado, Ricardo Fernandes da Silva Coutinho e Tomás Alexandre da Rosa Ramalho

Química

Anuncie no boletim da Sociedade Portuguesa de Química



encerramento culminou com a divulgação e aclamação das equipas vencedoras e a atribuição dos respectivos prémios:

Medalha de Ouro



Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico de Nuno Álvares (Castelo Branco)

Equipa: **Os Enzimáticos**

Cristiano André Antunes Barata

Guilherme Vilela Alves

Raul Pombo Monteiro

Professora

Célia Marina António Peixinho

Medalha de Prata



Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Martim de Freitas (Coimbra)

Equipa: **Os 3 SR**

Gonçalo Costa

Rafael Brito

Tomás Paiva

Professora

Maria de São José Peixoto

Medalha de Bronze



Escola Secundária de Alves Redol (Vila Franca de Xira)

Equipa: **Os Isótopos**

Ana Carolina Silva Lopes

Pedro Nuno Conceição Paiva

Margarida Luís Raimundo Serrador Luís

Professora

Maria Helena Rosado Basílio Semedo

As “OQJ 2014” contaram com o apoio e o envolvimento activo da Reitoria, Direcção da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Museu da Ciência, Imprensa da Universidade de Coimbra, Câmara Municipal de Coimbra, Fundação Calouste Gulbenkian, Direcção e docentes e estudantes de pós-graduação do Departamento de Química e do Núcleo de Estudantes de Química da Associação Académica de Coimbra. Esta organização foi ainda patrocinada pela Bluepharma, Bayer Portugal SA, Porto Editora, Labor, Reagente 5, José Manuel Gomes dos Santos, e Caixa Geral de Depósitos e Fundação Calouste Gulbenkian.

A Delegação de Coimbra da Sociedade Portuguesa de Química manifesta o seu sincero agradecimento a todas as entidades e empresas que se associaram à nossa ideia e permitiram transformar as Olimpíadas de Química numa verdadeira acção de divulgação do papel fulcral do ensino da Química na formação de futuros cidadãos/profissionais de Química responsáveis e comprometidos com as questões do ambiente.

Finalmente uma palavra de apreço e sinceros parabéns para todos os professores e alunos que participaram nas Olimpíadas de Química Júnior 2014.

**M.M. Pereira, M.C. Costa
M.J. Moreno**

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

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

EUROPEAN YOUNG CHEMISTS NETWORK – 9.ª ASSEMBLEIA DE DELEGADOS

Decorreu de 10 a 14 de Abril de 2014 em Bucareste, Roménia, o nono Encontro dos representantes nacionais do *European Young Chemists Network* (EYCN), no qual o Grupo de Químicos Jovens (GQJ) da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) se fez representar por Luís Moreira Gonçalves.

O Encontro contou nos primeiros dias com a presença do próximo presidente da EuCheMS, David Cole Hamilton.

Este ano, o Encontro contou, para além da SPQ, com a representação das seguintes sociedades: Real Sociedade Flamenca, Sociedade Francesa de Química, Sociedade Alemã de Química, Instituto de Química da Irlanda, Sociedade Polaca de Química, Sociedade Romena de Química, Sociedade Russa Mendeliana de Química, Sociedade Sérvia de Química, Real Sociedade Espanhola de Química, Sociedade Sueca de Química, Real Sociedade de Química

(Reino Unido), Sociedade Israelita de Química, Sociedade Húngara de Química e Sociedade Finlandesa de Química.

O Encontro iniciou-se com uma apresentação resumida das actividades desenvolvidas por cada uma das sociedades e pelo EYCN desde a última reunião de delegados. Um dos vários temas discutidos foi a organização científica de um bloco no *5th EuCheMS Chemistry Congress*, que decorrerá em Istambul, Turquia, em 2014.

Dois novas sociedades foram aceites na EYCN sem qualquer voto contra: a Associação de Químicos Gregos e a Sociedade Portuguesa de Electroquímica.

O GQJ encontra-se actualmente associado à equipa científica (*Scientific Team*).

Inês M. Valente, Luís M. Gonçalves e Marisa Rocha
Direcção do Grupo de Químicos Jovens
(gqj@spq.pt)



Representantes das Sociedades de Química europeias presentes na 9.ª Assembleia de Delegados da *European Young Chemists Network* que decorreu em Bucareste, Roménia



Publique nas revistas da *ChemPubSoc Europe*

ChemistryViews

**Alerts
& Events**

Videos & Blogs

**News
& Articles**

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

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

Spot your favorite content:

ChemistryViews.org

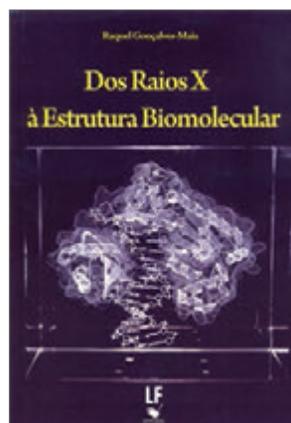


**ChemPubSoc
Europe**



WILEY-VCH

DOS RAIOS X À ESTRUTURA BIOMOLECULAR



M. Castanho*

Autor: Raquel Gonçalves-Maia

Editora: Editora Livraria da Física, São Paulo, Brasil

Em 2014 cumpre-se o centenário da entrega do Prémio Nobel da Física a Max von Laue pela descoberta da difração dos raios X pelos cristais. É pois natural que em 2014 surjam publicações dedicadas à difração da radiação que deveria ser nomeada Röntgen mas que para sempre permaneceu com o nome da incógnita inicial: X! Uma leitura atenta do livro *Dos Raios X à Estrutura Biomolecular* revela, no entanto, que a passagem da efeméride pode ter sido uma boa oportunidade mas não terá sido a verdadeira motivação da autora. Não se trata de um livro com uma mera coleção de factos e pequenas histórias de um século fértil em ideias, concretizações, colaborações e grandes avanços científicos à mistura com ingredientes menos recomendáveis, entre disputas e créditos mal atribuídos. Deste enredo fazem parte muitos galardoados com Prémios Nobel, além de von Laue: os Bragg (pai e filho), Pauling, Perutz, Kendrew, Crick, Watson, Wilkins, Hodgkin, Lipscomb, Klug... A lista continua e chega até nomes recentes como Ada Yonath ou Venkatraman Ramakrishnan. Na realidade, o verdadeiro protagonismo do livro pertence às ideias determinantes, aos avanços-chave e às moléculas mais emblemáticas. Não é qualquer pessoa que consegue escrever com mestria dando o protagonismo às ideias, às experiências e às moléculas, deixando as biografias das personagens em segundo plano. É sempre mais difícil retratar a criatura que o criador. Ao terminar a leitura do livro fico com a convicção que a motivação da autora foi esta criatura e o centenário comemorado em 2014 constitui apenas a oportunidade ou o pretexto para o fazer. Afinal, uma efeméride marca simplesmente o óbvio: a imortalidade da criatura e da criação em contraste com a mortalidade dos criadores.

O percurso preparado para o leitor em *Dos Raios X à Estrutura Biomolecular* é traçado por um profundo conhecimento do tema como só um autor químico-físico poderia

ter. O “roteiro” do livro é marcado pela identificação e contextualização dos elementos-chave da espectroscopia dos Raios X: a descoberta da nova radiação, a sua caracterização e natureza, a difração por cristais inorgânicos, o surgir do espectrómetro/difratómetro, a lei de Bragg, a adaptação de Transformadas de Fourier, os elementos estruturais básicos das proteínas, as primeiras proteínas completas, a insulina, a hemoglobina, o DNA... E, curiosamente, o diagrama de difração do DNA mostra um X irradiando do centro, sugerindo exatamente a mesma letra que nomeou os raios que lhes estiveram na origem e com que tudo começou.

Ainda que a história da descoberta da estrutura tridimensional do DNA tenha sempre grande destaque em obras mais convencionais, em *Dos Raios X à Estrutura Biomolecular* a Prof.^a Raquel Gonçalves-Maia vai além e assinala a importância que teve a descoberta da estrutura da penicilina ou da hemoglobina, por exemplo. São moléculas muito menos batidas e debatidas que o DNA mas cuja importância para o avanço da ciência e da sociedade é enorme. A descoberta da estrutura da penicilina foi, nas palavras da autora “a primeira demonstração conclusiva de como a técnica de raios X era capaz de elucidar uma estrutura complexa e completamente desconhecida”. A descoberta deveu-se a Dorothy Hodgkin. A descoberta da estrutura da hemoglobina foi uma longa batalha, sobretudo de Perutz, e foi absolutamente crítica para moldar toda a Bioquímica moderna e a enquadrar no paradigma central das atuais ciências biológicas: o binómio estrutura-função. A hemoglobina e a sua parente mioglobina continuam a ser as referências-modelo obrigatórias no ensino e investigação da estrutura e dinâmica de proteínas. Foi uma nova visão do mundo que eclodiu. Felizmente a autora não se deixou monopolizar pela importância, glamour e ingredientes novelescos associados à descoberta da estrutura de DNA e preparou um roteiro diferente, único e rico para os seus leitores. Só alguém com muitos anos de estudo e ensino de química-física estaria em

* IMM-FMUL

condições para fazer algo assim. Ainda bem que fez! E fez com um estilo de escrita vivido e entusiasmante. Por vezes temos a sensação de estar à bancada com Dorothy Hodgkin e Bernal, por exemplo, partilhando dos esforços e euforia das descobertas, ou à mesa do café, informalmente, discutindo resultados e levantando hipóteses.

Dos Raios X à Estrutura Biomolecular é um livro indispensável para cristalógrafos, espetroscopistas e bioquímicos, e indiscutível para todos os outros... Mesmo que passe o ano de 2014 e o centenário associado!... Com este livro, tal como com os seus protagonistas, a criatura vai muito além do momento da criação.

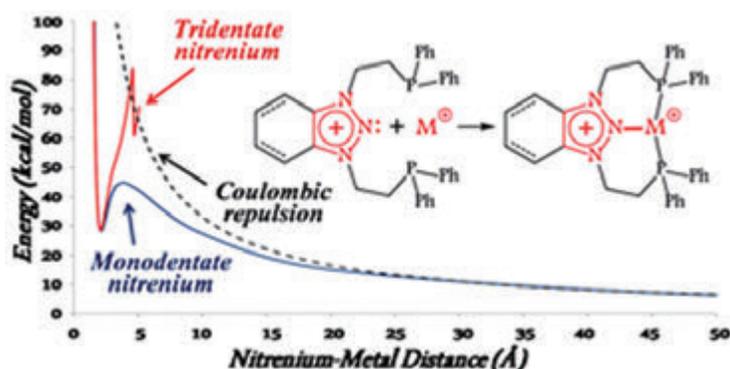
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

LIGAÇÃO QUÍMICA CATIÃO-CATIÃO EM COMPLEXOS METÁLICOS

Um grupo de cientistas israelitas, liderado por Mark Gandelman do Instituto de Tecnologia de Israel em Haifa, preparou um conjunto de complexos estáveis contendo ligandos baseados no catião nitrénio coordenados a centros metálicos de Rh(I) e Pt(II), proporcionando exemplos raros de interacção química catião-catião.

A formação de uma ligação química estável entre duas espécies com carga positiva é um fenómeno relativamente raro uma vez que a interacção resultante é termodinamicamente desfavorável. No entanto, a elevada energia de activação para a quebra da ligação química poderá permitir que estas espécies possam ser cineticamente estáveis.

Os ligandos tridentados com grupos nitrénio no seu centro, que são essencialmente os análogos de nitrogénio dos carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs), foram fundamentais para a obtenção dos complexos estudados. Estudos teóricos computacionais dos compostos preparados revelaram que a geometria de coordenação do ligando fornece a barreira cinética de dissociação da ligação química entre o nitrogénio central do ligando e o metal, contribuindo para a sua estabilidade cinética. Neste processo, os dois braços da fosfina desempenham um papel fundamental pois permitem que o centro metálico fique na proximidade do nitrogénio central do ligando, fortalecendo a interacção.



Para Mark Gandelman, estes compostos não são apenas incrivelmente raros como também possuem um grande potencial para as transformações catalíticas que requerem espécies electrofílicas pois a combinação de um centro metálico catiónico com um ligando também catiónico poderá aumentar significativamente a electrofiliidade do sistema e originar uma reactividade não usual.

O químico orgânico Gerard van Koten, da Universidade de Utrecht, na Holanda, concorda que estes sistemas possuem grandes potencialidades de aplicação. “Os novos complexos metálicos d^8 , contendo uma interacção extremamente rara L^+-M^+ , são uma demonstração espectacular do poder dos ligandos tridentados do tipo pinça; a pequena estabilidade cinética da interacção entre o catião metálico e o nitrogénio central do ligando catiónico é bastante reforçada pelas duas outras ligações. Estes complexos fornecem um modelo para novos tipos de catalisadores metálicos catiónicos, altamente electrofílicos”.

(adaptado de “Nitrenium hugs stabilise positively rare complexes”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/01/nitrenium-hugs-stabilise-positively-rare-complexes> e de Y. Tulchinsky, S. Kozuch, P. Saha, M. Botoshansky, L.J. W. Shimon, M. Gandelman, *Chem. Sci.*, 2014, DOI: 10.1039/c3sc53083c)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

NOVOS COMPOSTOS, GRANDES DESAFIOS!

Tânia S. Morais*

Centro de Ciências Moleculares e Materiais, Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
tsmorais@fc.ul.pt

O cancro é uma das principais causas de morte em todo o mundo e segundo a Organização Mundial de Saúde este número aumentará de 7,9 para 11,5 milhões até 2030. Embora existam muitos fármacos em uso clínico, nenhum é suficientemente eficiente, devido aos baixos índices terapêuticos e a um amplo espectro de efeitos secundários graves. O desenvolvimento de novos fármacos anticancerígenos baseados em novos modos de acção é de extrema urgência. Assim, o meu trabalho de doutoramento consistiu no desenvolvimento de novos complexos organometálicos de ruténio e no estudo do seu potencial como novos agentes antineoplásicos com novos modos de acção, pretendendo dar, deste modo, uma contribuição para a resolução deste grave problema.

Cancro, tumor maligno e neoplasia são termos genéricos usados para um largo número de doenças que afectam qualquer parte do organismo. O cancro é caracterizado por um crescimento descontrolado de células, seguido por invasão das células saudáveis e disseminação por outros órgãos (metástases).

O cancro é uma das principais causas de morte no mundo (segunda na Europa) e o número total de casos continua a aumentar. Segundo a Organização Mundial de Saúde o número de mortes deverá aumentar 45% até 2030, passando de 7,9 milhões para 11,5 milhões [1]. Nos homens, os cancros da próstata, pulmão e colorrectal são os mais vulgares, sendo responsáveis por 50% das mortes por cancro [2]. Nas mulheres, os tipos de cancro predominantes são mama, pulmão e colorrectal (Figura 1).

As estratégias para controlar o cancro, após remoção cirúrgica, são focadas em tratamentos citotóxicos convencionais: radioterapia e quimioterapia. Ambos apresentam baixos índices terapêuticos e um amplo espectro de efeitos secundários graves [3]. Os efeitos secundários são intensificados uma vez que a maioria dos fármacos exhibe pouca ou nenhuma selectividade para as células cancerígenas, não poupando assim as células saudáveis [4]. Outra limitação é o desenvolvimento de resistência ao fármaco, em parte devido à sua pobre penetração no tumor e ao desenvolvimento de metástases [4]. Portanto, é de extrema urgência a descoberta de novos fármacos anticancerígenos baseados em novos modos de acção com maior selectividade e eficiência contra as metástases.

O RUTÉNIO NA TERAPIA DO CANCRO

Na procura de novos metalofármacos como agentes anticancerígenos, a química do ruténio tem sido alvo de muita atenção devido aos resultados promissores obtidos para

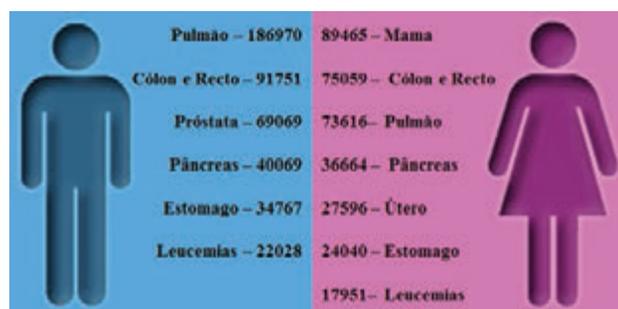


Figura 1 – Número de mortes previstas para a União Europeia para o ano de 2013 [2]

algumas famílias de complexos inorgânicos octaédricos de Ru(III). Neste contexto, os complexos de coordenação **NAMI-A** e **KP1019** são os exemplos mais representativos, sendo os únicos complexos de ruténio que entraram em testes clínicos até à data; aparentemente o **NAMI-A** abandonou estes testes devido a problemas de estabilidade. Embora inicialmente os complexos de ruténio fossem concebidos com o objectivo de contornar os efeitos secundários das quimioterapias de platina, o sucesso de alguns destes compostos de ruténio como inibidores de metástases salientou o seu potencial no campo das novas terapias. Até ao presente, não foram ainda encontrados fármacos capazes de controlar o crescimento das metástases, sendo este problema uma das principais dificuldades na actual luta contra o cancro.

A estratégia de síntese dos rutenofármacos tem sido baseada nos modelos da platina levando a compostos que conduzam à morte celular por interacção com o ADN, embora visando preferencialmente novos mecanismos de acção, de modo a vencer a resistência das células tumorais. Neste contexto, vários complexos organometálicos de ruténio(II) foram sintetizados tendo em vista o ADN como alvo principal.

Assim, foram desenvolvidas e estudadas, fundamentalmente, duas famílias de complexos organometálicos ruténio(II)-areno (Figura 2) por Sadler *et. al* [5,6] (complexos **RM**) e Dyson *et. al* [7,8] (complexos **RAPTA**), cuja estrutura

* Vencedora do PYCA-Gradiva 2014

básica assenta numa geometria em banco de piano e a sua reactividade baseia-se na saída dos ligandos cloreto, tal como acontece com a cisplatina. Embora estas duas famílias de compostos sejam estruturalmente semelhantes têm comportamentos muito diferentes. Enquanto os complexos **RM** apresentam uma boa actividade citotóxica *in vitro*, os **RAPTA** apresentam baixa citotoxicidade, mas mostram ser bastante eficientes contra as metástases. Meggers *et. al* [9] desenvolveram uma terceira família de compostos organometálicos (complexos **DW**) que envolve ligandos orgânicos piridocarbazolo (imitam a estaurosporina) coordenados ao fragmento organometálico Ru(II)-ciclopentadienilo (Figura 2), que se revelaram potentes inibidores das proteínas cinases GSK-3 e Pim-1, mostrando assim a sua potencialidade como agentes antitumorais.

gasosa por espectrometria de massa (ESI-MS), realizados com vários complexos desta família de estrutura geral $[RuCp(PP)_nL][CF_3SO_3]$ (onde PP = fosfano, L = ligando heteroaromático e $n = 1$ ou 2); verificou-se que a ligação Ru-Cp é extremamente estável, impossível de dissociar mesmo para valores muito altos de energia [10].

Esta estrutura geral em banco de piano permite-nos jogar com os vários grupos nas “pernas do piano”; neste caso foram escolhidos ligandos fosfanos (mono ou bidentados) e ligandos heretoaromáticos coordenados por átomos de N, O, S, etc., onde a coordenação pode ser mono ou bidentada. O *design* destes compostos pode levar a uma significativa diversidade estrutural, uma vez que podemos intervir nas várias partes da molécula, nomeadamente na funcionaliza-

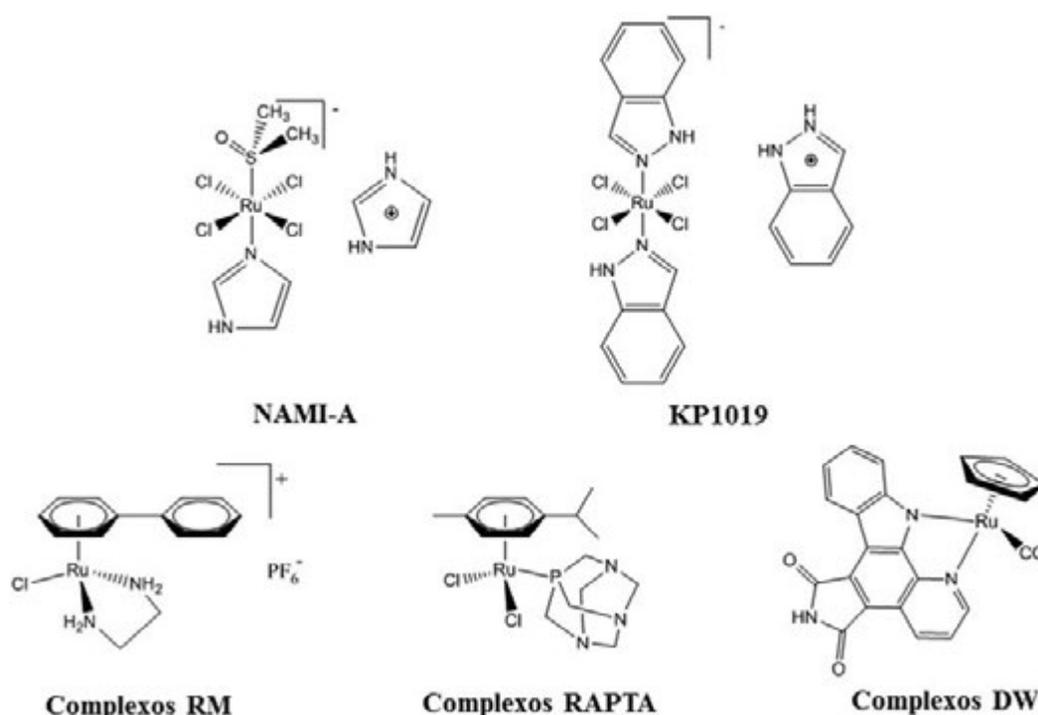


Figura 2 – Estruturas químicas de alguns complexos de ruténio

A NOSSA ESTRATÉGIA

A nossa estratégia para o desenvolvimento de novos agentes antitumorais passa por desenhar compostos que interaccionem com outros alvos para além do ADN, de forma a constituir novas alternativas de acção e ultrapassar as limitações dos fármacos existentes no mercado. Neste contexto, desenvolvemos uma família de compostos organometálicos de ruténio, para os quais se esperam diferentes mecanismos de acção devido à ausência dos grupos cloretos existentes nos complexos descritos na bibliografia atrás referidos.

A ligação ruténio-carbono é construída por um grupo ciclopentadienilo ($\eta^5-C_5H_5 = Cp$), em que a carga negativa dá uma estabilidade electrostática adicional para o fragmento “RuCp”, em comparação com o seu equivalente “Ru-areno” (Figura 3) em que se baseiam os compostos **RM** e **RAPTA** atrás referidos. A estabilidade do fragmento “RuCp” foi corroborada pelos nossos estudos em fase



Figura 3 – Construção de estruturas em banco de piano com base em grupos ciclopentadienilo e areno

ção do anel Cp, na variação dos números de coordenação e natureza dos coligandos e do próprio contra-íon. Algumas destas características são extremamente importantes para controlar a solubilidade dos compostos e otimizar a actividade biológica.

Assim, usando esta estratégia foram sintetizados vinte e seis compostos de ruténio, com diferentes fosfanos, contra-íons e ligandos heteroaromáticos, e diferentes modos de coordenação de forma a controlar/optimizar algumas características como estabilidade, solubilidade em meio aquoso, citotoxicidade e selectividade (Figura 4).

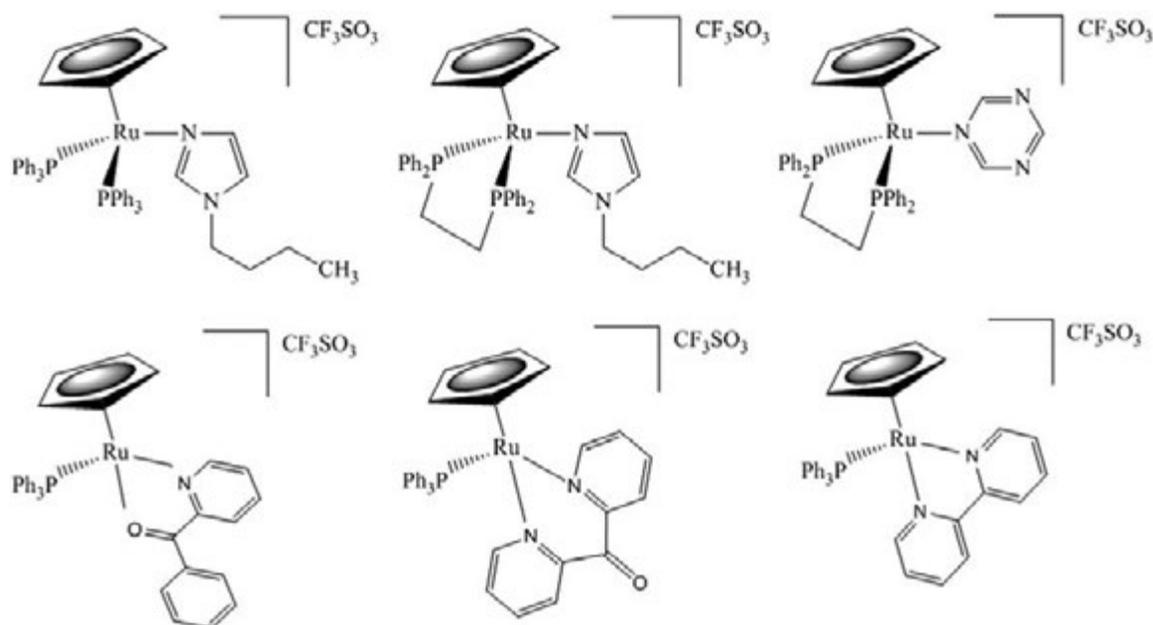


Figura 4 – Exemplo de várias estruturas de complexos sintetizados mostrando as diferentes formas de coordenação dos ligandos e a sua variedade estrutural

ACTIVIDADE CITOTÓXICA

A actividade citotóxica de todos os complexos foi avaliada *in vitro* em várias linhas celulares tumorais humanas, nomeadamente A2780 (carcinoma do ovário), A2780CisR (carcinoma do ovário resistente à cisplatina), MCF7 (adenocarcinoma da mama, dependente de estrogénio), MDAMB231 (adenocarcinoma da mama, independente de estrogénio), PC3 (carcinoma da próstata) e HT29 (carcinoma do cólon). Estas linhas foram escolhidas de modo a englobar diferentes sensibilidades ao tratamento com metalofármacos, incluindo os tipos de cancros mais diagnosticados nos homens (cancro da próstata) e nas mulheres (cancro da mama). Todos os compostos mostraram ser alta ou moderadamente citotóxicos *in vitro* para as seis linhas tumorais humanas estudadas, com valores de IC_{50} da ordem micro e nanomolar. Na sua maioria são bastante mais citotóxicos que a cisplatina (metalofármaco em uso clínico). Foram também realizados estudos na presença de uma linha celular saudável, sendo de notar que os compostos mostraram possuir baixa citotoxicidade para a linha celular saudável V79, com valores de IC_{50} 60 a 130 vezes mais elevados que para as células cancerígenas, revelando assim uma importante selectividade intrínseca.

TRANSPORTE NO SANGUE

Numa primeira abordagem para compreender o perfil farmacocinético destes compostos, foi avaliada a sua interacção com proteínas do soro humano (albumina e transferrina) pois a ligação proteína-fármaco influencia a distribuição e as propriedades farmacocinéticas de um fármaco. Estes estudos revelaram a formação de aductos estáveis com estas proteínas de transporte, condição essencial para serem transportados até aos seus alvos.

Foram também realizados ensaios de viabilidade celular na presença destas duas proteínas de forma a avaliar se a sua

ligação aos complexos podia influenciar a actividade citotóxica dos mesmos. Foi possível verificar que a formação destes aductos não afecta as propriedades citotóxicas dos complexos, pelo contrário, em alguns casos, a ligação a transferrina parece facilitar a entrada nas células.

ALVOS CELULARES

A informação relativa à distribuição dos fármacos e à sua concentração nas células tumorais é da maior importância para a compreensão dos mecanismos de acção. Os fármacos, para além de entrarem nas células, devem concentrar-se nos compartimentos celulares onde estão localizados os alvos. Os nossos estudos realizados por Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-MS) permitiram identificar os compartimentos celulares em que o ruténio fica retido e também quantificar a sua percentagem em cada compartimento. Foi possível verificar que os nossos complexos de ruténio ficam retidos preferencialmente na membrana celular, embora uma pequena percentagem chegue mesmo ao citosol, núcleo e citoesqueleto.

Quando se avalia o potencial terapêutico de um complexo é essencial compreender o mecanismo de entrada nas células, o que condiciona a percentagem de complexo que é internalizado bem como a sua localização na célula. Para estudar os mecanismos de captação celular recorreu-se ao uso de moduladores de entrada nas células. Demonstrou-se que estes complexos entram nas células por um processo dependente de energia (mecanismo activo) identificado como endocitose, sendo o processo preferencial mediado pela proteína clatrina.

Neste trabalho foi ainda possível identificar alguns alvos intracelulares; por Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) observou-se que os compostos estudados provocam alterações no complexo de Golgi e nas mitocôndrias

podendo estas alterações estar relacionadas com o mecanismo de morte celular. Os estudos por espectrometria de massa também permitiram identificar alguns alvos intracelulares para estes compostos, nomeadamente as proteínas ubiquitina e citocromo c e o enzima superóxido dismutase.

EFEITO TERAPÊUTICO *IN VIVO*

De modo a obter informações sobre o desempenho *in vivo* destes complexos foram realizados estudos em modelos animais (ratinhos *nude*) inoculados com tumores dos câncros da próstata e mama. O estudo mais relevante relativo ao efeito terapêutico de um destes compostos foi avaliado num modelo animal com uma implantação ortotópica de células do cancro da mama triplo negativo. Estes tumores são caracterizados por serem altamente agressivos, terem um elevado risco de recorrência e um elevado potencial metastático (especialmente para os pulmões) resultando, na maioria dos casos, em morte precoce. Os resultados obtidos mostram que o complexo de ruténio estudado é bem tolerado pelos animais e não apresenta os fortes efeitos secundários observados para outros metalofármacos, como a cisplatina (usada também nestes estudos para comparação). Além disso, os nossos estudos mostraram claramente que este composto é um eficiente supressor do crescimento *in vivo* dos tumores induzidos pelas células de cancro da mama MDAMB231 e a autópsia dos animais não revelou a presença de quaisquer metástases nos pulmões ou outros órgãos. Mais ainda, para todos os órgãos analisados histologicamente (pulmões, rins, fígado e baço) não foram encontrados quaisquer sinais de lesão. É importante realçar que o tratamento contínuo com o complexo de ruténio, após a remoção do tumor, aumentou drasticamente o tempo de vida dos animais que não apresentaram recorrência do tumor ou metástases.

CONCLUSÃO

Os novos compostos desenvolvidos combinam uma elevada actividade citotóxica *in vitro* para seis linhas celulares tumorais humanas, com importante selectividade para as células cancerígenas e um bom grau de inocuidade para as células saudáveis. Esta característica é essencial para a diminuição da resistência ao tratamento por quimioterapia e diminuição dos efeitos secundários vulgarmente observados.

Dos estudos *in vitro*, relativos à compreensão do modo de acção destes potenciais fármacos, foi possível concluir que os complexos podem ser transportados na corrente sanguínea pela albumina e transferrina, que a sua entrada nas células é por processos de endocitose, e que o mecanismo de morte celular poderá estar relacionado com alterações

causadas pelos complexos no aparelho de Golgi e na mitocôndria.

Os estudos *in vivo* realizados em tumores da mama de extrema malignidade mostraram que os compostos suprimem eficientemente o crescimento de tumores e metástases, sem quaisquer sinais de lesão dos principais órgãos.

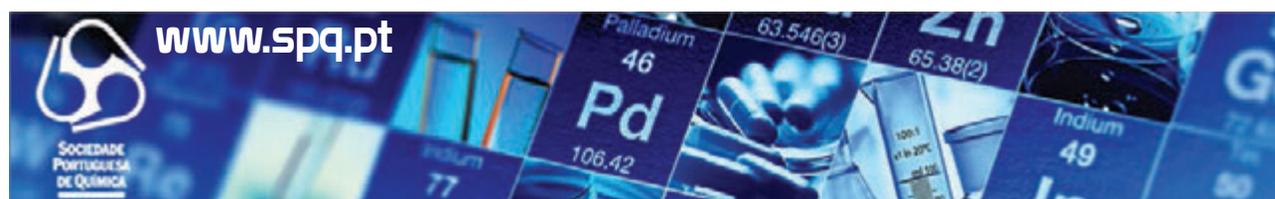
Este trabalho pode ser considerado como um passo em frente na descoberta de potenciais fármacos para quimioterapia.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof.^a Maria Helena Garcia. À Prof.^a Paula Robalo (ISEL/CQE-IST), às Doutoradas Fernanda Marques e Lurdes Gano (C²TN), ao Dr. Francisco Tortosa (FMUL), ao Doutor António Matos (CIIEG), à Prof.^a Fátima Gärtner e MSc. Nuno Mendes (IPATMUP) por me ajudarem na concretização deste trabalho. À FCT pela concessão da bolsa de doutoramento (SFRH/BD/45871/2008). Este trabalho encontra-se protegido por duas patentes (PCT/IB2013/052035 e PCT/IB2012/054914).

REFERÊNCIAS

- [1] *The World Health Organization website*, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/index.html>, 10 Julho 2013
- [2] M. Malvezzi, P. Bertuccio, F. Levi, C. La Vecchia, E. Negri, *Ann. Oncol.* **24** (2013) 792-800
- [3] C. Soussain, D. Ricard, J.R. Fike, J.J. Mazon, D. Psimaras, J.Y. Delattre, *Lancet* **374** (2009) 1639-1651
- [4] A. Urruticoechea, R. Alemany, J. Balart, A. Villanueva, F. Vinals, G. Capella, *Curr. Pharm. Des.* **16** (2010) 3-10
- [5] M. Melchart, A. Habtemariam, S. Parsons, P.J. Sadler, *J. Inorg. Biochem.* **101** (2007) 1903-1912
- [6] A. Bergamo, A. Masi, A.F. Peacock, A. Habtemariam, P.J. Sadler, G. Sava, *J. Inorg. Biochem.* **104** (2010) 79-86
- [7] R.E. Morris, R.E. Aird, P.D. Murdoch, H.M. Chen, J. Cummings, N.D. Hughes, S. Parsons, G. Boyd, D.I. Jodrell, P.J. Sadler, *J. Med. Chem.* **44** (2001) 3616-3621
- [8] C.A. Vock, W.H. Ang, C. Scolaro, A.D. Phillips, L. Lagopoulos, L. Juillerat-Jeanneret, G. Sava, R. Scopelliti, P.J. Dyson, *J. Med. Chem.* **50** (2007) 2166-2175
- [9] E. Meggers, G.E. Atilla-Gokcumen, H. Bregman, J. Makismoska, S.P. Mulcahy, N. Pagano, D.S. Williams, *Synlett* (2007) 1177-1189
- [10] P.J.A. Madeira, T.S. Morais, T.J.L. Silva, P. Florindo, M.H. Garcia, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **26** (2012) 1675-1686



MATERIAIS HÍBRIDOS FLUORESCENTES

Tânia Ribeiro*

CQFM – Centro de Química-Física Molecular e IN – Institute of Nanoscience and Nanotechnology
 Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
 tania.ribeiro@tecnico.ulisboa.pt

As nanopartículas fluorescentes têm sido um dos principais focos de pesquisa e desenvolvimento devido às suas propriedades ópticas e químicas. Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas várias nanopartículas fluorescentes, incluindo nanopartículas de sílica que foram internalizadas com sucesso em células HEK293, indicando o seu excelente potencial para bioimagem *in vivo*. Quanto mais luz emitirem as nanoestruturas, mais interessante se torna o seu uso em bioimagem. Para amplificar a intensidade de luz emitida por um sistema coloidal foram estudadas estruturas com nanopartículas de ouro na proximidade de cromóforos. A preparação destes sistemas é extremamente importante para o desenvolvimento de novos dispositivos coloidais tais como nanosensores e sondas.

A ESCALA NANO

Os nanomateriais são estruturas cuja dimensão, situada entre um e algumas centenas de nanómetros, é mais facilmente quantificável se pensarmos na espessura de um cabelo ou de uma folha de papel que é, em média, 150 000 nm (Figura 1A).

Na nanoescala, as propriedades da matéria são diferentes das observadas em átomos ou moléculas individuais e em materiais em grande escala. O estudo e a compreensão das propriedades electrónicas, químicas e estruturais destes materiais são a chave para o *design* e construção de engenhos funcionais para aplicar em diferentes áreas como a biotecnologia, as ciências biomédicas, as ciências dos materiais e a engenharia. Dadas as suas propriedades únicas, e principalmente devido à razão superfície-volume que é tanto maior quanto menores as nanopartículas (NPs), estas são um dos componentes fundamentais no fabrico destes engenhos. Os metais, semicondutores e polímeros orgânicos são exemplos de materiais que podem ser integrados na composição das

NPs. Esta composição determina a sua utilidade para diferentes aplicações, tais como catálise, bioimagem, reconhecimento molecular e revestimentos.

MATERIAIS HÍBRIDOS: 1+1>2

Os materiais híbridos conjugam as principais vantagens de dois ou mais componentes num só material, com características e propriedades não encontradas nas partes individuais. O Homem primitivo já usufruía deste tipo de materiais. Exemplo disso é a utilização de uma lança constituída por um cabo de madeira e uma ponta de pedra afiada, beneficiando da resistência da pedra e do maior alcance proporcionado pelo cabo de madeira (Figura 1B).

NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COLORIDAS

A sílica é um material versátil, isolante e bastante estável, sendo o principal componente do vidro e do granito. Devido às suas características e à fácil funcionalização da sua superfície, a sílica pode ser usada como núcleo rodeado

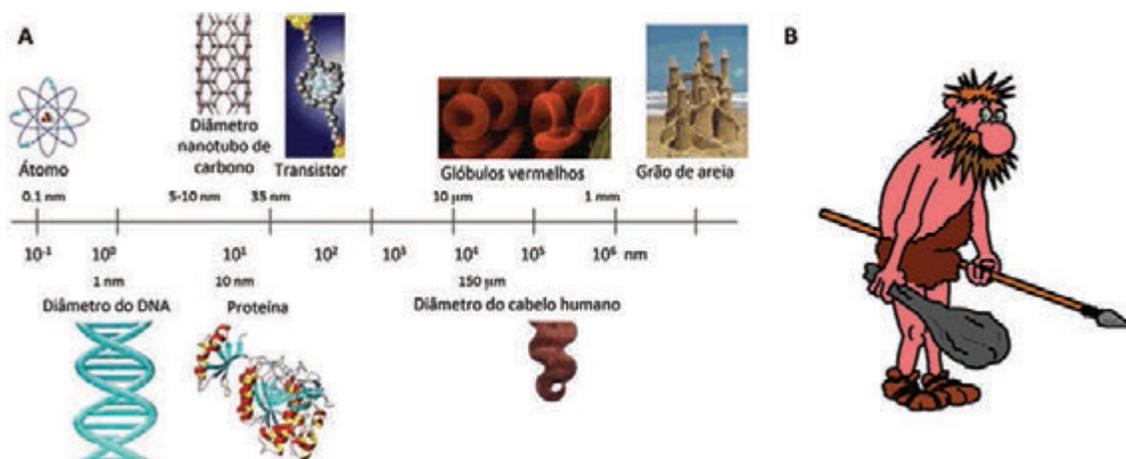


Figura 1 – A) Comparação entre os tamanhos perceptíveis aos nossos olhos e a nanoescala; B) Inventor primitivo de um material híbrido (lança com cabo de madeira e ponta de pedra - patente não registada)

* Menção honrosa do PYCA-Gradiva 2014

por outros materiais, como coroa ou ainda como matriz de incorporação de espécies moleculares. As características das nanopartículas de sílica (SiNPs) podem ser facilmente ajustadas durante a sua preparação de modo a obter partículas de diferentes diâmetros (20-500 nm), poros de diferentes tamanhos e estrutura bem como diferentes modos de incorporar moléculas, tais como fármacos, fluoróforos e catalisadores [1].

Fluoróforos são moléculas fluorescentes, ou seja, que absorvem energia de uma luz incidente e emitem parte dessa energia em forma de luz de cor diferente. Incorporar fluoróforos no interior das SiNPs tem muitas vantagens. Uma delas é a protecção dos fluoróforos contra elementos que os degradam, como o oxigénio. A limitada difusão do oxigénio dentro das SiNPs faz com que o fluoróforo esteja mais protegido dentro das mesmas. Outra vantagem é a elevada quantidade de luz que é emitida por cada NP face à luz emitida por um só fluoróforo, visto que cada SiNP pode conter milhares de moléculas fluorescentes.

Para preparar SiNPs fluorescentes, utilizámos fluoróforos derivados da molécula perilendiimida (PDI). As PDIs têm elevada estabilidade fotofísica e as suas propriedades podem ser modeladas através da introdução de substituintes em diferentes partes da molécula (Figura 2). No nosso caso, os derivados de PDI usados, PDI 1 e PDI 2, têm dois grupos terminais trietoxi silano (representados a laranja na Figura 2) que permitem a incorporação destas moléculas na rede de sílica durante a síntese das SiNPs. Adicionalmente, a molécula PDI 2 tem dois substituintes pirrolidina no núcleo de perileno (representados a azul na Figura 2) responsáveis pela emissão desta molécula na região de infra-vermelho (IV) próximo. As moléculas PDI 1 e PDI 2 foram incorporadas em nanopartículas de sílica fluorescentes a que chamámos SiNP1 e SiNP2, respectivamente [2,3].

REVESTIMENTOS AVANÇADOS AMIGOS DO AMBIENTE

É cada vez mais importante o revestimento de diversos materiais, quer seja para evitar estragos como para efeitos de decoração. Por exemplo, muitos dos comprimidos que tomamos têm um revestimento resistente ao ácido que existe no nosso estômago para que o fármaco não seja libertado antes de chegar ao local pretendido. As tintas que usamos para pintar as paredes das nossas casas ou os nossos carros são também exemplos de revestimentos.

A necessidade de substituir revestimentos baseados em solventes orgânicos por sistemas mais amigos do ambiente deu origem ao desenvolvimento de diferentes estratégias para obter revestimentos à base de água. A preparação de materiais híbridos com uma parte orgânica (polimérica) e outra inorgânica (sílica), mostrou ser uma estratégia com resultados promissores. Assim, é possível combinar a flexibilidade e fácil processamento do polímero com a rigidez dos materiais inorgânicos. Os revestimentos preparados com SiNPs modificadas na superfície são particularmente interessantes devido à redução de agregação de NPs. Esta redução significa na prática que as NPs ficam mais bem dispersas, aumentando a resistência destes revestimentos. A nossa estratégia passou por preparar partículas do tipo “núcleo-coroa” (NC), com núcleo de sílica e coroa polimérica de modo a obter filmes com uma distribuição homogénea do componente inorgânico e sem agregação. As SiNP1 foram modificadas na sua superfície com uma molécula designada de agente de acoplamento que serve para melhorar a adesão entre dois materiais, neste caso, entre as SiNPs e a coroa polimérica (Figura 3A).

De modo a conferir resistência mecânica aos filmes, estes são submetidos a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Quando o polímero

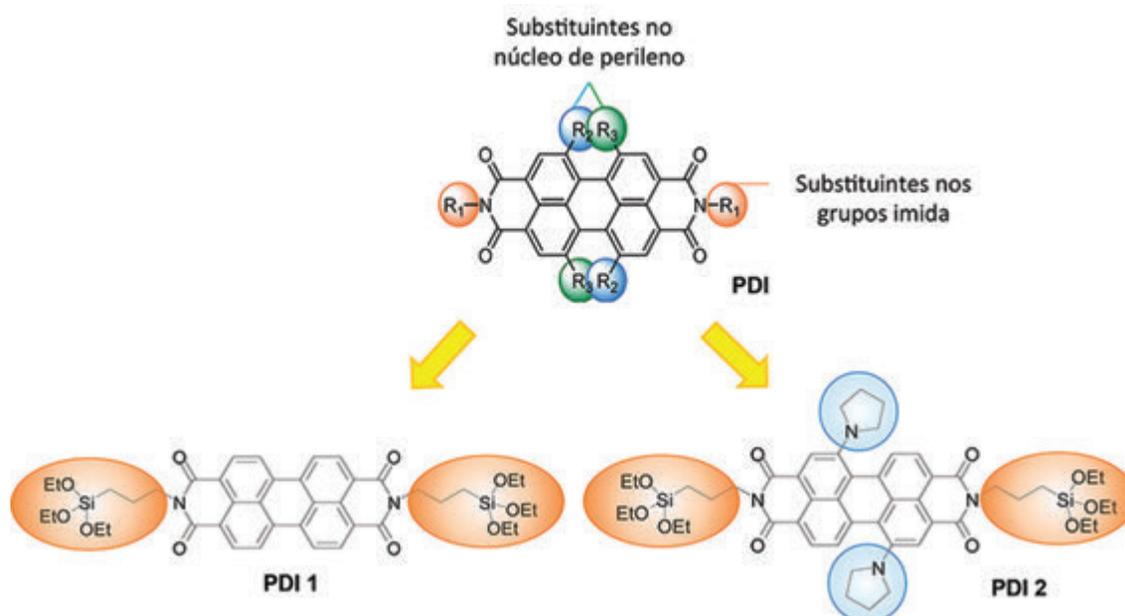


Figura 2 – Estrutura geral de um derivado de perilendiimida (PDI) e dos derivados PDI 1 e PDI 2. Grupos terminais trietoxi silano representados a laranja e substituintes pirrolidina representados a azul

é arrefecido abaixo desta temperatura, torna-se rígido e quebradiço como o vidro. Quando o polímero é aquecido acima desta temperatura, fica num estado “borrachudo”, tornando-se macio e flexível. Ao submeter os nossos filmes a uma temperatura superior à T_g do polímero, permitimos a interdifusão (*i.e.* o entrelaçamento) das cadeias poliméricas, obtendo filmes híbridos transparentes, flexíveis e fluorescentes (Figura 3B) [2,4].

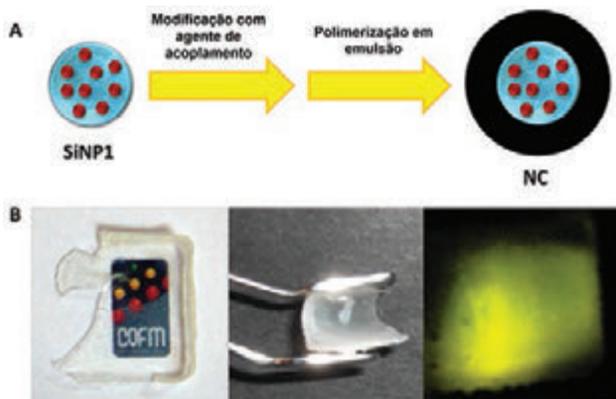


Figura 3 – A) Representação esquemática da síntese de partículas híbridas “núcleo-coroa” (NC) a partir da modificação da superfície das SiNP1 seguida do crescimento da coroa polimérica; B) Transparência, flexibilidade e fluorescência de filmes preparados com as partículas NC

BIOIMAGEM: A UNIÃO DÁ MAIS LUZ

Como referido anteriormente, uma vantagem de incorporar moléculas fluorescentes nas SiNPs é a possibilidade de concentrar a luz emitida por muitos fluoróforos numa só NP, facto especialmente importante em bioimagem. Este tipo de NPs pode, por exemplo, ajudar cirurgiões a localizar um nervo ou tumor, incidindo luz sobre a zona afectada.

As SiNP1 e SiNP2 foram preparadas com dimensões próximas do limite de resolução de um microscópio óptico (cerca de 300 nm), sendo por isso possível visualizá-las utilizando esta técnica (Figura 4B e 4E) [5]. Adicionalmen-

te, foram observadas utilizando o microscópio de transmissão electrónica (TEM, Figura 4A e 4D).

Enquanto que as SiNP1 emitem luz na região do verde, as SiNP2 emitem luz na região do IV próximo e, em bioimagem, a possibilidade de emitir luz nesta região apresenta vantagens face à luz visível. Por exemplo, a luz do IV próximo consegue penetrar a pele com maior facilidade, [6] e isto acontece porque a estes comprimentos de onda existe menos absorção e autofluorescência por parte dos tecidos biológicos e a dispersão de luz é menor. Para além disso, as nanoestruturas que fluorescem na zona do IV próximo podem ser visualizadas utilizando *lasers* mais baratos e podem ser usadas em sistemas com múltiplos fluoróforos, uma vez que a maioria dos fluoróforos disponíveis para utilização em bioimagem (incluindo a maioria das proteínas fluorescentes, como a *green fluorescent protein* (GFP)) emitem na zona do visível. Uma vez que existem poucos exemplos de fluoróforos funcionalizados para uso na incorporação de SiNPs a emitir nesta zona, consideramos bastante importante a síntese do PDI 2 e a sua incorporação nas SiNP2 [3]. Para ilustrar o uso das SiNP1 e SiNP2 como marcadores para imagem *in vivo* em microscopia de fluorescência confocal, ambas foram internalizadas com sucesso em células (Figura 4C e 4F). No caso das SiNP2, é possível visualizá-las em simultâneo com a GFP, uma vez que emitem luz em diferentes comprimentos de onda.

NANOPARTÍCULAS DE OURO: AS CONCENTRADORAS DE LUZ

Quanto mais luz emitirem as nanoestruturas, mais interessante se torna o seu uso em imagem. Quando comecei o doutoramento, existiam alguns exemplos do uso de NPs metálicas, essencialmente de ouro e prata, na proximidade de fluoróforos, com o intuito de aumentar a intensidade de luz que estes emitiam. Os exemplos existentes referiam-se à ocorrência deste efeito em superfícies. No entanto, e apesar deste fenómeno estar muito pouco desenvolvido, surgiu a ideia de tentar aplicá-lo num sistema coloidal.

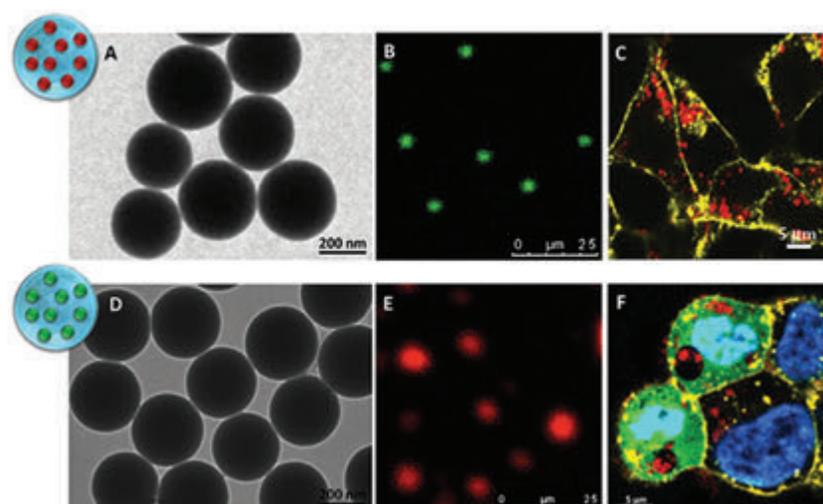


Figura 4 – Imagens de TEM e microscopia óptica de fluorescência (confocal) obtidas para as SiNP1 (A e B) e SiNP2 (D e E). Imagens de microscopia de fluorescência confocal de células HEK293 onde foram internalizadas as SiNP1 (C) e as SiNP2 (F), representadas a vermelho. Em ambos os casos as células foram coradas com um marcador de membrana plasmática AF594-WGA (amarelo). As células onde as SiNP2 foram internalizadas (F) foram também coradas com um marcador de núcleo Hoechst 33258 (azul) e foram transfectadas de modo a expressar a proteína GFP (verde)

Nanopartículas de ouro (GNPs) exibem propriedades únicas. Não apresentam a cor amarela como num anel de ouro, podem ser vermelhas ou mesmo violetas, dependendo do seu tamanho e da sua forma. Este efeito ocorre nos metais condutores e deve-se ao confinamento do movimento dos electrões que se situam à superfície dos átomos do metal e à interacção destes com a luz incidente. A este efeito chama-se o plasmão do metal que pode ser afectado pela forma e tamanho das NPs, tipo de metal que as constitui e o ambiente que as rodeia. Para haver um aumento na intensidade de luz emitida pelo fluoróforo é necessário que o plasmão das GNPs se sobreponha à absorção do fluoróforo e também que a distância entre eles seja bastante pequena (entre 5 a 15 nm). Contudo, se o fluoróforo estiver em contacto com a GNP, deixa de haver emissão de luz.

Nós estudámos um sistema composto por um *Quantum-Dot* (QD) na proximidade de uma GNP. QDs (nanocristais semicondutores) são compostos por átomos dos grupos II-VI, III-V ou IV-VI da tabela periódica e têm diâmetros entre 2 e 20 nm. É possível ajustar o comprimento de onda de emissão destas estruturas ajustando o seu tamanho ou a composição, ou seja, é possível que os QDs emitam luz de diferentes cores. No geral, estas estruturas possuem elevado brilho e são fotoestáveis. No entanto, devido à toxicidade dos metais pesados que as compõem, estas estruturas devem ser protegidas por coroas biocompatíveis para aplicações *in vivo*. Preparámos

um sistema coloidal (QDM-GNP) em que o núcleo é um QD de sulfureto de cádmio (CdS) rodeado por uma coroa polimérica, que na sua extremidade tem grupos tióis (SH) que permitem a ligação a GNPs (Figura 5A) [7]. Na estrutura de QDM-GNP, a GNP situa-se a cerca de 20 nm de distância do QD. Esta distância é dada pelo comprimento da cadeia polimérica que estabiliza o QD e é essencial para que não haja o desaparecimento de emissão de luz. Foram preparadas amostras com diferentes quantidades de GNPs e observou-se um aumento na intensidade de luz do QD com o aumento da quantidade de GNPs (Figura 5B). Para a amostra com a maior quantidade de GNPs obteve-se uma intensidade de luz 8 vezes superior à intensidade de luz da amostra sem ouro [7].

Como nos foi possível aumentar a intensidade de luz de um fluoróforo (QD) na presença de uma GNP, surgiu a ideia de amplificar ainda mais a intensidade de luz emitida ao colocar vários fluoróforos, em vez de um só, na proximidade de uma GNP. Para isso, preparámos NPs híbridas cujo núcleo é uma GNP de 15 nm de diâmetro e com coroa de sílica. À superfície da coroa ligaram-se covalentemente moléculas fluorescentes (derivado de PDI).

Estas NPs foram preparadas com diferentes espessuras de sílica (7, 9 e 13 nm) com o intuito de estudar a dependência do aumento na intensidade de luz com a distância entre o fluoróforo e a GNP (Figura 6A).

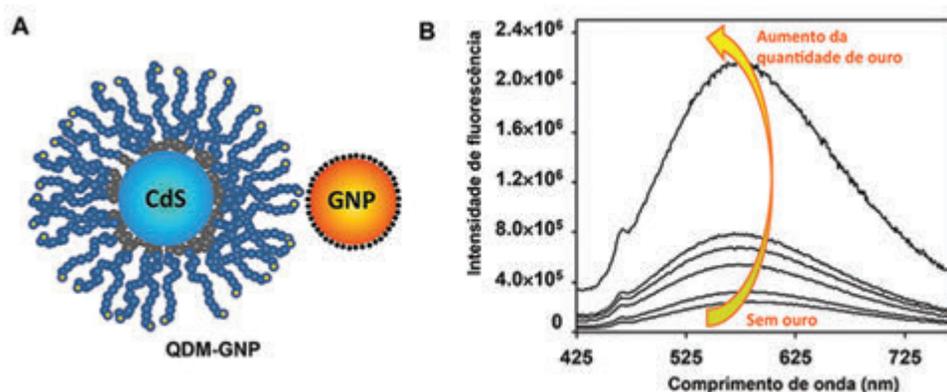


Figura 5 – A) Representação do sistema coloidal (QDM-GNP) em que o núcleo é um QD de sulfureto de cádmio (CdS) rodeado por uma coroa polimérica, que na sua extremidade tem grupos tióis (amarelo) que permitem a ligação a nanopartículas de ouro (GNPs). B) Espectros de fluorescência de emissão dos sistemas coloidais QDM (sem ouro) e QDM-GNP com diferentes quantidades de ouro

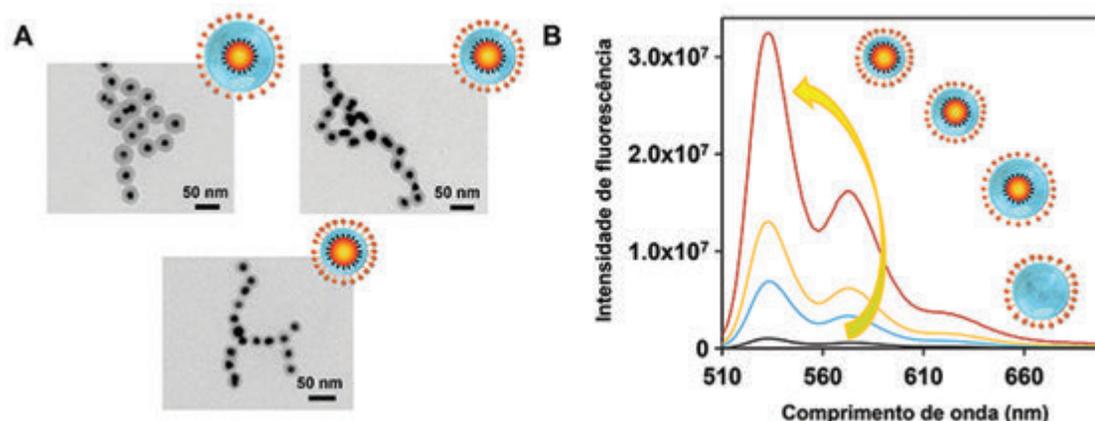


Figura 6 – A) Imagens de TEM das NPs de ouro-silica (com diferentes espessuras). B) Espectros de emissão das dispersões coloidais das NPs de sílica sem ouro, e das NPs ouro-silica, onde se observa o aumento da intensidade de fluorescência para as NPs com menor espessura de sílica

Foi observado um aumento de intensidade de fluorescência com a diminuição da espessura de sílica, ou seja, com a proximidade dos fluoróforos à GNP (Figura 6B). Para a amostra das NPs híbridas de espessura mais fina observou-se uma intensidade de fluorescência trinta vezes superior à intensidade obtida para as NPs de sílica sem ouro.

O MELHOR ESTÁ PARA VIR

O aumento de intensidade de luz desejado num sistema coloidal pode ser afectado por vários factores, tais como a distância entre o fluoróforo e a GNP, a quantidade de fluoróforos utilizados e a localização do plasmão da GNP. Apesar das dificuldades em controlar estes factores, estas estruturas são muito promissoras para variadas aplicações, não só em bioimagem mas também em células solares cuja eficiência pode vir a ser aumentada com o uso deste tipo de NPs.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. José Paulo Sequeira Farinha e Prof. José Manuel Gaspar Martinho, ao Doutor Carlos

Baleizão, a todos os que me ajudaram na concretização dos trabalhos, e à FCT pela concessão da bolsa de doutoramento (SFRH/BD/64702/2009).

REFERÊNCIAS

- [1] S. Bonacchi, D. Genovese, R. Juris, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, N. Zaccheroni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 4056-4066
- [2] T. Ribeiro, C. Baleizão, J.P.S. Farinha, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 18082-18090
- [3] T. Ribeiro, S. Raja, A.S. Rodrigues, F. Fernandes, J.P.S. Farinha, C. Baleizão, *RSC Advances* **3** (2013) 9171-9174
- [4] T. Ribeiro, A. Fedorov, C. Baleizão, J.P.S. Farinha, *J. Colloid Interf. Sci.* **401** (2013) 14-22
- [5] T. Ribeiro, R. Sebastian, A.S. Rodrigues, F. Fernandes, C. Baleizão, J.P.S. Farinha, *Microsc. Microanal.* **19**(S4) (2013) 105-106
- [6] R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.* **19** (2001) 316-317
- [7] T. Ribeiro, T. Prazeres, M. Moffitt, J.P.S. Farinha, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 3122-3133

ChemistryViews

Videos & Blogs

News & Articles

Alerts & Events

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

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

Spot your favorite content:
www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH

PIONEIROS DA REPRESENTAÇÃO DA LIGAÇÃO QUÍMICA

O pioneirismo da utilização de linhas nas fórmulas estruturais para representar a ligação entre átomos (Figura 1) é comumente atribuído ao químico irlandês William Higgins (1763-1825).

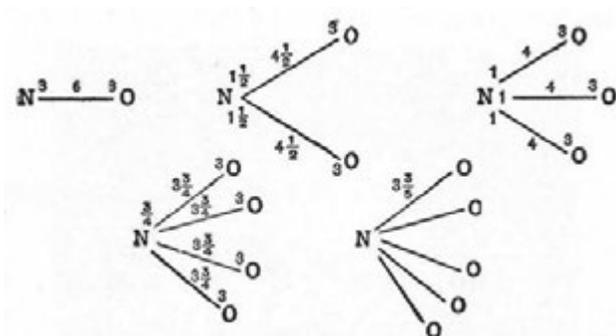


Figura 1 – Representação das combinações de “partículas fundamentais” (*ultimate particles*) de William Higgins, tal como surgiram em *A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories* (Londres, 1789), de alguma forma antecipando o conceito de valência na ligação química. [fonte: Wikipédia]

A sua obra *A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories*, impressa em Londres em 1789, teve duas edições. Hoje alguns autores reconhecem-lhe igualmente o mérito de se ter antecipado a Dalton na questão do atomismo [1,2]. A notação de Higgins, porém, nunca se conseguiu implantar, o que em parte se terá devido ao facto de as suas estruturas serem bastante especulativas.



Figura 2 - Alexander Crum Brown (1838-1922)

Embora o químico escocês Archibald Scott Couper (1831-1892), num artigo de 1858 sobre a formação de cadeias e

anéis em compostos de carbono, tenha recorrido a linhas tracejadas para o mesmo fim, o uso correcto de linhas a cheio para representar ligações químicas é normalmente imputado ao escocês Alexander Crum Brown (1838-1922) (Figura 2), em 1864, e ao alemão Julius Lothar Meyer (1830-1895), que também as usou em algumas das fórmulas que constavam na primeira edição da sua famosa monografia *Die modernen Theorien der Chemie*, publicada no mesmo ano [3].

Ao contrário de Meyer, Crum Brown, nas suas fórmulas, rodeou os símbolos químicos de círculos (Figura 3).

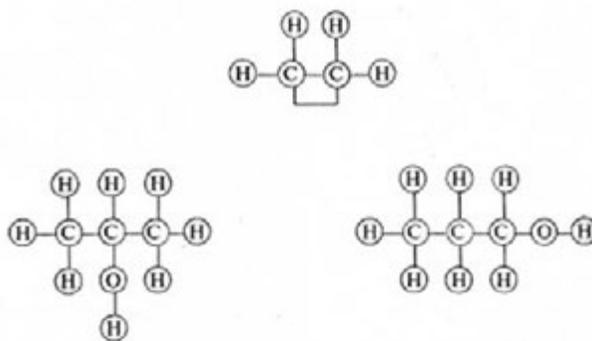


Figura 3 – Exemplos da simbologia “ball and stick” de Crum Brown (1864) [3]

Esta prática foi repetida por Edward Frankland (1825-1899) no seu manual de 1866 *Lecture Notes for Chemical Students*, que acabaria por desempenhar um papel crucial na popularização da simbologia química de Crum Brown. No final da década, o círculo tinha, todavia, sido eliminado por ser considerado desnecessário, começando assim as fórmulas estruturais a aparecer finalmente na forma que hoje conhecemos. Frankland é igualmente reconhecido como um precursor da disseminação do termo “ligação química” [3].

REFERÊNCIAS

- [1] J.R. Partington, *Annals of Science* **4** (1939) 245-282
- [2] M.I. Grossman, *Notes Rec. R. Soc.* **64** (2010) 417-434
- [3] W.B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **86** (2009) 791

João Paulo André
(jandre@quimica.uminho.pt)

Sociedade Portuguesa de Química

[SOCIADADE](#)
[PRÉMIOS](#)
[BOLETIM](#)
[OLIMPIADAS](#)
[CONGRESSOS](#)
[NOTÍCIAS](#)
[REVISTAS EUROPEIAS](#)
[CONTACTOS](#)

visite-nos
www.spq.pt



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA



TRATAMENTO DE POLUENTES ORGÂNICOS PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO: HISTÓRIA, MOTIVAÇÕES E TENDÊNCIAS

Rui S. Ribeiro^{a,b}, Adrián M. T. Silva^b, Joaquim L. Faria^b, Helder T. Gomes^{a,b,*}

^a Departamento de Tecnologia Química e Biológica, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança

^b LCM – Laboratório de Catálise e Materiais – Laboratório Associado LSRE/LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto
htgomes@ipb.pt

A síntese de compostos orgânicos cada vez mais complexos tem levado ao aumento do número de poluentes que subsistem após os processos convencionais de tratamento biológico de águas residuais. Para promover a efectiva destruição destes poluentes surgem, como alternativa, os processos avançados de oxidação, entre os quais se inclui a oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (*catalytic wet peroxide oxidation* - CWPO). Este processo consiste na geração, e subsequente utilização, do radical hidroxilo através da decomposição catalisada de peróxido de hidrogénio. De forma a analisar as actuais tendências na investigação realizada para o tratamento de compostos orgânicos presentes em solução aquosa pelo processo de CWPO, é apresentada neste artigo uma perspectiva histórica das principais motivações que têm dado origem a progressos relevantes nesta área. O principal enfoque é dado ao desenvolvimento de catalisadores, sendo identificadas as suas principais características, vantagens e limitações, bem como apresentados resultados obtidos e mecanismos envolvidos quando utilizados tanto catalisadores homogéneos como heterogéneos. Conclui-se que a tendência nesta área de investigação incide sobre o desenvolvimento de materiais de carbono sem espécies metálicas suportadas e na síntese de materiais compósitos contendo espécies de ferro na sua composição.

INTRODUÇÃO

Desde sempre a natureza foi encarada como uma fonte inesgotável de recursos. Contudo sabe-se que a água potável – um recurso indissociável da existência da Humanidade – é na realidade esgotável. Com a constituição de aglomerados populacionais de densidade significativa, a capacidade de autodepuração da natureza começou a ser insuficiente, surgindo problemas e dificuldades na satisfação das necessidades de água em condições apropriadas para as actividades do ser humano. Neste contexto surgiram as estações de tratamento de águas residuais (ETARs), que desempenham um papel preponderante na reintegração nos meios naturais das águas residuais tratadas. Os métodos convencionais de tratamento desenvolvidos em ETARs baseiam-se essencialmente em processos biológicos aeróbios, nos quais os compostos orgânicos biodegradáveis presentes nas águas residuais são utilizados como nutrientes para o metabolismo celular de culturas microbianas, dando maioritariamente origem a produtos que são inócuos para o meio que recebe a água tratada [1]. Contudo, à medida que se desenvolvem novas formulações cada vez mais complexas e biorecalcitrantes, aumenta também o número de poluentes que subsistem após os processos convencionais de tratamento biológico. Alguns podem inclusive provocar efeitos nefastos sobre as culturas microbianas devido à respectiva toxicidade [2]. Tradicionalmente, uma solução para este tipo de poluentes é a sua transferência da fase líquida para uma fase sólida – via adsorção. Contudo, no sentido de promover a destruição efectiva destes poluentes, e não apenas a sua transferência para um substrato, começaram a surgir os processos avançados de oxidação, normalmente associados à geração, em solução, do radical hidroxilo (HO[•]), cujo potencial oxidante é bastante ele-

vado. Estes processos têm sido especialmente relevantes para tratamento de águas residuais de origem industrial. A oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO) é um processo avançado de oxidação que utiliza peróxido de hidrogénio (H₂O₂) como oxidante que, na presença de um catalisador adequado, potencia a produção do radical HO[•]. É um processo especialmente atractivo por recorrer a condições de operação moderadas, próximas das condições ambientais, utilizando equipamento simples e um oxidante praticamente inócuo em termos de impacto ambiental [3].

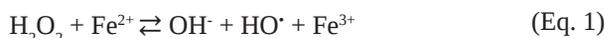
Tendo em consideração que o conceito de catalisador está hoje firmemente enraizado no vocabulário corrente da população, no presente trabalho é apresentada uma análise sintética e com perspectiva histórica das principais motivações para a enorme progressão na área do desenvolvimento de catalisadores para o processo de CWPO. Nesta abordagem são introduzidos conceitos, descritos materiais e aplicações que têm sido inseridos nos programas de estudo das ciências. Por fim, são apresentados nesta temática alguns resultados experimentais obtidos pelo nosso grupo de investigação.

PROCESSO DE FENTON

No final do século XIX, o investigador britânico H. Fenton tornou público o seu trabalho sobre a oxidação do ácido tartárico na presença de sulfato de ferro(II) [4]. Nesse trabalho demonstrou-se que na presença de pequenas quantidades de ião ferroso (Fe²⁺), o ácido tartárico é oxidado pela interacção com certos agentes oxidantes, tendo o H₂O₂ apresentado os melhores resultados. Já então H. Fenton descreveu a actuação do Fe²⁺ no processo como sendo provavelmente catalítica, dado que uma pequena quantidade

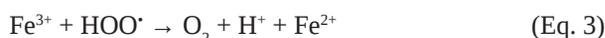
deste ião se revelava suficiente para promover a remoção completa do ácido tartárico sem que se observasse o seu consumo durante o processo.

Cerca de quatro décadas depois, em 1934, F. Haber e J. Weiss deram um importante contributo para a compreensão do fenómeno reportado por H. Fenton, ao sugerirem que o agente efectivamente responsável pela oxidação seria o radical HO·, formado durante a decomposição do H₂O₂ [5]. Segundo os autores, a interacção entre H₂O₂ e Fe²⁺ em meio ácido leva à decomposição do H₂O₂, servindo este como agente responsável pela oxidação do Fe²⁺ a ião férrico (Fe³⁺), com a conseqüente formação de ião hidróxido (OH⁻) e do radical HO·, num mecanismo desenvolvido de acordo com a Equação 1.



Posteriormente, em meados do século XX, W. Barb *et al.* apresentaram um mecanismo mais complexo para a decomposição do H₂O₂ na presença de Fe²⁺ em solução aquosa, identificando e corrigindo algumas lacunas existentes em mecanismos publicados até então [6,7]. Passou assim a estar explicada a participação deste ião como catalisador na decomposição do H₂O₂, uma vez que durante o processo é regenerado de acordo com uma seqüência de reacções, das quais se destacam:

- numa primeira fase, o H₂O₂ em solução pode reagir com o radical HO· gerado segundo a Equação 1, dando origem ao radical hidroperóxido (HOO·), Equação 2;
- o recém-formado radical HOO· reduz o ião Fe³⁺ existente em solução a Fe²⁺, fechando assim o ciclo de regeneração do catalisador, Equação 3.



À luz do conhecimento actual é sabido que o radical HO· possui um elevado potencial padrão de redução (+2,8 V, em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio), sendo a espécie oxidante mais forte depois do flúor (que possui um potencial padrão de redução de +3,0 V). Este potencial, aliado a uma constante de difusão elevada em solução aquosa, torna-o uma espécie altamente eficaz na destruição de uma ampla gama de poluentes [8,9], a comprovar a eficácia deste processo na mineralização completa (conversão a dióxido de carbono e água) de vários compostos orgânicos que não são passíveis de remoção através de processos biológicos convencionais.

Uma motivação adicional para a utilização do H₂O₂ como fonte do radical HO· advém do facto desta molécula ser praticamente inócua em termos de impactos ambientais, já que a sua decomposição não catalítica apenas origina oxigénio e água [3,10], como descrito pela Equação 4.



Contudo, apesar dos resultados reconhecidos em termos de remoção de poluentes orgânicos e do reduzido custo (em comparação com processos que requerem condições de temperatura e de pressão mais elevadas, ou oxidantes de custo superior), existem alguns condicionalismos e entraves à utilização generalizada do processo de Fenton. Estes resultam, sobretudo, da utilização de espécies de ferro que conduzem à ocorrência deste metal em concentrações superiores às autorizadas pelas Directivas Europeias para águas residuais tratadas – no caso português, o valor limite na descarga de águas residuais cifra-se em 2 mg L⁻¹ [11]. É por isso quase sempre necessária a implementação de uma etapa suplementar de separação química dos iões Fe²⁺ e Fe³⁺, o que por sua vez gera lamas residuais que normalmente têm como destino aterros sanitários.

Adicionalmente há que ter em conta o facto do processo de Fenton requerer condições ácidas, habitualmente na gama de pH entre 2,5 e 4 [12]. Considerando as restrições legalmente estabelecidas em relação aos valores de pH a que as águas residuais tratadas podem ser descarregadas no meio natural – entre 6 e 9 no caso português [11] – a elevada acidez associada ao processo de Fenton implica uma etapa suplementar de neutralização, decorrente da etapa prévia de acidificação, que leva a constantes modificações do pH e como conseqüência ao consumo de quantidades elevadas de reagentes químicos.

Em suma, o processo de Fenton permite a destruição da generalidade dos compostos orgânicos, com custos relativamente reduzidos, mas os impactos ambientais decorrentes da existência de iões Fe²⁺ e Fe³⁺ nos ciclos naturais de água e a necessidade da sua recuperação exige que se considerem alternativas à sua utilização. A mais óbvia até à data passou pelo desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogéneos contendo as espécies de ferro imobilizadas na sua estrutura [13].

CATALISADORES HETEROGÉNEOS COM ESPÉCIES METÁLICAS SUPORTADAS

Em 1984, um artigo de revisão de P. Ehrburger chamou a atenção para as vantagens da utilização de materiais de carbono na preparação de catalisadores metálicos heterogéneos [13]. Desde essa data a quantidade de publicações na área tem aumentado de forma expressiva. A utilização de materiais de carbono, como são exemplo os carvões activados, *carbon blacks* (*i.e.*, materiais de carbono resultantes da pirólise de hidrocarbonetos), nanotubos e nanofibras de carbono, como suporte para a preparação de catalisadores heterogéneos, acarreta diversas vantagens. Entre elas destaca-se o amplo conhecimento em técnicas de modificação das suas propriedades físico-químicas de superfície [14,15], permitindo o desenvolvimento de materiais com uma elevada área superficial, com uma estrutura porosa que facilite a difusão de reagentes e de produtos, e com características químicas adequadas para a dispersão de fases cataliticamente activas [13]. A principal vantagem decorrente da utilização de catalisadores com espécies de ferro suportadas – *via* catálise heterogénea – resulta do fac-

to da etapa final de separação do catalisador da água residual tratada ser mais simples (ou mesmo evitada), já que a fase metálica activa se encontra imobilizada na superfície de um sólido que é facilmente separado da fase líquida por filtração ou por decantação. Deste modo também é facilitada a sua reutilização.

As técnicas mais utilizadas para a preparação de materiais de carbono com espécies metálicas suportadas têm como base o contacto do suporte com uma solução contendo o precursor da fase metálica activa – impregnação incipiente e impregnação com excesso de solução [13]. No primeiro caso o material de carbono é colocado em contacto com a solução do precursor na quantidade exactamente necessária para o preenchimento de todos os seus poros e no segundo caso utiliza-se um excesso de solução do precursor; no passo seguinte a mistura é seca para remover o solvente, ficando a fase metálica impregnada nas paredes do suporte. Em ambos os casos a impregnação é usualmente seguida de um tratamento térmico para activar a fase metálica [13]. No final podem resultar interacções bastante distintas entre a superfície do material de carbono e a fase activa, desde interacções electrostáticas fracas até reacções químicas.

Para o processo de CWPO, vários autores reportaram bons resultados obtidos com a utilização de catalisadores heterogéneos contendo espécies de ferro suportadas [16,17]. Todavia é reconhecida de igual modo a frequente instabilidade deste tipo de catalisadores, sobretudo devido à perda de actividade provocada pela lixiviação da fase activa para a solução que se está a tratar [16,17]. Assim, a extensão em que esta lixiviação ocorre constitui um ponto crítico que depende em parte do método utilizado para a preparação dos catalisadores heterogéneos [18]. Consequentemente, o desenvolvimento de catalisadores heterogéneos activos e ao mesmo tempo mais estáveis e duradouros, tem sido objecto de inúmeros estudos, incluindo a utilização de materiais de carbono como catalisadores sem qualquer fase metálica impregnada e a síntese de nanocompósitos contendo espécies metálicas na sua composição [18].

MATERIAIS DE CARBONO COMO CATALISADORES HETEROGÉNEOS SEM ESPÉCIES METÁLICAS SUPORTADAS

Sobretudo desde o final da década de 90 do século XX, o interesse na utilização directa de materiais de carbono como catalisadores heterogéneos no processo de CWPO tem aumentado significativamente. Em 1998, F. Lücking *et al.* demonstraram que diferentes materiais de carbono são activos neste processo, podendo ser directamente utilizados como catalisadores heterogéneos sem que seja necessária a adição de qualquer espécie metálica [19]. Tanto a grafite como o carvão activado podem actuar como catalisadores heterogéneos na activação do H_2O_2 para a oxidação de poluentes orgânicos em solução aquosa [19]. Desde logo, a ausência de uma fase metálica foi reconhecida como a principal vantagem deste tipo de materiais, evitando-se assim a potencial contaminação da água tratada por espécies metálicas [19]. Para além disso é ainda evitada a perda de actividade por lixiviação frequentemente obser-

vada em catalisadores heterogéneos com espécies metálicas suportadas.

Na última década, um número mais relevante de publicações científicas têm atestado a possibilidade de se utilizar materiais de carbono livres de espécies metálicas como catalisadores heterogéneos no processo de CWPO. O mecanismo envolvido assenta em três passos reaccionais, bastante semelhantes aos descritos para o processo de Fenton [18]:

- o H_2O_2 adsorvido é reduzido, originando o radical HO^\bullet , numa etapa que envolve a participação de centros activos redutores [S] existentes na superfície do material de carbono (Equação 5);
- o radical HO^\bullet recém-formado pode decompor a matéria orgânica, bem como reagir com o próprio H_2O_2 em solução, num processo de autoaniquilação descrito pela Equação 2, dando origem ao radical HOO^\bullet ;
- o radical HOO^\bullet reduz os centros activos oxidados [S^+] existentes na superfície do material de carbono, de acordo com a Equação 6, fechando o ciclo de regeneração do catalisador.

Todas estas interacções estão representadas de forma sucinta na Figura 1.

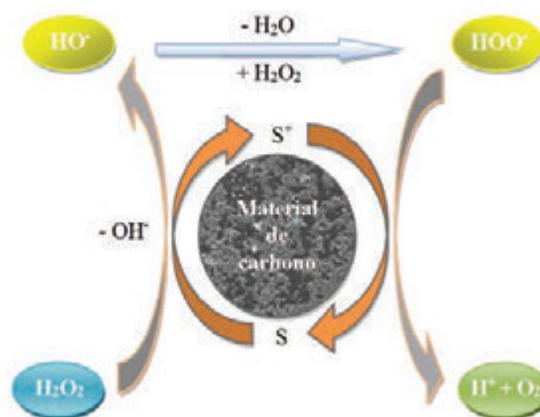
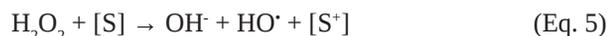


Figura 1 – Representação esquemática do mecanismo de geração do radical HO^\bullet no processo de CWPO com a participação dos centros activos existentes à superfície de um material de carbono. Adaptado de [20]

Actualmente pode considerar-se que a grande limitação à aplicação generalizada de materiais de carbono como catalisadores heterogéneos para o processo de CWPO reside na sua aparente baixa actividade catalítica quando comparada com a obtida através da utilização de catalisadores à base de metais [21,22]. Não obstante, tendo em consideração que a decomposição do H_2O_2 no radical HO^\bullet e em OH^- envolve a transferência de electrões do centro redutor para a molécula de H_2O_2 , é de esperar que a existência de

electrões desemparelhados na superfície do material tenha um reflexo positivo na sua actividade catalítica [23]. Com o aprofundar do conhecimento sobre os mecanismos reaccionais envolvidos, a forma de superar a grande limitação apresentada passa pela modificação da química superficial dos materiais de carbono existentes ou pela síntese de novos materiais de carbono, intrinsecamente mais activos [24-27].

NANOCOMPÓSITOS CONTENDO ESPÉCIES DE FERRO NA SUA COMPOSIÇÃO

Os novos métodos de síntese de nanocompósitos à base de nanotubos de carbono ou de grafeno contendo espécies de ferro [28,29] poderão abrir uma janela de oportunidade para a utilização destes materiais como catalisadores no processo de CWPO. A inclusão intrínseca de espécies de ferro na estrutura do material poderá conter a lixiviação destas espécies para a solução tratada, evitando-se assim as principais limitações observadas quando estas espécies são suportadas. Nanocompósitos baseados em xerogéis de carbono já demonstraram a sua potencialidade neste tipo de processos de oxidação [30].

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No “portfólio” de materiais de carbono potencialmente promissores para o processo de CWPO no tratamento de compostos orgânicos incluem-se materiais tão distintos como carvões activados, xerogéis de carbono, nanotubos de carbono e materiais de carbono sintetizados a partir de glicerol, que revelaram ser activos em vários estudos desenvolvidos pelo nosso grupo de investigação, mesmo na ausência de espécies de ferro ou de outros metais [20,24-26]. Uma vez que, em geral, estes materiais de carbono apresentam ele-

vadas áreas superficiais (atingindo valores na ordem dos $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [14,25], qualquer análise da sua actividade catalítica no processo de CWPO terá que ter em conta o fenómeno de adsorção da molécula do poluente alvo do tratamento, sobre a superfície do material de carbono. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos em ensaios de CWPO e de adsorção, levados a cabo utilizando materiais de carbono com propriedades texturais e de química superficial bastante distintas, cuja descrição sumária se encontra na Tabela 1.

O objectivo da Figura 2 é evidenciar o efeito positivo do H_2O_2 na remoção de vários poluentes e demonstrar que os materiais em estudo são cataliticamente activos no processo de CWPO. Os resultados não devem ser comparados entre si porque foram obtidos em diferentes condições operatórias e visando a remoção de diferentes compostos orgânicos. Contudo, para o carvão activado (AC) e para o xerogel de carbono (RFX) pode verificar-se que as modificações induzidas na química superficial (*i.e.* os materiais com designação ACSA e ACXK, respectivamente) levaram a um aumento da actividade catalítica, o que vai de encontro ao referido anteriormente acerca do desenvolvimento de materiais sem metais que sejam catalisadores activos para o processo. Analogamente, materiais inovadores, como o produzido à base de glicerol (GBCM), ou mesmo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), demonstraram ser potencialmente atractivos para utilização como catalisadores no tratamento de compostos orgânicos biorecalcitrantes, como é o caso do 2-nitrofenol (2-NP).

Um estudo mais detalhado efectuado recorrendo à utilização de diferentes catalisadores na decomposição de 2-NP pelo processo de CWPO (Figura 3) permite evidenciar claramente a evolução descrita ao longo do presente trabalho

Tabela 1 – Descrição sucinta de alguns materiais passíveis de utilização como catalisadores no processo de CWPO

Catalisador	Designação	Origem / processo de preparação
Carvão activado	AC	Norit ROX 0,8
Carvão activado modificado	ACSA	Resulta do tratamento de AC com ácido sulfúrico concentrado [24]
Xerogel de carbono	RFX	Preparado por reacções de polimerização utilizando resorcinol e formaldeído [25]
Xerogel de carbono modificado	ACXK	Resulta do tratamento a seco de RFX com hidróxido de potássio [25]
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	MWCNT	Sigma-Aldrich, ref. 677248
Material de carbono à base de glicerol	GBCM	Preparado por carbonização parcial de glicerol com ácido sulfúrico concentrado [26]
Espécies de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) em fase homogénea	Fe(II)/Fe(III)	Nitrato de ferro nona-hidratado utilizado como precursor ^a de iões Fe^{3+} [26]
Fe suportado em carvão activado	Fe/AC	Resulta da impregnação incipiente de AC com precursor de ferro ^a (4% de Fe(III) em massa) e calcinação a 200°C [26]

^a Por precursor de ferro, entenda-se o composto nitrato de ferro(III) nona-hidratado que fornece a espécie metálica a impregnar na superfície do material.

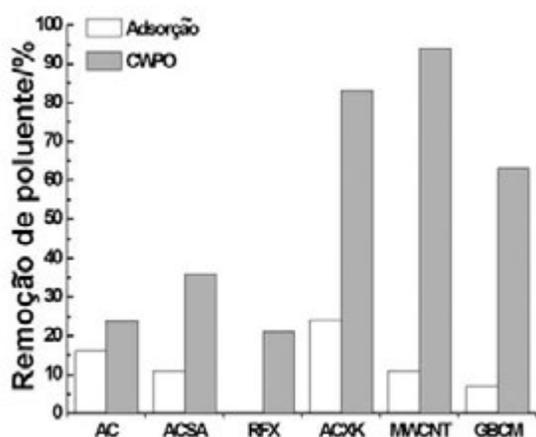


Figura 2 – Remoções de Chromotrope-2R (AC, ACSA, RFX e ACXK) e de 2-NP (MWCNT e GBCM) obtidas após 150 min em ensaios de adsorção e de CWPO desenvolvidos com diferentes materiais de carbono, considerando $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 34,6 \text{ mmol L}^{-1}$ (no caso dos ensaios de CWPO) e uma carga de adsorvente/catalisador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, no caso do AC e do ACSA, e de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ para os restantes materiais. Ensaios realizados num reactor de vidro sob agitação e com controlo de temperatura, contendo 100 mg L^{-1} de poluente no início de cada ensaio

para este processo, através de uma comparação entre a utilização de Fe(II)/Fe(III) como catalisador homogéneo, Fe/AC como catalisador heterogéneo com espécies de ferro suportadas e GBCM como catalisador heterogéneo sem espécies metálicas suportadas. O estudo comparou os resultados sobre soluções de 2-NP e H_2O_2 (branco), *i.e.* sem catalisador, e em diferentes ensaios de CWPO utilizando Fe(II)/Fe(III), Fe/AC e GBCM. No caso do ensaio homogéneo usou-se uma concentração de iões Fe^{3+} equivalente à quantidade de espécies de ferro lixiviadas durante o ensaio com o catalisador Fe/AC (nomeadamente $0,745 \text{ mg L}^{-1}$, determinada por absorção atómica).

Da análise dos resultados apresentados na Figura 3 verifica-se que a decomposição de 2-NP promovida por H_2O_2 na ausência de catalisador é significativamente inferior à

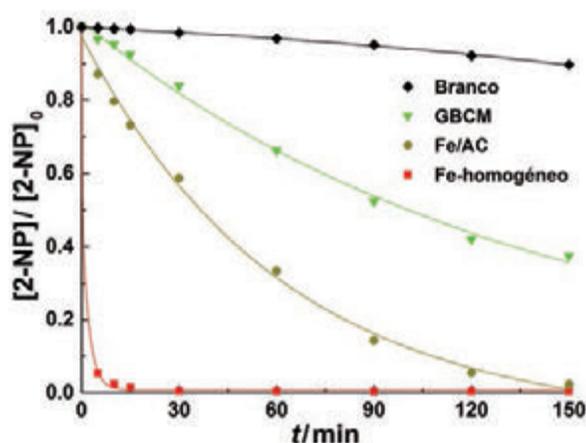


Figura 3 – Remoção de 2-NP na presença de diferentes catalisadores (Fe(II)/Fe(III), Fe/AC e GBCM) para CWPO e na ausência de catalisador (branco), a $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 34,6 \text{ mmol L}^{-1}$. No ensaio homogéneo, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,745 \text{ mg L}^{-1}$, e nos ensaios heterogéneos $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de Fe/AC ou de GBCM. Ensaios realizados num reactor de vidro sob agitação e com controlo de temperatura, contendo 100 mg L^{-1} de 2-NP no início de cada ensaio

decomposição observada na presença de catalisador e que a utilização de Fe-homogéneo leva a uma remoção de 99% da concentração inicial de 2-NP em apenas 15 min de reacção. Estes resultados levam a concluir que a actividade do catalisador Fe/AC se deve fundamentalmente à actividade das espécies de ferro que lixiviam para a solução e não à actividade das espécies de ferro que permanecem suportadas.

Quanto à utilização do GBCM como catalisador, livre de espécies metálicas suportadas, verifica-se uma remoção significativa de 2-NP, que pese embora seja inferior à obtida no processo homogéneo, é bastante interessante, justificando um estudo mais aprofundado com este material com vista a melhor compreender os mecanismos envolvidos no processo de CWPO na presença de GBCM. Esse estudo, bem como a caracterização da estabilidade e regenerabilidade do material, encontra-se presentemente em curso.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise das principais motivações que têm originado progressos no desenvolvimento de catalisadores para o processo de CWPO, com vista ao tratamento de compostos orgânicos presentes em solução aquosa, permite estabelecer as principais vantagens e limitações decorrentes da utilização de catalisadores homogéneos ou heterogéneos.

A utilização de Fe^{2+} (processo de Fenton) e de Fe^{3+} como catalisadores homogéneos permite a rápida oxidação de uma grande diversidade de compostos orgânicos, contudo é acompanhada da contaminação das águas tratadas com espécies de ferro dissolvidas. Nestes casos é absolutamente indispensável a existência de um passo de separação adicional para a sua separação sempre que os respectivos valores legislados para descarga de águas não sejam respeitados.

A utilização de catalisadores heterogéneos envolvendo espécies metálicas suportadas permite a separação dos materiais sólidos no final do processo, mas frequentemente estes materiais revelam instabilidade, resultando em lixiviação das espécies metálicas para a solução.

Mais recentemente foi verificado que materiais de carbono sem espécies metálicas suportadas, apesar de apresentarem menor actividade catalítica do que os catalisadores homogéneos e heterogéneos envolvendo espécies metálicas activas, são materiais activos e promissores para o processo de CWPO.

A resenha histórica apresentada no presente trabalho mostra uma clara tendência nesta área de investigação para o desenvolvimento de materiais de carbono sem espécies metálicas suportadas. Nesse sentido podem ser identificadas duas vias de investigação complementares, nomeadamente a introdução de modificações na química superficial de materiais de carbono e a síntese de materiais de carbono intrinsecamente mais activos para o processo de CWPO.

Apenas uma ressalva para a síntese de nanocompósitos contendo espécies de ferro na sua composição, que sendo uma área ainda pouco explorada em CWPO, poderá também constituir uma alternativa viável de futuro.

AGRADECIMENTOS

Trabalho apoiado pelo projecto PTDC/AAC-AMB/110088/2009 e parcialmente pelos projectos PEst-C/EQB/LA0020/2013 e NORTE-07-0124-FEDER-0000015, cofinanciados pelo FEDER através do COMPETE, QREN e ON2, e pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT). AMTS agradece o apoio concedido ao abrigo do programa Investigador FCT 2013, financiado pelo Fundo Social Europeu e o Programa Operacional Potencial Humano.

REFERÊNCIAS

- [1] M.M. Fonseca, J.A. Teixeira, “Reactores biológicos - fundamentos e aplicações”, Lidel - edições técnicas, Lda., Lisboa, 2007
- [2] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel, “Wastewater engineering: treatment and reuse”, Fourth edition, Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill Companies, New York, 2003
- [3] C.W. Jones, “Applications of hydrogen peroxide and derivatives”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1999
- [4] H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc., Trans.* **65** (1894) 899-910
- [5] F. Haber, J. Weiss, *Proc. R. Soc. A* **147** (1934) 332-351
- [6] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951) 462-500
- [7] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951) 591-616
- [8] P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 501-551
- [9] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Appl. Catal. B-Environ.* **99** (2010) 1-26
- [10] USATSDR, “Medical management guidelines for hydrogen peroxide”, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, U.S., 2011
- [11] Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, Diário da República - I Série - A, n.º 176 - 1-8-1998
- [12] J. Barrault, J.M. Tatibouët, N. Papayannakos, *C. R. Acad. Sci. - Series IIC* **3** (2000) 777-783
- [13] P. Serp, J.L. Figueiredo, “Carbon materials for catalysis”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009
- [14] J.L. Figueiredo, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 9351-9364
- [15] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A-Gen.* **253** (2003) 337-358
- [16] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, *Appl. Catal. B-Environ.* **75** (2007) 312-323
- [17] J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B-Environ.* **65** (2006) 261-268
- [18] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *ChemSusChem* **4** (2011) 1712-1730
- [19] F. Lücking, H. Köser, M. Jank, A. Ritter, *Water Res.* **32** (1998) 2607-2614
- [20] H.T. Gomes, S.M. Miranda, M.J. Sampaio, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Appl. Catal. B-Environ.* **106** (2011) 390-397
- [21] A. Rey, A. Bahamonde, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Water Sci. Technol.* **61** (2010) 2769-2778
- [22] O. Taran, E. Polyanskaya, O. Ogorodnikova, V. Kuznetsov, V. Parmon, M. Besson, C. Descorme, *Appl. Catal. A-Gen.* **387** (2010) 55-66
- [23] A. Rey, J.A. Zazo, J.A. Casas, A. Bahamonde, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. A-Gen.* **402** (2011) 146-155
- [24] H.T. Gomes, S.M. Miranda, M.J. Sampaio, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Catal. Today* **151** (2010) 153-158
- [25] R.S. Ribeiro, N.A. Fathy, A.A. Attia, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Chem. Eng. J.* **195/196** (2012) 112-121
- [26] R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Appl. Catal. B-Environ.* **140** (2013) 356-362
- [27] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, *J. Hazard. Mater.* **162** (2009) 736-742
- [28] M. A. Salam, M.A. Gabal, A.Y. Obaid, *Synthetic Met.* **161** (2012) 2651-2658
- [29] J. Su, M. Cao, L. Ren, C. Hu, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 14469-14477
- [30] J. Li, J. Gu, H. Li, Y. Liang, Y. Hao, X. Sun, L. Wang, *Micropor. Mesopor. Mat.* **128** (2010) 144-149



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

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

CATALISADORES DE AUTOMÓVEL: CARACTERIZAÇÃO, RECICLAGEM E RECUPERAÇÃO DE METAIS PRECIOSOS

A. P. Paiva¹, C. A. Nogueira^{2*}, A. M. R. Costa³, M. C. Costa⁴

¹ Centro de Química e Bioquímica, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

² Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.

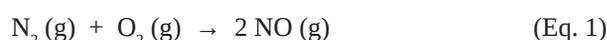
³ Centro de Investigação em Química do Algarve, Departamento de Química e Farmácia, Faculdade de Ciências e de Tecnologia, Universidade do Algarve

⁴ Centro de Ciências do Mar, Departamento de Química e Farmácia, Faculdade de Ciências e de Tecnologia, Universidade do Algarve
carlos.nogueira@lneg.pt

Os catalisadores de automóvel desempenham um papel importante no tratamento dos gases de escape dos veículos, minimizando as emissões de substâncias nocivas para o ambiente. No final do seu ciclo de vida constituem resíduos que devem ser reciclados, não só por razões ambientais, mas também económicas e de conservação de recursos. Os agentes catalíticos destes dispositivos são os metais nobres do grupo da platina (Pt, Pd e Rh) cuja recuperação é crucial pelo seu valor e raridade. Neste artigo apresenta-se uma descrição do funcionamento, composição e de processos para a reciclagem de catalisadores de automóvel, bem como alguns resultados de um projecto de investigação em curso que visa contribuir para o desenvolvimento de operações hidro-metalúrgicas, como a lixiviação e a extracção por solventes, aplicáveis aos metais nobres contidos nestes resíduos. Estudou-se a lixiviação em meio de HCl, na presença de um oxidante, demonstrando-se o efeito de variáveis processuais como a concentração dos reagentes e a temperatura nos rendimentos de lixiviação dos metais. Foram também desenvolvidos extractantes (diamidas), que extraem eficiente e selectivamente os metais nobres de meios cloretados, possibilitando a sua separação e recuperação.

1. INTRODUÇÃO

A emissão de gases associada aos motores dos veículos automóveis tem sido, desde há vários anos, uma preocupação crescente. Para além dos componentes principais resultantes da combustão, água e dióxido de carbono, formam-se também outros compostos que, sendo potencialmente tóxicos, requerem particular atenção. O oxigénio e o nitrogénio reagem para formar óxido nítrico, reacção favorecida às altas temperaturas de funcionamento dos motores, (Eq. 1).



Quando libertado para a atmosfera, o NO reage rapidamente com oxigénio para formar óxidos de nitrogénio, genericamente designados por NO_x . Estes compostos, juntamente com o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos (HC's) do combustível não queimado, constituem os componentes dos gases de escape que devem ser evitados.

Devido aos impactos negativos para o ambiente, quer nos efeitos directos sobre a saúde mas também nos grandes impactos globais (e.g. alterações climáticas), têm sido progressivamente desenvolvidas diversas tecnologias para minimizar essas emissões. Este combate tem sido prosseguido tanto ao nível da produção de motores mais eficientes e menos poluentes, bem como através da aplicação de tecnologias de tratamento dos gases de escape por utilização de conversores catalíticos. A aposta da indústria automóvel na promoção dos veículos a *diesel* foi também uma medida no mesmo sentido, dado que este tipo de motores é considerado mais “limpo”, por serem mais eficientes e económicos. Contudo, embora os motores a *diesel* produzam significa-

tivamente menos monóxido de carbono e hidrocarbonetos do que os motores a gasolina, o mesmo não acontece para as emissões de gases nitrosos (NO_x) e de partículas.

A utilização de catalisadores no tratamento dos gases de exaustão é, assim, essencial para reduzir os efeitos nocivos das emissões. Os agentes catalíticos utilizados nestes dispositivos são os metais do grupo da platina (*platinum-group metals*, PGM's), nomeadamente a platina, o paládio e o ródio. A utilização destes metais deve-se às excelentes propriedades catalíticas que apresentam, mas também à sua estabilidade electroquímica e térmica. São, contudo, metais preciosos, caros e raros, cuja gestão eficiente é crucial para assegurar a continuidade do seu fornecimento nos mercados.

Pode considerar-se que foi na década de 1960 que se iniciaram os sistemas de controlo dos gases de exaustão dos veículos, através de dispositivos de válvulas de retorno dos gases, que permitiram melhores rendimentos de queima dos combustíveis e reduziram as emissões de HC's. Mais tarde, na década seguinte, assistiu-se à introdução de sistemas electrónicos, que possibilitaram um controlo mais rigoroso da injeção. Foi também na década de 1970 que se deu a introdução da primeira geração de catalisadores, essencialmente com a função de converter o CO e os HC's, razão por que foram designados de catalisadores de oxidação ou *two-way-catalysts*. A platina foi o metal inicialmente utilizado neste tipo de catalisadores. Na década de 1980 foram introduzidos os catalisadores de platina/ródio, sendo o segundo metal utilizado essencialmente para a redução dos NO_x . Surgiram nesta década os primeiros catalisadores do tipo *three-way-catalysts*, concebidos para desem-

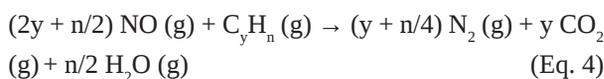
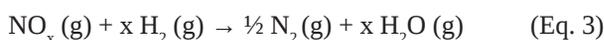
penhar várias funções: (a) a redução dos NO_x , na zona mais próxima do motor; (b) a oxidação do CO e dos HC's numa zona mais afastada; (c) o controlo da injeção do combustível e do comburente (nomeadamente ajustando o respectivo rácio) através da utilização de sensores para a análise dos gases. Nas décadas seguintes assistiu-se a um desenvolvimento progressivo dos catalisadores, a vários níveis: (a) na melhoria dos materiais constituintes (adição de estabilizadores e de materiais de reserva de oxigénio); (b) na melhoria da construção e da resistência mecânica/térmica; (c) na utilização de sensores nos gases e de electrónica avançada para optimização dos sistemas de injeção; (d) na diminuição do teor de metais preciosos. Registou-se também a introdução, em larga escala e a partir da década de 1990, dos catalisadores de paládio/ródio e, mais tarde, dos catalisadores contendo somente paládio, possibilitada pela utilização massificada de gasolinas sem chumbo [1].

2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

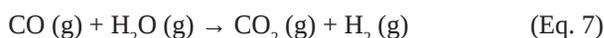
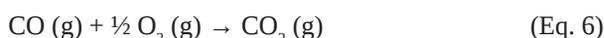
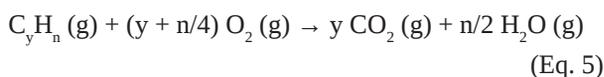
2.1. FUNCIONAMENTO DE UM CATALISADOR

Os gases de exaustão, contendo hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono e óxidos nitrosos, são convertidos em dióxido de carbono, água e nitrogénio [1] através de reacções de oxidação e redução ocorridas na superfície do catalisador e promovidas pelos metais do grupo da platina (PGM's).

Reacções de redução:



Reacções de oxidação:



Qualquer um dos PGM's pode catalisar estas reacções. No entanto, a sua eficiência não é igual, e a escolha dos metais a usar, ou das suas combinações, não é a isso alheia [2,3]. Factores como a eficiência dos motores (e, assim, a composição final dos gases), a resistência química/térmica e o custo são muito importantes na concepção da composição de um catalisador. Actualmente assiste-se a uma progressiva substituição da platina pelo paládio em muitos catalisadores.

2.2. COMPONENTES DOS CATALISADORES

Um catalisador de gases de exaustão é constituído por um ou mais monólitos de material cerâmico ou metálico, com forma cilíndrica (e secção circular ou oval), protegidos por um invólucro metálico de aço (Figura 1). Os monólitos têm uma estrutura perfurada, do tipo “favo-de-mel”, por onde os gases são canalizados. Os três principais componentes dos monólitos são a fase de suporte (matriz), a camada superficial de revestimento e os PGM's (elementos catalíticos) inseridos no revestimento.

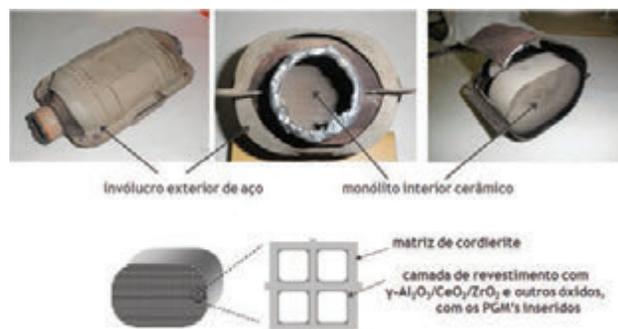


Figura 1 – Principais componentes de um catalisador auto de matriz cerâmica

Os suportes cerâmicos são constituídos por cordierite, um ciclossilicato de magnésio, ferro e alumínio, enquanto os metálicos são de aço inox. Os mais comuns são os suportes de matriz cerâmica, embora os de matriz metálica sejam mais eficientes numa perspectiva de condução de calor e promoção das reacções catalíticas em tempos mais curtos. A camada superficial é vulgarmente constituída por alumina- γ e vários outros óxidos metálicos, destacando-se os de cério e de zircónio.

A Figura 2 ilustra a composição ponderal típica de um catalisador de matriz cerâmica. A análise elementar média pode também observar-se na Figura 3, onde se verifica que a concentração dos metais nobres é relativamente baixa. Esta composição representa uma média de dados muito variados, recolhidos da literatura e refere-se a catalisadores esgotados, portanto, produzidos já há alguns anos. Actualmente a concentração dos PGM's nos novos catalisadores é substancialmente mais baixa.

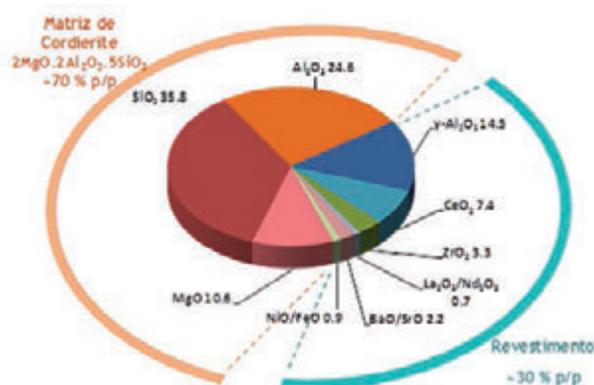


Figura 2 – Composição ponderal típica dos principais componentes de um monólito cerâmico de um catalisador auto

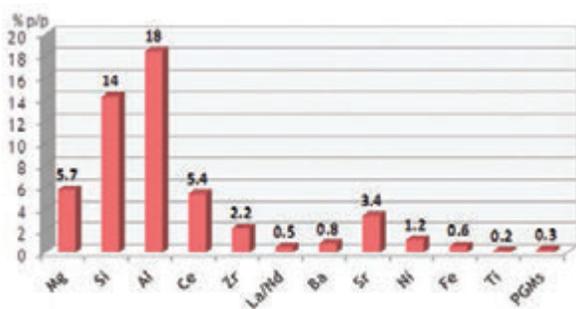


Figura 3 – Composição elemental média de um monólito de catalisador auto

3. METAIS DO GRUPO DA PLATINA

Os metais do grupo da platina são, no seu conjunto, substâncias críticas identificadas pela UE [4,5], devido à sua escassez, ao risco de fornecimento, e às suas características únicas que os tornam dificilmente substituíveis nas principais aplicações. O risco de fornecimento para a Europa, principal mercado consumidor de PGM's, deve-se ao facto de, neste continente, não existirem recursos primários (conhecidos/exploráveis) destes metais nobres. Esse risco, associado ao factor "criticalidade", está relacionado com as características geopolíticas dos países produtores e ao factor de concentração geográfica da produção. No caso dos PGM's, a platina e o ródio são quase totalmente produzidos na África do Sul, enquanto o paládio é maioritariamente produzido na Rússia.

A escassez e as propriedades únicas destes elementos conferem-lhes um elevado valor comercial, inigualável no mercado dos metais: em 2012, o valor médio de mercado, expresso em US\$/troy oz ⁽¹⁾, foi de cerca de 1560 para a platina, de 1280 para o ródio, e de 650 para o paládio [6].

A procura bruta mundial de PGM's tem-se situado em valores próximos de 600 toneladas/ano [7]. A Pt e o Pd representam quase 90% desta procura. A principal aplicação destes metais é na produção de catalisadores de automóvel, sendo que outras das suas utilizações importantes são a joalharia e a electrónica [7,8] (Figura 4).

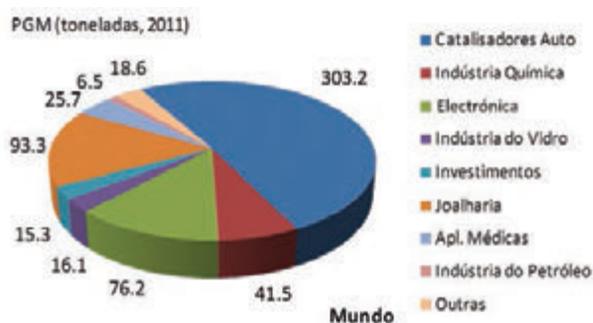


Figura 4 – Principais aplicações dos PGM's (dados da ref. [7])

Para o futuro, há ainda que considerar as aplicações emergentes de PGM's, nomeadamente nas células de combus-

¹ A onça troy (troy oz) é uma unidade de medida de massa utilizada no comércio de metais preciosos, originária de Troyes (França), que data da Idade Média e equivale a 31,1034768 g.

tível, que poderão fazer crescer acentuadamente a procura destes metais. Contudo, o aumento progressivo das taxas de reciclagem de produtos em fim-de-vida contendo PGM's poderá ser suficiente para satisfazer essa procura [9]. Actualmente estima-se que a taxa de reciclagem de catalisadores de automóvel, na Europa, já ultrapasse os 50% [10].

As fontes primárias de PGM's são os sulfuretos polimetálicos, em particular os portadores de níquel e de cobre. Assim, os PGM's são processados conjuntamente com estes metais, e a sua extracção está associada às respectivas metalurgias. Nestes processos, de base pirometalúrgica [11], os PGM's são dissolvidos numa matriz de sulfuretos metálicos liquefeitos (mate), que é separada da escória e posteriormente tratada para dissolver os metais básicos (Cu, Ni), obtendo-se um resíduo rico nos PGM's que é enviado para refinarias especificamente dedicadas a estes metais nobres.

4. RECICLAGEM DE PGM'S: PROCESSOS PIRO E HIDROMETALÚRGICOS

Para os metais raros e críticos, a recuperação a partir de fontes secundárias assume-se crucial para garantir o seu fornecimento para as diversas aplicações do mercado, principalmente em regiões com escassos ou nenhuns recursos primários. Por esta razão, a reciclagem de resíduos contendo PGM's, particularmente os catalisadores de automóvel, tem conhecido um desenvolvimento importante nos últimos anos [10]. A Figura 5 ilustra as duas principais vias de tratamento de catalisadores esgotados: piro e hidrometalúrgica. O diagrama é simplificado e, portanto, não reflecte de forma exaustiva todas as tecnologias existentes, constituindo contudo uma aproximação razoável dos processos mais importantes.

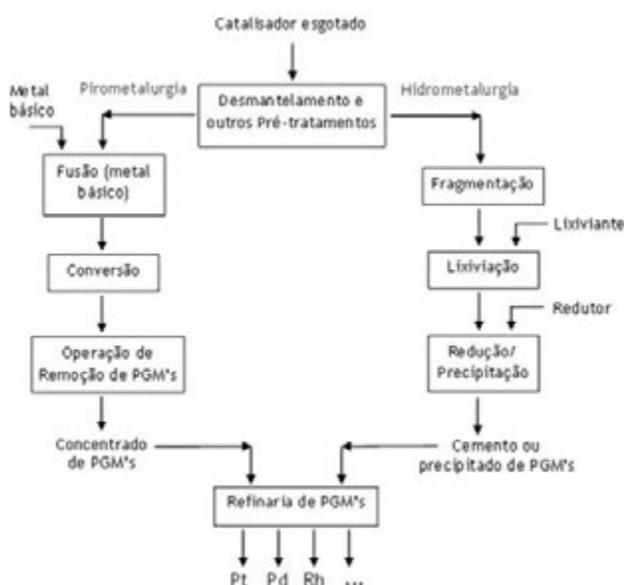


Figura 5 – Principais vias de processamento de catalisadores esgotados para recuperação dos PGM's

Os catalisadores são recolhidos e separados pelos recicladores de veículos usados e são encaminhados para o processamento metalúrgico. Nas etapas de pré-tratamento, dá-

-se a remoção dos invólucros de aço e a fragmentação dos componentes interiores. Podem ainda operar-se alguns tratamentos térmicos para remoção de matéria orgânica, carbono e enxofre. No caso do processo subsequente ser pirometalúrgico, alguns destes pré-tratamentos podem ser desnecessários.

4.1. VIA PIROMETALÚRGICA

No processamento pirometalúrgico podem aplicar-se diferentes tecnologias de fusão, recorrendo-se a processos pré-existentes de recursos primários/mistos (que tratam minérios e alguns resíduos), ou em alternativa utilizando fornos dedicados a resíduos (catalisadores e, eventualmente, outras fontes secundárias).

Nos fornos dedicados a fontes secundárias, os PGM's são sempre solubilizados numa fase metálica liquefeita, adicionada para o efeito (normalmente Cu, Ni ou Fe), a temperaturas superiores a 1500 °C [12]. A matriz cerâmica é removida na forma de escória. Após operações de conversão térmica e vazamento, a fase metálica purificada é sujeita a uma operação onde o metal básico é separado dos PGM's através de dois processos alternativos: a) lixiviação do metal básico, ficando os PGM's insolúveis concentrados num resíduo; b) electrorrefinação, onde o metal (o cobre, neste caso) é solubilizado anodicamente e logo depositado num cátodo, ficando os PGM's insolubilizados na forma de uma lama (*slime*) que é recuperada. Os concentrados sólidos de PGM's assim gerados são conduzidos a refinadores de metais nobres.

4.2. VIA HIDROMETALÚRGICA

Na via hidrometalúrgica, mais versátil, menos consumidora energeticamente e vulgarmente mais adequada a menores capacidades de produção, processa-se a solubilização dos metais em meios aquosos adequados. Dada a fraca reactividade dos PGM's, devida à sua nobreza química, a sua lixiviação envolve meios fortemente concentrados. O reagente principal é, quase sempre, uma solução de ácido clorídrico, usada como fonte de cloretos para estabilizar os aquoclorocomplexos metálicos solúveis, e um agente oxidante. A matriz cerâmica é muito insolúvel, sendo então separada do licor aquoso. Esta solução contém os PGM's mas também uma série de outros metais, uns constituintes do catalisador e outros que resultam de impurezas acumuladas durante o tempo de vida deste. A redução dos PGM's em fase aquosa é a opção mais usual para a sua separação dos restantes metais. Os redutores utilizados podem ser metais menos nobres (operação de cementação), ou outros agentes com propriedades reductoras. Obtém-se assim um precipitado, já com uma concentração razoável nos PGM's, que é depois enviado para refinação.

Na via hidrometalúrgica, após a lixiviação, pode optar-se por um processo alternativo em que os PGM's são extraídos selectivamente a partir dos licores por tecnologias sepa-

rativas como a extracção por solventes. Esta opção não é muito frequente, dada a complexidade das soluções.

4.3. REFINAÇÃO

A refinação de metais preciosos envolve processos complexos, essencialmente hidrometalúrgicos [8], pouco conhecidos em pormenor, e que compreendem uma sucessão de operações unitárias de separação como a precipitação, a oxidação/redução, a destilação, a extracção por solventes e a permuta iónica. Pretende-se produzir os diferentes PGM's na forma metálica, com elevada eficiência e pureza. Nestas refinarias, para além dos três principais PGM's, platina, paládio e ródio, também se recuperam outros metais mais raros deste grupo, nomeadamente o ruténio, o ósmio e o irídio.

Os concentrados de PGM's, recebidos após as operações piro ou hidrometalúrgicas anteriormente descritas, são lixiviados em meio de HCl, na presença de oxidantes fortes, sendo o cloro gasoso o agente mais utilizado [8]. Os licores obtidos são depois processados, sendo a ordem de separação e recuperação dos diversos PGM's bastante diversificada conforme o processo adoptado.

A Pt e o Pd podem ser separados através de um método clássico ainda utilizado em algumas refinarias, que consiste na sua precipitação sequencial na forma de sais amino-clorados - $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ e $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_2$ -, por adição de sais de amónio, a pH controlado. Nas fábricas mais modernas, a separação por extracção por solventes é mais utilizada. A Pt pode ser extraída usando aminas terciárias (como a tri-*n*-octilamina) ou ésteres organofosforados (como o fosfato de tributilo). A separação do Pd pode também realizar-se usando a extracção por solventes com sulfureto de di-*n*-octilo ou β -hidroxiloximas.

Os óxidos de ruténio e de ósmio (RuO_4 e OsO_4) têm pressões de vapor elevadas e podem assim ser destilados com relativa facilidade. Esta tecnologia é usada em algumas refinarias para separar e recuperar estes metais, após oxidação dos mesmos usando oxidantes fortes (como cloratos ou bromatos). Estas operações podem ocorrer antes ou depois da recuperação da Pt e do Pd.

Normalmente o Rh e o Ir são os últimos metais a ser processados. Os métodos de separação são muito diversificados, desde a precipitação na forma de aminas (sais inorgânicos ou mesmo orgânicos), redução, extracção por solventes e permuta iónica.

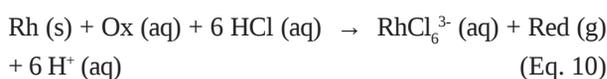
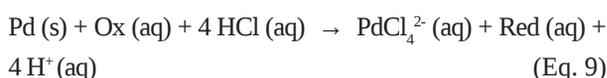
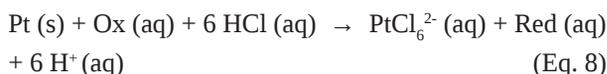
Após separação dos PGM's, a sua pureza não é normalmente suficiente e requer nova refinação das fracções obtidas, através de lixiviações secundárias e novas operações de purificação. Os produtos finais são sempre as respectivas formas metálicas, geradas em operações terminais de redução: em fase aquosa por adição de um agente redutor, ou por via térmica através da decomposição de sais a elevada temperatura (operação designada na gíria metalúrgica por ignição) [8].

5. RECUPERAÇÃO DE PGM'S DE CATALISADORES ESGOTADOS: INVESTIGAÇÃO EM CURSO

Com base num consórcio formado pela Universidade de Lisboa, Universidade do Algarve e Laboratório Nacional de Energia e Geologia, a equipa de autores do presente artigo está actualmente a desenvolver um projeto de I&DT, financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, na área da reciclagem de catalisadores automóveis, visando a recuperação dos metais preciosos neles contidos. As actividades têm sido essencialmente focadas nas operações de lixiviação e de extracção por solventes, das quais se apresentam seguidamente alguns dos resultados obtidos.

5.1. LIXIVIAÇÃO

A lixiviação em meio de ácido clorídrico, na presença de um oxidante genérico Ox para os três principais metais, Pt, Pd e Rh, pode ser descrita pelas equações simplificadas representadas a seguir (o balanço de cargas não está acertado porque depende das espécies Ox/Red envolvidas).



Nestas reacções, formam-se aquoclorocomplexos solúveis de Pt(IV), Pd(II) e Rh(III). Os oxidantes mais comuns propostos são HNO_3 , NaOCl , H_2O_2 e Cl_2 [13,14]. Nestes processos, o meio cloretado apresenta duas principais vantagens: primeiro, a estabilização dos metais nobres em solução aquosa, dificilmente atingida noutro meio; segundo, a diminuição substancial dos potenciais redox dos metais nobres, quando comparados com os valores observados na ausência de iões cloreto.

Os meios lixiviantes envolvem substâncias com concentrações relativamente elevadas, só assim se conseguindo atingir rendimentos de lixiviação próximos de 90-100%. Contudo, a utilização de soluções menos concentradas pode também permitir recuperações interessantes para alguns metais, embora com algumas perdas. Também se observam, vulgarmente, comportamentos diversos para os diferentes PGM's nos meios lixiviantes. A Figura 6a ilustra a eficiência de lixiviação do Pd e do Rh, a partir de catalisadores automóveis esgotados de Pd-Rh, onde se verifica que os rendimentos para o Pd são substancialmente superiores aos do Rh. Enquanto que a recuperação do Pd se mantém a níveis próximos de 90%, para o Rh só se atingem rendimentos de cerca de 70%. Valores superiores só seriam possíveis de obter com misturas de HCl/HNO_3 mais concentradas [15].

A influência da temperatura na lixiviação do Rh é muito acentuada (Figura 6b), enquanto que para o Pd o comportamento é significativamente diferente, obtendo-se elevados valores do rendimento (> 80%) mesmo à temperatura ambiente. Para se conseguirem elevadas eficiências de lixiviação de todos os PGM's, a utilização de condições processuais agressivas (*i.e.* temperatura e concentração dos lixiviantes elevadas) parece assim ser fundamental.

5.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A extracção por solventes (SX) é uma das tecnologias separativas mais importantes usadas em hidrometalurgia, constituindo uma operação básica em vários processos metalúrgicos industriais, tais como nas metalurgias do urânio, das terras-raras, do cobre (de minérios oxidados), do zinco, do cobalto/níquel e, claro, dos PGM's. A aplicação da SX a processos de reciclagem de metais tem também vindo, cada vez mais, a ser implementada. Num processo típico de SX, ilustrado na Figura 7, o extractante, dissolvido num solvente imiscível com a água, extrai selectivamente um metal (M1) permanecendo as restantes espécies na fase aquosa (*e.g.* metal M2). A fase orgânica carregada é então sujeita a uma operação inversa, a re-extracção, sendo o metal M1 recuperado numa nova fase aquosa. A fase orgâni-

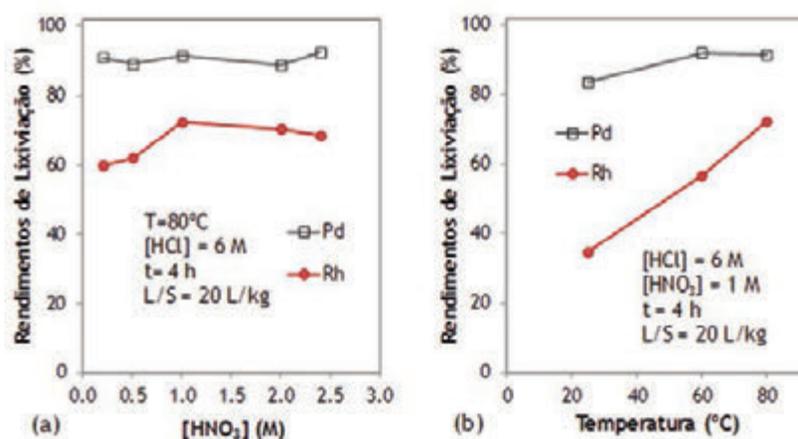


Figura 6 – Rendimentos de lixiviação de Pd e Rh a partir de um catalisador automóvel esgotado; (a) influência da concentração de HNO_3 ; (b) influência da temperatura. (T: temperatura; t: tempo de contacto; L/S: razão líquido/sólido)

ca, regenerada, é recirculada para a operação de extracção, permanecendo neste circuito sem consumo aparente, em teoria.

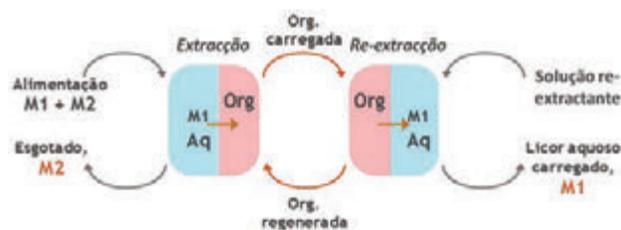


Figura 7 – Diagrama simplificado de separação dos metais M1 e M2 num circuito de extracção por solventes

No âmbito do projeto de I&DT em curso, têm-se desenvolvido reagentes extractivos da classe das amidas para os PGM's (nomeadamente Pt, Pd e Rh), com o objectivo de contribuir para a melhoria dos processos separativos e de purificação, sempre muito complexos, destes metais nobres.

A escolha das amidas como agentes extractivos, nomeadamente as malonamidas, as tiodiglicolamidas e as succinamidas, está relacionada com o principal tipo de reacção de extracção que se costuma verificar para os metais em causa. As amidas, em contacto com o meio aquoso de HCl, podem protonar, ficando em condições de extrair espécies aniónicas presentes na fase aquosa, formando pares iónicos ou aductos. Dado que após a operação de lixiviação os PGM's estão em solução na forma de cloro-complexos aniónicos, a sua extracção pode ser realizada (Figura 8), desde que a afinidade com o extractante seja elevada, i.e., desde que a reacção seja termodinamicamente favorável.

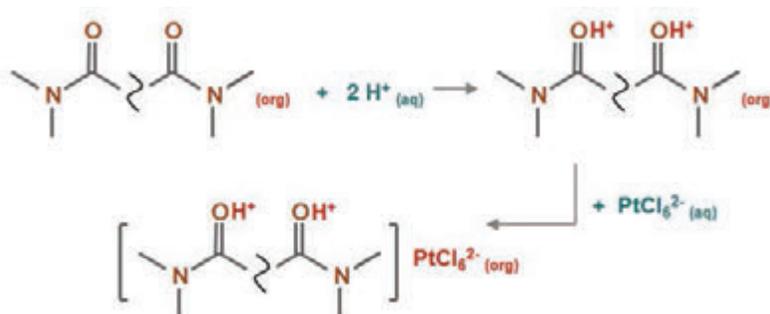


Figura 8 – Mecanismo simplificado de protonação e extracção de complexos aniónicos metálicos por diamidas, com formação de par iónico - exemplo para a Pt(IV). Os átomos de nitrogénio das diamidas estudadas encontram-se ligados a diferentes grupos alquilo

A eficiência e a selectividade de cada extractante podem ser ajustadas de acordo com as características dos grupos funcionais e também com a alteração das cadeias alquílicas substituintes [16]. A figura 9a ilustra a eficiência de extracção de Pt(IV) com duas malonamidas, a *N,N'*-dimetil-*N,N'*-diciclo-hexil-tetradecilmalonamida (DMDCHTDMA) e a *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutilmalonamida (DMDDBMA). O comportamento da primeira é típico dos extractantes que formam pares iónicos, pois a eficiência de extracção é significativamente promovida pelo aumento da concentração de HCl. Tal explica-se pelo aumento simultâneo da protonação do extractante e da formação de cloro-complexos metálicos aniónicos.

Para a segunda, que é mais eficiente a menores concentrações de HCl, a evolução é menos pronunciada e nota-se mesmo um ligeiro decréscimo na extracção para a concentração de ácido mais elevada (HCl 8 M). Este fenómeno é por vezes observado neste tipo de sistemas de SX, e deve-se à competição entre o ião cloreto e o complexo metálico pela formação dos pares iónicos na fase orgânica.

A Figura 9b ilustra o comportamento de duas succinamidas, a *N,N'*-dimetil-*N,N'*-diciclo-hexilsuccinamida (DMDCHSA) e a *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difenilsuccinamida (DMDPHSA) na extracção de Pt(IV) e Pd(II) de diferentes soluções aquosas de HCl. Estes dois extractantes, que apenas diferem num dos grupos substituintes (ciclo-hexilo ou fenilo), apresentam diferentes desempenhos na extracção dos PGM's; no entanto, ambos têm maior afinidade para a Pt(IV) do que para o Pd(II). A DMDCHSA é mais eficiente na extracção dos dois iões metálicos, sendo contudo menos selectiva, principalmente para elevadas concentrações de HCl.

Até cerca de HCl 3 M, a DMDCHSA extrai cerca de 85-90% de Pt(IV) e menos de 5% de Pd(II). Todavia, o aumento da concentração de ácido faz aumentar substancialmente a extracção de Pd(II), comprometendo a selectividade para a Pt(IV). Pelo contrário, a DMDPHSA mantém os níveis de selectividade Pt/Pd em toda a gama de acidez.

Na concepção dos circuitos extractivos, a operação de re-extracção é também fundamental, pois quando não é eficiente põe em causa a aplicação prática do processo. A tabela 1 ilustra o comportamento de alguns extractantes nas

operações de extracção e re-extracção de Pt(IV), Pd(II) e Rh(III) (resultados para contactos simples entre fases, com relações volumétricas orgânica/aquosa, O/A = 1).

O primeiro extractante, a DMDCHTDMA, é selectivo para a Pt(IV), conseguindo extrair e separar este ião metálico dos outros PGM's, Pd(II) e Rh(III). Após extracção, a Pt(IV) pode ser recuperada eficientemente para uma nova fase aquosa numa operação de re-extracção usando uma solução diluída de HCl.

O segundo extractante, a DMDCHTDGA (*N,N'*-dimetil-*N,N'*-diciclo-hexiltiodiglicolamida) permite conceber um

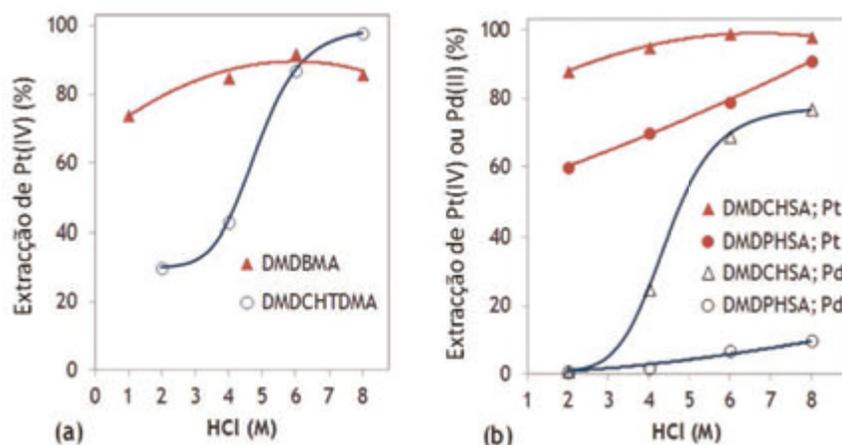
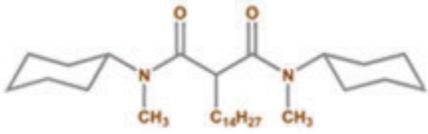
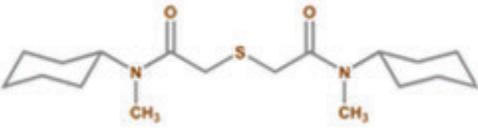


Figura 9 – Eficiência de extração de alguns PGM's (100 mg/L) por diamidas (0,05 M, dissolvidas em 1,2-dicloroetano), em função da concentração de HCl: (a) extração de Pt(IV) por DMDBMA e DMDCHTDMA; (b) extração de Pt(IV) ou Pd(II) por DMDCHSA e DMDPHSA. Condições experimentais gerais: razão de volumes das fases orgânica/aquosa (O/A) unitária, 30 minutos de contacto, 900-1000 rpm de agitação, temperatura ambiente

Tabela 1 – Eficiências de extração e re-extração de PGM's (100 mg/L em HCl 6 M) com dois extractantes e diferentes agentes de re-extração. Relação O/A = 1, 30 minutos de contacto, 900-1000 rpm de agitação, temperatura ambiente

Extractante		PGM's	Extração (%)	Re-extração (%)	
Fórmula	Abrev.			HCl 1 M	tiourea 0,1 M em HCl 1 M
	DMDCHTDMA	Pt(IV)	90	90	n.a.
		Pd(II)	15	~ 0	n.a.
		Rh(III)	~ 0	~ 0	n.a.
	DMDCHTDGA	Pt(IV)	98	40	~ 0
		Pd(II)	100	~ 0	83
		Rh(III)	12	~ 0	~ 0

n.a. = não avaliado

circuito extractivo alternativo, em que os três PGM's podem ser separados em três fluxos diferentes. Na operação de extração, Pt(IV) e Pd(II) são extraídos simultaneamente, ficando o Rh(III) na fracção aquosa esgotada. A separação Pt/Pd pode então ser operacionalizada na re-extração, usando selectivamente diferentes agentes re-extractantes. Enquanto que a Pt(IV) é re-extraída com uma solução acidificada (HCl 1 M), o Pd(II) permanece na fase orgânica, podendo posteriormente ser recuperado numa nova etapa de re-extração em meio de tiourea [17]. A extração por solventes permite, assim, uma grande variedade de soluções de separação de PGM's, a partir de licores aquosos, possibilitando separar, purificar e gerar fluxos de metais com elevada pureza, passíveis de recuperação em formas valorizáveis.

CONCLUSÕES

A reciclagem de catalisadores esgotados de automóvel é o melhor processo de tratamento destes resíduos, tanto na pers-

pectiva ambiental, como na económica, como ainda na preservação dos seus escassos recursos. Os agentes catalíticos são os metais do grupo da platina que, embora presentes em teores muito baixos, têm grande valor económico e estratégico, sendo a sua recuperação fundamental para assegurar o fornecimento destes metais no mercado. A composição dos catalisadores é complexa e requer processos de tratamento eficientes e selectivos. Quando comparado com a opção pirometalúrgica, o processamento hidrometalúrgico é versátil e adequado a pequenas capacidades de tratamento. A lixiviação em soluções de HCl, usando um oxidante como aditivo, é um processo eficiente para solubilizar os PGM's, através da formação de cloro-complexos aniónicos solúveis. A separação e recuperação dos PGM's a partir dos licores de lixiviação podem ser conseguidas por extração por solventes, através da utilização de derivados de diamidas como extractantes. Estas moléculas têm sido desenvolvidas de forma a permitirem elevada selectividade; assim, através de arranjos processuais adequados das operações de extração e re-extração, possibilita-se a separação e a recuperação eficiente destes metais.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é financiado por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, no âmbito do projecto com a referência PTDC/QUI-QUI/109970/2009.

REFERÊNCIAS

- [1] R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. A-Gen.* **221** (2001) 443-457
- [2] A. Fornalczyk, M. Saternus, *Metalurgija* **48** (2009) 133-136
- [3] G.C. Koltsakis, A.M. Stamatelos, *Prog. Energy Combust. Sci.* **23** (1997) 1-39
- [4] *Critical raw materials for the EU*, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, European Commission, 2010
- [5] L. Erdmann, T.E. Graedel, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2010) 7620-7630
- [6] Kitco Metals Inc., 2013. (www.kitco.com, consultado em julho de 2013)
- [7] J. Matthey, *Platinum 2011 Interim Review*, 2011
- [8] F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran, T.G. Robinson, W.G. Davenport, "Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals", Elsevier, Amsterdam, 2011
- [9] M. Saurat, S. Bringezu, *J. Ind. Ecol.* **13** (2009) 406-421
- [10] C. Hagelüken, *Platin. Met. Rev.* **56** (2012) 29-35
- [11] R.M. Lamya, "A fundamental evaluation of the atmospheric pre-leaching section of the nickel-copper matte treatment process", PhD Dissertation, University of Stellenbosch, South Africa, 2007
- [12] R. Rumpold, J. Antrekowitsch, *Recycling of platinum group metals from automotive catalysts by an acidic leaching process*, Platinum'2012: Fifth International Platinum Conference 'A catalyst for change', SAIMM (The Southern African Institute of Mining and Metallurgy), Johannesburg, (2012) 695-714
- [13] D.J. Aberasturi, R. Pinedo, I.R. Larramendi, J.I.R. Larramendi, T. Rojo, *Miner. Eng.* **24** (2011) 505-513
- [14] S. Harjanto, Y. Cao, A. Shibayama, I. Naitoh, T. Nanami, K. Kasahara, Y. Okumura, K. Liu, T. Fujita, *Mater. Trans.* **47** (2006) 129-135
- [15] C.A. Nogueira, P.C. Oliveira, G.I. Carvalho, A.M. Gonçalves, M.C. Costa, A.M.R. Costa, A.P. Paiva, *Leaching behavior of platinum-group metals in spent autocatalytic converters and processes for their recovery from leachates*, WASTES'2013 – 2nd Intern. Conference Wastes: solutions, treatments and opportunities (Proc.), CVR, Guimarães, (2013) 317-322
- [16] M.C. Costa, A. Assunção, A.M. Rosa da Costa, C. Nogueira, A.P. Paiva, *Solvent Extr. Ion Exc.* **31** (2013) 12-23
- [17] A.P. Paiva, G.I. Carvalho, M.C. Costa, A.M. Rosa da Costa, C. Nogueira, *Solvent Extr. Ion Exc.* **32** (2014) 78-94

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

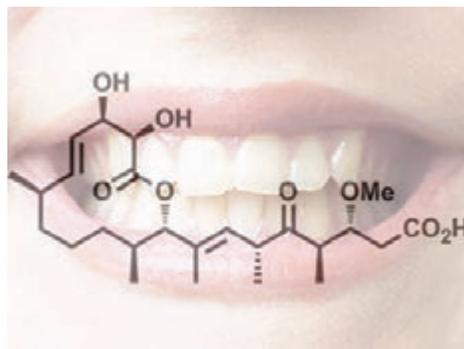
CAROLACTON NO COMBATE ÀS CÁRIES DENTÁRIAS

As cáries dentárias constituem um problema de saúde à escala global. Apesar de as nossas bocas conterem uma enorme variedade de bactérias, a *Streptococcus mutans* é considerada o agente principal do "apodrecimento" dos dentes.

A *carolacton* é um produto natural (metabolito produzido por mixobactérias) que revelou possuir actividade contra a *S. mutans* quando testado em biofilmes à superfície dos quais as células aderiam, sintetizando quantidade suficiente de *carolacton* para os testes. Estudos iniciais permitiram verificar que este composto provoca a morte de 35-66% de células nos biofilmes de *S. mutans* em concentrações de 5 a 25 ng/mL.

Um grupo de investigadores norte-americanos desenvolveu um método de síntese da *carolacton* o qual consiste numa sequência reaccional de 14 passos, cada um deles com rendimento de moderado a excelente (48-99%). A síntese inicia-se com uma β-cetoimida de Evans e inclui reacções de formação de macrociclo por esterificação, de metátese de fecho de anel e hidrogenação selectiva. A *carolacton* sintetizada foi submetida a testes de actividade biológica para *S. mutans* na forma de biofilme tendo revelado resultados bastante promissores. O trabalho de investigação vai agora incidir sobre o estudo da relação estrutura-função para esta classe de compostos e também na elucidação do mecanismo de acção da *carolacton* em biofilmes de *S. mutans*.

(adaptado de "Synthesis of Carolacton", http://www.chemistryviews.org/details/news/5805781/Synthesis_of_Carolacton.html acedido em 17 de Maio de 2014 e de M.S. Hallside, R.S. Brzozowski, W.M. Wuest, A.J. Phillips, *Org. Lett.* **16** (2014) 1148-1151).



Ana Paula Esteves
(aesteves@quimica.uminho.pt)

RAPOSAS MATREIRAS, BONECAS CIENTISTAS E CAVALEIROS QUE ADOECEM POR APANHAR SOL: A QUÍMICA NA LITERATURA PARA JOVENS

Sérgio P. J. Rodrigues

Centro de Química de Coimbra e Departamento de Química, Universidade de Coimbra
spjrodrigues@ci.uc.pt

A presença da Química na Literatura encontra-se muito para além das referências directas a esta Ciência que aparecem em obras literárias através de compostos e processos químicos, ou de personagens que se dedicam à Química ou a evocam. A ubiquidade da Química manifesta-se também, muitas vezes de forma subtil e quase invisível na vida das personagens e no meio que as rodeia. Revela-se nas memórias do passado que a Química contribuiu para mudar, na Tecnologia e modos de vidas actuais e nos processos, aparentemente vulgares, que a Química ajudou a explicar. O presente artigo procura ilustrar alguns aspectos da presença da Química na Literatura, em particular na literatura juvenil de autores de língua portuguesa, realçando alguns aspectos que poderão ser interessantes para o ensino da Química a jovens.

INTRODUÇÃO

O que é que liga uma raposa matreira, uma boneca atrevida, alguns jovens que se aventuram em terras da fantasia e um cavaleiro que adoeceu e foi socorrido por frades, depois de uma viagem de volta à Dinamarca? Serem personagens de livros maravilhosos, mas também poderem abrir portas para o mundo da Química aos jovens e adultos que os possam ler com outros olhos.

A Química tem, desde o seu aparecimento como Ciência, entusiasmado e surpreendido gerações de jovens. No presente texto procurarei realçar a relação proveitosa que sempre existiu entre a Química e a Literatura, em particular na literatura acessível aos jovens. Michael Faraday, por exemplo, que ficou fascinado pelos livros que leu enquanto aprendiz de encadernador, em especial com “*Conversations on Chemistry*”, publicado pela primeira vez em 1805 pela divulgadora de Ciência Jane Marcet [1], acabou por se tornar um dos maiores cientistas de todos os tempos. Mais tarde, a transcrição das lições de Michael Faraday, realizadas para jovens nos Natais de 1848 e 1860, “A História Química de uma Vela” [2], inspirou milhares de futuros cientistas, muitos deles químicos. Mas não têm sido só os livros de divulgação de Ciência que têm entusiasmado os jovens: numerosos livros em que a Ciência aparece de forma mais subtil têm também inspirado muitos jovens. Por exemplo, o cientista israelita Dan Shechtman, que recebeu o prémio Nobel da Química em 2011 pela descoberta dos quasi-cristais, declarou em entrevistas que a leitura (pelo menos 25 vezes), enquanto criança, do livro de Jules Verne, de 1874, “A Ilha Misteriosa”, foi fundamental para a sua escolha da carreira científica. Este livro, em particular, assim como “Vinte Mil Léguas Submarinas”, publicado em 1870, apresentam pormenores químicos muito precisos, alguns de natureza visionária, que têm sido analisados por diversos autores (veja-se, *e.g.*, a referência 3).

Obras como o “Dom Quixote” de Miguel de Cervantes ou o “Moby Dick” de Herman Melville não eram inicialmente

destinados a jovens. No entanto, ao longo da história da humanidade, os jovens (que o podiam fazer) sempre se apropriaram dos romances de aventuras [4], e, através destes, tomaram contacto com aspectos da Ciência, Tecnologia e Cultura do seu tempo ou do passado. Nem sempre esses aspectos, em particular aqueles que estão relacionados com a Química, são evidentes, mas, posso afirmar que em todas as obras literárias que conheço, incluindo as de literatura para jovens, existem relações com a Química [5].

O número de bons livros e leituras populares para jovens é imenso. Assim, neste artigo irei concentrar-me essencialmente em alguns exemplos, ainda não explorados na sua relação com a Química, de obras de autores de língua portuguesa.

Aspectos muito interessantes, mas que estão para além do objectivo deste artigo, acerca da Química complexa e mágica dos livros da série “Harry Potter” de J. K. Rowling podem ser encontrados, por exemplo, na referência 6. Também o relativamente recente interesse dos jovens pela literatura fantástica envolvendo vampiros e outros seres sobrenaturais escapa ao âmbito deste artigo (veja-se, no entanto, a referência 5).

AS DESCOBERTAS QUÍMICAS DA RAPOSA

Aquilino Ribeiro é um escritor que teve uma notável intervenção cívica e política, tendo, no início do século XX, passado pela acção revolucionária, a qual segundo se sabe, e, de acordo com as suas memórias, originou uma explosão em 1907 que vitimou dois dos seus companheiros de conspiração. Estava, por isso, com certeza, familiarizado com a Química e a Tecnologia do seu tempo, o que é, de resto, claramente reconhecível, por exemplo, no romance que publicou em 1944, “Volfrâmio”. Mas isso não é relevante para a química que podemos encontrar em “O Romance da Raposa” [7], datado de 1929 e dedicado ao seu filho Aníbal.

Aquilino Ribeiro inspira-se em narrativas anteriores, de origem culta e popular, para criar um livro que nos revela com pormenor os mecanismos da astúcia e da inteligência, mas também aspectos da descoberta científica e da química que nos rodeia. Em particular, o odor característico dos animais (Figura 1) e os disfarces que a raposa usa para enganar o lobo, primeiro empregando mel para colar palha e depois usando resina para colar folhas de couve, são temas químicos a explorar com proveito. Porque cheiram os animais de forma diferente uns dos outros? Porque é que o mel se dissolve em água e a resina dos pinheiros não?



Figura 1 – A raposa e o texugo, personagens de “O Romance da Raposa” de Aquilino Ribeiro, a trocaram informação química através dos seus odores. Desenho original do filho do autor, Miguel de 9 anos

Podemos começar com a forma como a raposa faz a sua descoberta científica da utilização do mel para se disfarçar. Foi por acaso que isso aconteceu (dir-se-ia hoje, *por serendipidade*), ao ficar toda lambuzada de mel, depois de atacar uma colmeia. O mel, que a tudo se colava, sugeriu-lhe uma ideia para se disfarçar. Teve depois de validar os seus ensaios, replicar e otimizar os resultados. No final tinha um resultado que pôde testar: um disfarce que o lobo não reconheceu. Entretanto, tendo a raposa revelado o seu segredo, o lobo passou a testar os animais, molhando-os com água. Assim, a raposa teve de aperfeiçoar o seu disfarce: inventar um que fosse impermeável. Nesse momento já sabia o que

queria e foi provavelmente mais fácil fazer os seus ensaios. Mas, mesmo assim, teve que experimentar e testar várias hipóteses e, no final, encontrou o material adequado para o disfarce: a resina de pinheiro.

Explicar as diferenças de solubilidade destes dois materiais (mel e resina de pinheiro), em termos qualitativos, não é muito difícil e pode ser adequado a qualquer idade e nível de conhecimentos. O mel é solúvel em água (embora a dissolução possa demorar algum tempo) porque é uma mistura essencialmente de açúcares. E os açúcares têm partes (dizemos em Química: grupos funcionais) que se ligam bem à água. Para os alunos mais avançados pode falar-se de ligações de hidrogénio e dos tipos de açúcares presentes no mel: essencialmente D-(+)-glucose (Figura 2, 1) e D-(-)-frutose (Figura 2, 2) que estão presentes em igual quantidade (cerca de 65-75% em massa) e que se designam por açúcares invertidos. Mas o mel tem também quase 20% de água, além de outros açúcares, incluindo sacarose (Figura 2, 3) [8].

Por outro lado, a resina é uma secreção dos pinheiros que consiste numa mistura de compostos que são insolúveis em água porque têm estruturas e formas moleculares que não estabilizam a sua solvatação pelas moléculas de água. A composição das resinas de pinheiro depende muito da espécie, mas contém essencialmente terpenos voláteis (cerca de 30%), como o α -pineno (Figura 3, 4) que separados dão a terebentina, ou aguarrás, e ácidos resínicos sólidos muito pouco voláteis (cerca de 60-70%) como os ácidos pimárico e ácido abiético e os seus derivados que originam a colofónia, ou pez louro, que tem bastante interesse comercial e químico. Estes ácidos partilham a mesma fórmula química $C_{20}H_{30}O_2$, mas têm propriedades diversas. No caso dos pinheiros típicos de Portugal predominam os ácidos palústrico e levopimárico (Figura 3, 5 e 6) enquanto noutras espécies de pinheiros predominam outros ácidos [9].

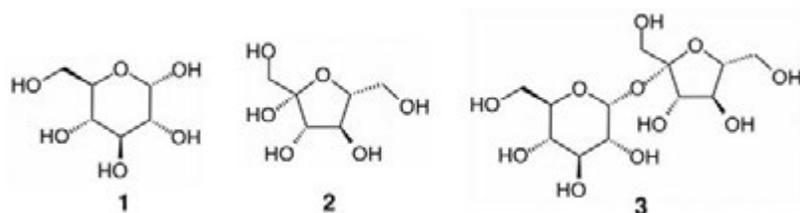


Figura 2 – Açúcares mais abundantes no mel: D-(+)-glucose (1); D-(-)-frutose (2); sacarose (3)

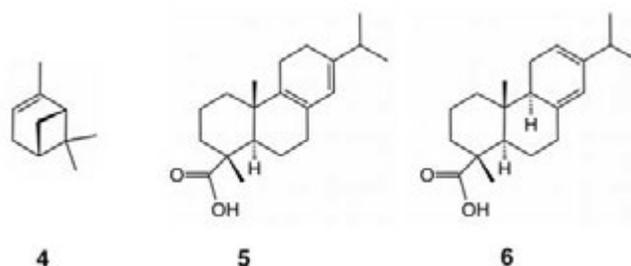


Figura 3 – Compostos mais abundantes da resina dos pinheiros-bravos (*Pinus pinaster*) [9] comuns em Portugal: (+)- α -pineno (4); ácido palústrico (5); ácido levopimárico (6)

Um outro aspecto químico que podemos relacionar com o “Romance da Raposa” é, como foi referido anteriormente, o odor dos animais. A descoberta da explicação química dos odores dos animais e da composição do suor, demorou até ao aparecimento dos métodos modernos da espectrometria de massa, cromatografias gasosa e líquida de alta resolução. E, ainda, das espectroscopias vibracional e de ressonância magnética, química computacional e métodos de determinação das estruturas moleculares por difracção de raios X.

Em “A Montanha Mágica”, datado de 1924, do escritor Thomas Mann, Hans Castorp e o médico a quem este faz perguntas sobre Ciência, o Dr. Behrens, ainda não têm os meios necessários para saberem o que hoje nos parece fácil de obter: faz-se um espectro dos odores e surgem centenas de compostos, muitos deles já identificados e outros desconhecidos que é necessário ainda identificar. No final, os odores aparecem-nos como *perfumes* característicos de cada espécie, únicos para cada indivíduo, que são muito mais complexos do que aqueles que poderíamos obter pela simples mistura de alguns dos compostos mais abundantes ou mais odoríficos.

Um cão treinado pode identificar compostos voláteis característicos de explosivos, drogas ou mesmo de doenças. E pode notar alterações de comportamento, por exemplo, o medo, o qual pode ser também associado a processos químicos, como veremos mais adiante. Estes animais estão envoltos numa nuvem complexa de informações químicas que lhes chegam ao nariz, ou que eles aspiram, aumentando assim o fluxo de moléculas analisadas.

Para o texugo, e também para nós, humanos, a raposa cheira mal (o que esta concorda, afirmando no livro, que o texugo é um animal muito mais asseado do que ela). No entanto, parece ser hoje senso comum que os texugos cheiram mal, em especial uma variedade que se tornou famosa em desenhos animados e filmes. Em que é que ficamos? Quem cheira pior?

A raposa tem razão, mas os desenhos animados também. Os texugos vulgares têm um sentido do olfacto muito apurado e são muito organizados e higiénicos no uso das latrinas. Têm, no entanto, uma glândula anal que pode libertar uma enorme quantidade de compostos [10], os quais têm um cheiro almiscarado, que de resto para a maioria das pessoas não é assim tão desagradável e Aquilino sabe isso. Destes compostos, realça-se o nonanal (Figura 4, 7) que nós humanos também libertamos e que tem a particularidade

de de atrair mosquitos! Também o nosso suor, em especial o dos pés, pode conter compostos bastante mal-cheirosos como o ácido butanóico (Figura 4, 8), que está também presente no queijo, vomitado e frutos fermentados de algumas árvores. Entretanto, o texugo fedorento do continente americano liberta compostos que contêm enxofre [11] como o isoamiltiol (Figura 4, 9) e pode produzir cheiros nauseabundos se se sente em perigo.

Finalmente, as raposas são, de facto, muito menos asseadas que os texugos vulgares e por onde passam deixam cheiros desagradáveis. Das suas fezes, por exemplo, obteve-se o composto 2,4,5-trimetil-3-tiazolina (Figura 4, 10) que tem sido usado como repelente, havendo algumas dúvidas se este funciona como um indutor de medo ou se é simplesmente repugnante [12].

Não ter odor é na verdade impossível, pois significaria não suar (o que faz parte dos mecanismos de arrefecimento dos seres humanos) nem emitir compostos voláteis. O assassino de “O Perfume” de Patrick Süskind padece desse fantástico problema, o que é um aspecto químico interessante mas fora do âmbito deste artigo [5].

REFLEXOS DA APRENDIZAGEM DA QUÍMICA NA LITERATURA

Em “O Papá das Pernas Altas”, de 1912, da escritora inglesa Jean Webster [13], a jovem heroína escreve cartas descrevendo o que está a aprender no colégio. Numa destas dá-nos a sua primeira impressão sobre a Química: *Comecei a estudar Química, assunto muito invulgar. Nunca vi nada semelhante. Moléculas e átomos são os materiais empregados, mas só daqui a um mês estarei em condições de discuti-los com mais consciência.*

Mais à frente, já dominando alguns conhecimentos desta ciência, Jerusha diz: *Tenho de ir para o laboratório tratar de uma questão de ácidos, sais e bases. Fiz um buraco do tamanho de um prato no meu avental de química com ácido clorídrico. Se a teoria funcionasse, deveria poder neutralizar aquele buraco com amónia bem forte, não devia?* Esta hipótese que se nos afigura cómica ilustra uma questão importante: a ligação entre a teoria e a prática da Química não é intuitiva e apresenta bastantes dificuldades para os estudantes. A propósito deste texto, os químicos Catty Cobb e Monty Fetterolf [14] chamam a atenção para que, no início do século XX, a piada da situação deveria ser óbvia para o leitor típico, além de que seria normal que os jovens trabalhassem com ácidos e bases fortes logo que contactavam com a Química! Actualmente, talvez o ensi-

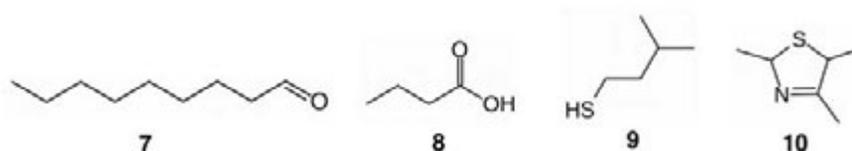


Figura 4 – Moléculas relacionadas com odores: nonanal (7); ácido butanóico (8); isoamiltiol (9); 2,4,5-trimetil-3-tiazolina (10)

no da Química se tenha tornado mais verboso, abstracto e afastado da prática. E, no entanto, como bem sabem os químicos, há poucas coisas mais concretas e práticas do que a Química.

A QUÍMICA ANALÍTICA E DO MEDO NAS AVENTURAS DE JOÃO SEM MEDO

Em as “Aventuras de João sem Medo” [15], de 1963, do escritor José Gomes Ferreira, há vários episódios relacionados com o medo e a Química que são relevantes. Neste livro, reformulado a partir de um folheto no jornal para jovens, “O Senhor Doutor”, escrito em 1933, as aventuras mágicas, mas quase sempre irónicas e com aspectos subtis de crítica social e política, sucedem-se de forma vertiginosa. Claro, que tratando-se de fantasia e magia toda a imaginação é permitida, mas é, mesmo assim interessante olhar para os episódios nos quais o herói se transforma em fonte ou em que corre o risco de ser envenenado pelo ar onde se volatilizou a personagem secundária João Medroso. Ora, tendo o corpo humano cerca de 65% de água, não é muito chocante que se faça a transformação numa fonte, mas o herói adverte: *Não te esqueças de mandar analisar a água. Oxalá não tenha muito amónio, muito lítio, muito estrôncio, muita sílica...* Desconhece-se a razão da escolha destas substâncias em particular, mas é com certeza um aspecto químico que pode ser considerado na análise do livro. Já a volatilização do João Medroso, provocando o envenenamento do ar, apresenta mais problemas e outros tantos caminhos para enriquecer a fantasia com química: (...) *estás a respirar o João Medroso (...) Transformei-o em ar. Mudei-lhe os cabelos em oxigénio, os olhos em azoto, as mãos em vapor de água, os dentes em anidrido carbónico... Resultado o João Medroso está a entrar lentamente em ti.* Trata-se de uma ótima oportunidade para relembrar aos estudantes as composições elementares do corpo humano (Figura 5) e isso não retira beleza ao texto.

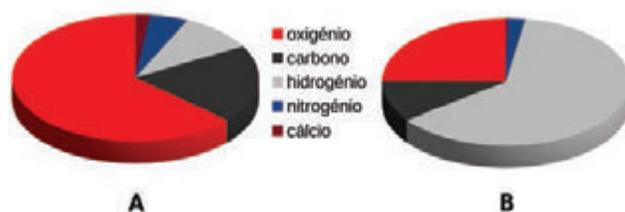


Figura 5 – Composição elementar típica do corpo humano em massa (A) e fracção do número de átomos (B)

Os elementos envolvidos (hidrogénio, oxigénio, carbono e nitrogénio) estão mais ou menos correctos. A volatilização da infeliz personagem teria com certeza mais vapor de água do que nitrogénio e originaria dióxido de carbono, mas dificilmente originaria oxigénio, o qual ficaria incorporado no dióxido de carbono e água, mas a fantasia é (quase) possível em termos químicos.

Já o que poderia causar o medo não seriam as moléculas referidas, mas sim moléculas mais complexas, por exemplo neurotransmissores, que subsistiriam na volatilização.

MEMÓRIAS QUÍMICAS DO PASSADO

Num dos livros da série “Viagens no Tempo” de Ana Maria Magalhães e Isabel Alçada, “Viagem à Índia” [16], os jovens heróis curam um marinheiro com escorbuto dando-lhe tangerinas. Isso é uma acção que hoje parece óbvia, mas que demorou séculos e muito sofrimento a descobrir. A descrição do escorbuto em “Os Lusíadas” (Canto 5: 81), de Luís de Camões, é terrível:

*E foi, que de doença crua e feia
A mais que eu nunca vi, desemparraram
Muitos a vida e em terra estranha e alheia
Os ossos para sempre sepultaram.
Quem haverá que sem ver o creia?
Que tão disformemente ali lhe incharam
As gengivas na boca, que crescia
A carne, e juntamente apodrecia.*

Esta doença levava à morte de mais de um terço dos tripulantes dos barcos e irão passar quase dois séculos, desde a descrição de Camões, até que se confirme e aceite, sem margem para dúvidas, que os alimentos frescos preveniam e curavam o escorbuto. E só no século XX se descobriu que essa terrível doença era afinal causada pela deficiência de ácido ascórbico, também conhecido por vitamina C (Figura 6, 11). Devido às implicações que esta molécula teve para a história da humanidade, Penny Le Couteur e Jay Burreson [17] consideram-na, com justiça, uma das 17 moléculas, ou tipos de moléculas, que mudaram o mundo.

“O Cavaleiro da Dinamarca” [18], datado de 1964, de Sophia de Mello Breyner Andresen, é um livro que nos transporta numa viagem pela Europa até à Terra Santa. Nas suas interacções com a Química, é muito relevante a parte em que o cavaleiro fica doente e o seu tratamento [18]:

Mas já no fim do caminho, a pouca distância de Génova, adoeceu. Foi talvez do sol que o escaldava enquanto cavalgava por vales e montes, ou foi da água que bebeu de um poço onde iam à noite beber os sardões. Tremendo de febre, foi bater à porta dum convento. Os frades que o recolheram tiveram grande trabalho para o salvar, pois o Cavaleiro parecia ter o sangue envenenado e delirava dia e noite. (...)

Os frades trataram-no com chás de raízes de flores, com pílulas de aloés, com xaropes de mel e vinho quente, com pós misteriosos e emplastros de farinhas e ervas. (...)

Só no século XX começaram a conhecer-se os mecanismos moleculares e químicos das doenças. Mas há algumas dúvidas para as quais ainda não temos respostas simples. Por que razão adoecem mais facilmente as pessoas que apanham sol ou frio? Ou, será que essa afirmação é cientificamente válida e pode ser verificada? No tempo em que viveu o cavaleiro, a vida dos animais e a contaminação das águas eram mistérios explicados com preconceitos e conceitos mágicos. Na verdade, em geral, os sardões não são

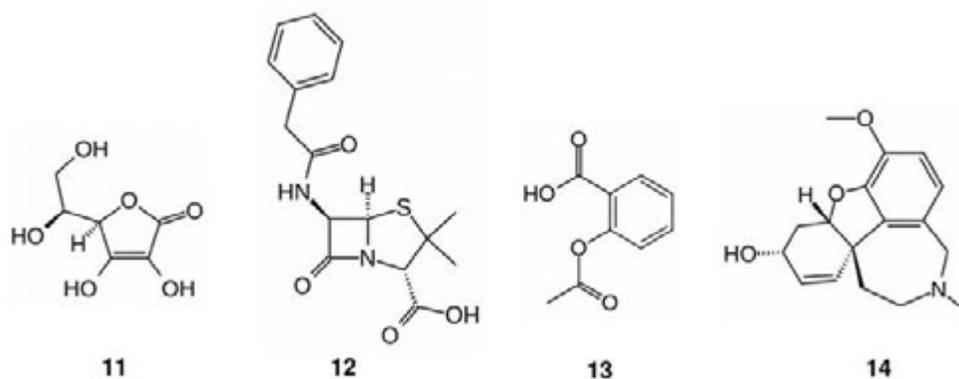


Figura 6 – “Moléculas-maravilha” com notável presença na Literatura: ácido ascórbico (11); penicilina G (12); ácido acetilsalicílico (13); galantamina (14)

venenosos e alimentam-se tanto de noite como de dia [19]. E, embora existam alguns lagartos que são mais ou menos venenosos (os dragões de Komodo) estes não contaminam as águas. As águas das fontes do tempo de cavaleiro estariam, de facto, provavelmente, contaminadas, mas a razão era outra.

Nesse tempo as contaminações eram, em geral, devidas a falta de higiene. As grandes epidemias de cólera estavam relacionadas com os esgotos e despejos que contaminavam as fontes e cursos de água, mas, na ausência das informações que a Ciência moderna veio trazer, era comum pensar-se que seriam causadas por bichos *peçonhentos*, maldade humana, ou castigo divino. Hoje em dia podemos evitar e resolver a contaminação das águas e alimentos, controlar a sua qualidade e tratar as infecções, em grande parte devido à Química.

São também relevantes os remédios dos frades que Sophia de Melo Breyner refere. Trata-se de medicamentos à base de plantas e, na altura, não havia outros que fossem tão eficazes e seguros. Era com certeza melhor para a saúde um chá ou um emplastro de plantas do que uma sangria. E muitos destes tratamentos naturais eram, de facto, eficazes. A casca do salgueiro para as febres, ou o hipericão e os aloés para aumentarem as defesas do organismo. Mas é preciso notar que os tratamentos com produtos naturais têm quase sempre riscos pois muitas plantas são venenosas ou têm efeitos secundários. Também os primeiros medicamentos sintéticos à base de mercúrio, antimónio, ouro, prata, e outros metais, desenvolvidos pelos alquimistas apresentavam bastantes riscos. Com o aparecimento de antibióticos, como a penicilina (Figura 6, 12), antipiréticos como a aspirina (Figura 6, 13), e muitos outros medicamentos, a infecção vulgar de que sofreu, provavelmente, o cavaleiro não seria tão dramática. Os medicamentos desenvolvidos no século XX em conjunto com a higiene e controlo da qualidade das águas e alimentos contribuíram para que a esperança de vida média quase duplicasse no último século.

Na “Odisseia” de Homero existe uma referência a uma planta mágica que evitou que Ulisses fosse encantado pela feiticeira Circe. Essa planta tem sido associada àquela na qual se descobriu a galantamina (Figura 6, 14), usada actual-

mente para minimizar os efeitos da doença de Alzheimer e da perda de memória associada. Nas versões juvenis da “Odisseia” de João de Barros [20] e Maria Alberta Menéres [21], a referência a esta planta, assim como o papel da perda de memória para a eficácia do encantamento de Circe, está também descrita, embora com menos pormenores. Um aspecto muito importante sobre o papel da Química é o facto da galantamina e outras moléculas, inicialmente retiradas de plantas e animais, serem hoje em dia obtidas de forma sintética, o que permite preservar espécies raras e obter medicamentos de forma mais económica, segura e em quantidade suficiente.

A perda e recuperação da memória é também muito importante numa das aventuras dos *meninos mais malcriados do mundo*, “Iratan e Iracema” [22], heróis de um livro de 1939, que foi inicialmente um folhetim radiofónico para jovens, de Olavo d’Eça Leal. Este livro tem a particularidade de envolver uma descrição bastante elaborada da Alquimia e alguns dos seus aspectos filosóficos e ainda uma visita ao Inferno de Dante, realçando o principal castigo: o *tédio*. À saída, tendo perdido a memória, encontram um *Vendedor de Memórias*, o que pode ser um pretexto para relembrar o papel que a Química tem na formação das memórias e dos sonhos e fantasias.

NATUREZA, SUSTENTABILIDADE E FUTURO

Monteiro Lobato é um escritor brasileiro que nasceu em 1882 e morreu em 1948 e que hoje, aparentemente, pouco se lê na versão original em Portugal, embora quase todas as pessoas conheçam pelo menos uma versão da série televisiva “Sítio do Pica-pau Amarelo” inspirada nos seus livros para jovens. Lobato foi também um autor que muito pugnou pela modernização do Brasil, em especial da exploração do seu petróleo e recursos mineiros por companhias locais, tendo tido uma notável intervenção social e política.

Emília, é uma boneca de trapos que quer reformar a natureza e, para isso, precisa de um biólogo molecular, que possa manipular o material genético de animais e plantas (embora vá ter de esperar quase uma década até ao ADN ser descoberto), e precisa também de um químico. Um químico que invente, por exemplo, um livro que possa ser comido.

Em “A Reforma da Natureza” [23], datado de 1941, Emília imagina que os químicos poderão inventar livros *que comecem pela sopa e terminam na sobremesa: lê-se o livro e almoça-se!* Há uma ideia semelhante em “Charlie e a Fábrica de Chocolate”, livro de 1964 do escritor inglês Roald Dahl, do qual existem duas versões para cinema. Neste livro, uma menina imprudente e impertinente experimenta uma pastilha elástica que (tal como no livro comestível de Emília) poderia fornecer uma refeição completa à medida que era mastigada. No entanto, se em “A Reforma da Natureza” o livro comestível não passa de uma ideia, em “Charlie e a Fábrica de Chocolate”, a pastilha elástica ainda não está suficientemente desenvolvida e testada e, por isso, os resultados são desastrosos. É de notar que os problemas decorrentes de uma investigação científica mal conduzida e da falta de registos adequados encontram-se em muitas obras como, por exemplo, em “Dr. Jeckyl e Mr. Hyde” de Robert Louis Stevenson e em “A Estranha Morte do Professor Antena” de Mário de Sá Carneiro, entre outros [5].

Mas voltemos às invenções da Emília. Hoje são comuns os bolos de aniversário com fotografias que se podem comer, mas ninguém, parece estar interessado em livros comestíveis. Muitas vezes as ideias são disparatadas e são abandonadas, outras revelam-se descobertas úteis. Em qualquer dos casos, para que funcionem é preciso quase sempre conhecer, controlar e dominar os processos químicos que concretizam essas ideias.

O caminho que se fez até se obterem pigmentos com cores variadas que podem ser comidos com segurança é muito maior e mágico do que pode parecer [18]. Hoje, que vivemos num mundo muito mais seguro e cheio de cores vivas com sabores e cheiros agradáveis proporcionados pela Química, quase não conseguimos imaginar como seria no passado.

A maior parte dos pigmentos que podiam ser comidos com relativa segurança, até há relativamente pouco tempo, embora naturais, eram facilmente degradáveis e tinham cores muito sensíveis ao pH. Por outro lado, uma boa parte dos pigmentos inorgânicos conhecidos eram em geral muito tóxicos: o vermelho, o *mínio*, o amarelo de cádmio, entre outros.

A revolução que a Química moderna veio trazer, através dos processos de síntese, identificação e extracção de compostos é única e fascinou as pessoas durante todo o século XIX até à década de sessenta do século XX, altura em que começou a surgir o que alguns autores designam como “quimiofobia”, em parte como reacção a um mundo demasiado optimista e com uma fé inabalável nos produtos artificiais e sintéticos que a Química revelou ao mundo. E da “quimiofobia” passou-se lentamente para a quase invisibilidade actual. E, no entanto, a Química continua todos os dias a aumentar as suas capacidades de produção e detecção de novas moléculas, actualmente tendo também uma enorme preocupação com a sustentabilidade através, por exemplo, da *Química Verde*. Se o fascínio pela Química não for urgentemente reencontrado, as vocações e sonhos

dos jovens em relação à Química continuarão a diminuir e, com isso, a qualidade de vida e segurança que a Química veio trazer ao nosso mundo estará em risco de estagnar ou degradar-se de forma irremediável.

Perceber os mecanismos químicos pelos quais as coisas acontecem não lhes retira poesia, antes as dignifica e eleva, dando-lhes mais dimensões do que aquelas que se julgava à partida. Evidenciar que a Química está também presente na Literatura, pode ser um caminho para uma convivência mais saudável com esta Ciência, diminuir a “quimiofobia” e aumentar o entusiasmo dos jovens pela Química, mostrando que esta Ciência, assim como a investigação em Química, são além de fascinantes, fundamentais para a nossa vida e para o futuro da Humanidade.

AGRADECIMENTOS

O Centro de Química de Coimbra é apoiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), através do projecto Pest-OE/QUI/UI0313/2014.

REFERÊNCIAS

- [1] J.P. André, *Química (Boletim da SPQ)* **127** (2012) 57-63
- [2] Michael Faraday “A História Química de um Vela”, tradução e notas de Maria Isabel Prata e Sérgio Rodrigues, prefácio de Sebastião Formosinho, Imprensa da Universidade de Coimbra e SPQ, Coimbra, 2011
- [3] W.B. Jensen, *Chem. Intell.* **3** (1007) 23-32
- [4] C. Bravo-Villasante, “História da Literatura Infantil Universal”, Editorial Vega, Lisboa, 1977
- [5] S.P.J. Rodrigues, manuscrito em preparação para publicação, 2014; algumas versões iniciais de parte dos textos do manuscrito podem ser encontradas no blogue “de Rerum Natura”, incluindo alguns aspectos da Química na literatura infantil que não foram referidos no presente texto, <http://dererummundi.blogspot.pt/search/label/Química> (acedido em 2 de Abril de 2014)
- [6] R. Highfield, “A Ciência e a Magia em Harry Potter”, Editorial Magnólia, Vila Nova de Famalicão, 2007
- [7] Aquilino Ribeiro, “O Romance da Raposa”, Bertrand, Lisboa, 1996
- [8] S. Gomes, L.G. Dias, L.L. Moreira, P. Rodrigues, L. Estevinho, *Food. Chem. Tox.* **48** (2010) 544-548; S. Bogdanov, P. Martin, “Honey Authenticity: a Review” http://www.bee-hexagon.net/-files/file/fileE/Honey/AuthenticityRevue_Internet.pdf (acedido em 2 de Abril de 2014)
- [9] C. Arrabal, M. Cortijo, B.F. Simón, M.C.G. Vallejo, E. Cadahía, *Biochem. System. Ecol.* **33** (2005) 1007-1016; S. Rezzi, A. Bighelli, V. Castola, J. Casanova, *Ind. Crops Prod.* **21** (2005) 71-79
- [10] K.M. Service, R.G. Brereton, S. Harris, *Analyst* **126** (2001) 615-623
- [11] W.F. Wood, B.G. Sollers, G.A. Dragoo, J.W. Dragoo, *J. Chem. Ecology* **8** (2002) 1865-1870
- [12] M. Fendt, T. Endres, *Neurosci. Biobehaviour Rev.* **32** (2008) 1259-1266

- [13] Jean Webster, "O Papá das Pernas Altas", Civilização, Porto, 1961
- [14] C. Cobb, M.L. Fetterolf "The Joy of Chemistry: The Amazing Science of Familiar Things", Prometheus Books, New York, 2005
- [15] José Gomes Ferreira, "Aventuras de João sem Medo", 25.^a ed, Publicações D. Quixote, Lisboa, 2005
- [16] Ana Maria Magalhães e Isabel Alçada, "Viagem à Índia", 2.^a ed, Caminho, Lisboa, 2009
- [17] Sophia de Mello Breyner Andresen "O cavaleiro da Dinamarca", 56.^a ed, Figueirinhas, Lisboa, 2001
- [18] P. Le Couteur, J. Burreson, "Napoleon's Buttons: How 17 Molecules Changed History", Tarcher-Penguin Putnam, New York, 2003
- [19] J.A. Hodar, F. Campos, B.A. Rosales, *J. Arid Environm.* **33** (1996) 95-107
- [20] João de Barros, "A Odisseia: adaptação em prosa do poema de Homero", 33.^a ed, Civilização, Lisboa, 2004
- [21] Maria Alberta Menéres, "Ulisses", 39.^a ed, Asa II, Alfragide, 2013
- [22] Olavo D'Eça Leal, "Iratán e Iracema", 5.^a ed, Editorial Vega, Lisboa, 2002
- [23] Monteiro Lobato, "A reforma da Natureza", Companhia Editora Nacional, São Paulo, 1941

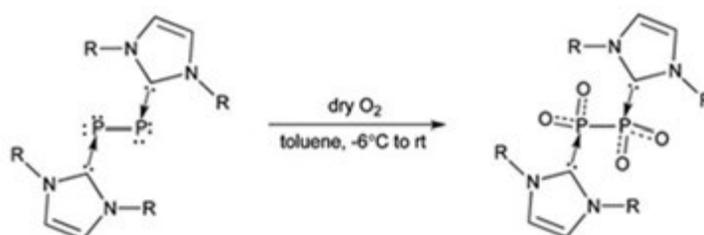
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

VIA ABERTA PARA O P_2O_4

Investigadores da Universidade da Geórgia, EUA, foram os primeiros a obter com sucesso uma forma estável da molécula de P_2O_4 , a muito procurada análoga de fósforo do N_2O_4 .

Embora o fósforo seja o elemento imediatamente abaixo do nitrogénio na Tabela Periódica, o comportamento químico destes dois elementos é relativamente diferente em vários aspectos. Por exemplo, o N_2 é bastante estável e o principal constituinte da atmosfera terrestre. Em contraste, P_2 é transitente e apenas observado a temperaturas elevadas. O nitrogénio forma uma série de óxidos isoláveis, como NO, NO_2 e N_2O_x ($x=1,3,4,5$). O fósforo forma óxidos estáveis, como P_4O_6 ou P_4O_{10} , mas os análogos de nitrogénio, como PO, PO_2 e P_2O_x ($x=1,3,4,5$), são altamente reactivos e, tipicamente, apenas estudados em fase gasosa ou em experiências a temperaturas criogénicas. Consequentemente, as aplicações sintéticas destes óxidos de fósforo reactivo estão severamente limitadas.

A equipa liderada por Gregory Robinson conseguiu obter uma molécula estável contendo P_2O_4 por uma via engenhosa através da estabilização prévia de P_2 usando um carbeno *N*-heterocíclico e posterior oxidação com oxigénio molecular, em condições suaves.



Na caracterização do composto, os resultados acabaram por ser uma surpresa. Enquanto cálculos teóricos prevêm que a estrutura energeticamente mais favorável é uma estrutura com oxigénio em ponte, O_2POPO , a equipa descobriu que a estrutura obtida corresponde ao isómero menos favorável, O_2P-PO_2 . Descobriram ainda que a molécula de P_2O_4 estabilizada pelos carbenos *N*-heterocíclicos constitui o primeiro exemplo de um óxido de fósforo com um comportamento de ácido de Lewis.

"O facto de se poder induzir propriedades de ácido de Lewis à molécula P_2O_4 , confirma ainda que as bases de Lewis, tais como os carbenos *N*-heterocíclicos, são ferramentas versáteis que podem ajudar químicos a aceder à química inexplorada de óxidos de fósforo e eventualmente de óxidos de outros elementos", referiu Gregory Robinson.

Enquanto a questão das potenciais aplicações que podem advir do trabalho realizado permanecem ainda sem resposta, Robinson e a sua equipa continuam a estudar a reactividade da molécula. "A estabilização da molécula de P_2O_4 apresenta possibilidades sintéticas e catalíticas interessantes", concluiu.

(adaptado de "First route to diphosphorus tetroxide", <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/01/first-route-diphosphorus-tetroxide> e de Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H.F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G.H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 19139, DOI: 10.1021/ja411667f)

Paulo Mendes
pjgm@uevora.pt

Essential reading for multidisciplinary chemists



The first genuinely multidisciplinary journal



Impact Factor[®]: 5.831

Submit now!

www.chempluschem.org

Editorial Team

Editor: Neville Compton

Deputy Editor: Marisa Spiniello

ChemPlusChem presents multidisciplinary research in a variety of formats:

- Minireviews
- Reviews
- Full Papers
- Communications

Articles in *ChemPlusChem* cover at least two different field of chemistry or one of chemistry and one of another scientific discipline:

- | | | |
|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| ■ general chemistry | ■ analytical chemistry | ■ materials chemistry |
| ■ biotechnology | ■ biological chemistry | ■ nanochemistry |
| ■ organic chemistry | ■ organometallic chemistry | ■ medicinal chemistry |
| ■ inorganic chemistry | ■ polymer chemistry | ■ electrochemistry |
| ■ physical chemistry | ■ computational chemistry | ■ catalysis |
| ■ macromolecular chemistry | ■ environmental chemistry | ■ coordination chemistry |

manuscript Xpress

www.chemeurj.org

Editorial Team

Editor: Neville Compton

Deputy Editors: Anne Deveson and Elisabeth Roedern

*2013 Release of Journal Citation Reports[®]
Source: Thomson Reuters, 2012 Citation Data

ChemPlusChem succeeds the
*Collection of Czechoslovak Chemical
Communications*

A journal of:



**ChemPubSoc
Europe**

an organization
comprising
16 European
chemical societies

Published by:

WILEY-VCH



PS-19-1668_8u

O QUÍMICO FRANCISCO MENDES CARDOSO LEAL JÚNIOR: CONTRIBUTO PARA A SUA HISTÓRIA

Madalena Romão Mira

Biblioteca da Universidade Autónoma de Lisboa
mmira@universidade-autonoma.pt

O químico Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior (1798-1867), hoje quase desconhecido, foi, provavelmente, o primeiro preparador de Química da Escola Politécnica, mas também farmacêutico, funcionário da Casa da Moeda e proprietário de um laboratório de Química aplicada às artes, entre outras actividades químicas.

INTRODUÇÃO

Ao fazer um levantamento do tecido industrial da zona da Trindade em meados do século XIX deparou-se-nos a figura de Leal Júnior, pessoa sobre a qual pouco estava escrito. A sua multiplicidade de valências despertou-nos a curiosidade de tal forma que procurámos saber o mais possível sobre ele, conscientes que a História da Ciência é feita de descobertas e invenções, de progresso, de técnicas e tecnologia mas, antes de tudo, é feita por pessoas.

Não raras vezes os protagonistas são chamados à “praça pública” do olhar investigador, ou simplesmente do curioso, sempre em vizinhança com a sua produção científica e ou intelectual. Assim, é comum dizer-se que pouco se sabe acerca de fulano, que se desconhece quase tudo acerca de beltrano ou ainda que se perdeu o rasto a sicrano porque a visão recai na obra e não na pessoa, sendo esta, frequentemente, secundarizada, logo, desvalorizada.

Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior ocupa um lugar na Ciência em Portugal, como “... aquele que foi provavelmente o primeiro preparador de Química da Escola Politécnica” [1].

Um preparador era alguém “Destinado fundamentalmente a coadjuvar o lente, poupando-o às tarefas menores, preparatórias dos trabalhos práticos, para apoio às cadeiras, e de investigação, o preparador podia ver ainda o alcance das suas funções – e isto ditado em geral por necessidades conjunturais – oscilar do quase servente de laboratório até o quase assistente da cadeira” [2].

Porém, qual estrela com várias pontas, Leal Júnior foi um cientista cuja actividade se expandiu muito para além dos bancos da escola, pessoa considerada no meio, como o atesta o facto de ter pertencido à Comissão para a promoção da indústria portuguesa em Londres, em 1851 e ainda como fabricante dos mais variados produtos, brutos à vista do nome, mas com aplicações na arte da tinturaria, da Medicina ou no fabrico de bebidas.

Este texto visa dar a conhecer melhor um homem que, como muitos, concorreu para o progresso da Ciência, sendo a sua pegada imerecidamente pouco visível.

DEDICAÇÃO À QUÍMICA

Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior nasceu na paróquia do Monte da Caparica a 6 de Maio de 1798, filho de Joaquim Pedro, proprietário, e de Maria dos Prazeres, ambos da Caparica [3].

Os pormenores da deslocação para Lisboa são-nos desconhecidos; segundo Isabel Cruz, podemos encontrá-lo “... nos livros de matrículas do Curso de Física e de Química, de Luís da Silva Mouzinho de Albuquerque (que funcionou no Laboratório de Química da Casa da Moeda entre 1823 e 1828), ano lectivo de 1824/1825 – parte de Física, já com 25 anos e identificado como Farmacêutico. Não temos qualquer informação sobre o estabelecimento em que deveria praticar, no entanto, vinte anos depois era proprietário de um Laboratório Químico sito na antiga igreja demolida do Carmo” [4].

No ano em que Portugal assiste à entrada da máquina a vapor para efeitos industriais, 1835, “... a Casa da Moeda é palco de grandes reformas e transformações, sobretudo motivadas por obras que visavam a instalação de uma máquina a vapor, para cunhar moedas, vinda de Inglaterra, facto que dá origem a grandes modificações na organização dos espaços destinados às diversas actividades, gerando descontentamentos e até a demissão de alguns dirigentes” [5].

Francisco Leal Júnior continua a trabalhar e temos notícias que a sua actividade não se desenvolve apenas em laboratório mas tem uma vertente prática; assim, o *Diccionario de Medicina Popular* [6] afirma que “As águas do Estoril são aconselhadas em banhos, contra as moléstias de pelle, escrófulas, rheumatismo crónico e paralsias”, conclusão a que se chega depois da água ter sido analisada por Leal Júnior, informação essa também publicada no *Bolletim das Ciências Médicas de Lisboa* [7].

Por essa altura “... a actividade do Laboratório [da Casa da Moeda] acaba por se desvanecer e os instrumentos que apetrechavam o Laboratório e que serviam para as demonstrações ali realizadas acabam sendo dispersados por outras instituições de Lisboa” [8]. Sendo a criação da Escola Politécnica datada de Janeiro de 1837 estamos em crer que,

pelo menos parte desses instrumentos e demais apetrechos, foram deslocados para lá.

As mudanças na Casa da Moeda são a imagem dos tempos conturbados que se vivem; Lisboa assiste a convulsões políticas, económicas e sociais que se sucedem. As Cortes estão convocadas com o objectivo de elaborar o texto constitucional que, em Abril de 1838, é jurado pela rainha D. Maria II.

Nesse mesmo ano reencontramos Leal Júnior, num decreto existente no Arquivo Nacional Torre do Tombo, datado de 12 de Março de 1838, que o declara *Preparador do Laboratório da Casa da Moeda e Ajudante do Contador da dita casa*. De uns meses mais tarde, 8 de Junho de 1838, é uma Carta a identificá-lo como *Preparador do Laboratório Químico e Ajudante do Ensaizador da Casa da Moeda* [9]. Trabalha ainda na Rua de S. Paulo, que tinha *instalações e recursos notáveis para a época* [10], no início do século? Ou terá passado para a Escola Politécnica?

A resposta parece ser positiva em ambas as perguntas, (veremos que persiste a sua ligação à Casa da Moeda) e mais ainda: em 1841 temos notícia dele como *1.º Operador da Sociedade Farmacêutica de Lisboa*. A menção é feita em *Corografia, ou Memoria economica, estadistica, e topografica do reino do Algarve* [11], a propósito da análise de sal em Tavira, Alvor e Lagos. Não é de estranhar esta actividade pois, como veremos adiante, Leal Júnior, para além das funções profissionais na Casa da Moeda, era fabricante de sulfatos, na Trindade, pelo menos desde 1845.

É precisamente aí, nos terrenos das Capelas Velhas do extinto Convento do Carmo que, na qualidade de *Preparador de Química da Escola Politécnica*, é autorizado a fazer uso do terreno para abrir um *Curso de Química aplicado às Artes*. A Portaria é de 26 de Fevereiro de 1845 e menciona que foi requerida uma licença por doze anos, sendo, à data da documentação consultada por Carlos Beato, 1857, uma renovação [12], logo, nessa data, Leal Júnior ainda é Preparador de Química na Escola Politécnica.

A autorização terá sido concedida em 1845, caso contrário não se pedia a renovação e, como veremos adiante, em 1857 não só pede a dita renovação como também solicita à Câmara de Lisboa o aumento de um prédio na vizinha Rua da Trindade.

O ano de 1846 traz alegria e divertimento à sociedade lisboeta, com a inauguração do Teatro Nacional D. Maria II, em Abril, e fecha com a criação de uma instituição determinante nas dinâmicas financeiras do país: em Dezembro dá-se a fusão entre o Banco de Lisboa e a Companhia Confiança Nacional, nascendo aquele que ainda hoje emite a moeda nacional, o Banco de Portugal.

Francisco, se era adepto de teatro, terá então assistido à referida inauguração, mas não sozinho: em 2 de Março de 1846 casou, na freguesia do Sacramento em Lisboa, com Carlota Emília Cardoso [13] e, logo a 13 de Maio do mes-

mo ano, é emitida em seu nome uma carta, por decreto, nomeando-o *2.º Ensaizador da Casa da Moeda e Papel Selado* [14].

Os Ensaizadores, como vem estipulado pelo menos desde o séc. XVII, “... devem ser oficiais da maior confiança da Casa da Moeda, de boa consciência e fama, por se fiar deles o exame da boa qualidade dos metais de que se compõe a moeda” [15].

O Ensaizador usava a *copella* ou *copelha*, um pequeno vaso onde fazia fundir o metal nas quantidades, pesos e tamanhos certos, repetindo o processo tantas vezes quantas as necessárias, até dar o trabalho como pronto; sobre as dinâmicas dos laboratórios da Casa da Moeda veja-se o trabalho de Márcia Helena Ferraz [16].

Ainda no início do século os conhecimentos de metalurgia do Intendente Geral das Minas e Metais do Reino, José Bonifácio, foram preponderantes para dirigir o Laboratório da Casa da Moeda e não terão sido alheios a todo o rol de instruções [17] que, mais tarde no Brasil, se proclamaram para as matérias dos *exames dos concorrentes aos empregos científicos e artísticos da Casa da Moeda*, para além dos conhecimentos químicos, complexos, tinham também de saber *gramática nacional e francesa (leitura e versão); aritmética (operações gerais); cálculo de complexos; teoria e prática das regras de proporção e sua aplicação, inclusive as regras de liga; metrologia (conhecimento de todas as partes do sistema métrico)*. Seguem-se os conhecimentos sobre ensaios químicos, propriedade de gases e líquidos, areometria, para além de distintas reacções e balanços químicos com diferentes e inúmeros materiais.

Não há motivos para crer que as instruções em Portugal fossem muito diferentes, o que nos permite ver um Leal Júnior culto, com conhecimentos da sua área de actividade, mas não só. Desconhecem-se detalhes da sua situação financeira, que não devia ser limitada, face aos seus empreendimentos. Não encontramos informação para a década de 40 do século XIX, mas de acordo com a *Colecção oficial de legislação portuguesa*, em 1863, um ensaizador auferia um vencimento anual de 250\$000 réis [18] “para além das avenças de metais para os ensaios” [19].

RECONHECIMENTO

A autoridade de Francisco Leal Júnior no mundo da Química é-lhe reconhecida quando integra a “... Comissão de Química, do Júri da Exposição da Indústria, realizada pela Sociedade Promotora da Indústria Nacional em 1849, junto com, precisamente, Júlio Máximo de Oliveira Pimentel, para além de José Lourenço da Luz e de Francisco António Pereira da Costa” [20]. As Comissões, para além das Artes Químicas, são também de Tecidos, Artes Mecânicas e Belas-Artes [21].

Não é pois de estranhar que, dois anos mais tarde, em 1851, o encontremos com funções destacadas como um dos elementos do elenco da Comissão Industrial que representou

Portugal na Exposição Universal de Londres no mesmo ano, presidida pelo Conde de Tomar, e constituída também por Charles Bonnet, o Visconde da Carreira, o Barão da Luz, o Barão de Alcoentre, Francisco Tavares de Almeida Proença, Joaquim José da Costa Macedo, Joaquim Larcher, José Ferreira Pinto Basto e secretariada por Sebastião José Ribeiro de Sá [22].

Esta Comissão, cujo nobre objectivo era promover a indústria portuguesa na poderosa capital inglesa, foi largamente difundida, surgindo em periódicos como a *Revista popular: semanario de litteratura, sciencia, e industria* [23] ou, além-mar, no *Diário de Pernambuco* [24].

Nota-se-lhe a ausência na Exposição de Paris em 1855. Mantê-lo-ia o Curso de Química aplicado às Artes no Carmo muito ocupado?

SUPOSIÇÕES

A Câmara Municipal de Lisboa regista no seu Arquivo Histórico um pedido de Francisco Mendes Cardoso Leal para aumentar um prédio na rua da Trindade, nº 30 [25], em 1857. Exactamente no mesmo ano, um seu vizinho, Bernardo Luizelo, é proprietário de uma fábrica de gesso, na mesma rua, nº 7 [26] e, ainda na mesma rua, está outro ilustre, Manuel Moreira Garcia, proprietário da Fábrica de Cerveja Trindade, localizada na rua imediatamente a seguir, dita Nova da Trindade.

Porque se mencionam aqui outros moradores da mesma rua? Se atentarmos na lista de produtos com que Francisco Leal Júnior concorreu à Exposição em Londres, percebe-se que a vizinhança era, possivelmente, também clientela.

A *Revista Universal Lisbonense* [27] enumera a participação de Francisco como produtor, fabricante e expositor (sendo também membro da Comissão, como já vimos), tendo ganho uma *medalha de prémio* pela sua Essência de Alfazema [28].

Assim, enumeram-se os produtos que levou a Londres, com toda a informação disponível na citada *Revista Universal Lisbonense* [29]:

- **31 - Carbonato de potassa – sal de tartaro.** *Expositor e fabricante. Laboratório chimico, analítico e consultivo, estabelecido em Lisboa, no Carmo. Obtido pela combustão do sarro do vinho. Matéria-prima portu-gueza muito abundante.*
- **32 – Bitartarato de potassa – Cremor de tartaro.** *Expositor e fabricante. Obtido do tartaro crú, ou sarro de vinho.*
- **65 – Sulphato de ferro – Caparosa verde.** *Expositor e productur. Extrahido de pyrites de ferro natural. Empregado nas artes de tinturaria e estamparia [30]*
- **66 – Sulphato de cobre – Caparosa azul.** *Expositor e productur. Extrahido do acido sulphúrico sobre o cobre. Emprega-se na tinturaria.*

- **67 – Sulphato de cobre ammoniacal.** *Expositor e productur. Empregado nos fogos artificiaes [31]*
- **73 – Chromato de chumbo.** *Expositor e fabricante. Empregado nas pinturas a oleo.*
- **74 – Iodureto de potassium .** *Expositor e fabricante. Empregado na medicina [32]*
- **78 – Bioxido de mercurio.** *Expositor e fabricante. Empregado na medicina veterinária.*
- **79 – Bichlorureto de mercúrio – Solimão.** *Expositor e fabricante. Empregado na medicina.*
- **497 – Essencia de alfazema.** *Expositor e fabricante.*
- **498 – Essencia de rosmaninho.** *Expositor e fabricante.*
- **499 – Essencia de zimbro ou junípero.** *Expositor e fabricante.*
- **500 – Essencia de limão.** *Expositor e fabricante.*
- **501 - Acido cítrico.** *Expositor e fabricante.*
- **502 – Acido tartárico.** *Expositor e fabricante.*
- **515 – Alcool absoluto.** *Expositor e fabricante.*

Se o vizinho Moreira Garcia vendia cerveja e limonadas ao virar da esquina no 44 da Rua Nova da Trindade, será muito arriscado colocar a hipótese de o laboratório de Leal Júnior ter servido a Moreira Garcia para apurar ou aperfeiçoar os processos de destilação? As essências de limão e o ácido cítrico terão tido o galego como cliente?

Por outro lado, Luizelo, com os seus fornos para o gesso, teria de alguma forma sido associado ao produtor de sulfatos, uma vez que ambos concorrem em produtos úteis para a agricultura?

Tendo em conta que, numa altura em que os recursos não são abundantes, e que se verifica co-existirem com muita proximidade comerciantes cujos interesses convergem, não obstante não dispormos de dados sobre estas questões, não deixamos de as colocar, perante uma certeza: a Trindade era uma zona industrializada da cidade.

Uma palavra sobre o misterioso Moreira Garcia e a proximidade de vidas destes dois homens: nascem com dois anos de diferença; este galego veio para Lisboa, provavelmente, em 1819, data não distante para Leal Júnior ter também vindo definitivamente para a capital; por outro lado, o processo do fabrico de cerveja não podia privar Garcia de conhecimentos mínimos no âmbito da química; são vizinhos uma vida inteira, ambos têm estabelecimentos comerciais quase confinantes e morrem com cinco meses de diferença, na mesma rua e ambos sem filhos. Fica por estudar a relação entre ambos que, garantidamente, existiu.

Leal Júnior é promovido a *Primeiro Ensaeador da Casa da Moeda e Papel Selado* a 9 de Julho de 1860 [33].

Isabel Cruz afiança que em 1865 o seu laboratório químico se mantem na Rua da Trindade, nº 22 e que ainda lá funciona na década de 80, mas já com Júlio Moreira Feyo e depois de ter sido expandido, entre os nºs 18 a 26 [34]. Porém, nem tudo era Laboratório: Francisco vivia no nº 20, como veremos adiante.

Os prestigiados periódicos científicos da época também o nomeiam: precisamente em 1865 a *Gazeta Médica de Lisboa* identifica-o como tendo feito a análise da água do Hospício de Santo António do Estoril [35]. Infelizmente não dá informação sobre se o fez na qualidade de funcionário da Sociedade Farmacêutica, como sabemos que era em 1841, ou se seria no âmbito da sua empresa.

APONTAMENTO FINAL

Às dez horas da manhã da quinta-feira 28 de Novembro de 1867 morre Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior [36].

Faleceu na sua residência na casa nº 20 na Rua da Trindade. O registo de óbito identifica-o como *Chimico*, natural da Caparica, com 70 anos que, sabemos pelo registo de nascimento, eram ainda 69. Mais informa o mesmo registo que fez testamento e não deixou filhos. Foi enterrado no jazigo nº 609 do cemitério dos Prazeres.

Com uma vida dedicada à Química, passou pela Escola Politécnica, pela Sociedade Farmacêutica e pela Casa da Moeda; como funcionário destas instituições desenvolveu trabalho prático como analista e, em simultâneo, como comerciante e como educador.

O seu Curso de Química, por ser *aplicado às Artes*, indicava-nos uma pessoa que não se reduzia à ciência “pura e dura”, o que, aliado aos conhecimentos necessários para ser Ensaaiador, nos levam a delinear um homem com múltiplos interesses, aptidões e talentos.

REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] I. Cruz, *Preparadores de química da Escola Politécnica (1837 – 1856)*. Disponível em http://triplov.com/isabel_cruz/prepara_dores/preparador.html (acedido a 12 de Março de 2014)
- [2] *Idem*
- [3] Arquivo Distrital de Setúbal, “Livro de Registo de Baptismos. Paróquia do Monte de Caparica (1798/1804)”, sem nº, p. 33v e 34. Foram seus padrinhos Francisco Mendes Cardoso, morador em Areeiro, e Leocádia Margarida dos Santos, moradora na freguesia da Sé em Lisboa.
- [4] I. Cruz, *op. cit*
- [5] “O Laboratório Químico da Casa da Moeda no séc. XIX”, *Matriz: Boletim Interno da INCM*. Lisboa: INCM. (Out. 2012), p. 11. Disponível em <https://www.incm.pt/portal/arquivo/matriz/201210.pdf> (acedido a 12 de Março de 2014)
- [6] L.N. Chernoviz, “Diccionário de Medicina Popular e das Ciências acessórias para o uso das famílias contendo a descrição Causas, symptomas e tratamento das moléstias;

As receitas para cada moléstia; As plantas medicinaes e as alimentícias; As águas minerais do Brasil, de Portugal e de outros paizes; E muitos conhecimentos úteis”, 5ª ed, Paris, em casa do autor Rua Raynouard, 24: 1878, p. 76

- [7] *Bolletim das Ciências Médicas de Lisboa*, Tomo II (1835) 217
- [8] “O Laboratório Químico da Casa da Moeda no séc. XIX”, *Matriz: Boletim Interno da INCM*. Lisboa: INCM. (Out. 2012), p. 11. Disponível em <https://www.incm.pt/portal/arquivo/matriz/201210.pdf> (acedido a 12 de Março de 2014)
- [9] Arquivo Nacional Torre do Tombo – *Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior. Decreto. Preparador do Laboratório da Casa da Moeda e Ajudante do Contador da dita casa*. Registo Geral de Mercês, D. Maria II, liv.7, fl.235v-236, 12 de Março de 1838.
Arquivo Nacional Torre do Tombo – *Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior. Carta. Preparador do Laboratório Químico e Ajudante do Ensaaiador da Casa da Moeda*. Registo Geral de Mercês, D. Maria II, liv.7, fl.241-241v, 6 de Junho de 1838
- [10] “O Laboratório Químico da Casa da Moeda no séc. XIX”, *Matriz: Boletim Interno da INCM*. Lisboa: INCM. (Out. 2012), p. 11. Disponível em <https://www.incm.pt/portal/arquivo/matriz/201210.pdf>, p. 9. (acedido a 12 de Março de 2014)
- [11] J.B.S. Lopes, *Corografia, ou Memoria economica, estadistica, e topografica do reino do Algarve*. Faro: Algarve em Foco Editora (1841) 131. O autor é sócio da Academia das Ciências
- [12] C.A.S. Beato, “Os liceus e as ciências (1836-1860): um estudo sobre o processo de criação das disciplinas de ciências físicas e naturais nos liceus portugueses”, Tese de Doutoramento em Educação, Área de especialização - História da Educação, Instituto de Educação da Universidade de Lisboa, 2011. A páginas 192, nota 5, o autor menciona um *Processo para a renovação de uma licença de estabelecimento de um laboratório químico* e a cota do ANTT MR, M 3578. Disponível em http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/5486/1/ulsd062095_td_Carlos_Beato.pdf (acedido a 12 de Março de 2014)
- [13] Filha de António Cardoso Pereira de Senna Correa e de Maria da Anunciação Cardoso, natural e moradora na freguesia de Santa Catarina, em Lisboa. Foram testemunhas Joaquim Plácido de Macedo, morador na Rua da Quintinha, nº 29, freguesia das Mercês, e António Cardoso Pereira de Senna Correa, morador na Calçada do Combros, freguesia de Santa Catarina, o sogro. Arquivo Nacional Torre do Tombo – *Registo de Casamentos. Paróquia de Sacramento (1845-1859)*, sem nº, p. 8
- [14] Arquivo Nacional Torre do Tombo – *Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior. Carta. 2.º Ensaaiador da Casa da Moeda e Papel Selado, por decreto*. Registo Geral de Mercês, D. Maria II, liv.27, fl.225v, 13 de Maio de 1846
- [15] J.R. Valle, “Classificação geral da legislação portuguesa: desde a publicação do Código Philipino até à Data”, Typ. da Sociedade Propagadora dos Conhecimentos Úteis, Lisboa (1841) 349
- [16] M.H.M. Ferraz, *O Laboratório Químico da Casa da Moeda de Lisboa no Século XIX: Espaço Físico e Instrumentos*, in

- Colóquio Internacional “La Mémoire de la Science. Archives et collections, sources de l’histoire des sciences et des techniques”, Cité des Sciences et de l’Industrie, Muséum National d’Histoire Naturelle, Institut de France, Paris, 27-29 de Junho de 2000
- [17] *Coleção das Decisões do Governo do Império do Brazil em 1860*, Typografia Nacional, Rio de Janeiro (1861) tomo XXIII, p. 471 e segs
- [18] Um delegado da polícia auferiu 700\$000 réis anuais e um escrivão nas comarcas de Lisboa e Porto, 200\$000 réis; para mais comparações ver J.M.J.C. Leite e Vasconcellos, “Coleção oficial de legislação portuguesa”, Imprensa Nacional, Lisboa (1864), 308 e 324
- [19] *Idem*, p. 400.
- [20] I. Cruz, *op. cit.*
- [21] J.S. Ribeiro, “História dos Estabelecimentos científicos, literários e artísticos de Portugal, nos sucessivos reinados da monarquia”, Typografia da Academia Real das Ciências, Lisboa (1879) tomo VIII, 396. Menção a Leal Júnior p. 398
- [22] V.M.V.S. Leitão, “Assentar a primeira pedra: As primeiras Comissões Geológicas portuguesas (1848-1868)”, Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em História e Filosofia das Ciências, especialidade de Epistemologia das Ciências, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2004, 58. Disponível em http://run.unl.pt/bitstream/10362/1118/1/leitao_2004.pdf (acedido a 12 de Março de 2014)
- [23] *Revista popular: semanario de litteratura, sciencia, e industria*, Ano XXVII, Vol. 4, (1851) 17
- [24] *Diário de Pernambuco*, Ano XXVII, nº 32, p. 1. Disponível em <http://ufdc.ufl.edu/AA00011611/06317/1j> (acedido a 12 de Março de 2014)
- [25] Câmara Municipal de Lisboa - *Prospecto do prédio que Francisco Mendes Cardoso Leal pretende acrescentar na rua da Trindade, nº 30*. Arquivo Histórico, Ref. PT/AMLSB/CMLSB/ADMGE-E/23
- [26] O Almanak Popular já o identifica nesta actividade e localização em 1849. *Almanak Popular para o Anno de 1849*. Lisboa: Imprensa Nacional, 1848, p. 117
- [27] *Revista Universal Lisbonense: jornal dos interesses physicos, moraes e litterarios por uma sociedade estudiosa*, Imprensa Nacional, Lisboa (1852), vol. 11, pp. 39, 63, 124, 125, 280
- [28] *Idem*, p. 135
- [29] Todos mencionam o seu nome e a informação “Fábrica, vide nº 31”, dados que se não incluíram por serem repetitivos.
- [30] É usado como corante.
- [31] Dá cor ao fogo-de-artifício.
- [32] Usado também na fotografia. Na medicina utiliza-se como protector em tratamentos radiológicos.
- [33] Arquivo Nacional Torre do Tombo – *Francisco Mendes Cardoso Leal Júnior. Apostila. Primeiro Ensaiador da Casa da Moeda e Papel Selado*. Registo Geral de Mercês, D. Pedro V, liv.18, fl.41v, 9 de Julho de 1860.
- [34] I. Cruz, *op. cit.*
- [35] *Gazeta Médica de Lisboa*, Imprensa Nacional, Lisboa (1865) 231
- [36] Arquivo Nacional Torre do Tombo – *Registo de Óbitos. Paróquia de Sacramento (1856/1870)*. Nº 63, p. 194v

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

GENOTOXICIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂

O dióxido de titânio (TiO₂) é considerado um semicondutor quase ideal para fotocatalise devido à sua elevada estabilidade, baixo custo e também porque é seguro tanto para os seres humanos como para o meio ambiente.

As nanopartículas de TiO₂ são utilizadas em muitos produtos, tais como cosméticos, incluindo protectores solares, pastas dentífricas, produtos farmacêuticos e como aditivos em alimentos. Também têm aplicações nos campos da electrónica, óptica, genómica, proteómica, e da química bioanalítica, nomeadamente em biossensores, devido à sua elevada área superficial, reactividade química acrescida e mais fácil entrada nas células. As nanopartículas de TiO₂ podem entrar nos aquíferos também a partir de restos de plástico, vidro ou detritos metálicos com revestimento destas nanopartículas. Os efluentes das estações de tratamento de águas residuais são os principais responsáveis pela contaminação das águas dos rios pelas nanopartículas de TiO₂.

Pakrashi *et. al* (2014) usaram extremidades da raiz de *Allium cepa* (cebola vermelha) que foram tratadas com dispersões de nanopartículas de TiO₂ em quatro concentrações diferentes (12,5; 25; 50; 100 µg/mL). Através de técnicas de microscopia óptica, de fluorescência e confocal a *laser*, detectaram aberrações cromossómicas nas raízes da cebola vermelha. A bio-absorção de TiO₂ na forma de nanopartículas causou, provavelmente, a produção de espécies reactivas de oxigénio que por sua vez originaram as aberrações cromossómicas e os danos no ADN observados. Os autores concluíram que a exposição a nanopartículas de TiO₂ é capaz de induzir genotoxicidade em plantas em concentrações muito baixas (12,5 µg/mL) devido à internalização das partículas e ao *stress* oxidativo daí resultante.

(adaptado de S. Pakrashi, N. Jain, S. Dalai, J. Jayakumar, P.T. Chandrasekaran, A.M. Raichur, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee, *PLOS ONE* 9 (2014) e87789)

António Mendonça
(mendonca@ubi.pt)



ÁREA DE SÓCIO

email password

[NOVO SÓCIO](#) [RECUPERAR PASSWORD](#)



CHEMPUBSOC EUROPE NEWSLETTER 16

Greetings and salutations, this newsletter is produced for our global chemistry community, and especially for the member Chemical Societies that make up ChemPubSoc Europe



VENCEDOR CHEMRUS 2014

Em 2014 houve um aumento significativo de participações, um total de 20 escolas com 27 vídeos.



PYCA - GRADIVA 2014

O vencedor do PYCA - Gradiva 2014 foi divulgado dia 1 de Maio de 2014 no decorrer do 4º PVChem, na Universidade de Coimbra.



PERIÓDICOS DE QUÍMICA



PRÓXIMOS CONGRESSOS



Visite o site da SPQ



VENCEDORES OLIMPIADAS DE QUÍMICA : 2014

As Finais Nacionais realizaram-se Síldo, dia 3 de Maio. A Final das Olimpíadas de Química Júnior decorreram em Coimbra enquanto



XX ENCONTRO LUSO-GALEGO DE QUÍMICA

Passados 30 anos sobre o nascimento desta ideia estamos a celebrar a realização do XX Encontro Luso-Galego de Química no Porto, Portugal, de 26 a 28 de novembro de



PROJECTO SALCIÊNCIA

Inspiração num composto químico tão comum como o sal - cloreto de sódio - vulgarmente conhecido como sal de cozinha

8th World Congress on Polyphenols Applications: ISANH Polyphenols 2014
06/06/2014 a 06/06/2014
III Encontro em Técnicas de Análise e Caracterização Química
22/06/2014 a 27/06/2014
20th International Symposium on Surfactants in Solution



www.spq.pt



PRÉMIO ALBERTO ROMÃO CAVAS ATRIBUÍDO A AROUS-CROMÃO
Professor Catedrático e Coordenador do Grupo de Química Organometálica do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa.



JORNADAS IBERICAS DE FOTOQUÍMICA
Organizadas pelo IST, pela SPQ e pela RSEQ - Hotel Sana Majihoa, em Lisboa, de 29 de Junho a 2 de Julho de 2014



XII ENCONTRO DE QUÍMICA DOS ALIMENTOS
Organizado pela Divisão de Química dos Alimentos da SPQ e a realizar no Instituto Superior de Agronomia, de 10 a 12 de Setembro de 2014



com o apoio
FCT
Fundação para a Ciência e a Tecnologia

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DA ÁGUA: UMA ACTIVIDADE EXPERIMENTAL ADEQUADA À DISCIPLINA DE FÍSICA E QUÍMICA A – NÍVEL 1

Mário Valente

Colégio D. Duarte, Rua Visconde de Setúbal, 86, Porto
madmage1@yahoo.com

Nesta contribuição descreve-se uma actividade experimental de realização simples, por nós criada e desenvolvida, envolvendo material facilmente acessível em qualquer laboratório escolar, que consiste na determinação da entalpia de vaporização da água, à pressão ambiente. Envolvendo materiais de aquisição fácil e económica, esta actividade enquadra-se perfeitamente no âmbito da disciplina de Física e Química A – nível 1.

INTRODUÇÃO

Apesar da crescente tendência para a “virtualização” da componente prática do ensino das ciências em geral, e da Física e da Química em particular, consideramos que a “fuga” aos laboratórios, muitas vezes tentativamente justificada das mais diversas formas (por exemplo falta de equipamento e/ou reagentes, falta de tempo, falta de informação), traz consequências muito graves no que concerne à cultura científica das gerações de alunos que neste momento frequentam o ensino secundário, e que se já se reflectem no número de candidatos aos cursos superiores nestas áreas.

Acreditamos que a realização de actividades experimentais, além das constantes nos programas das disciplinas envolvendo Física e Química, promovem a aquisição de prática laboratorial e estimulam a formação de espíritos simultaneamente científicos e experimentalistas, essenciais à aquisição de competências e, em última análise, ao gosto por estas áreas basilares da Ciência. Salientamos que a actividade proposta de seguida se enquadra perfeitamente no âmbito do primeiro ano da disciplina bianual de Física e Química A, do ensino secundário [1].

A determinação experimental de grandezas de valores conhecidos é sempre um desafio interessante para os alunos já que permite a comparação com valores tabelados, passando o trabalho a assumir, além do mais, uma dimensão de desafio: “será que conseguimos chegar ao valor correcto?”. Assim, propõe-se, neste artigo, a determinação experimental da entalpia de vaporização da água (à pressão ambiente) por um método simples e de resultados razoavelmente exactos quando comparados com o valor conhecido.

PRÁTICA DE LABORATÓRIO

Esta actividade requer a utilização de *garrafas termos* (de paredes duplas), de aquisição fácil e barata no comércio (por exemplo lojas de artigos orientais), e de termómetros digitais com uma precisão mínima de 0,1 °C, correntemente utilizados em muitos trabalhos de realização obrigatória, em várias disciplinas do ensino secundário.

Inicialmente procede-se ao aquecimento, até à ebulição, de uma dada massa de água (cerca de 500 mL), e à medição da massa da *garrafa termos* vazia (m_0). De seguida coloca-se alguma da água fervente na *garrafa termos*, até cerca de 5 cm do gargalo, tendo o cuidado de não deixar cair água nas paredes exteriores do recipiente. Agita-se **cuidadosamente**(!) a *garrafa termos* durante cerca de 10 s de modo a permitir que a temperatura das paredes interiores do recipiente (e da água nele contida) estabilize. Mede-se então a massa da *garrafa termos* cheia com água (massa inicial, m_i) e a temperatura da água (temperatura inicial, Θ_i). Então, com uma “palhinha”, ou um tubo de borracha, sopra-se gentilmente, durante cerca de 20 s, para a superfície livre da água contida na *garrafa termos* para favorecer a vaporização de alguma água, tendo o cuidado de impedir que a palhinha (ou o tubo) toque quer na água aí contida, quer nas paredes do recipiente. Findo este tempo, determina-se a massa da *garrafa termos* (massa final, m_f) e a correspondente temperatura da água (temperatura final, Θ_f).

A massa de água restante no interior da *garrafa termos* (não vaporizada), calculada segundo:

$$m_a = m_f - m_0 \quad (\text{Eq. 1})$$

cedeu o calor necessário à vaporização (Q_{vap}) da massa de água vaporizada (m_v), que é igual à diferença de massas entre a *garrafa termos* cheia inicial e cheia final, calculada segundo:

$$m_v = m_i - m_f \quad (\text{Eq. 2})$$

Admitindo que a capacidade térmica mássica da água é constante no intervalo de temperaturas considerado (e igual a 4186 J/(kg·°C)), pode-se calcular o calor envolvido no processo de vaporização, segundo:

$$Q_{vap} = 4186 \times m_a \times (\Theta_f - \Theta_i) \quad (\text{Eq. 3})$$

O cálculo da entalpia de vaporização da água pode então ser feito segundo:

$$\Delta H_{vap} = - Q_{vap} \div m_v \quad (\text{Eq. 4})$$

O sinal negativo presente na equação 4 é devido ao facto da massa de água que vaporizou ter absorvido o calor calculado segundo a equação 3.

Para efeitos de comparação citam-se os resultados de uma experiência típica efectuada no nosso laboratório:

$$m_v = 0,28390 \text{ kg}; m_i = 0,50256 \text{ kg}; m_f = 0,50034 \text{ kg}; \\ \theta_i = -87,8 \text{ }^\circ\text{C}; \theta_f = 82,3 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Assim, segundo a equação 2:

$$m_v = m_i - m_f \\ m_v = 0,50256 \text{ kg} - 0,50034 \text{ kg} = 0,00222 \text{ kg}$$

segundo a equação 1:

$$m_a = m_f - m_o \\ m_a = 0,50034 \text{ kg} - 0,28390 \text{ kg} = 0,21644 \text{ kg}$$

segundo a equação 3:

$$Q_{vap} = 4186 \times m_a \times (\theta_f - \theta_i) \\ Q_{vap} = [4186 \text{ J/(kg}\cdot^\circ\text{C)}] \times 0,21644 \text{ kg} \times (82,3 \text{ }^\circ\text{C} - 87,8 \text{ }^\circ\text{C}) = \\ = -4,98 \cdot 10^3 \text{ J}$$

e segundo a equação 4:

$$\Delta H_{vap} = -Q_{vap} \div m_v \\ \Delta H_{vap} = 4,98 \cdot 10^3 \text{ J} \div 0,00222 \text{ kg} = 2,24 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

ANÁLISE E CRÍTICA DOS RESULTADOS

Numa aula em que vários grupos realizem o trabalho, e para efectuar a análise dos dados, aconselha-se o cálculo da média dos resultados, do correspondente desvio médio (dm) e do erro relativo (ER) associado à determinação experimental (X_e), relativamente ao valor tabelado (X_t) que é $2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$ [2].

O desvio médio associado a uma série de n experiências é determinado segundo:

$$dm = \frac{\sum_{i=1}^n |X_e - X_t|}{n} \quad (\text{Eq. 5})$$

O erro relativo é determinado segundo:

$$ER = \frac{|X_t - X_e|}{X_t} \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

e considerando os dados do exemplo apresentado, tem-se:

$$ER = (2,26 \cdot 10^6 - 2,24 \cdot 10^6) \times 100 \div 2,26 \cdot 10^6 = 0,885\%$$

Deve salientar-se aos alunos que os resultados experimentais são afectados de erros devido a uma série de razões que, neste caso específico, entre outras, incluem:

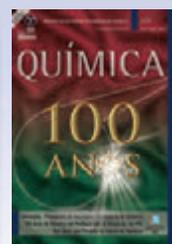
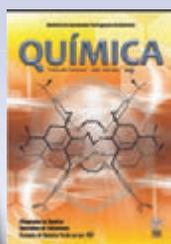
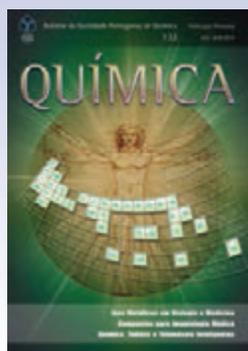
- remoção de água por contacto com a palhinha (ou tubo);
- remoção de água por projecção devido a soprar com demasiado vigor;
- remoção de calor por introdução do termómetro na água, na segunda medição;
- para um conjunto de experiências realizadas no nosso laboratório obtivemos o resultado: $2,3(\pm 0,1) \cdot 10^6 \text{ J/kg}$ ($ER = 3,5\%$).

CONCLUSÃO

A actividade experimental sugerida neste artigo constitui um exemplo de um trabalho experimentalmente bastante acessível, didáctica e pedagogicamente enriquecedor, que permite aos alunos um contacto prático com uma técnica calorimétrica básica, enquanto observam o fenómeno estudado (vaporização da água). É importante notar que os resultados experimentais obtidos são bastante próximos do valor tabelado. O maior cuidado a ter durante a execução laboratorial resume-se a evitar queimaduras térmicas devido a contacto com água a elevada temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Programa da disciplina de Física e Química A (níveis 1 e 2) 10.º ou 11.º anos: <http://www.dgicd.min-edu.pt/ensinos-secundario/> (Ministério da Educação e Ciência, acedido em 9-1-2014).
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy_of_vaporization (acedido em 9-1-2014).

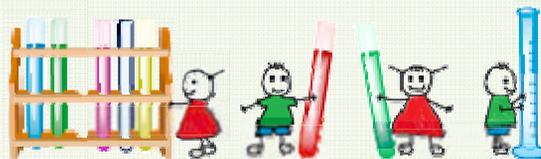


Publique no boletim QUÍMICA
(bquimica@quimica.uminho.pt)

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 reciclagem vai ser novamente o tema da actividade proposta. Depois da separação dos materiais na edição anterior, vamos experimentar a reciclagem do papel. Ao reciclar papel estamos não só a contribuir para a diminuição da produção de resíduos urbanos, como também a diminuir os custos ambientais do processo de produção de papel. Vamos descobrir como, e vamos salvar árvores!

Papel reciclado

Atenção: O manuseamento da misturadora deverá ser feito por um adulto.



Material:

- Papel de jornal
- Tesoura
- Régua
- Tigela grande
- Copo de medida
- Água
- Misturadora eléctrica (opcional)
- Garfo de plástico
- 2 pedaços de *nylon* (30 x 30 cm)
- Bastidor de plástico de bordar (cerca de 15 cm de diâmetro)
- Rolo da massa
- Secador de cabelo (opcional)



Procedimento:

1. Cortar um pedaço de jornal (30 x 40 cm).
2. Com as mãos desfazer o papel em pequenos pedaços (1 cm de lado) para dentro da tigela.



3. Adicionar 120 mL de água e deixar repousar durante 2 dias. Em alternativa colocar a água e o papel na misturadora e, depois de bem fechado, misturar em velocidade média durante 5 minutos (deverá ser um adulto a fazer este passo!). Tendo-se obtido uma **polpa de papel** dever-se-á passar ao passo 5.
4. Misturar o papel com um garfo de plástico até que se desfaça em **polpa**.



5. Colocar um dos pedaços de *nylon* no bastidor, esticando-o.
6. Com o garfo de plástico colocar a polpa de papel no bastidor, espalhando-a de um modo o mais homogêneo possível.



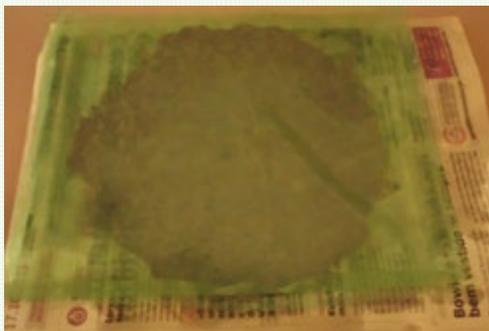
7. Retirar cuidadosamente o *nylon* do bastidor e colocar sobre um jornal, de modo a que a **polpa** fique para cima.
8. Colocar o segundo pedaço de *nylon* sobre a polpa (fica *nylon-polpa-nylon*).



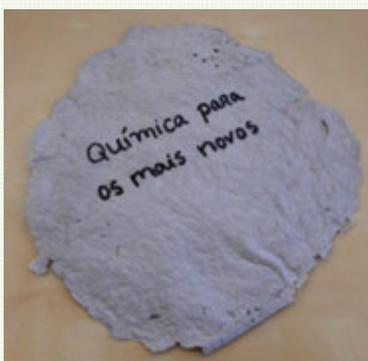
9. Com o auxílio do rolo retirar o excesso de água da polpa, passando várias vezes por cima do *nylon*. Pode-se proteger o rolo com película aderente se o rolo for de madeira.



10. Sem retirar o *nylon*, colocar o papel num local seco e deixar secar de um dia para o outro. Em alternativa um adulto poderá secar com o secador.

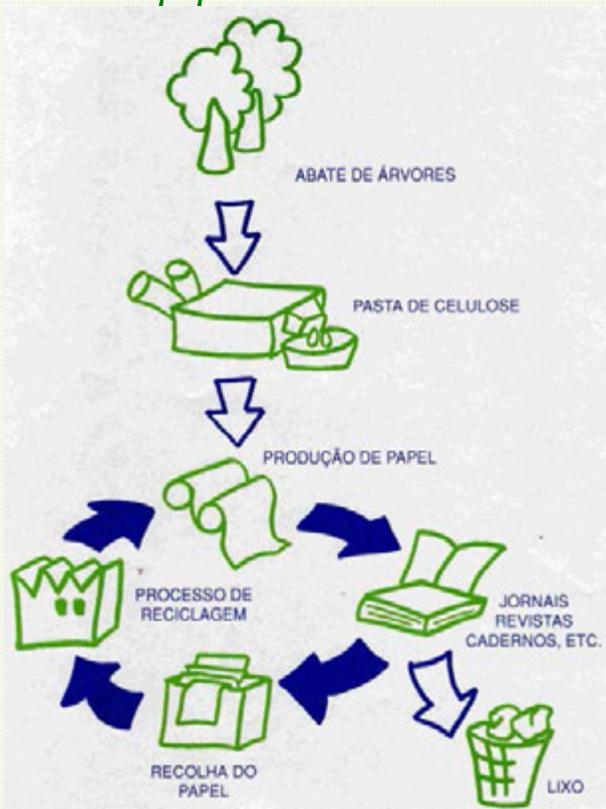


11. Remover o papel do *nylon* e está pronto o **papel reciclado!**



Explicação:

O papel é feito a partir da madeira das árvores. A madeira é desfeita em fibras pequenas – a polpa de madeira. Esta polpa é lavada e pressionada de modo a obterem-se as folhas de papel. As plantas produzem uma grande variedade de compostos químicos, dos quais se destacam alguns hidratos de carbono (açúcares) complexos. Um destes hidratos de carbono é um polímero chamado celulose, o qual é o principal constituinte da polpa da madeira. Nas plantas a celulose serve para lhes conferir estruturas mais rígidas. A pasta de celulose que se obtém do processamento da madeira pode ser convertida em muitos produtos diferentes como o papel, o cartão e o *rayon* (tecido). Para reciclar o papel é necessário separar as fibras que o constituem, que é o que acontece quando colocamos o papel em água - as ligações fracas que mantêm as fibras juntas são quebradas permitindo que as

Ciclo do papel

Fonte: <http://abfgreciclagem.wordpress.com/2010/03/18/the-cycle-of-paper-o-ciclo-do-papel/>

separemos mecanicamente. O papel assim reciclado pode ser novamente transformado em jornais, revistas ou cadernos, pronto para mais uma volta no ciclo do papel. Na realidade, por cada ciclo de reciclagem as fibras de celulose vão ficando cada vez mais pequenas, e por isso ficam mais fracas, o que limita o número de vezes que podemos reciclar o papel. A reciclagem industrial de papel baseia-se essencialmente neste processo, embora numa escala muito maior que inclui ainda processos de lavagem e de branqueamento mais eficazes. Na nossa experiência, o papel reciclado ficou com uma cor acinzentada devido às tintas com que o jornal estava impresso. Ao reciclar papel estamos a preservar o meio ambiente já que reduzimos a necessidade de cortar árvores.

Bibliografia

Adaptado de *Celebrating Chemistry: Recycling – chemistry can!* American Chemical Society, 2008.



12th International Chemical and Biological Engineering Conference

A 12th *International Chemical and Biological Engineering Conference* (CHEMPOR 2014) é organizada pelo Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e Ordem dos Engenheiros e terá lugar no Porto, entre os dias 10 e 12 de Setembro de 2014.

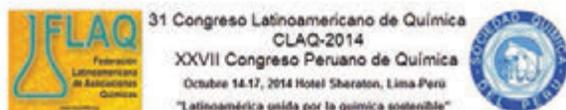
CHEMPOR é o principal evento Português, onde a investigação e a indústria se encontram para discutir áreas de investigação recente e de ponta em engenharia química e biológica, numa atmosfera excelente e dinâmica.

A conferência vai apresentar os resultados e desenvolvimentos mais recentes em: Engenharia Biológica; Engenharia Química - Fundamentos e Prática; Produtos Químicos e Materiais; Educação e Sociedade; Energia; Modelação Multi-escala e Simulação; Sustentabilidade e Meio Ambiente.

chempor2014@fe.up.pt

<http://chempor.ordemengenheiros.pt/pt/>

31.º Congresso Latinoamericano de Química 2014



31.º Congresso Latinoamericano de Química 2014 (CLAQ 2014)

A Sociedade Química do Perú (SQP), com o patrocínio da *Federación Latinoamericana de Asociaciones Químicas* (FLAQ), organiza o 31.º *Congreso Latinoamericano de Química* (CLAQ-2014) e o *XXVII Congreso Peruano de Química*, que se realizará de 14 a 17 de Outubro de 2014 na cidade de Lima, Perú.

Ambos os eventos incluirão conferências a cargo de investigadores latino-americanos; mesas redondas sobre temas variados como segurança alimentar, química verde e investigação na América Latina; apresentação de trabalhos de investigação e cursos que têm como objectivo a actualização de conhecimentos dos químicos. A FLAQ e a SQP pretendem que este congresso seja um ponto de encontro onde os químicos latino-americanos possam divulgar os seus trabalhos e estabelecer colaborações.

sqpcongreso@gmail.com

<http://sqperu.org.pe/31-congreso-latinoamericano-quimica-2014/>



8th Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry (EAMHC-2014)

O 8th *Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry* (EAMHC-2014) será organizado pela *Javakhishvili Tbilisi State University* e pela Associação dos Químicos Profissionais da Geórgia. A reunião será realizada em Tbilisi (Geórgia) no período de 20 a 24 de Setembro de 2014.

A série de conferências *Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry* é um evento científico que foi iniciado na Rússia e que desde 2000 tem atraído participantes oriundos tanto da indústria como da academia, bem como da Europa e Ásia.

O 8th *Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry* continuará a mesma tradição dos encontros anteriores, oferecendo um programa científico onde especialistas internacionais apresentarão os mais recentes desenvolvimentos na química de compostos heterocíclicos, compostos heterocíclicos biologicamente activos (tanto produtos farmacêuticos como agroquímicos), produtos naturais heterocíclicos e análogos e compostos heterocíclicos em síntese.

O Encontro vai permitir criar um ambiente para discussões profundas, destacando a importância da química dos compostos heterocíclicos na indústria e na academia. Existe também espaço para contribuições orais e em painel para permitir a apresentação dos últimos trabalhos dos investigadores presentes.

maiamer@hotmail.com

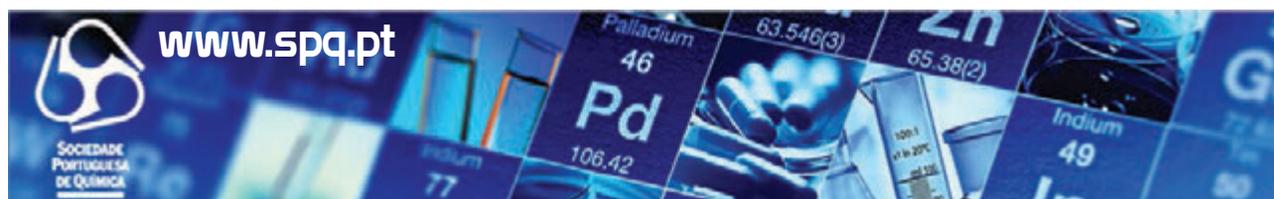
<http://chemistry.ge/conferences/eamhc-2014/index.html>



15th International Symposium on Preparative and Industrial Chromatography and Allied Techniques (SPICA 2014)

O 15th *International Symposium on Preparative and Industrial Chromatography and Allied Techniques* (SPICA 2014) terá lugar entre 5 e 8 de Outubro de 2014 no Centro de Congressos de Basileia.

Desde há 28 anos, este Simpósio é o principal evento de actualização do estado da arte na área da cromatografia preparativa e industrial. Trata-se de um fórum multidisciplinar para especialistas activos em todos os ramos de investigação fundamental e de aplicações práticas da ciência de separação preparativa no campo da química, farmácia, biologia, polímeros e biotecnologia.



Estão previstos *Workshops* com a participação de especialistas de todo o mundo, que irão partilhar a sua experiência e dar uma visão geral das principais áreas de cromatografia preparativa.

Durante as sessões do simpósio, serão apresentadas as mais recentes inovações no campo das técnicas de purificação. Os temas abordados vão desde a descoberta até ao desenvolvimento de processos e aplicações industriais. Os mais recentes avanços em modelação de processos e processos inovadores estarão em destaque, tendo em conta os aspectos regulatórios, ambientais e económicos. Os avanços recentes no campo de fases estacionárias também será um tema do programa, bem como as novas tendências em tecnologias de purificação por membrana, extracção e outras.

No SPICA 2014 será possível contactar os principais fornecedores. Para todos – químicos, engenheiros e biotecnólogos – com requisitos de pureza, rendimento e produtividade, o Simpósio irá fornecer uma fonte de novas ideias e oportunidades de interagir com os colegas da academia e da indústria, assim como descobrir as últimas tendências e necessidades na área *downstream*.

secretariat@ldorganisation.com

http://www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915759



19th International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC19)

A série de simpósios ISIC (*International Symposium on Industrial Crystallization*) é organizada pelo grupo de trabalho sobre cristalização da Federação Europeia de Engenharia Química (EFCE). Tal como nas edições anteriores, o ISIC19 visa proporcionar uma oportunidade única de contacto entre investigadores e engenheiros de todas as disciplinas, da academia e da indústria, e entre os mais novos e os mais experientes.

A cristalização ocorre na maioria dos sistemas físicos, biológicos e químicos, e é explorada hoje em milhares de aplicações, desde a produção de matérias-primas até produtos farmacêuticos, ingredientes de alimentos e na química fina. O simpósio ISIC 19 apresenta assim uma visão ampla da ciência e da tecnologia de cristalização desde os fundamentos às aplicações, levando em conta os novos resultados e produtos. O desenvolvimento de processos de cristalização, das moléculas aos equipamentos, contribui para um melhor controlo da qualidade do produto e da sustentabilidade dos processos.

isic19@inp-toulouse.fr

<http://inpact.inp-toulouse.fr/ISIC2014/>

Dedicated to High Quality Content


ChemPubSoc Europe

Its journals:



*2012 Release of Journal Citation Reports®
Source: Thomson Reuters 2012 Citation Data

Its member societies:



www.chempubsoc.eu



28 Junho – 7 Julho 2014 em Cancun, México

Shechtman International Symposium on Sustainable Mining, Minerals, Metal and Materials Processing
 symposiums@flogen.org
 www.flogen.org/ShechtmanSymposium

29 Junho – 2 Julho 2014 em Lisboa

4.^{as} Jornadas Ibéricas de Fotoquímica
 4jif@chemistry.pt
 4jif.eventos.chemistry.pt/

6 – 11 Julho 2014 em Taline, Estónia

EUICHEM 2014
 euchem2014@ttu.ee
 www.euchem2014.ttu.ee

6 – 11 Julho 2014 em Chiang Mai, Tailândia

2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2014)
 macro2014thailand@gmail.com
 www.macro2014.com/

13 – 18 Julho 2014 em Toronto, Canadá

23rd International Conference on Chemistry Education (ICCE-23)
 icce2014@chem.utoronto.ca
 www.icce2014.org

13 – 18 Julho 2014 em Sapporo, Japão

XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014)
 icomc2014@ec-pro.co.jp
 www.ec-pro.co.jp/icomc2014

13 – 18 Julho 2014 em Bordéus, França

XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry
 d.bassani@ism.u-bordeaux1.fr
 www.photoiupac2014.fr

10 – 14 Agosto 2014 em S. Francisco, EUA

13th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry
 kracke@dow.com
 www.iupac2014.org

17 – 21 Agosto 2014 em Durban, África do Sul

5th IUPAC Conference on Green Chemistry (ICGC-5)
 sasdestria@yahoo.com
 www.saci.co.za/greenchem2014

18 – 20 Agosto 2014 em Pequim, China

5th International Conference and Exhibition on Analytical & Bioanalytical Techniques (Analytica Acta 2014)
 analytica2014@omicsgroup.us
 www.pharmaceuticalconferences.com/analytical-bioanalytical-techniques-2014/

24 – 28 Agosto 2014 em Praga, República Checa

XVth International Meeting on Boron Chemistry (IME Boron XV)
 gruner@iic.cas.cz
 www.imeboronxv.cz

31 Agosto – 4 Setembro 2014 no Porto

European Conference on Thermophysical Properties
 ectp2014@fc.up.pt
 ectp2014.fc.up.pt/

31 Agosto – 4 Setembro 2014 em Istambul, Turquia

5th EuCheMS Chemistry Congress
 tkd@turchemsoc.org
 www.euchems2014.org

31 Agosto – 5 Setembro 2014 em Lausana, Suíça

65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
 events@ise-online.org
 www.annual65.ise-online.org/

7 – 11 Setembro 2014 em Lisboa

EFMC-ISMIC 2014 - XXIII International Symposium on Medicinal Chemistry
 info@LDOrganisation.com
 www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english &cle_menus=1238915495

10 – 12 Setembro 2014 em Lisboa

XII Encontro de Química dos Alimentos
 12eqa@chemistry.pt
 www.12eqa.eventos.chemistry.pt

10 – 12 Setembro 2014 no Porto

12th International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR 2014)
 colegios@ordemdosengenheiros.pt
 chempor.ordemengenheiros.pt/pt/

14 – 19 Setembro 2014 em S. Paulo, Brasil

4th International Nuclear Chemistry Congress (INCC 2014)
 anamaria@ipen.br
 acquacon.com.br/4thincc/

16 – 19 Setembro 2014 em Toulouse, França

19th International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC19)
 isic19@inp-toulouse.fr
 inpact.inp-toulouse.fr/ISIC2014/

20 – 24 Setembro 2014 em Tbilisi, Geórgia

8th Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry (EAM-HC-2014)
 maiamer@hotmail.com
 chemistry.ge/conferences/eamhc-2014/index.html

5 – 8 Outubro de 2014 em Basileia, Suíça

15th International Symposium on Preparative and Industrial Chromatography and Allied Techniques (SPICA 2014)
 secretariat@ldorganisation.com
 www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english &cle_menus=1238915759

14 – 17 Outubro 2014 em Lima, Perú

31.º Congreso Latinoamericano de Química CLAQ-2014
 sqpcongreso@gmail.com

sqperu.org.pe/31-congreso-latinoamericano-quimica-2014/

20 – 25 Outubro 2014 em Shangai, China

8th International Conference on Biodiversity and 28th International Symposium on the Chemistry of Natural Products (ICOB-8 & ISCNP-28)

yeye@mail.shcnc.ac.cn

ispnc.csp.escience.cn

26 – 29 Outubro 2014 em Bordéus, França

4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA 2014)

aymonier@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

isha2014.univ-bordeaux.fr

27 – 31 Outubro 2014 em Oaxaca, México

8th International Meeting on Photodynamics and Related Aspects

photodynamics@uaem.mx

www.photodynamics.hol.es/

2 – 5 Dezembro 2014 em Tsukuba, Japão

10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014)

ipc2014@spsj.or.jp

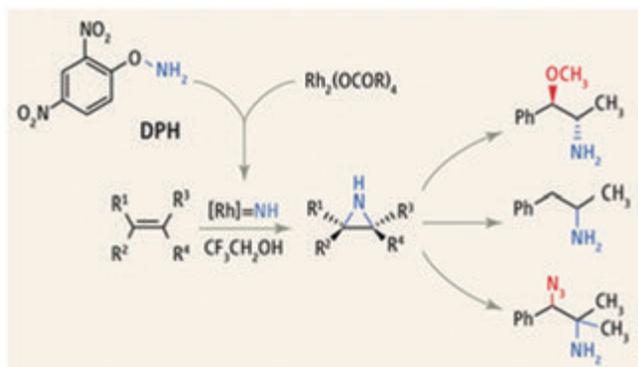
www.main.spsj.or.jp/ipc2014/

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

SÍNTESE *ONE-POT* DE AZIRIDINAS

Investigadores americanos descobriram um método de síntese *one-pot* para obtenção de aziridinas, compostos heterocíclicos de três membros, importantes intermediários para a introdução de nitrogénio em moléculas mais complexas, incluindo fármacos. A síntese e a química de aziridinas têm sido objecto de uma investigação intensa durante os últimos 25 anos, existindo vários métodos para a obtenção destas moléculas. A maioria destes métodos envolve a transferência de nitrenos substituídos, gerados pela utilização de oxidantes fortes, para a ligação C=C de olefinas ou a transferência de carbenos substituídos para a ligação C=N de iminas. Normalmente, estas moléculas são estabilizadas pelo uso de grupos protectores no átomo de nitrogénio. No entanto, a remoção destes grupos protectores, necessária para promover reacções subsequentes, é geralmente problemática e resulta, na maior parte das vezes, na indesejável abertura do anel. Claramente, a síntese directa de N-H (ou seja, N não protegido) e N-alkil aziridinas obviaria este problema. No entanto, a descoberta de um método suficientemente viável de obtenção destas moléculas por esta via tem escapado aos químicos sintéticos.

Recentemente, foi desenvolvido, por um grupo de investigadores norte-americanos, um método directo para a preparação de N-H e N-Me aziridinas a partir de olefinas em condições reaccionais suaves, ambientalmente sustentáveis, e que evita a necessidade de um grupo N-protector. Num artigo publicado recentemente na revista *Science*, estes investigadores apresentam uma via sintética simples, segura e directa, de conversão quimiosselectiva e estereoespecífica de uma grande variedade de olefinas às correspondentes aziridina. O processo é catalisado por ródio na ausência de agentes oxidantes.



“Os resultados sintéticos e mecanísticos surpreendentes apresentados no nosso trabalho constituem uma mudança de paradigma e será de grande interesse não só para os químicos sintéticos e medicinais, mas também para os químicos teóricos, estruturais e organometálicos”, disse László Kurti, um dos co-autores do trabalho. “Este avanço importante não só permite o acesso a importantes aziridinas N-H estereoespecíficas a partir de uma ampla gama de substratos, como fá-lo em condições suaves usando reagentes simples”, comenta James Bull, que investiga a síntese de aziridinas no *Imperial College London*, no Reino Unido.

“A formação catalítica do nitreno reactivo sem a necessidade de uma base ou oxidante adicional é crucial, permitindo que grupos funcionais extremamente sensíveis sejam tolerados. Como resultado, este método proporciona um muito melhor acesso a intermediários sintéticos valiosos.” No entanto, a equipa reconhece que a reacção é limitada por não ser enantioselectiva. “Uma versão enantioselectiva desta transformação seria altamente desejável, mas actualmente não temos um catalisador quirais adequado que produza níveis adequados de indução assimétrica”, disse Kurti. “O desenvolvimento de novos ligandos quirais e catalisadores é um dos principais focos do nosso esforço colaborativo”, concluiu.

(adaptado de “Simple route to add nitrogen to drugs”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/01/simple-aziridine-route-introduce-nitrogen-drugs> e de J.L. Jat, M.P. Paudyal, H. Gao, Q.-L. Xu, M. Yousufuddin, D. Devarajan, D. H. Ess, L. Kurti, J.R. Falck, *Science* **343** (2014) 61, DOI:10.1126/science.1245727)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)