

Boletim da Sociedade
Portuguesa de Química

5,00 € - Distribuição
gratuita aos sócios da SPQ

abril-junho
Vol. 48 | N.º 173 | 2024
Publicação Trimestral

Química



Química

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

abril-junho | Vol. 48 | N.º 173 | 2024

Q

ÍNDICE

BOLETIM DA SOCIEDADE
PORTUGUESA DE QUÍMICA

abril-junho
Vol. 48 | N.º 173 | 2024



Editorial | 70

Direção | 71

Perspetiva

72

Os Jovens Químicos Portugueses | 72

Alunos em Química, Precisam-se! | 74

Notícias | 77

Atualidades Científicas | 91

Ongoing

95

DynaPro: Avaliação da Quiralidade Dinâmica no Resgate da Melanostatina na Terapia da Parkinson | 95

Teses

96

Development of Novel Chiral and Topological Magnets | 96

Artigos

97

DES Solve: Inovação à Base de Açúcares, Aminoácidos e Ácidos Orgânicos | 97

Imunossensores Eletroquímicos para Melhorar o Diagnóstico do Cancro da Mama | 102

Eléctrodos Orgânicos Baseados em Estruturas Orgânicas Covalentes Redox-Ativas para Baterias de Lítio | 109

Contaminantes Emergentes na Água: Presença de Antibióticos, e Agora? | 119

Imagens Magnéticas e Térmicas | 127

Mecanismos de Mistura em Reatores Químicos 2D | 130

Nas Redes | 137

Química Entre Nós | 138

Espaço dos Mais Novos | 139

Destaques | 141

Agenda | 143



Esta edição do QUÍMICA contou com um contributo inestimável do Grupo de Químicos Jovens (GQJ) da SPQ. O GQJ participou na definição da CAPA (trata-se de uma representação artística em que não há qualquer correspondência das cores das esferas com as cores convencionadas para os átomos, pelo que as "estruturas" apresentadas não possuem existência real), em várias secções deste número, nomeadamente na secção PERSPECTIVA, através dos convites dirigidos aos autores dos textos das secções ONGOING, TESES e ARTIGOS, e com as notícias das iniciativas e eventos em que o GQJ se envolveu recentemente.

O GQJ é um grupo muito dinâmico dentro da SPQ, cujos objetivos visam incentivar a colaboração

e a troca de conhecimentos entre jovens químicos portugueses, promover a divulgação da Química, em particular junto dos mais jovens, e representar os químicos jovens portugueses em estruturas internacionais, como a *European Young Chemists Network* (EYCN). São sobejamente conhecidas as iniciativas promovidas pelo GQJ desde a sua criação a 8 de dezembro de 2007 e que visam concretizar aqueles objetivos: o *PYCheM* (*Portuguese Young Chemists Meeting*), um Encontro bienal fundamentalmente dirigido ao ensino superior/academia, cuja próxima edição se realizará em Faro, de 28 a 30 de abril de 2025; o *PYCA* (*Portuguese Young Chemists Award*), um prémio bienal que apoia a excelência da Química desenvolvida por jovens investigadores, bem como a capacidade para comunicar a relevância dos seus trabalhos à sociedade em geral, e em que o QUÍMICA tem colaborado através da publicação dos artigos vencedores; o *ChemRus*, um concurso de vídeo anual dirigido a estudantes dos ensinos básico e secundário e de cujos resultados da 13.ª edição damos notícia neste número; o *FlashChem*, um concurso de fotografia dirigido a estudantes do ensino superior (a fotografia vencedora da edição de 2022 foi capa do N.º 168 do QUÍMICA); e *A Química nas Escolas*, um conjunto de *workshops* de divulgação pelas escolas do país, procurando mostrar que a Química não é tão complicada como se julga, sendo uma área científica relevante, com saídas profissionais atrativas e com futuro.

Neste número publicamos um estudo do GQJ com o objetivo de traçar o perfil atual do jovem químico português. O estudo inclui a informação relativa à sua formação académica e profissional, à área da Química e aos sectores (indústria ou academia; público ou privado) e à localização (Portugal ou estrangeiro) onde a atividade é exercida. A maioria dos inquiridos tem qualificações elevadas e trabalha no meio académico devido à falta de investimento em empregos para doutorados e à escassez de indústrias químicas em Portugal. Esta situação tem como consequência a emigração, mostrando que os esforços atuais em Portugal para reter estes profissionais são insuficientes.

O empenho, a energia e a criatividade dos jovens são essenciais para enfrentar os desafios que se colocam atualmente na sociedade. Estes atributos parecem inquestionáveis nos jovens químicos portugueses na procura de soluções onde a Química desempenha um papel relevante. No entanto, a preocupação emerge quando se prevê que o número de licenciados na área da Química, em Portugal, irá baixar nos próximos anos (*vide* o texto de Isabel Ribau neste número), a que acresce o problema da falta de diplomados nos cursos de formação de professores de Física e Química e a qualidade do ensino nestas áreas, situação que se tem agravado ao longo dos últimos anos (veja-se o texto de João Paulo Leal no N.º 170 do QUÍMICA). A reflexão sobre estes dados continua na ordem do dia e as soluções tardam a chegar... Resta-nos o consolo que o futuro da Química pode ser risonho e está intrinsecamente ligado às capacidades dos jovens químicos de hoje, nomeadamente daqueles nascidos no jardim à beira-mar plantado.

>

Paulo Mendes

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
 PROPRIEDADE DE SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
 NIPC: 501 139 265
 ISSN 0870 – 1180
 Registo na ERC n.º 125 525
 Depósito Legal n.º 51 420/91
 Publicação Trimestral
 N.º 173, abril - junho 2024

REDAÇÃO, EDIÇÃO E ADMINISTRAÇÃO

Av. da República, 45 - 3.ª Esq. - 1050-187 Lisboa
 Tel.: 217 934 637 • Fax: 217 952 349
 bspq@uevora.pt • www.spq.pt

Diretor: Paulo Mendes

Diretores-adjuntos: Ana Paula Esteves, Bruno Machado, Maria José Lourenço, Pedro S. F. Mendes, Vasco D. B. Bonifácio

Comissão de Aconselhamento Editorial:

Augusto Tomé, Helder T. Gomes, João Paulo R. F. André, Joaquim L. Faria, Jorge Morgado, Mário N. Berberan-Santos

ESTATUTO EDITORIAL

Disponível em:
www.spq.pt/boletim/estatuto_editorial

PUBLICIDADE

Sociedade Portuguesa de Química
 secretariado@spq.pt

DESIGN GRÁFICO E PAGINAÇÃO

Rodrigo Nina
www.rodrigonina.com
rodrigo.pnina@gmail.com
 Tel.: 964 819 822

IMPRESSÃO E ACABAMENTO

Sersilito, Empresa Gráfica, Lda.
 Travessa Sá e Melo, 209, Apartado 1208
 4480-116 Gueifães, Maia
 +351 229 436 920
administracao@sersilito.pt
 Tiragem: 1.300 exemplares

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direção do QUÍMICA. São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas. As normas de colaboração e as instruções para os autores podem ser encontradas no sítio web da SPQ.

PUBLICAÇÃO SUBSIDIADA PELA

FCT Fundação
 para a Ciência
 e a Tecnologia

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

Absentismo na Universidade: Todos Perdem

Vencida a pandemia, tentamos recuperar em todas as frentes, desde as perdas de aprendizagem, ao desinteresse nos cursos, passando pelos comportamentos disruptivos de vários estudantes, e talvez, pelo problema mais persistente e generalizado de todos, como seja o aumento acentuado do absentismo dos estudantes.

Lançado o debate sobre o impacto dos momentos de Avaliação Distribuída na assiduidade da Licenciatura em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, foi proposto que se analisasse, para os estudantes acabados de entrar, o seu comportamento relativamente à presença nas aulas do segundo semestre do primeiro ano, sobretudo nas aulas teóricas.

As consequências académicas do absentismo começam a provocar uma profunda preocupação entre professores, educadores e investigadores, particularmente desde que recuperamos da pandemia da COVID-19. Um estudo recente, para o caso norte-americano [1], revela um aumento impressionante de 91% de alunos cronicamente ausentes – *i.e.*, faltando a mais de 10% dos dias letivos – entre os anos letivos de 2018-19 e 2021-22, atingindo uns perturbantes 6,5 milhões de estudantes. Este aumento do absentismo crónico afeta diversos grupos, incluindo estudantes com deficiência.

E embora o absentismo sempre tenha sido um problema de uma forma ou de outra, não há como ignorar que a pandemia da COVID-19 exacerbou a situação. Entre o ambiente virtual de aprendizagem, o aumento das preocupações com a saúde mental e física, e os novos hábitos relativos ao uso de transportes públicos (normalmente escassos e pouco fiáveis), as ausências dos alunos têm aumentado.

A falta de meios dos estudantes de contextos menos favorecidos traduz-se frequentemente em problemas relacionados com a dificuldade de transportes e a ausência de uma rede de apoio social devidamente dotada de recursos para além do suporte essencial. As consequências são notórias no desempenho dos estudantes, baixando as suas classificações e aumentando o tempo necessário para completar os cursos. As faltas regulares diminuem a capacidade de estudo independente, reduzem o



envolvimento dos estudantes nas atividades coletivas de aprendizagem, bem como o seu próprio envolvimento social. Se, por um lado, estudos recentes revelam consistentemente que a frequência regular conduz a um melhor exercício académico, por outro, o absentismo pode levar ao desinteresse e ao fraco desempenho, prejudicando o desenvolvimento e o sucesso dos estudantes [2].

Mesmo em unidades curriculares optativas em anos mais avançados, o absentismo torna-se notório, revelando que não é uma simples questão de compulsão. Questionados sobre os motivos do seu comportamento, as respostas dos estudantes incluem fatores como tempos longos de permuta entre o domicílio e a universidade (reflexo de uma crise habitacional cada vez mais acentuada), acesso a meios complementares de informação, e fraca valorização do tempo de contacto com o professor. E os efeitos sentem-se em ambos os sentidos afetando também a qualidade e o envolvimento do docente.

O fenómeno tem de ser entendido e tratado, sendo óbvio que penalizar as ausências não é solução, já que toda a gente é prejudicada com o absentismo, incluindo os estudantes regularmente presentes.

[1] T. S. Dee, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2024**, *121*, e2312249121. DOI: 10.1073/pnas.2312249121.

[2] V. Limonova, A. M. P. dos Santos, J. H. P. S. Mamede, V. M. de Jesus Filipe, *Maximising Attendance in Higher Education: How AI and Gamification Strategies Can Boost Student Engagement and Participation*, in Á. Rocha, H. Adeli, G. Dzemyda, F. Moreira, A. Poniszewska-Marañda (Eds.), "Good Practices and New Perspectives in Information Systems and Technologies", WorldCIST 2024, *Lecture Notes in Networks and Systems*, Springer, Cham, **2024**, 988, 64-70. DOI: 10.1007/978-3-031-60224-5_7.

>
Joaquim Luís Faria

Presidente da Sociedade Portuguesa de Química
jlfaria@fe.up.pt

Os Jovens Químicos Portugueses

>
Carina Vieira
Daniela Malafaia
Diana Cunha
Joana Leal
João António

O GQJ é um grupo da SPQ que integra jovens químicos com idade até 35 anos, inclusive. O GQJ foi fundado a 8 de dezembro de 2007 e tem, atualmente, 407 associados. De um modo geral, os principais objetivos do grupo são os de promover a Química entre os jovens portugueses, fomentar a interação entre a Ciência e a Sociedade e representar os jovens químicos portugueses no estrangeiro. São vários os projetos desenvolvidos pelo GQJ que concretizam esses objetivos, nomeadamente, concursos de vídeo, dirigidos a estudantes do ensino básico e secundário (ChemRus) e de fotografia, para estudantes do ensino superior (FlashChem), assim como visitas e apresentações a escolas básicas e secundárias (A Química nas escolas). Para além destes projetos, o GQJ integra as redes europeia e internacional de jovens químicos (EYCN - *European Young Chemists' Network* e IYCN - *International Younger Chemists Network*), em representação dos jovens portugueses, e é o representante português na Federação Europeia de Química Medicinal (EFMC - *The European Federation for Medicinal Chemistry*). Ademais, o GQJ é responsável pela organização do principal Encontro de jovens químicos em Portugal, o PYChem - *Portuguese Young Chemists Meeting*, que acontece a cada dois anos e é fundamentalmente dirigido ao ensino superior/academia. Neste evento, é também atribuído o prémio PYCA (*Portuguese Young Chemists Award*), que conjuga a qualidade e a relevância do trabalho desenvolvido por um recém-doutorado e a sua capacidade de comunicação à sociedade. Para assegurar uma maior proximidade com os jovens químicos, o GQJ está ativo em diversas redes sociais, onde divulga novidades e partilha notícias relevantes à sua comunidade de seguidores, assim como promove os eventos que organiza e em que participa.

No seguimento da nossa missão, pretendemos nesta edição do QUÍMICA discutir o presente e o futuro de um jovem químico português, assim como partilhar a investigação feita pelos mais jovens, quer em Portugal, quer no estrangeiro.

Com o intuito de traçar o perfil atual de um jovem químico português, o GQJ realizou um questionário, em formato digital, intitulado "A Química em Portugal", do qual obteve 147 respostas. Este questionário teve como principais objetivos a caracterização deste perfil, a qual inclui informação

relativa à formação académica e profissional do inquirido, à área da Química em que exerce a sua profissão, sendo esta desenvolvida na indústria ou na academia, no setor público ou privado e à localização (Portugal ou estrangeiro) onde a sua profissão é exercida.

De acordo com os resultados do questionário, 95% dos inquiridos têm nacionalidade portuguesa. A sua maioria, cerca de 53%, encontra-se na faixa etária dos 25-35 anos (Figura 1A), sendo que 66% dos mesmos são Mestres e 33% Doutorados (Figura 1B).

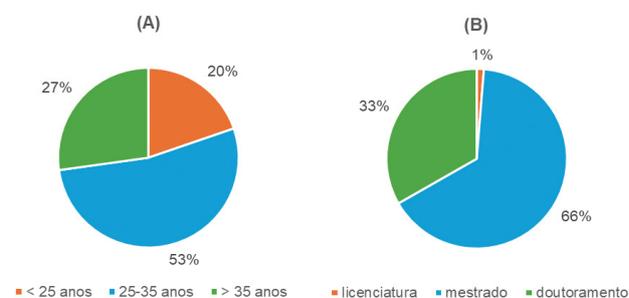


Figura 1 - (A) Idade dos inquiridos; (B) Grau académico dos inquiridos entre os 25-35 anos.

Com idades inferiores a 25 anos situam-se apenas 20% dos inquiridos, sendo 61% Mestres e 29% Licenciados. Para os inquiridos com idades superiores a 35 anos (27%), a tendência observada inverteu-se, sendo que 83% são Doutorados e 13% Mestres. Sendo o principal foco deste estudo a Química em Portugal, observamos que, após a sua graduação, 77% dos inquiridos exerce a sua profissão nesta área, sendo o principal motivo dos restantes 23% a falta de oportunidades à saída do ensino superior.

Entre os 77% respondentes que trabalham na área da Química, destacam-se com maior representatividade as áreas da Química Orgânica e Medicinal (24%), seguidas pelas áreas da Química/Bioquímica Alimentar (8%), Química de Colóides e Materiais (7%), Química bio(inorgânica)/organometálica e Catálise (6%) e da Química Analítica, Ambiental, Física e Farmacêutica (5%), conforme indicado na Figura 2.

Entre estes, cerca de 81% exercem a sua profissão no meio académico e apenas 19% no meio industrial, destacando-se maioritariamente o setor público em ambos os meios, o que denuncia um claro afastamento entre a academia e a indústria.

É de referir ainda que 64% dos jovens que trabalham na indústria apresentam um mestrado,

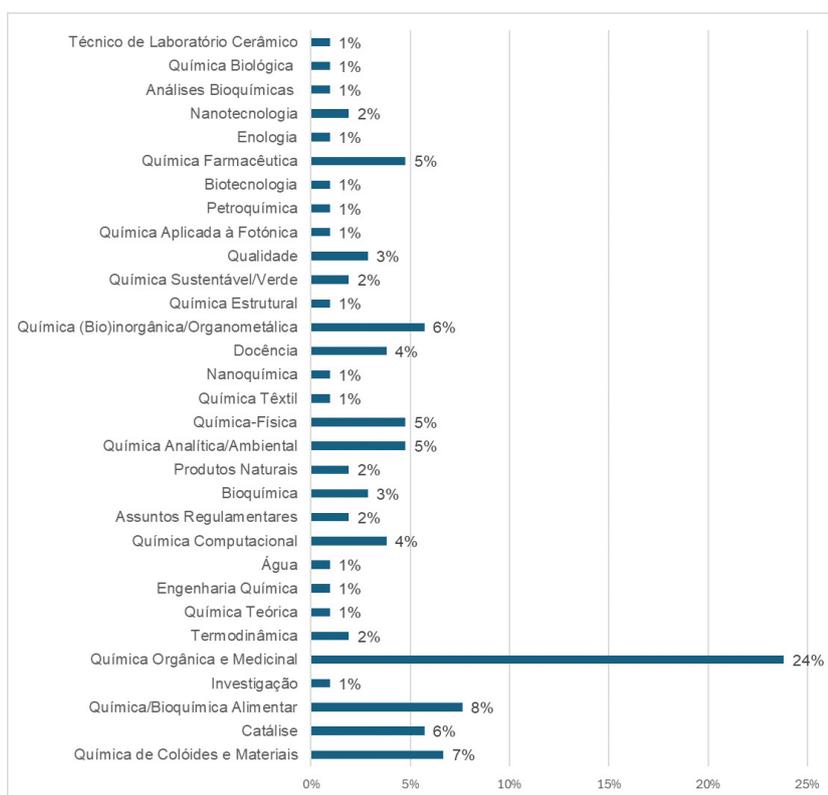
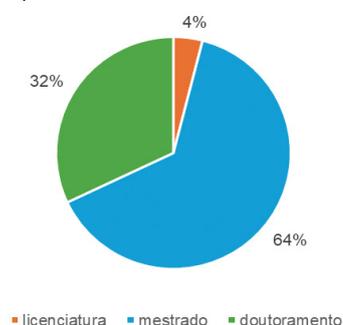


Figura 2 - Áreas da química em que trabalham os jovens químicos.

Figura 3 - Grau académico dos jovens que exercem a sua atividade na indústria.



32% um doutoramento e apenas 4% uma licenciatura, conforme indicado na Figura 3, reforçando a ideia existente entre os mais jovens da necessidade de um grau académico superior para o aumento de oportunidades profissionais em Portugal.

Para além disto, e apesar destes números, alguns dos respondentes referem a instabilidade da investigação no meio académico e o seu desejo de enveredar pelo tecido empresarial. De uma forma geral, os inquiridos consideram que a sua formação académica foi útil para a posição profissional que ocupam atualmente, não só pelas ferramentas prático-laboratoriais adquiridas durante a sua formação, como também pelo desenvolvimento das denominadas *soft-skills*, sendo destacada ainda a importância da sua especialização, enquanto profissionais da área. No entanto, há quem considere que esta formação não foi suficiente devido à elevada componente teórica dos cursos relacionados com a área da Química e à sua convergência com sub-áreas relacionadas, tornando o mercado de trabalho ainda mais competitivo em Portugal.

Geograficamente, o químico jovem português exerce a sua atividade profissional maioritariamente nas grandes cidades do litoral do país, nomeadamente Lisboa (29%), Porto (18%) e Aveiro (17%), embora Coimbra (10%) também se destaque. De acordo com dados do Pordata, é possível dizer que a emigração permanente total e por grupo etário

variou entre os 48,8 e os 54,4% na faixa etária dos 20-34 anos, sendo o valor mais alto registado no ano de 2022 [1]. Nesta linha, observa-se também a contribuição da emigração dos jovens químicos portugueses, sendo que 8% dos inquiridos exerce a sua profissão no estrangeiro, maioritariamente em países europeus, como a Alemanha, França, Bélgica, Suíça, Espanha, Malta e Inglaterra, sendo as suas principais motivações a procura de melhores condições laborais e de remuneração e a sua valorização enquanto profissionais da área. Destaca-se ainda que, entre estes, 58% são Doutorados e 42% possuem grau de Mestre, encontram-se igualmente distribuídos pelo meio académico e industrial, o que denota uma maior aposta no recrutamento de recursos altamente qualificados por parte das empresas estrangeiras, comparativamente com o que acontece em Portugal.

Globalmente, este estudo permitiu traçar, ainda que de forma superficial, o perfil atual de um jovem químico português. Entre a informação recolhida, destacam-se a importância e o impacto da formação académica nas saídas profissionais, quer positiva quer negativamente. A maioria dos inquiridos apresenta elevados graus de formação académica e exerce a sua atividade profissional no meio académico, potencial consequência não só da falta de oportunidades profissionais e investimento em postos de trabalho para doutorados em Portugal, como também da escassez de

tecido empresarial na área da Química, em grande parte do território nacional. Esta escassez de oportunidades e falta de investimento não são exclusivas à indústria, uma vez que se denota também um descontentamento entre os inquiridos do meio académico. Para além disso, ainda que pouco significativa neste estudo, a percentagem de jovens portugueses emigrantes realça novamente o estado da Química em Portugal e a falta de valorização destes profissionais no país, demonstrando que o que tem sido feito por parte das diversas entidades ainda não foi o suficiente para atrair de volta os que emigraram.

Como representantes dos químicos jovens portugueses, destacamos a importância que o investimento contínuo na ciência tem na superação dos seus atuais desafios. Acreditamos firmemente que, ao promovermos ativamente a Química e ao incentivarmos os jovens a darem voz às suas convicções, podemos não apenas revitalizar, como também fortalecer a sua confiança na comunidade científica e profissional em Portugal. A união de esforços entre gerações é essencial para moldar um futuro promissor, onde os jovens químicos

possam efetivamente desempenhar um papel central na inovação, no avanço do conhecimento e no desenvolvimento sustentável do país. Juntos podemos elevar a Química em Portugal e inspirar as gerações futuras a seguirem um caminho de descoberta e excelência!

Referências

- [1] Emigrantes permanentes: total e por grupo etário. Fontes/Entidades: INE, PORDATA. Última atualização: 29/09/2023. Valores revistos entre 2011 e 2020, em função dos resultados definitivos dos Censos 2021. pordata.pt/portugal/emigrantes+permanentes+total+e+por+grupo+etario-2522 (consultado em 08/05/2024).

>

Carina Vieira, Daniela Malafaia, Diana Cunha, Joana Leal, João António

Direção do GQJ
gqj@spq.pt



QR code do site do GQJ



Carina Vieira



Daniela Malafaia



Diana Cunha



Joana Leal



João António

Alunos em Química, Precisam-se!

>

Isabel Ribau

A Química é fundamental para a sociedade pois ela está presente em quase todos os aspetos da vida quotidiana, desde a produção de alimentos, medicamentos e materiais de construção, até ao tratamento de água, à geração de energia e à criação de sistemas sustentáveis. A sua presença nos currículos escolares justifica-se, assim, pelo seu impacto no desenvolvimento e inovação das sociedades. Na reforma curricular de 2004, a frequência obrigatória de duas disciplinas específicas (das opções: Química, Biologia, Física e Geologia) para uma disciplina, a partir do ano letivo 2006/2007¹ teve

como efeito o relegar da disciplina de Química no 12.º ano para uma das menos escolhidas pelos alunos. Considerando o número total de alunos inscritos no 12.º ano (a nível nacional a frequentar os Cursos científico-humanísticos), entre o ano letivo 2013/2014 e o ano letivo 2021/2022 verifica-se que o número de alunos variou entre 9 e 10% do número total de alunos² a frequentar o ensino secundário (Figura 1).

A questão que emerge desta análise é, *Porquê? Quais são as causas deste fenómeno?* Se, por um lado, é possível identificar que a disciplina de Física

Figura 1 - Número total de alunos inscritos em três disciplinas: Biologia, Física e Química entre 2013/2014 e 2021/2022. (Fonte: Direção-Geral de Estatísticas da Educação e Ciência).

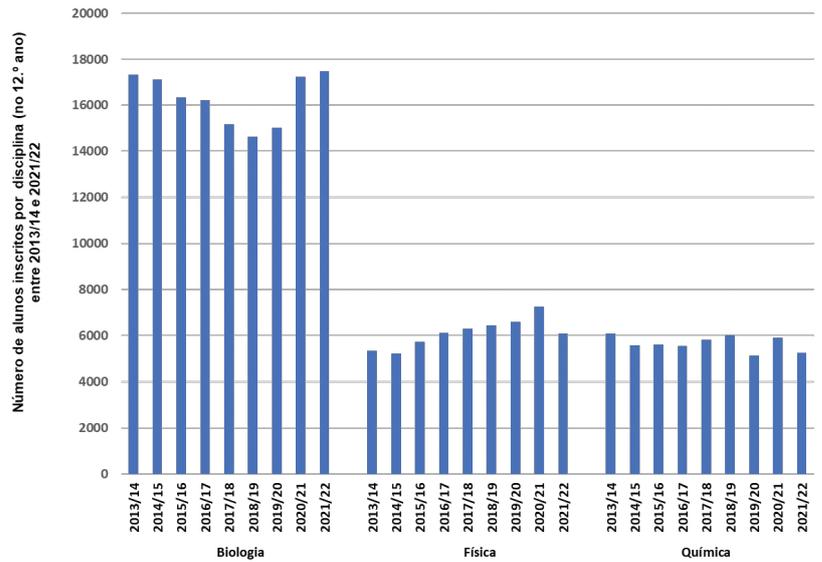
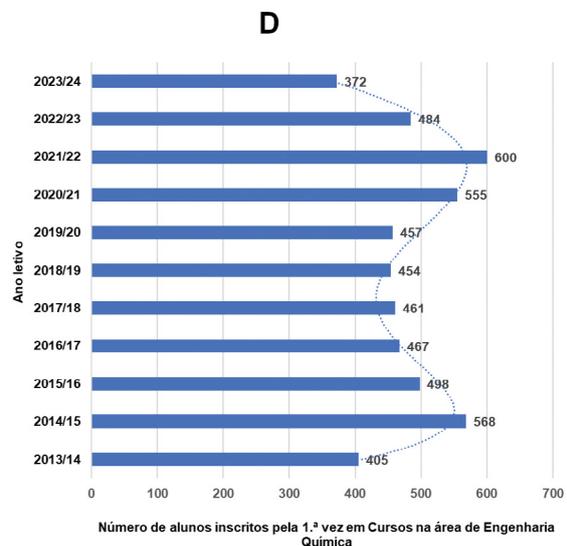
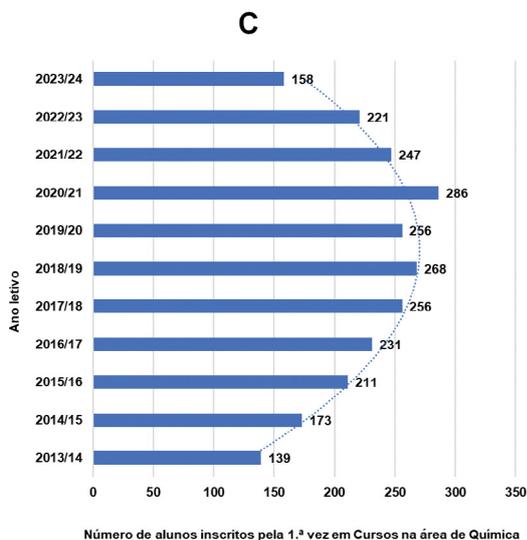
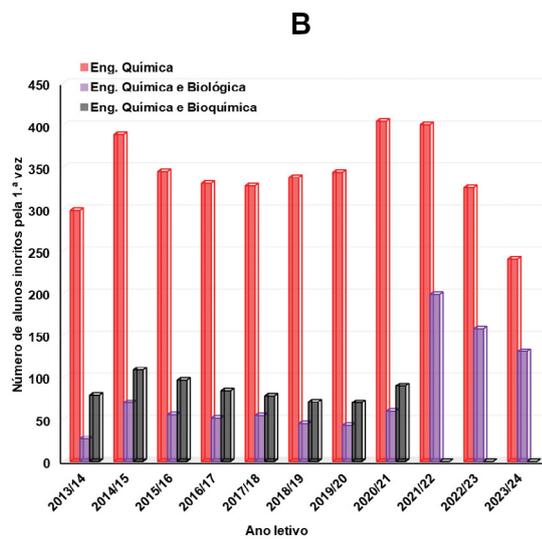
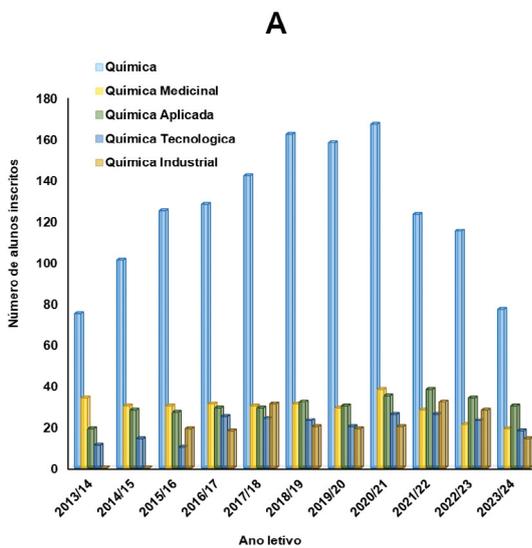


Figura 2 - Número de alunos inscritos pela primeira vez em cursos na área de Química no Ensino Superior a nível nacional. (A) em Licenciaturas na área da Química; (B) em Licenciaturas na área das engenharias; (C) em todas as licenciaturas na área de Química; (D) em todas as licenciaturas em engenharias na área da Química. (Fonte: Direção-Geral de Estatísticas da Educação e Ciência).



e Química A (FQA) é a mais difícil ou uma das mais difíceis para muitos alunos do ensino secundário [1-3], por outro, os currículos de FQA poderão não ser muito atrativos, uma vez que embora tenham algumas atividades experimentais de carácter obrigatório, essas são em número reduzido e pouco cativantes (10.º ano e 11.º ano: cinco atividades propostas na área da Química por ano; 12.º ano: química - cinco atividades propostas), fazendo do trabalho laboratorial o parente pobre das atividades letivas. Estes factos, aliados aos exames nacionais a FQA desde 2006, desincentivam os alunos a frequentar a disciplina de Química no 12.º ano e a prosseguir estudos na área. As consequências diretas destas opções são, por um lado, a falta de conhecimento/competências nesta área no final do ensino secundário (o que promove o insucesso no ensino superior), por outro, a falta de motivação para ingressar em cursos do ensino superior nesta área disciplinar (com a consequente redução no número de alunos que escolhem cursos na área de química). Neste contexto, os dados oficiais mostram que o número de alunos inscritos pela primeira vez no 1.º ano em cursos na área de química, a nível nacional, tem decrescido acentuadamente desde o ano letivo 2020/2021, atingindo-se no ano letivo 2023/2024 o menor número de alunos a ingressar na área de Química e engenharias afins, desde o ano letivo 2014/2015 (Figura 2).

Como colmatar a escassez de alunos no Ensino Superior na área da Química? A conclusão da disciplina de FQA no ensino secundário sem exame nacional não favorece a frequência de cursos nesta área, uma vez que as universidades, em geral, exigem o exame FQA como prova de ingresso nestes cursos. Mas, retirar esta exigência será promover o ingresso no ensino superior de alunos com poucos conhecimentos/competências na área das ciências químicas e físicas. De realçar que, tal como Perrenoud refere [4], o desenvolvimento de competências específicas não ocorre sem a utilização de conteúdos (saberes disciplinares) que as fundamente. E, por isso, os alunos têm de possuir um conjunto de saberes essenciais nas áreas disciplinares que lhes permitam construir aprendizagens e desenvolver conhecimentos.

Qual(ais) a(s) consequência(s) da escassez de alunos inscritos pela primeira vez no ensino superior na área da Química? Numa primeira análise, verifica-se que o número de licenciados na área da Química em Portugal nos próximos anos irá baixar; esse facto originará uma escassez de licenciados a ingressar em mestrados e, mais tarde, em doutoramentos nessa área (mas esta escassez poderá ser colmatada pela aceitação de licenciados ou mestres de outros países). Numa segunda análise, identifica-se outra consequência, talvez a mais problemática a nível nacional: a

escassez de licenciados na área de química que se irão propor a frequentar mestrados na área da educação para aceder à profissão de professor. De realçar que, aceitar que profissionais de outras áreas, mas afins da Química e da Física, sem preparação pedagógica e sem conhecimentos em didática da Física e da Química, lecionem a disciplina de FQA e de Físico-Química é retroceder aos anos oitenta do século XX. Este facto deve preocupar toda a sociedade, uma vez que, se por um lado, poderá ficar em risco a qualidade do ensino da Física e da Química, por outro, poderá ter como consequência menos alunos a prosseguirem estudos em cursos científico-humanísticos. De realçar ainda que no ano letivo 2021/2022 havia 5467 professores integrados no grupo 510 (número mais baixo desde o ano letivo 2013/2014 (Fonte: Direção-Geral de Estatísticas da Educação e Ciência, Perfil do docente)), e que tendo em conta as aposentações previstas, serão necessários professores. A reflexão sobre estes dados é fundamental. Soluções, precisam-se!

Notas

¹Decreto-lei 74/2004, de 26 de março - onde foram aprovadas as matrizes curriculares dos cursos científico-humanísticos; Artigo 18. Produção de efeitos; ponto 1, alínea c). diariodarepublica.pt/dr/detalhe/decreto-lei/74-2004-210801.

²Direção Geral de Estatísticas da Educação e Ciência, estatisticas-educacao.dgeec.medu.pt/regioesemnumeros/alunos/ensino_secundario.asp (consultado em 12/01/2024).

Referências

- [1] I. Ribau, *Univers. J. Educ. Res.* **2020**, 8, 17-26. DOI: 10.13189/ujer.2020.080103.
 [2] I. R. Coutinho, *Adv. Soc. Sci. Res. J.* **2022**, 9, 73-104. DOI: 10.14738/assrj.99.12952.
 [3] I. Ribau, *Adv. Soc. Sci. Res. J.* **2022**, 9, 488-508. DOI: 10.14738/assrj.912.13708.
 [4] P. Perrenoud, "Construir as competências desde a escola", Artmed Editora, Porto Alegre, **1999**.



>

Isabel Ribau

Faculdade de Ciência Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa.

Centro Interdisciplinar de Ciências Sociais (CICS.NOVA).

Presidente da Divisão de Ensino e
Divulgação da Química da SPQ

i.coutinho@fct.unl.pt

11.º Encontro da Divisão de Química Analítica da SPQ (ANALÍTICA 2024)

O ANALÍTICA 2024, *11th Meeting of the Analytical Chemistry Division*, decorreu a 25 e 26 de março de 2024 no Porto, na Universidade Católica Portuguesa. Este Encontro bienal, organizado sob a égide da Divisão de Química Analítica da Sociedade Portuguesa de Química, é focado nos desenvolvimentos de base da Química Analítica e também na sua translação a tópicos relevantes para a Sociedade, nomeadamente a saúde, o alimento, o ambiente, as ciências farmacêuticas e forenses, e a indústria química.

O programa científico englobou quatro lições plenárias, proferidas pelo Prof. Christopher Brett (Universidade de Coimbra), pelo Prof. Julien Reboud (Universidade de Glasgow, Escócia), pelo Prof. José Herrero Martinez (Universidade de Valência, Espanha) e pela Prof.ª M.ª Rosário Bronze (Universidade de Lisboa). Foram ainda apresentadas quatro lições convidadas (*keynotes*), 27 comunicações orais e cerca de 50 comunicações em painel, em que os autores foram convidados a apresentar oralmente o seu trabalho sob a forma de *flash poster presentation*. O Encontro teve também o apoio da Divisão de Química Analítica da EuChemS, contando com a presença de cerca de 12% de participantes externos a Portugal, oriundos de Espanha, Polónia e Escócia. A publicação científica *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Springer Nature) ofereceu dois prémios para apresentações orais, tendo sido selecionados pela Comissão Científica os trabalhos apresentados por Sara Fernandes (LAQV/REQUIMTE, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto) e por Izabela Lewinska (Faculdade de Química, Universidade de Varsóvia, Polónia). Também foram atribuídos prémios às melhores *flash poster presentations* (Juliana Aguiar - CBQF, Escola Superior de Biotecnologia, Uni-



Entrega do prémio de melhor *flash poster presentation* a Tiago Morais por Daniela Malafaia (esquerda) e Carina Vieira (centro) em representação do Grupo dos Químicos Jovens da SPQ.



Sessão de abertura do ANALÍTICA 2024, *11th Meeting of the Analytical Chemistry Division*. Da esquerda para a direita: Raquel Mesquita (*Conference chair*), Marcela Segundo (Presidente da Divisão de Química Analítica - SPQ), Isabel Braga da Cruz (Pró-Reitora da Universidade Católica Portuguesa), Paula Lima Castro (Diretora da Escola Superior de Biotecnologia - UCP), Victor Freitas (em representação da Direção da SPQ) e António Rangel (*Conference co-chair*).



Conferência plenária do Prof. Christopher Brett.

versidade Católica Portuguesa; Tiago Morais - CICECO, Departamento de Química, Universidade de Aveiro; ambos suportados pela empresa Solítica e selecionados pelo Grupo de Químicos Jovens da SPQ) e à *melhor comunicação em painel* (Francisco Rodrigues - CBQF, ESB, UCP, suportado pela empresa Izasa Scientific). A realização do próximo Encontro da Divisão de Química Analítica está prevista para 2026 em Aveiro.

Mais informações acerca do Encontro em analitica2024.events.chemistry.pt.

> **Marcela Segundo**
msegundo@ff.up.pt

> **Raquel Mesquita**
rmesquita@ucp.pt

2024 Inorganic & Bioinorganic Chemistry Conference

A 14.ª Conferência organizada pela Divisão de Química Inorgânica e Bioinorgânica, a *2024 Inorganic & Bioinorganic Chemistry Conference* | 2024IBiCC (2024ibicc.events.chemistry.pt), decorreu na Reitoria da Universidade NOVA de Lisboa, de 16 a 18 de maio de 2024.

Desde que, em 2016, a Divisão passou a incluir a Química Bioinorgânica explicitamente, esta foi a segunda vez que a conferência decorreu em Lisboa e foi presidida por Luisa Maia, do LAQV, REQUIMTE / NOVA FCT (Universidade NOVA de Lisboa). A 2024IBiCC teve como objetivo proporcionar um fórum para discutir todos os temas de Química Inorgânica e Bioinorgânica, particularmente aqueles na fronteira com a Catálise, Energia, Materiais, Nanotecnologia, Biologia e Medicina. Os desafios que a humanidade enfrenta atualmente exigem discussões conjuntas e a 2024IBiCC promoveu a colaboração e o intercâmbio científico num ambiente estimulante, cientificamente gratificante e amigável.

Os Professores José Júlio Alferes, Diretor da NOVA FCT, e Ana Isabel Aguiar-Ricardo, Presidente do Departamento de Química da NOVA FCT, estiveram presentes na sessão de abertura da 2024IBiCC, onde a SPQ esteve representada pelo seu Secretário-Geral, Professor Jorge Parola. O Presidente da Mesa da Assembleia Geral da SPQ, Professor Baltazar de Castro, participou igualmente durante toda a conferência.

Sessão de abertura.



A 2024IBiCC contou com mais de 120 participantes de 10 países, incluindo Espanha, França, Itália, Alemanha, Croácia, Argentina, Brasil e EUA, que contribuíram para um excelente evento. Entre os(as) participantes, 55% foram mulheres e 58% doutorados(as). De salientar que 31% dos(das) participantes foram estudantes de Doutoramento ou Mestres e que 11% foram estudantes de Mestrado e de Licenciatura, o que evidencia o grande envolvimento dos(das) jovens investigadores(as), que quiseram apresentar os seus trabalhos e discutir os resultados com investigadores de renome.

Foram apresentadas 59 comunicações em painel e 46 oralmente (quatro Plenárias, PL; 12 *keynotes*, KN;

18 Palestras Convidadas; e 12 Comunicações Orais), nas quais se observou o equilíbrio de género (24 mulheres e 22 homens). Globalmente, houve um excelente equilíbrio entre as comunicações centradas em Química Inorgânica (47%) e Química Bioinorgânica (53%).

Vários cientistas internacionais de grande renome participaram na 2024IBiCC, incluindo Javier Garcia Martinez (anterior Presidente da IUPAC (PL)), Robert Hausinger (*Michigan State University*, EUA (PL)), Emma Gallo (*Università degli Studi di Milano*, Itália (KN)), Christine Cavazza (*Laboratoire Chimie et Biologie des Métaux*, Grenoble, França (KN)), Daniel Murgida (*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires*, Argentina (KN)), Nora Kulak (*Institute of Chemistry, University of Potsdam*, Alemanha (KN)), Benoit D'Autréaux (CNRS-CEA - *Paris-Saclay University*, França (KN)), Anne Walburger (CNRS, *Aix Marseille Université*, França (KN)), entre outros. Os(as) portugueses(as) estiveram presentes em grande número, sendo de salientar as comunicações de excelência apresentadas por Luís Branco, Ricardo Louro, Carlos Lodeiro, Alexander Kirillov, João Rocha, Carlos Salgueiro, Maria C. Rangel, entre muitos outros nacionais.

A atribuição do Prémio Alberto Romão Dias foi outro dos momentos altos da 2024IBiCC. Em 2024, o Prémio foi entregue em *ex aequo* a Inês Cardoso Pereira (NOVA ITQB) e Isabel Moura (NOVA FCT). Estas duas investigadoras excecionais juntam-se agora a João Rocha (2021), Ana Cristina Moreira Freire (2018), António Pires de Matos (2016), Carlos C. Romão (2014) e Maria José Diogo da Silva Calhorda (2011) neste Prémio, o qual é concedido a químicos(as) que contribuíram significativamente para o avanço da Química Inorgânica e Bioinorgânica em Portugal.



Entrega do Prémio Alberto Romão Dias 2024.

Para além das sessões científicas propriamente ditas, a 2024IBiCC propiciou várias oportunidades informais para a discussão científica e *networking*, promovendo o estabelecimento de novas colaborações,

especialmente durante as sessões das comunicações em painel, as pausas “para café”, almoços, recepção de boas-vindas e o jantar da Conferência, que decorreu no Hotel Pestana - Praça do Comércio, na Baixa de Lisboa.

Na cerimónia de encerramento, as três melhores comunicações em painel, apresentadas por jovens investigadores, foram galardoadas com Prémios atribuídos pelos jornais *Dalton Transactions*, *Inorganic Chemistry Frontiers* e *RSC Chemical Biology*, da *Royal Society of Chemistry* (pubs.rsc.org). Durante a 2024IBiCC foi ainda eleita como futura Presidente da Divisão de Química Inorgânica e Bioinorgânica, para o período de 2026 a 2028, Inês Cardoso Pereira (NOVA ITQB).

A 2024IBiCC contou com o apoio de vários patrocinadores institucionais e empresariais, os quais se fizeram representar durante a conferência, dando a conhecer aos participantes novos produtos e serviços. Aos patrocinadores institucionais e empresariais, a comissão organizadora da 2024IBiCC apresenta os sinceros agradecimentos.

Mais informações sobre o Encontro podem ser encontradas em 2024ibicc.events.chemistry.pt.

>

Luisa Maia

Chair da 2024IBiCC

luisa.maia@fct.unl.pt



Entrega dos prémios das melhores comunicações em painel.



Foto de grupo.

III Reunião do Grupo do Carbono (III RGC)

A III Reunião do Grupo do Carbono (III RGC) decorreu de 26 a 27 de março de 2024 na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). O evento foi organizado pela Universidade do Porto, com o apoio do Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), dos Laboratórios Associados ALICE e REQUIMTE e da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ).



Foto de grupo.

As Reuniões do Grupo do Carbono têm como grande objetivo a divulgação de trabalhos que envolvam fundamentos, desenvolvimentos e aplicações de materiais de carbono nas mais variadas áreas do conhecimento científico, e estimular a criação de novas colaborações entre grupos multidisciplinares. Nesta edição foram desenvolvidos esforços para juntar investigadores provenientes das áreas da química, física, materiais e respetivas engenharias com o objetivo de ter um grupo de participantes transversal e representativo de todas as unidades de investigação que em Portugal têm atividade em materiais de carbono, nas suas diferentes alotropias. Em 2028, *The World Conference on Carbon - Carbon 2028*, que é o maior evento mundial nesta área do conhecimento, será organizado em Portugal pelo Grupo do Carbono que deverá ter a capacidade de mostrar a dinâmica da investigação portuguesa nesta vertente científica.

O programa da III RGC integrou duas sessões plenárias, em que tivemos o privilégio de contar com dois investigadores que são uma referência mundial na área do carbono, os Professores Alain Celzard da Universidade de Lorraine, França, e Diego Cazorla da Universidade de Alicante, Espanha; cinco comunicações

convidadas, por investigadores nacionais que são líderes em linhas de investigação distintas envolvendo materiais de carbono, os professores Adélio Mendes (FEUP), Conceição Paiva (UMinho), Pedro Alpuim (UMinho/INL), e as doutoras Clara Pereira (REQUIMTE/FCUP) e Inês Matos (UNL); incluiu ainda 14 comunicações orais, 10 comunicações *flash* para estudantes de doutoramento e 40 apresentações em painel.

O Grupo do Carbono decidiu atribuir pela primeira vez nesta edição o Prémio Melhor Tese de Doutoramento na área do carbono, destinado a um recém-doutorado de nacionalidade portuguesa ou que tenha obtido o grau de doutor numa universidade portuguesa no período compreendido entre 1 de janeiro de 2022 e 31 de dezembro de 2023. O vencedor desta edição foi o doutor André Torres Pinto, da FEUP, com a tese “*Optimised 2D carbon materials activated by artificial light and electrical current for catalytic water and wastewater treatment*”.

O Encontro contou com 70 participantes, 36 da FEUP, 10 da FCUP, cinco da UMinho, quatro da U. Aveiro, quatro da U. Lisboa, três do IPB, dois da UNL, um da UBI, um da U. Évora, um do INL/UMinho, um do CENTI, um da U. Lorraine e um da U. Alicante. O Prémio de melhor comunicação em painel foi atribuído a Ana Rita Correia e Sousa da FCUP com o título “*Innovative Thin Multilayer Thermally-Chargeable Textile Supercapacitors*”.

Durante a Assembleia Geral de sócios do Grupo do Carbono foi eleita a presidente futura, a doutora Clara Pereira do REQUIMTE/FCUP. Assim, a direção do Grupo do Carbono para o próximo biénio é composta por: Prof.ª Ana Paula Carvalho - Presidente atual, Prof. Fernando Pereira – Presidente passado e Doutora Clara Pereira – Presidente futuro.

A Comissão Organizadora agradece a todos os participantes, com a expectativa de que esta tenha sido uma reunião que tenha permitido criar pontes nesta área do conhecimento e reforçar a ligação às



Conferência plenária de Alain Celzard.



Conferência plenária de Diego Cazorla.

atividades do Grupo do Carbono, e a todas as empresas e instituições que apoiaram a realização deste evento.

Mais informações acerca do evento em iiirgc.events.chemistry.pt.

>

M. Fernando Pereira

fpereira@fe.up.pt

Segunda Escola do Projeto Europeu *SupraLife* em Sistemas Supramoleculares Bioinspirados

A segunda escola do projeto europeu *Twinning SupraLife* (Grant Agreement No. 101079482), intitulada “Sistemas Supramoleculares Bioinspirados”, decorreu na Universidade de Aveiro, entre os dias 10 e 15 de março de 2024.

Este evento contemplou um programa científico de excelência, de 10 a 12 de março, compreendendo 14 palestras plenárias de cariz tutorial proferidas por cientistas de reconhecido mérito e qualidade científica provenientes de dez países europeus: Olli Ikkala (Universidade de Aalto, Finlândia), Tanja Weil (Instituto Max

Planck para a Investigação de Polímeros, Alemanha), Maartje Bastings (Escola Politécnica Federal de Lausana, Suíça), João Borges (Universidade de Aveiro, Portugal), Tuomas Knowles (Universidade de Cambridge, Reino Unido), Cecília Roque (Universidade NOVA de Lisboa, Portugal), Colin Bonduelle (Universidade de Bordéus, França), Sílvia Marchesan (Universidade de Trieste, Itália), Arri Priimägi (Universidade de Tampere, Finlândia), Nathalie Katsonis (Universidade de Groningen, Países Baixos), Rafal Klajn (Instituto de Ciência e Tecnologia

da Áustria, Áustria), Jan van Hest (Universidade Tecnológica de Eindhoven, Países Baixos), Brigitte Städler (Universidade de Aarhus, Dinamarca) e Jeroen Leijten (Universidade de Twente, Países Baixos).

As palestras centraram-se em tópicos que incluíram polímeros de inspiração biológica, sistemas supramoleculares funcionais, materiais *soft* e sistemas moleculares dinâmicos, adaptativos, responsivos e interativos, estruturas compartimentalizadas, sistemas supramoleculares que recriam os sistemas vivos e o seu uso em nanomedicina, diagnóstico, terapêutica, biossensores, libertação controlada de fármacos, robótica, engenharia de tecidos ou medicina regenerativa. O programa científico incluiu ainda apresentações orais e em painel por parte de estudantes e investigadores doutorados em início de carreira e contou com a presença de mais de 115 participantes. Foram atribuídos prémios à melhor apresentação oral (Vera Sousa, Universidade de Aveiro, Portugal), patrocinado pela empresa Metatissue, *spin-off* da Universidade de Aveiro, e às três melhores comunicações em painel (Cathrine Meyer, Universidade de Aarhus, Dinamarca; Margarida Sacramento, Universidade de Aveiro, Portugal; Joana Calvário, ITQB-NOVA, Portugal), os quais foram patrocinados pelas revistas científicas *Journal of Materials Chemistry B*, *Materials Advances* e *Biomaterials Science* da *Royal Society of Chemistry*.

O programa científico incluiu uma atividade intitulada *Meet the Mentor* na qual os palestrantes plenários foram convidados a partilhar as suas carreiras e experiências de investigação e a interagir e responder às curiosidades dos jovens cientistas, em ambiente informal, durante o período de almoço.

O evento acolheu também um programa de formação em competências transversais e transferíveis, de 13 a 15 de março, que contou com a presença de 13 palestrantes convidados e 254 participantes. Este programa teve como objetivo primordial contribuir para a capacitação, desenvolvimento profissional, assim como para impulsionar e alargar as perspetivas de carreira de estudantes e investigadores em início de carreira, independentemente da sua área de formação e domínio

Participantes presentes no programa científico da segunda escola do projeto *SupraLife*.



Second School 2024 | University of Aveiro, Portugal

de investigação. Este programa, incluiu *workshops* e painéis de discussão em tópicos subordinados a vários temas: diversidade e desenvolvimento de carreiras; escrita científica e ética; saúde mental; diversidade, igualdade e inclusão; ciência aberta; gestão de projetos; gestão de dados; construção de comunidades para cientistas e inovação em ciência. O programa foi desenvolvido pela equipa do projeto europeu *SupraLife* em colaboração com três outros projetos europeus *Twinning – EpiViral* (Grant Agreement No. 952373), *EPIBOOST* (Grant Agreement No. 101078991) e *FONDA* (Grant Agreement No. 101079134) – e com o projeto europeu *ERA Chair BESIDE* (Grant Agreement No. 951389), todos vigentes e também coordenados pela Universidade de Aveiro.

Os participantes salientaram a excelência do evento, a oportunidade de aprenderem, partilharem os seus trabalhos e interagirem com palestrantes de renome mundial no domínio da química supramolecular e dos materiais bioinspirados, assim como a mais-valia dos *workshops* em competências transversais e transferíveis para o seu desenvolvimento profissional.

Mais informação acerca deste evento pode ser obtida em supralife.eu/secondschool.

>

João Borges

supralife@ciceco.ua.pt

Olimpíadas de Química 2024

As Olimpíadas de Química, uma das atividades mais conhecidas da Sociedade Portuguesa de Química, contaram este ano com um total de 408 inscrições (155 inscrições nas Olimpíadas de Química Mais e 253 inscrições nas Olimpíadas de Química Júnior). A semifinal das OQMais decorreu no dia 9 de março de 2024 e a semifinal das OQJúnior no dia 13 de abril. Foi com imenso prazer que todas as instituições universitárias acolheram os alunos e os professores!



Medalhados das OQMais 2024.

A final das OQMais decorreu no dia 11 de maio de 2024 na Universidade de Aveiro. Em primeiro lugar ficou Diogo Ribeiro Sousa da Escola Secundária Carlos Amarante (Braga), em segundo Ricardo Filipe Coelho Prata da Escola Secundária Alves Martins (Viseu) e em terceiro lugar Afonso Miguel Martins do Colégio Salesiano Oficinas de S. José (Lisboa). De salientar ainda que a Escola Secundária Carlos Amarante recebeu o diploma de melhor Escola.



Equipas vencedoras das OQJúnior 2024.



Relativamente à final das OQJúnior, esta decorreu no dia 18 de maio de 2024 na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Como equipas vencedoras tivemos em primeiro lugar, *Os Trióxidos* (Le Shi Chen e Santiago da Silva Monteiro Xavier) da Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos da Areosa (Porto), em segundo lugar os *Avengers* (Hugo Jorge de Noronha e Nuno Jorge de Noronha) da Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos de Martim de Freitas (Coimbra) e em terceiro lugar *Poisson au chocolat* (António Vicente Nassa Nunes, Tomás Gonçalves dos Santos e Vasco Dias Pereira) da Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos Poeta Bernardo de Passos (São Brás de Alportel).

Mais informações sobre as Olimpíadas de Química de 2024 podem ser encontradas *on-line* em olimpiadas.spq.pt.

A todos os alunos e professores participantes damos os nossos parabéns!

>

Sara Pinto

smpinto@qui.uc.pt

Melhor Resultado de Sempre nas EOES – Uma Medalha de Ouro e Outra de Prata

A EOES (Olimpíada Europeia de Ciência Experimental) é uma olimpíada científica anual para jovens da União Europeia com ênfase em competências nas disciplinas de biologia, física e química. É uma competição destinada a estudantes do ensino secundário, que têm de ter no máximo 16 anos no final do ano anterior à realização da Olimpíada, e que estão especialmente interessados no ensino das ciências. Estas Olimpíadas privilegiam as competências experimentais, como o correto processamento da informação, a manipulação de equipamento e a execução e aquisição de medidas, apesar do conhecimento teórico ser também muito relevante.

Estas Olimpíadas contaram com a participação de estudantes de 25 países e cada país participante pôde enviar duas equipas, cada uma constituída por três estudantes. Estas equipas têm de realizar duas tarefas de 4 h cada, com problemas nas três áreas de estudo. O espírito de equipa prevalece sobre o desempenho individual. A finalidade destas Olimpíadas é proporcionar aos estudantes o desenvolvimento de trabalhos científicos em que tenham desafios de investigação relevantes, permitindo comparar as suas competências científicas com as dos outros participantes. Em muitas ocasiões, os problemas de cada área não são cobertos pelos currículos do ensino secundário de vários países.

A organização da participação portuguesa da EOES é assegurada conjuntamente pela Direção-Geral da



Delegação portuguesa na Olimpíada Europeia de Ciência Experimental.

Educação e pelas Sociedade Portuguesa de Física, Sociedade Portuguesa de Química e Ordem dos Biólogos, que indicam os mentores para cada uma das áreas. Os mentores envolvidos dinamizam as sessões de preparação dos alunos e acompanham os mesmos na competição europeia.

Portugal participa nesta competição desde 2009, com uma delegação de duas equipas de três alunos cada, de acordo com o regulamento. As equipas que representam Portugal são selecionadas entre os alunos das três equipas mais bem classificadas nas Olimpíadas Nacionais de Química Júnior e nas Olimpíadas de Física Escalão A e os nove alunos melhor classificados na Olimpíada Nacional de Biologia que reúnem os requisitos de idade exigidos nesta competição.



Tomás Faria (Colégio Moderno, Lisboa), Rodrigo Marques (Escola Secundária Adolfo Portela, Águeda) e Gabriela Silva (Colégio Moderno, Lisboa).



Pedro Silva (Escola Secundária Emídio Navarro, Viseu), Afonso Benevides (Escola Secundária Domingos Rebelo, Açores) e Matilde Augusto (Escola Secundária Alves Martins, Viseu).

Este ano, a delegação portuguesa esteve no Luxemburgo de 7 a 14 de abril de 2024, tendo tido uma excelente prestação e conseguindo honrosos 4.º e 9.º lugares que correspondem a uma medalha de ouro e outra de prata, sendo o segundo melhor país, apenas ultrapassado pela Alemanha.

As equipas foram constituídas pelos alunos Rodrigo Marques (Escola Secundária Adolfo Portela, Águeda), Gabriela Silva (Colégio Moderno, Lisboa), Tomás Faria

Mentores Pedro Oliveira (Biologia; Ordem dos Biólogos), João Cruz (Física; LIBPhys, REAL, DF, NOVA FCT), José Esperança (Química; LAQV, DQ, NOVA FCT) e coordenadora nacional Catarina Ramos (DGE).



(Colégio Moderno, Lisboa), Pedro Silva (Escola Secundária Emídio Navarro, Viseu), Afonso Benevides (Escola Secundária Domingos Rebelo, Açores), Matilde Augusto (Escola Secundária Alves Martins, Viseu), pelos mentores Pedro Oliveira (Biologia; Ordem dos Biólogos), João Cruz (Física; LIBPhys, REAL, DF, NOVA FCT), José Esperança (Química; LAQV, DQ, NOVA FCT) e pela coordenadora nacional Catarina Ramos (DGE).

O processo de organização da participação portuguesa foi, ainda, assegurado por Marília Ramalho da Direção-Geral da Educação. Durante as provas de seleção e/ou sessões de preparação, contou-se, ainda, com a colaboração de Alice Pereira, Sérgio Filipe, Pedro Moura da NOVA FCT, José Matos, Pablo Pereira e Fernanda Simões do INIAV e Margarida Roque da Escola Secundária do Pinhal Novo.

O resultado dos alunos é um motivo de orgulho e o reflexo do muito empenho e trabalho de todos os envolvidos.

>

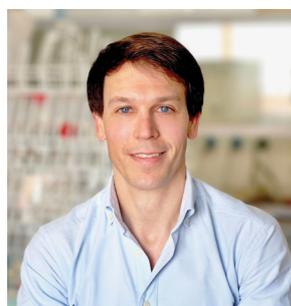
José Esperança

jmesp@fct.unl.pt

Dois Portugueses Distinguidos como *Chemistry Europe Fellows 2022/2023*

Os químicos portugueses Maria João Ramos (Faculdade de Ciências da Universidade do Porto) e João Borges (CICECO, Universidade de Aveiro) foram recentemente distinguidos como *Chemistry Europe Fellows 2022/2023*.

Maria João Ramos é licenciada em Química pela FCUP e doutorada pela Universidade de Glasgow (Escócia). Atualmente é responsável pelo grupo de investigação em Química Teórica e Bioquímica Computacional da FCUP, e investigadora no Labora-



João Borges



Maria João Ramos

tório Associado para a Química Verde – REQUIMTE. É considerada uma autoridade internacional no domínio da bioquímica computacional, e os seus interesses científicos incluem as áreas da catálise enzimática computacional, mutagénese computacional, *docking* molecular e descoberta de fármacos.

João Borges licenciou-se em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em 2008, concluindo o seu Doutoramento em 2013, na mesma instituição. Atualmente é Investigador Auxiliar do grupo de investigação COMPASS do CICECO, sendo financiado pela FCT no âmbito do Concurso individual altamente competitivo de Estímulo ao Emprego Científico. Os seus interesses de investigação centram-se no desenvolvimento de biomateriais supramoleculares como matrizes bioinstrutivas para controlar o comportamento celular e como plataformas para a entrega controlada de fármacos.

O programa *Chemistry Europe Fellows* foi estabelecido em 2015 pelos presidentes e representantes da *Chemistry Europe* para homenagear bienalmente membros excepcionais das Sociedades *Chemistry Europe* que contribuíram de forma significativa através do seu apoio, investigação, criatividade e inovação. É a mais alta distinção concedida pela *Chemistry Europe*. Os *Fellows* recebem um certificado e mantêm a designação

como *Chemistry Europe Fellow* para toda a vida. Em 2022/2023 foram distinguidos 22 novos membros: Alessandro Abbotto (Itália), Caroline E. Paul (Países Baixos), Daniel Brandell (Suécia), Emiel J. M. Hensen (Países Baixos), Eva Hevia (Suíça), Federico Bella (Itália), Georgios Vassilikogiannakis (Grécia), Guillaume Berionni (Bélgica), Ingo Crossing (Alemanha), Ivan Šalitraš (Eslováquia), João Borges (Portugal), Kristof Van Hecke (Bélgica), M. Concepción Gimeno (Espanha), Marcin Górecki (Polónia), Maren Podewitz (Áustria), Maria Duca (França), Maria João Ramos (Portugal), Miguel A. Sierra (Espanha), Pierre Braunstein (França), Radek Pohl (Chéquia), Rita Skoda-Földes (Hungria) e Stefanie Dehnen (Alemanha).

Informação adicional pode ser consultada em chemistryviews.org/fellows.

>

Bruno Machado

brunofm.feup@gmail.com

Achim Müller (1938–2024)

Faleceu no passado dia 28 de fevereiro de 2024, aos 86 anos, Achim Müller, um dos pioneiros mundiais do desenvolvimento da química dos polioxometalatos e uma figura de destaque na área da química inorgânica.

Os polioxometalatos são espécies moleculares de óxidos metálicos, vulgarmente de metais de transição dos grupos 5 e 6 da tabela periódica [a] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, **1983**; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34–48; DOI: 10.1002/anie.199100341]. Entre eles, a arquitetura mais ubíqua é a designada estrutura de Keggin (Figura 1).

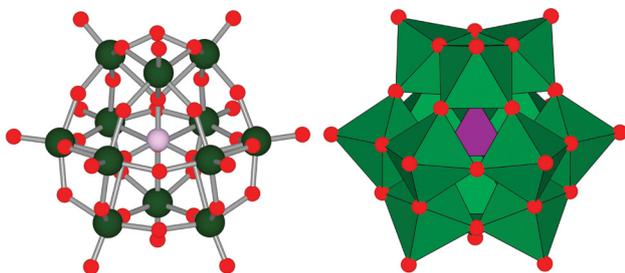
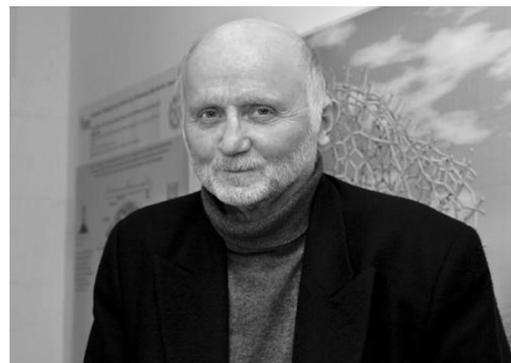


Figura 1 - Anião de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ em duas representações [J. F. Keggin, *Nature* **1933**, 131, 908–909; DOI: 10.1038/131908b0].

Müller obteve o seu doutoramento na universidade de Göttingen, Alemanha, em 1965 com uma tese intitulada “Contribuições para a investigação das reações entre os óxidos e o vapor de água”. Em 1977



mudou-se definitivamente para a universidade de Bielefeld onde continuaria a trabalhar até depois da sua aposentação em 2003.

O seu grupo de investigação desenvolveu um trabalho extraordinário ao longo da década de 90 do séc. XX na síntese e desenvolvimento de polioxometalatos nanoestruturados. Sendo os polioxometalatos produtos da condensação em meio ácido, é possível, por controlo de adição de base, criar “bibliotecas dinâmicas”, fragmentos de unidades sintéticas com determinados motivos geométricos que permitem depois a síntese de estruturas com as mais variadas formas e complexidade. Um exemplo desta abordagem sintética é a estrutura anelar $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{25+5}$ (Figura 2), abreviadamente $\{Mo_{154}\}$, descrita em 1995. Esta estrutura ficou conhecida como *Bielefeld Ferris wheel* ou roda-gigante de Bielefeld.

O seu trabalho atingiu maior notoriedade em 1998 pela síntese do famoso Keplerato, uma nanocápsula

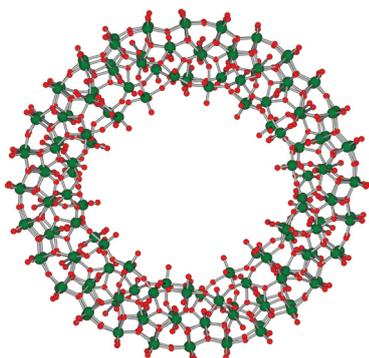


Figura 2 - $\{Mo_{154}\}$, estrutura obtida a partir de sítios ou moldes precursores [A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2122-2124; DOI: 10.1002/anie.199521221].

de composição $[Mo_{72}^{VI}Mo_{60}^{V}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{772}]^{42-}$ ($\{Mo_{132}\}$) (Figura 3), cujo batismo se deve à sua geometria de sólido platónico com motivos pentagonais (na verdade há mais Kepleratos que advieram posteriormente). Nela existem 12 motivos pentagonais $\{Mo_6^V\}$ interligados por 30 espaçadores de $\{Mo_2^V\}$. Descontando os aniões acetato e as moléculas de água que forram o interior da cápsula, esta tem uma simetria pontual icosaédrica do grupo I_h . Os motivos pentagonais em si são extraordinários pois exibem um centro de molibdénio heptacoordenado central rodeado de octaedros de Mo^{VI} .

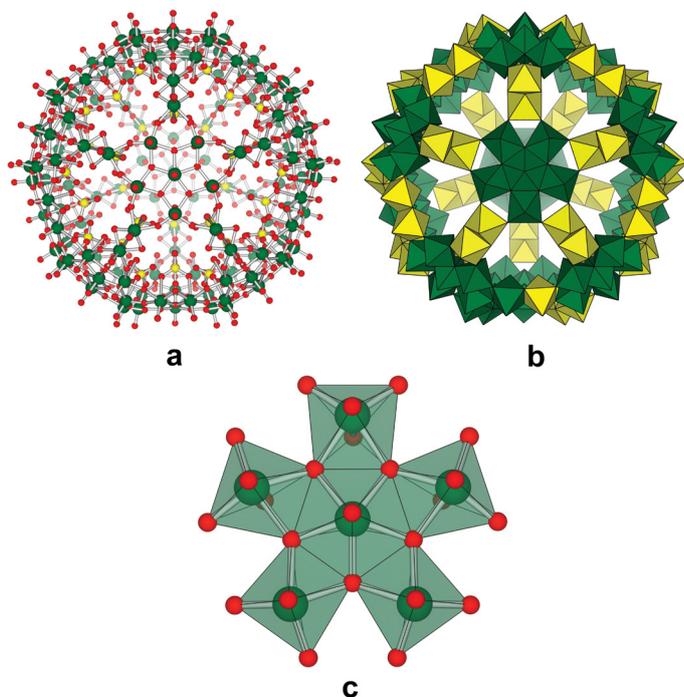


Figura 3 - $\{Mo_{132}\}$ em bola e vareta (a) com os motivos geométricos destacados $\{Mo_6^V\}$ a verde e $\{Mo_2^V\}$ a amarelo (b) e pormenor do motivo $\{Mo_6^V\}$ (c). [A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3359-3363; DOI: 10.1002/(sici)1521-3773(19981231)37:24%3C3359::aid-anie3359%3E3.0.co;2-j].

Sendo uma cápsula com poros, existem vários fenómenos que podem ser explorados duma perspetiva aplicada. Um deles relaciona-se com o facto de, consoante os aniões interiores, as moléculas de água no seu interior reorganizarem-se de uma maneira estranha [T. Mitra, P. Miró, A.-R. Tomsa, A. Merca, H. Bögge, J. B. Ávalos, J. M. Poblet, C. Bo, A. Müller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1844-1852; DOI: 10.1002/chem.200801602]. Outro fenómeno explorado foi a “hidrofobificação” do interior da cápsula através da permuta de aniões acetato ($CH_3CO_2^-$) por pentanoato [$CH_3(CH_2)_3CO_2^-$], o que lhe confere um exterior polar e um interior apolar [S. Garai, H. Bögge, A. Merca, O. A. Petina, A. Grego, P. Gouzerh, E. T. K. Haupt, I. A. Weinstock, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6634-6637; DOI: 10.1002/anie.201601140].

Outro marco assinalável na sua carreira foi o desenvolvimento de um polioxometalato à escala proteica, $[H_{-16}Mo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$ $\{Mo_{368}\}$, batizado de “porco-espinho”, constituído por 64 unidades estruturais $\{Mo_1^V\}$, 32 unidades estruturais $\{Mo_2^V\}$ e 40 unidades estruturais $\{Mo_6^V\}$ [A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162-1167; DOI: 10.1002/1521-3773(20020402)41:7<1162::AID-ANIE1162>3.0.CO;2-8].

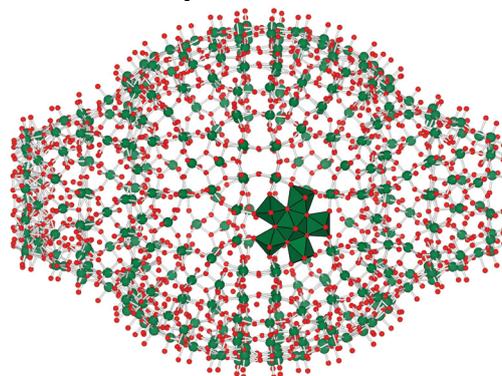


Figura 4 - O “porco-espinho” ou “limão” $\{Mo_{368}\}$, evidenciando o motivo pentagonal.

Müller tinha uma personalidade excêntrica para quem o conhecia, a sua extraordinária generosidade granjeava simpatia como colaborador, e apreciava a beleza e a simetria destes compostos como um esteta.

De entre os prémios mais prestigiosos com que foi galardoado realçam-se: Membro da Academia Alemã das Ciências “Leopoldina”, membro da Academia Europaea em 1998, prémio Gay-Lussac-Humboldt e, em 2012, uma *Advanced Grant* do Conselho Europeu de Investigação na véspera da sua aposentação.

>

Nuno A. G. Bandeira

nuno.bandeira@ciencias.ulisboa.pt

ChemRus 2024: O Sabor da Ciência na Cozinha dos Mais Jovens

O Grupo de Químicos Jovens (GQJ) organizou a 13.^a edição do seu clássico concurso de divulgação científica em vídeo, o ChemRus 2024. Destinado a alunos dos ensinos básico e secundário, o concurso atraiu uma participação considerável, com mais de 70 vídeos submetidos, todos explorando o fascinante mundo da Química aplicada à culinária.

Durante o período de candidaturas, que decorreu entre 1 de janeiro e 30 de março, jovens entusiastas de ciência em todo o país foram desafiados a demonstrar a sua compreensão da Química presente na culinária. Sob o tema “Química na Cozinha”, os participantes tiveram a oportunidade de explorar os processos químicos envolvidos na preparação de alimentos, desde a fermentação e caramelização até à emulsificação e esferificação (técnica de cozinha molecular).

Na sua essência, o ChemRus 2024 pretende incentivar o interesse pela ciência entre os alunos do ensino básico e secundário, assim como promover uma compreensão mais profunda dos princípios fundamentais da Química no contexto do quotidiano. Ao aliar os dois conceitos, os vídeos submetidos refletem não apenas o talento dos participantes, mas também a sua criatividade, capacidade de comunicação e trabalho em equipa.

O júri externo, composto pelo jornalista Nuno Patrício, o chef Bruno Santos e o professor Jorge Parola, teve a difícil tarefa de selecionar os melhores vídeos, tendo

em consideração o seu rigor científico, a originalidade, a criatividade e a clareza da comunicação científica.

Os vencedores da 13.^a edição do ChemRus foram a Escola Secundária da Boa Nova, com os trabalhos “Maionese” e “Gelificação” (1.º e 2.º lugares, respetivamente) e a Escola Secundária de Montemor-o-Velho, com o trabalho “Pudim de Côco” (3.º lugar). Os prémios foram patrocinados pela Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), pelos Centros de Ciência Viva de Aveiro e Bragança e ainda pela Solítica, a quem o GQJ deixa o seu agradecimento.

Os vídeos dos vencedores podem ser vistos na página web do GQJ (jovens.spq.pt), em [youtube.com/@gqj_spq](https://www.youtube.com/@gqj_spq) ou através do qr code disponibilizado.



> Grupo de Químicos Jovens
gqj@spq.pt

“Química nas Escolas” Aproxima Jovens da Ciência

No âmbito do projeto “Química nas Escolas”, o Grupo de Químicos Jovens (GQJ) visitou Escolas Básicas e Secundárias de norte a sul do país para mostrar aos mais jovens que a Química não é um “bicho de sete cabeças”.

A intervenção de 2024 teve início no mês de janeiro e terminou em maio. Entre as escolas visitadas estão a Escola Secundária Dr. Machado de Matos (Felgueiras), a Escola Secundária Dr. Manuel Laranjeira (Espinho), a Escola Secundária da Bemposta (Portimão), a Escola Secundária Leal da Câmara (Sintra), a Escola Secundária Pinheiro e Rosa (Faro) e a Escola Secundária Santa Maria (Sintra), tendo sido abrangidos cerca de 620 alunos, distribuídos por diferentes anos de escolaridade, desde o 8.º ao 12.º ano.

Durante as intervenções foram abordadas as



Visita à Escola Secundária Leal da Câmara, Sintra.

diferentes saídas profissionais existentes na área da Química e realizadas atividades interativas e experimentais. Para além disso, foram abordados temas mais específicos como a Química Medicinal, a Química Ambiental e ainda a Eletroquímica.

A Química é muitas vezes uma disciplina subvalorizada, o que implica que não seja tão considerada enquanto primeira opção no momento de entrada no ensino superior. Desta forma, este projeto visa aproximar os mais jovens desta fascinante e versátil área, mostrando que a mesma apresenta amplas saídas profissionais e aplicações na nossa sociedade.

A atividade contou ainda com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), da Porto Editora e da *Chemistry Europe*.



Visita à Escola Dr. Machado de Matos, Felgueiras.

>

Grupo de Químicos Jovens
ggj@spq.pt

Grupo de Químicos Jovens Além-Fronteiras: Assembleia de Delegados da Rede Europeia de Químicos Jovens (EYCN)

A 19.ª Assembleia de Delegados da Rede Europeia de Químicos Jovens (EYCN) decorreu entre os dias 29 e 31 de janeiro de 2024 na Burlington House em Londres, e os nossos representantes portugueses, Carina Vieira e João António, membros da direção do Grupo de Químicos Jovens (GQJ) estiveram presentes, com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ).

A Assembleia contou com o apoio da *Royal Society of Chemistry* (RSC) e juntou os jovens representantes de diferentes Sociedades Europeias de Química. As intervenções da Presidente da EuChemS, Angela Agostiano e da CEO da RSC, Helen Pain, deram o início oficial à reunião dos jovens químicos. A presidente da EYCN, Claudia Bonfio, reforçou a missão da rede, a qual pretende partilhar conhecimentos e ideias inovadoras, promover a química e defender os jovens investigadores no início da sua carreira. O primeiro dia ficou marcado pela apresentação do Prof. *Sir* Martyn Poliakoff, que cativou todos com a sua paixão pela Tabela Periódica, para além de defender a importância dos cientistas em início de carreira, mas também dos investigadores e técnicos mais experientes. No segundo dia, as equipas da EYCN tiveram oportunidade de se reunir para planear



Foto de grupo dos representantes dos jovens químicos presentes na Assembleia da EYCN, com Martyn Poliakoff.

os próximos meses de trabalho. Durante dois dias intensos de trabalho realizaram-se vários *workshops* e foram discutidos diversos temas como Comunicação de Ciência, *Science Policy*, Inclusão e Diversidade e *Open Science*. A Assembleia terminou com uma reflexão sobre os pontos positivos e negativos referentes aos temas discutidos ao longo dos dois dias de trabalho, com um foco especial no papel que cada jovem químico presente pode desempenhar na sua comunidade e no futuro da sociedade.

Assim, a 19.ª Assembleia de Delegados permitiu juntar uma comunidade apaixonada pela Química, e com vontade de moldar o futuro desta ciência, dando voz aos mais jovens.

>

Grupo de Químicos Jovens
ggj@spq.pt

Prémio Alberto Romão Dias de 2024 Atribuído a Isabel Moura e a Inês Pereira

O Prémio Alberto Romão Dias de 2024 foi atribuído *ex aequo* às Professoras Isabel Moura e Inês Pereira.

Isabel Moura é Professora Aposentada da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa (NOVA FCT). Os seus principais interesses incluem a aplicação de diferentes técnicas espectroscópicas (UV/Visível, RMN, RPE e Mössbauer) ao estudo de metaloproteínas envolvidas em vários processos metabólicos (redução de sulfatos e nitratos, formação de metano e desnitrificação). Inês Pereira é Professora Catedrática no Instituto de Tecnologia Química e Biológica António Xavier da Universidade NOVA de Lisboa (NOVA ITQB) e Diretora do laboratório Metabolismo Energético Bacteriano, onde se estudam as vias metabólicas e as enzimas dos microrganismos anaeróbios que são relevantes para a saúde e o ambiente, bem como a exploração das suas aplicações biotecnológicas.

Este prémio, instituído pela Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) em 2009, é atribuído bianualmente a um(a) químico(a) que se tenha distinguido pela alta qualidade, originalidade e autonomia do trabalho de investigação, desenvolvido em Portugal, nas áreas de



Isabel Moura



Inês Pereira

Química Inorgânica, Organometálica e Bioinorgânica.

O Prémio foi entregue durante a conferência da Divisão de Química Inorgânica e Bioinorgânica da SPQ - 2024 ibicc.events.chemistry.pt, que se realizou entre 16 e 18 de maio de 2024, onde as premiadas proferiram uma Lição Convidada.

A lista completa de premiados pode ser consultada em spq.pt/premios/romao-dias/lista.

>

Bruno Machado

brunofm.feup@gmail.com

Prémio EuChemS Service de 2023 Atribuído a Hartmut Frank e Robert Parker

O prémio EuChemS Service de 2023 foi atribuído ao Professor Hartmut Frank e ao Dr. Robert Parker em reconhecimento do extraordinário empenho e trabalho árduo de ambos na promoção da Química na Europa, juntamente com as atividades e objetivos do EuChemS.



Hartmut Frank



Robert Parker

Hartmut Frank, Presidente do Departamento de Química Ambiental e Ecotoxicologia da *University of Bayreuth* até à sua reforma em 2008, foi um dos membros fundadores do Grupo de Trabalho sobre Ética na Química (*Working Party on Ethics in Chemistry*, WP EIC). Foi presidente do WP EIC durante dois mandatos, até outubro de 2021, com o compromisso de promover

os objetivos da EuChemS em matéria de comportamento ético na ciência e na tecnologia. A sua investigação inclui não só contribuições valiosas no domínio do metabolismo e toxicologia de solventes clorados e poluentes atmosféricos, mas também documentos de posição sobre tópicos na interseção da química e da ética profissional como, por exemplo, o desenvolvimento sustentável para um bem-estar geral, o papel das universidades para uma educação ética na ciência e integridade profissional, a proibição de armas químicas e a relação entre ciência, tecnologia, cultura e política.

O Dr. Robert Parker foi membro do Conselho Executivo da EuChemS durante mais de dez anos. A sua abordagem colegial e de apoio contribuiu para fazer avançar as ações conjuntas do Conselho de Administração. As suas contribuições foram fundamentais para a realização do Congresso de Química EuChemS em Liverpool. O evento foi não só um ponto alto, mas também um marco importante para a EuChemS em termos de organização de um evento complexo e de alto nível. Contribuiu para a inclusão e a diversidade das ciências químicas na Europa, como membro

ativo do Grupo de Trabalho EuChemS I&D até 2022, defendendo as mulheres na química – especificamente através do *IUPAC Global Women’s Breakfast*. Através do seu papel como Diretor Executivo da RSC e membro do Conselho Executivo da EuChemS, apoiou a criação de uma plataforma independente para garantir um ambiente seguro para todos, conduzindo ao Consenso de Burlington, que visa influenciar a formação de um painel intergovernamental independente de ciência-política das Nações Unidas para produtos químicos, resíduos e prevenção da poluição.

O prémio EuChemS Service de 2023 será entregue aos vencedores durante o 9.º Congresso de Química da EuChemS que decorrerá em Dublin (Irlanda) de 7 a 11 de julho de 2024, onde irão proferir palestras plenárias convidadas.

Mais informações acerca deste prémio disponíveis em: euchems.eu/awards/award-for-service.

>

Bruno Machadobrunofm.feup@gmail.com

Prémio IUPAC–Richter 2024 Atribuído ao Professor Craig Crews

Craig M. Crews, Professor de Química e Farmacologia na Universidade de Yale (EUA), recebeu o Prémio IUPAC–Richter 2024. A descoberta e implementação da tecnologia *PROteolysis TArgeting Chimeras* (PRO-TACs) para remover proteínas indesejadas específicas revolucionou a área ao identificar um novo método para alteração da função de proteínas.

Craig Crews receberá um prémio monetário patrocinado pela Richter PLC e uma placa apresentada pela IUPAC. A entrega do prémio será realizada durante o XXVIII Simpósio Internacional de Química Medicinal da EFMC, que decorrerá em Roma (Itália) entre 1 e 5 de setembro de 2024, e onde o premiado apresentará uma palestra.

Este ano marca a décima edição do Prémio IUPAC–Richter, concedido bianualmente desde que foi estabelecido em 2005 pela IUPAC e pela Richter PLC. O premiado é anunciado pela IUPAC e a decisão é tomada por uma comissão de seleção internacional independente. O simpósio em que o prémio é entregue ocorre alternadamente entre a Europa e os Estados Unidos. Os premiados anteriores foram Malcolm Stevens



(Reino Unido, 2006), Jan Heeres (Bélgica, 2008), Arun Ghosh (EUA, 2010), Stephen Hanessian (Canadá, 2012), Helmut Buschmann (Alemanha, 2014), Michael Sofia (EUA, 2016), Peter Grootenhuis (EUA, 2018), John Macor (EUA, 2020) e Michael Jung (EUA, 2022).

Mais informações acerca deste prémio disponíveis em iupac.org/what-we-do/awards/iupac-richter-prize-medicinal-chemistry.

>

Bruno Machadobrunofm.feup@gmail.com

Prémios EFMC 2024

Para reconhecer e distinguir jovens químicos medicinais e biólogos químicos de destaque (≤ 12 anos após o doutoramento) que trabalham na indústria e no meio académico europeus, a EFMC (*European Federation for Medicinal Chemistry and Chemical Biology*) estabeleceu o “Prémio EFMC para um Jovem Químico Medicinal ou Biólogo Químico na Indústria” e o “Prémio EFMC para um Jovem Químico Medicinal ou Biólogo Químico no Meio Académico”. Pode consultar a lista de todos os vencedores destes prémios em: efmc.info/prizes. Por sua vez, a *Young Scientist Network* da EFMC estabeleceu o Prémio EFMC–YSN com o objetivo

de reconhecer a excelência na investigação pós-graduada, a ser atribuído a um estudante de doutoramento europeu (ou até dois anos após o seu doutoramento) em Química Medicinal ou Biologia Química. A lista de todos os vencedores destes prémios podem ser consultados em efmc.info/ysn-phd-prize.

As comissões de seleção dos prémios na edição de 2024 designaram a Prof.ª Rebecca Buller (*Zhaw School of Life Science and Facility Management*, Suíça) como vencedora do Prémio EFMC para Jovem Químico Medicinal ou Biólogo Químico na Academia, o Dr. Samuele Cazzamalli (*Philochem AG*, Suíça) como vencedor do Prémio EFMC para Jovem Químico Medicinal ou Biólogo Químico na Indústria e o Dr. Raphael Steimbach (Ser-

vier Paris-Saclay, França) como vencedor do Prémio EFMC-YSN para melhor Doutoramento.

Rebecca Buller é uma bióloga química e professora de Métodos, Sistemas e Processos Biotecnológicos na *Zurich University of Applied Sciences*. Estudou química na *Westfälische-Wilhelms Universität Münster* (Alemanha) e na *University of California Santa Barbara* (EUA). Depois de concluir o seu Doutoramento na área de engenharia enzimática no ETH em Zurique (Suíça), Rebecca Buller aceitou um cargo de chefe de laboratório na empresa de aromas e fragrâncias Firmenich (Suíça). Em 2015, mudou-se para a *Zurich University of Applied Sciences*, onde fundou o Centro de Competência em Biocatálise (*Competence Center for Biocatalysis*, CCBIO). O Dr. Martin Empting (*Helmholtz-Institute f. Pharmaceutical Research Saarland*, Alemanha) e a Prof.^a Elisabeth Rexen Ulven (*University of Copenhagen*, Dinamarca) foram reconhecidos como os segundos classificados mais meritórios.

Samuele Cazzamalli (PhD) é o Diretor de Química na Philochem AG, subsidiária suíça do grupo Philogen, atuando como um centro de investigação com foco em produtos e tecnologias farmacêuticas químicas. Samuele obteve o seu doutoramento no ETH Zurich sob a supervisão do Prof. Dario Neri e é autor de mais de 40 artigos científicos, tendo introduzido três compostos em ensaios clínicos de Fase I. O seu grupo está atualmente



Rebecca Buller



Raphael Steimbach



Samuele Cazzamalli

a utilizar pequenos ligandos orgânicos de alta afinidade para desenvolver compostos terapêuticos e de diagnóstico de pequenas moléculas contra tumores sólidos. O Dr. Ranganath Gopalakrishnan (AstraZeneca, Suécia) e a Dr.^a Zoe Henley (GSK, Reino Unido) foram reconhecidos como os segundos classificados mais meritórios.

Raphael Steimbach concluiu o seu Doutoramento com distinção na Universidade de Heidelberg, Alemanha, em 2023. O seu trabalho no Centro Alemão de Investigação do Cancro (*German Cancer Research Center*, DKFZ) no grupo do Dr. Aubry Miller resultou no primeiro inibidor seletivo da histona desacetilase 10 adequado como sonda química. É bolseiro de pós-doutoramento no *Institut de Recherche et Développement Servier Paris-Saclay* (França), desde 2023. A Dr.^a Jennifer Müller (ETH Zürich) foi designada como a segunda classificada mais meritória. Na sequência de uma decisão do júri, foi também atribuída uma menção honrosa extraordinária ao Dr. Sébastien Depienne (*Ghent University*).

Os galardoados com o “Prémio EFMC para um Jovem Químico Medicinal ou Biólogo Químico na Indústria” e o “Prémio EFMC para um Jovem Químico Medicinal ou Biólogo Químico no Meio Académico” estão convidados a fazer comunicações orais no XXVIII *EFMC International Symposium on Medicinal Chemistry* (EFMC-ISMC 2024), que irá decorrer em Roma (Itália), de 1 a 5 de setembro de 2024. O galardoado com o “Prémio EFMC-YSN para melhor Doutoramento” está convidado para apresentar uma comunicação oral no Simpósio de Jovens Químicos Medicinais da EFMC (EFMC-YMCS 2024) que terá lugar em Roma (Itália) de 5 a 6 de setembro de 2024 e tem também uma inscrição gratuita no EFMC-ISMC 2024.

>

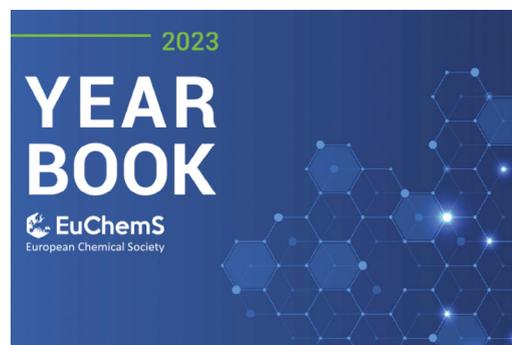
Bruno Machado

brunofm.feup@gmail.com

Publicação do Anuário EuChemS 2023

O Anuário EuChemS 2023, contendo as principais atividades desenvolvidas pela EuChemS ao longo do último ano, foi lançado no início de março. Este resume as principais atividades da EuChemS em 2023, relacionadas com colaborações internacionais no domínio da Química, iniciativas, ações de política científica, eventos e outros tópicos. O anuário contém também informações sobre o Conselho Executivo de 2023, as organizações-membros, as Redes Profissionais e o Gabinete EuChemS. A produção do anuário foi coordenada pelo Secretariado da EuChemS, mas muitos outros membros da EuChemS contribuíram para garantir a qualidade e o rigor da publicação.

O anuário de 2023 está disponível *online* em euchems.eu/2023-euchems-yearbook.



>

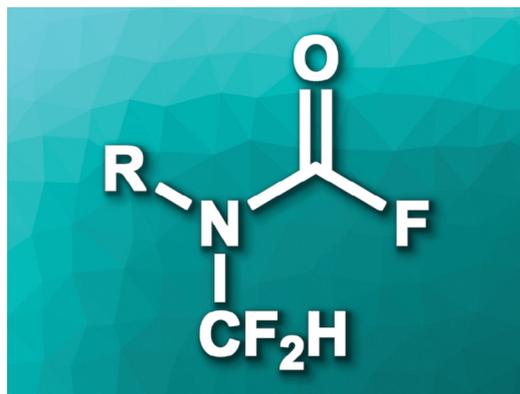
Bruno Machado

brunofm.feup@gmail.com

Uma Via Eficiente para *N*-difluorometilamidas e Compostos Relacionados

As amidas e compostos estruturalmente relacionados, como carbamatos, ureias ou formamidas, apresentam uma diversidade grande de aplicações, nomeadamente em medicina (p. ex., em quimioterapia e como agentes anti-inflamatórios ou anti-VIH), como inseticidas, como conservantes e também em cosméticos e em polímeros. A modificação de moléculas orgânicas com átomos de flúor é frequentemente usada para ajustar as suas propriedades, por exemplo, no desenvolvimento de fármacos. A síntese de derivados de amidas, contendo uma unidade *N*-CF₃, permite obter uma gama significativa de compostos. Devido às diferentes propriedades dos grupos CF₃ e CF₂H, o desenvolvimento de métodos de síntese de amidas *N*-difluorometiladas (*N*-CF₂H) pode ser vantajoso.

Franziska Schoenebeck (RWTH Aachen University, Alemanha) e colegas desenvolveram, pela primeira vez, um método para a síntese de fluoretos de *N*-difluorometil carbamoilo, que podem servir como blocos de construção para uma variedade de compostos *N*-difluorometilados. A equipa de investigação preparou fluoretos de carbamoilo *N*-CF₂H via dessulfurização/fluoração de tioformamidas monossustituídas (RNH-CH=S), a par com uma carbonilação usando F₂C=O formado *in situ*. Os fluoretos *N*-difluorometil carbamoilo pretendidos foram obtidos com rendimentos moderados a elevados. Os investigadores descobriram que a unidade *N*-CF₂H é robusta e compatível com uma grande diversidade de reações. Os fluoretos



Crédito: ChemistryViews

de *N*-difluorometil carbamoilo foram usados como blocos de construção em derivatizações posteriores originando uma variedade de amidas, formamidas, carbamatos, tiocarbamatos e ureias funcionalizadas com *N*-CF₂H, constituindo o primeiro método eficiente para a síntese destes compostos alvo.

Fontes

An Efficient Path to *N*-Difluoromethyl Amides and Related Compounds, chemistryviews.org/an-efficient-path-to-n-difluoromethyl-amides-and-related-compounds (acedido em 17/01/2024).

F. G. Zivkovic, G. Wycich, L. Liu, F. Schoenebeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 1276-1281. DOI: 10.1021/jacs.3c13711.

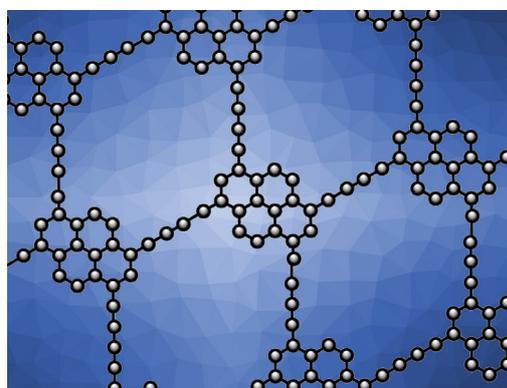
>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Membrana para Dessalinização de Água do Mar

Para enfrentar a crise hídrica global, a tecnologia de dessalinização por membrana surgiu como uma solução fundamental para a obtenção de água potável a partir de água do mar. Para além dos processos de filtração por membrana, acionados por osmose (osmose inversa e osmose direta), a destilação por membrana é uma abordagem interessante. Neste processo, o vapor de água passa através de uma membrana hidrofóbica porosa apenas por gradiente térmico entre os dois lados da membrana, tendo atraído a atenção devido à elevada recuperação de



Crédito: ChemistryViews

água potável. Além disso, a destilação por membrana é promissora como um processo sustentável quando

integrado com fontes de energia renovável.

Z. Zhu (*Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences e Nanjing University of Science and Technology, China*), X. Liu (*Shanghai University, China*), G. Zeng (*Shanghai Advanced Research Institute e University of the Chinese Academy of Sciences, Pequim, China*) e colegas desenvolveram uma membrana para dessalinização ultrarrápida baseada numa estrutura conjugada de alcadiino-pireno, apoiada em fibras de cobre porosas. O material de suporte foi ativado com piridina. Os investigadores usaram 1,3,6,8-tetraetilpirreno como precursor da estrutura conjugada poli(1,3,6,8-tetraetilpirreno) (PTEP), que foi formada no suporte por meio de uma reação catalítica de acoplamento cruzado.

A membrana resultante apresentou alta permeabilidade à água e rejeição quase completa de iões quando usada na destilação por membrana. Verificou-se que o fluxo de água obtido usando esta

membrana era uma ordem de grandeza superior ao obtido com uma membrana comercial de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). De acordo com os investigadores, outras membranas contendo alcadiino poderiam ser desenvolvidas em condições semelhantes e utilizadas para processos de separação eficientes.

Fontes

Membrane Based on Alkadiyne-Pyrene Frameworks for Seawater Desalination, chemistryviews.org/membrane-based-on-alkadiyne-pyrene-frameworks-for-seawater-desalination (acedido em 18/01/2024).

D. Gong, B. Wen, L. Wang, H. Zhang, H. Chen, J. Fan, Z. Li, L. Guo, G. Shi, Z. Zhu, X. Liu, G. Zeng. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 3075-3085. DOI: 10.1021/acs.joc.1c02616.

>

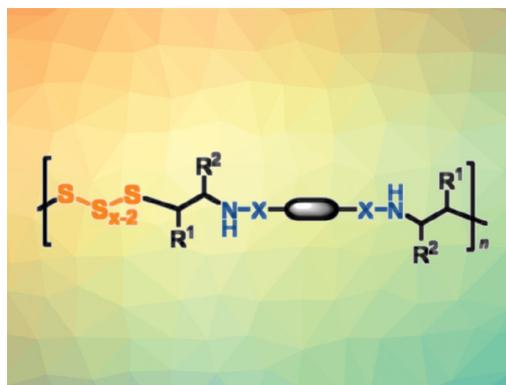
Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Polimerização por Passos de Aziridinas com Enxofre Elementar

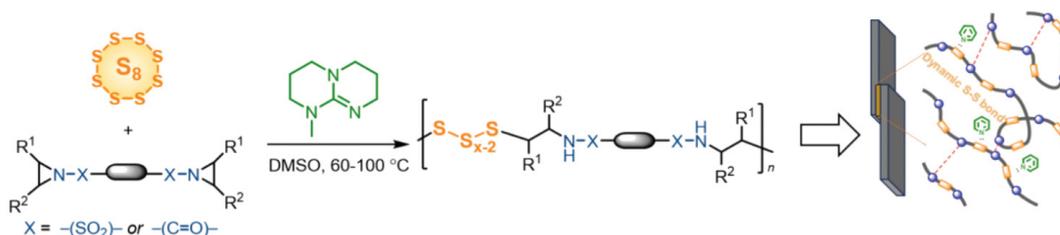
O enxofre elementar, obtido principalmente a partir da refinação de petróleo bruto e da purificação de gás natural, é abundante, barato, existindo um excedente não utilizado que tem de ser armazenado. O desenvolvimento de novos métodos para a utilização de enxofre para a obtenção de compostos e materiais úteis seria, por isso, vantajoso. Uma abordagem possível é a conversão do enxofre elementar em materiais poliméricos. A aziridina, um heterociclo de três membros altamente reativo, é interessante para a síntese de polímeros. No entanto, a polimerização radicalar de grande quantidade de bis(aziridina) com enxofre elementar gera polissulfuretos frágeis, reticulados e insolúveis.

Z. Zhang, J. Dong (*Guangdong University of Technology, Guangzhou, China, e Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Engineering Jieyang Center, Jieyang, China*), N. Hadjichristidis (*King Abdullah University of Science*



Crédito: ChemistryViews

and Technology - KAUST, Thuwal, Arábia Saudita) e colegas sintetizaram polissulfuretos lineares através da reação entre bis(*N*-sulfonil/carbonil) aziridinas com enxofre elementar na presença de uma base orgânica como catalisador. A reação origina uma abertura do anel de aziridina com oligossulfuretos aniônicos, originando a formação de polímeros



lineares por polimerização por passos. A equipa de investigação utilizou 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) como catalisador e sulfóxido de dimetilo (DMSO) como solvente.

Uma mistura dos polissulfuretos sintetizados com piridina apresenta boas propriedades adesivas quando aplicada, por exemplo, a substratos de aço ou de alumínio. Estes adesivos apresentam boa reutilização devido às ligações S-S dinâmicas. Em suma, o trabalho apresenta um método inovador para a síntese de polímeros avançados contendo enxofre.

Fontes

Step-Growth Polymerization of Aziridines with Elemental Sulfur, chemistryviews.org/step-growth-polymerization-of-aziridines-with-elemental-sulfur (acedido em 18/01/2024).

H. Huang, S. Zheng, J. Luo, L. Gao, Y. Fang, Z. Zhang, J. Dong, N. Hadjichristidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202318919. DOI: 10.1002/anie.202318919.

>

Ana Paula Esteves

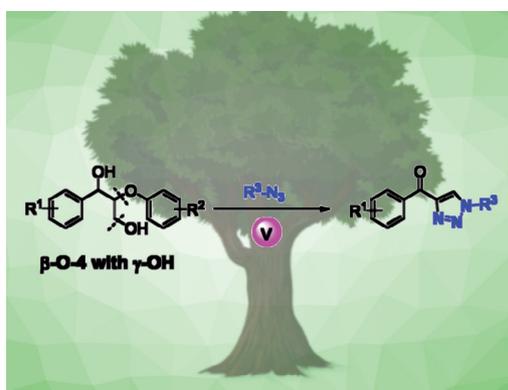
aesteves@quimica.uminho.pt

Produção Sustentável de Triazóis a Partir da Lignina

A lignina, um dos polímeros naturais mais comuns, é um precursor promissor para a produção sustentável de compostos aromáticos derivados de biomassa. No entanto, sendo um dos biomateriais mais resistentes, a lignina é geralmente considerada como resíduo nas indústrias da celulose e do papel, sendo queimada para gerar energia termoquímica. Por conseguinte, o desenvolvimento de estratégias de valorização da lignina para evitar, ou pelo menos reduzir, tais desperdícios tornando-os em recursos químicos de valor acrescentado é bastante desejável. No entanto, a estrutura irregular da lignina representa um enorme desafio e dificulta a sua conversão em produtos químicos de valor acrescentado.

Os triazóis são heterociclos importantes com aplicações, por exemplo, em química farmacêutica e em ciência de materiais. O método “tradicional” de obter derivados de triazóis envolve reações *click* entre azidas e alcinos. O uso de lignina como material de partida sustentável para a síntese de triazóis é interessante, mas tem constituído um desafio devido às condições de catálise incompatíveis com a clivagem da ligação éter arílico e com a formação do anel heterocíclico.

T. Guo (*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, China*), G. Huang (*Tianjin University, China*), B. Zhang (*Dalian Institute of Chemical Physics e University of the Chinese Academy of Sciences, Pequim, China*) e colegas desenvolveram um procedimento experimental para a síntese de 1,2,3-triazóis, a partir de subestruturas de lignina contendo segmentos β -O-4 fenólicos com grupos γ -OH e azidas orgânicas, utilizando um catalisador de vanádio, tendo como ligando



Crédito: ChemistryViews

a base de Schiff tridentada (*E*)-2,4-di-*tert*-butil-6-(((3-hidroxiopropil)imino)metil)fenol. Utilizando diferentes azidas e dímeros de lignina do tipo β -O-4, os 1,2,3-triazóis pretendidos foram obtidos com rendimentos bons a excelentes. Os investigadores propuseram que a transformação seja uma reação em cascata, com um mecanismo que inclui a clivagem seletiva das ligações C-O, uma cicloadição e uma desidrogenação. Os autores propõem que o complexo de vanádio atue como um catalisador bifuncional seletivo, quer para a clivagem da ligação C-O quer para a desidrogenação. O método desenvolvido pode ser uma forma sustentável de preparar compostos aromáticos heterocíclicos à base de lignina, por exemplo, para aplicações farmacêuticas.

Fontes

Sustainable Production of Triazoles from Lignin, chemistryviews.org/sustainable-production-of-triazoles-from-lignin (acedido em 18/01/2024).

W. Zhu, Y. Shi, J. Lu, F. Han, W. Luo, D. Xu, T. Guo, G. Huang, F. E. Kühn, B. Zhang, T. Zhang, *ChemSusChem.* **2023**, e202301421. DOI: 10.1002/cssc.202301421.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Please join us in congratulating
**Chemistry Europe Fellows
Class 2022/2023**



Alessandro
Abbotto



Federico
Bella



Guillaume
Berionni



João
Borges



Daniel
Brandell



Pierre
Braunstein



Stefanie
Dehnen



Maria
Duca



M. Concepción
Gimeno



Marcin
Górecki



Emiel
Hensen



Eva
Hevia



Ingo
Krossing



Caroline E.
Paul



Maren
Podewitz



Radek
Pohl



Maria João
Ramos



Ivan
Šalitroš



Miguel A.
Sierra



Rita
Skoda-Földes



Kristof
Van Hecke



Georgios E.
Vassilikogiannakis

DynaPro: Avaliação da Quiralidade Dinâmica no Resgate da Melanostatina na Terapia da Parkinson

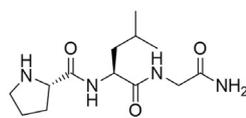
> Ivo E. Sampaio-Dias
ivdias@fc.up.pt

••• A doença de Parkinson (DP) é um distúrbio neurodegenerativo que conduz à perda de neurónios dopaminérgicos no sistema nervoso central, os quais são responsáveis pela produção de dopamina. À medida que a neurodegeneração progride, os níveis de dopamina no sistema nervoso central diminuem, comprometendo a ativação dos recetores de dopamina e, por conseguinte, as vias dopaminérgicas, resultando em sintomas motores (característicos da DP) e não motores. Para contrariar a depleção de dopamina no sistema nervoso central, as terapias atuais baseiam-se na administração de levodopa (precursor de dopamina) e de inibidores das principais enzimas envolvidas no metabolismo da dopamina e levodopa. Contudo, a longo prazo, o tratamento com levodopa perde eficácia, necessitando de doses farmacológicas cada vez maiores, o que resulta em efeitos secundários sérios e que podem mesmo agravar os sintomas. Torna-se, portanto, imperativo o desenvolvimento de novas alternativas farmacológicas viáveis para reduzir a dependência de levodopa no tratamento da DP.

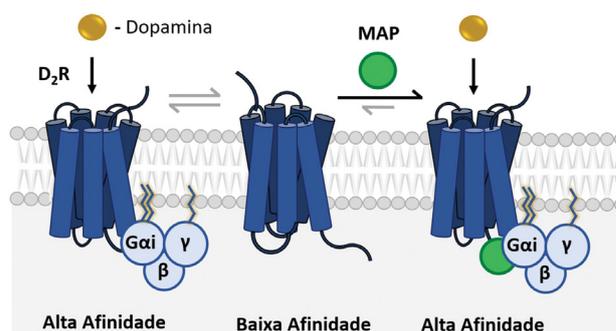
A melanostatina (L-prolil-L-leucilglicinamida) é

um pequeno neuropéptido endógeno que possui atividade anti-Parkinson comprovada através de ensaios clínicos. Este neuropéptido atua como modulador alostérico positivo (MAP) dos recetores de dopamina D_2 , aumentando a afinidade destes recetores para a dopamina. Assim, os recetores de dopamina podem ser ativados em níveis subótimos de dopamina, sendo por isso muito relevante na terapia da DP. Contudo, apesar do seu potencial terapêutico, a melanostatina possui baixa estabilidade bioquímica nos tecidos neuronais e baixa permeabilidade gastrointestinal, limitando assim a sua translação clínica.

Neste contexto, o principal objetivo deste projeto foca-se no resgate da melanostatina para aplicação na terapia da DP. Para alcançar esse objetivo, o consórcio reúne uma equipa multidisciplinar de investigadores nas áreas da química computacional, química orgânica, farmacologia e toxicologia para a obtenção de análogos da melanostatina com maior potência e afinidade para os recetores de dopamina D_2 que exibam propriedades farmacocinéticas adequadas para poderem avançar para estudos pré-clínicos.



Melanostatina (MAP)



> **Ficha Técnica do Projeto**

Ivo E. Sampaio Dias

Acrónimo: DynaPro

Financiamento: Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) - 2022.01175.PTDC.

Equipa: LAQV/REQUIMTE, FCUP – Ivo E. Sampaio Dias (IR), José E. Rodríguez Borges, Sara C. Silva Reis, Xavier C. Correia, Hugo F. Costa Almeida; USC – Xerardo García Mera (co-IR); FFUP – Vera M. Costa; UPV/EHU – Humberto González Díaz.

Development of Novel Chiral and Topological Magnets

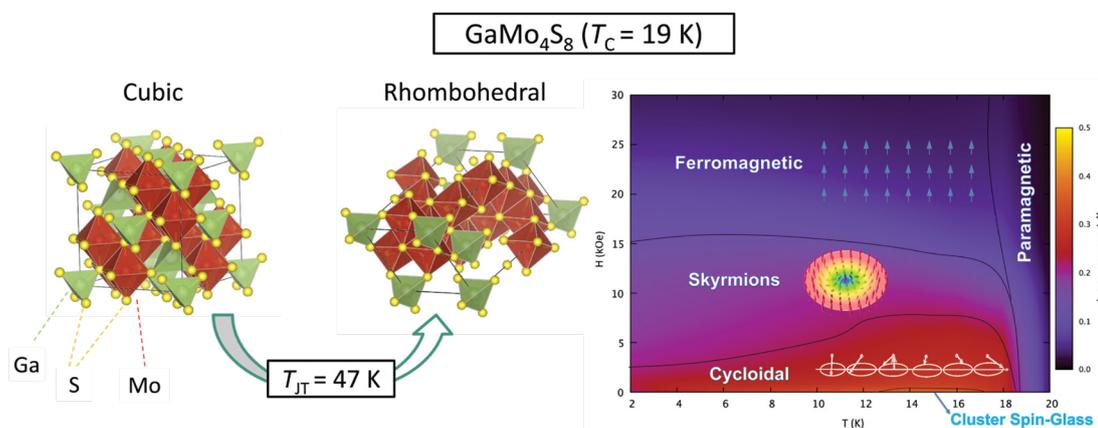
> José F. Malta

jfrmalta@gmail.com

- **Desenvolvimento de Novos Magnetes Quirais e Topológicos.** Os magnetes quirais (magnetes com uma disposição não colinear dos momentos magnéticos dos átomos que não têm inversão de simetria) têm vindo a atrair interesse no seu estudo, pois diferentes arranjos magnéticos em compostos quirais, teoricamente previstos, foram recentemente observados. Os skyrmiões magnéticos (*skyrmions*) foram observados experimentalmente neste tipo de compostos, sendo estabilizados pela competição entre as interações ferromagnéticas e de Dzyaloshinskii-Moriya. Estas estruturas exóticas podem ser acionadas com correntes elétricas podendo ser utilizadas em dispositivos de armazenamento de informação.

Neste trabalho foram estudadas três famílias diferentes de compostos, entre as quais os derivados de cobre-oxo-selenito da família $\text{Cu}_{x-1}\text{O}(\text{SeO}_3)_x$, que inclui o magnete quiral topológico Cu_2OSeO_3 , conhecido por possuir skyrmiões. Um estudo comparativo entre Cu_2OSeO_3 policristalino e nanocristalino provou que o tamanho do grão tem influência na região onde surgem os skyrmiões, abaixo da Temperatura de Curie (T_C). Também foram estu-

dadas as ligas do tipo $\beta\text{-Mn}$, baseadas na estequiometria $\text{Co}_z\text{Zn}_y\text{Mn}_{6-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Fe}, \text{Cr}$). Foram caracterizadas amostras de diferentes composições para determinar o diagrama de fases magnéticas, bem como o vidro de spin reentrante a baixa temperatura. Verificou-se que a substituição de Fe por Mn diminui a temperatura de transição vítrea de spin (T_g), aumentando a T_C . A fase skyrmiónica é verificada até $x = 0,5$, mas é suprimida para teores de Fe mais elevados. A substituição de Cr por Mn diminui a T_C , e o vidro de spin reentrante, bem como a fase skyrmiónica, são suprimidos quando $x > 0,5$ devido a interações antiferromagnéticas predominantes. A família de espinélio lacunares GaM_4X_8 ($M = \text{V}, \text{Mo}; X = \text{S}, \text{Se}$) também foi estudada nesta tese. Estes cristalizam à temperatura ambiente no grupo espacial não-centrossimétrico apolar $F\bar{4}3m$, apresentando uma distorção de baixa temperatura da rede, através de um mecanismo de Jahn-Teller (JT), para o grupo espacial polar $R3m$, capaz de conter skyrmiões. No caso do GaMo_4S_8 , para além da fase skyrmiónica, foi encontrado um comportamento magnético distinto (vidro de spin aglomerado) não descrito na literatura.



> Ficha Técnica do Projeto

Autor – José F. Malta (Centro de Física da Universidade de Coimbra – CFisUC / Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares do Instituto Superior Técnico – C2TN)

Orientação – José António Paixão (Centro de Física da Universidade de Coimbra - CFisUC); António Pereira Gonçalves (Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares do Instituto Superior Técnico – C2TN)

Instituição Conferente do Grau – Universidade de Coimbra

Programa Doutoral – ChemMat

Data – 13/01/2023

Repositório – estudogeral.uc.pt/handle/10316/114326

DES Solve: Inovação à Base de Açúcares, Aminoácidos e Ácidos Orgânicos

>
Ana Rita C. Duarte

DES Solve: Innovation Based on Sugars, Amino Acids, and Organic Acids. *Reducing the impact of solvents has been a constant challenge in chemical engineering. Since the beginning of the 90s of the 20th century, when the principles of green chemistry were established, scientists have been trying to develop alternative, biodegradable, and less toxic solvents. This has also been driven by the growing need to promote sustainable development. How can mixtures of sugars, amino acids, and organic acids be seen as new alternative solvents in chemical engineering when these compounds are usually solid at room temperature? Combinations of different solid compounds can be liquids if we combine them in a particular proportion. This is due to the decrease in the melting temperature of compounds that become liquid at room temperature. These systems are called Natural Deep Eutectic Solvents (NADES). From a mere scientific curiosity, NADES are now seen as new-generation solvents and, although much research is still needed, this new class of solvents will certainly make an important contribution to more sustainable industrial development.*

A diminuição do impacto dos solventes tem sido um desafio constante da engenharia química. Desde o início da década de 90 do século XX, quando foram estabelecidos os princípios da química verde, que os cientistas tentam desenvolver solventes alternativos, biodegradáveis e menos tóxicos. Isto tem sido igualmente impulsionado pela crescente necessidade de se promover um desenvolvimento sustentável. Como podem misturas de açúcares, aminoácidos e ácidos orgânicos ser vistas como novos solventes alternativos em engenharia química quando estes compostos são habitualmente sólidos à temperatura ambiente? Misturas de diferentes compostos que são sólidos podem tornar-se líquidos se forem combinados numa proporção específica. Isto deve-se à diminuição da temperatura de fusão dos compostos que se tornam líquidos à temperatura ambiente. Estes sistemas são chamados de Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES). A partir de uma mera curiosidade científica, os NADES são agora vistos como solventes de nova geração e, apesar de ser ainda necessária muita investigação, esta nova classe de solventes vai certamente dar um contributo importante para um desenvolvimento industrial mais sustentável.

Os NADES (Solventes Eutéticos Profundos Naturais) ganharam interesse científico crescente e a atenção da comunidade científica começa a ser dirigida para a compreensão das características destes líquidos que os tornam extremamente particulares. Os NADES são, na sua essência, constituídos por um composto dador de hidrogénio e um composto aceitador de hidrogénio. Os arranjos de moléculas diferentes que podem constituir diferentes NADES são estimados em cerca de 10⁶ combinações. Neste artigo pretende-se apresentar os NADES, bem como descrever as suas características principais em termos das suas propriedades físico-químicas. Além disso, serão abordados novos desenvolvimentos em relação ao estado da arte relacionados com a exploração das suas propriedades como solventes em diversas aplicações, nomeadamen-

te extração, biocatálise ou farmacêutica. Os avanços em diferentes áreas de investigação foram notórios nos últimos 10 anos, impulsionando a investigação fundamental e básica sobre NADES.

No seguimento dos 12 Princípios da Química Verde, enumerados por Warner e Anastas [1], os líquidos iónicos (ILs) foram um dos primeiros avanços no que diz respeito ao desenvolvimento de solventes alternativos. No entanto, apesar do número de publicações científicas na literatura ter crescido exponencialmente ao longo das últimas duas décadas, a aplicação industrial dos líquidos iónicos tem sido dificultada devido ao facto das suas biodegradabilidade e biocompatibilidade estarem comprometidas e, portanto, a sua sustentabilidade também ser posta em causa. Têm sido realizados grandes esforços no sentido de desenhar líquidos iónicos

mais inócuos, mas outra das grandes desvantagens na utilização destes sistemas é o seu método de produção. A síntese destes solventes é extremamente cara, dado o facto do seu processo de produção requerer várias etapas, nomeadamente etapas de purificação subsequentes ao processo de produção e, muitas vezes, o rendimento de produção também é relativamente baixo.

Os NADES podem ultrapassar a maioria das limitações dos ILs, e prevê-se que venham a desempenhar um papel importante em diferentes processos de engenharia química no futuro. Os NADES são compostos

essencialmente por misturas de colinas, açúcares, ácidos orgânicos ou aminoácidos, entre outras moléculas [2] e a sua produção requer apenas a mistura de dois ou três compostos em proporções tais que se observe um acentuado abaixamento do ponto de fusão, sendo possível obter um sistema líquido à temperatura ambiente [3]. Exemplos naturais destes sistemas são o mel, o xarope de ácer ou o xarope de beterraba. Os NADES podem, então, ser enquadrados em oito dos 12 Princípios da Química Verde, tal como indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Relação entre os NADES e os Princípios da Química Verde.

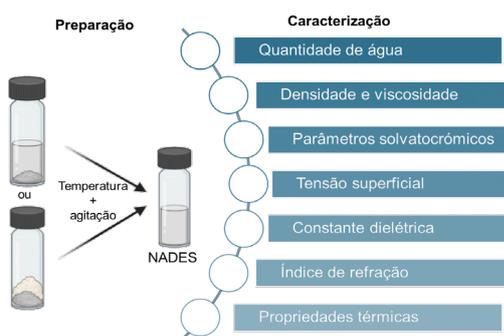
Princípios da Química Verde	NADES
Economia atómica	Não há uma reação química envolvida na produção dos NADES, por isso são atingidos 100% de economia atómica, 100% de eficiência carbónica e 100% de rendimento de produção.
Sínteses químicas menos perigosas	Não há uma reação química envolvida no processo de produção dos solventes.
Desenho de produtos químicos mais seguros	Os NADES são formados a partir de moléculas de origem natural e, portanto, de fontes renováveis.
Solventes e auxiliares mais seguros	
Matérias-primas renováveis	
Redução de derivados	A incorporação dos NADES nos produtos finais reduz a necessidade de processamento adicional e de utilização de reagentes adicionais, passíveis de gerar mais resíduos.
Desenhados para a degradação	Os NADES, formados a partir de moléculas de origem natural, são biodegradáveis e são clivados por mecanismos naturais em moléculas mais pequenas, não perigosas.
Química mais segura para a prevenção de acidentes	Os NADES, ao contrário dos compostos orgânicos voláteis, não são inflamáveis e possuem uma baixa pressão de vapor.

Tal como foi dito, até agora a preparação dos NADES é relativamente simples e baseia-se na mistura de dois ou mais compostos numa determinada razão molar. São já mais de 1000 os sistemas reportados na literatura, no entanto, a curiosidade inerente a qualquer cientista faz com que este número esteja continuamente a aumentar, ainda que por vezes o conhecimento fundamental das propriedades de cada um destes sistemas não esteja reportada. Este facto tornará o *scale-up* de processos para a escala industrial muito difícil. Vários artigos na literatura dedicam-se ao estudo de metodologias teóricas para estimar as propriedades físico-químicas dos sistemas eutéticos, nomeadamente, densidade, viscosidade, índice de refração, tensão superficial, velocidade do som ou propriedades térmicas, entre as quais, o ponto de fusão, a temperatura de transição vítrea ou a capacidade calorífica (Figura 1).

Todas estas propriedades que caracterizam os solventes servem também para os categorizar e para ajudar na seleção de quais os solventes que melhor se

adequam a um determinado processo. A famosa máxima conhecida em química de “igual dissolve igual” tem como base os princípios de solubilidade de Hansen ainda muito pouco descritos para os solventes eutéticos profundos [4]. Para além da falta de informação básica sobre os sistemas, até à data poucos são os estudos que se dedicam à determinação e/ou ao cálculo destes parâmetros.

Figura 1 - Método de preparação dos NADES e sua caracterização físico-química.



Recentemente, a introdução de inteligência artificial (IA) e redes neurais aplicadas aos sistemas eutéticos profundos fez com que fossem desenvolvidos novos modelos preditivos. Até à data, estes têm sido maioritariamente usados para desenvolver modelos que permitam prever as propriedades físico-químicas [5,6] e modelar as respostas da utilização de NADES relativamente a desafios específicos, como, por exemplo, a captura de dióxido de carbono ou a remoção eficiente de compostos poluentes. No entanto, ainda ninguém foi capaz de dar resposta a duas perguntas às quais os cientistas mais queriam ter resposta, desde o início do estudo destes sistemas: “Posso prever o desenvolvimento de um sistema eutético profundo a partir dos compostos A e B? E terá este sistema as propriedades que desejo para a minha aplicação em concreto?” Certamente, não tardará a que os avanços da tecnologia, nomeadamente o desenvolvimento de modelos baseados em IA e a exploração de novos protocolos de dinâmica molecular, permitirão dar resposta a estas perguntas mais fundamentais.

A aplicação dos solventes eutéticos profundos tem vindo a ser explorada paralelamente ao conhecimento gerado sobre a sua caracterização físico-química. Inúmeros são os exemplos de aplicações para estes solventes que estão já a ser utilizados na indústria cosmética, pioneira na utilização e lançamento de produtos à base de NADES [7]. O fascínio por estes sistemas é precisamente a sua versatilidade e possibilidade de aplicação nas mais variadas áreas, desde eletroquímica, energia, catálise, biocatálise, captura de dióxido de carbono, cosmética, farmacêutica, biomédica, entre outras. Neste artigo, ir-se-á focar em particular as áreas da farmacêutica e da biomédica, demonstrando como os NADES podem trazer benefícios e resolver problemas até agora por responder.

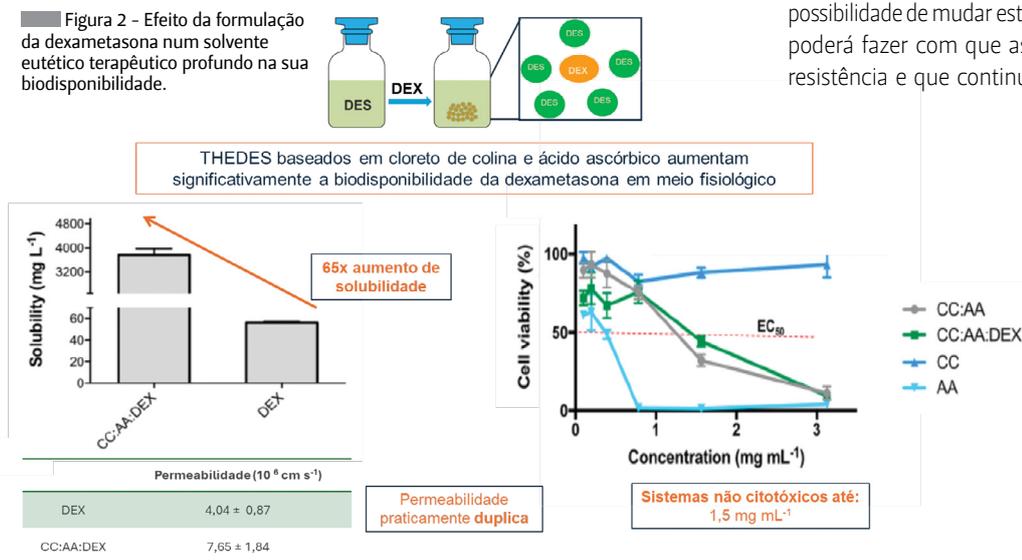
Um dos principais desafios da indústria farmacêutica está relacionado com a baixa biodisponibilidade de novos fármacos, nomeadamente fármacos insolúveis, que não são absorvidos. Esta baixa biodisponibilidade, isto é, a sua baixa solubilidade e permeabilidade em meios aquosos, conduz a um aumento da concentração, face à dose recomendada e, conseqüentemente, a um aumento de efeitos secundários indesejados. Os sistemas eutéticos profundos estão descritos em aplicações farmacêuticas desde o princípio do século XX, não sendo por isso uma novidade. Um dos exemplos mais conhecidos de um produto farmacêutico que contém um sistema eutético é o caso dos adesivos transdérmicos com mentol e flurbiprofeno. Neste caso em particular, o mentol tem um papel importante como agente penetrante, facilitando a difusão do anti-inflamatório flurbiprofeno até ao sítio da lesão, para um resultado mais eficaz.

A novidade no desenvolvimento de sistemas eutéticos profundos terapêuticos (THEDES) reside no facto de se ter constatado que se podiam combinar os princípios ativos (API) com uma outra molécula, de forma que os sistemas resultantes se tornassem líquidos à temperatura ambiente. Esta combinação resulta num aumento da solubilidade dos APIs que pode ir até 65x e a permeabilidade até 2x, como é o caso apresentado para a dexametasona (Figura 2) [8].

Vários outros exemplos podem ser encontrados na literatura e em artigos de revisão que reúnem a informação sobre os avanços e vantagens que os solventes eutéticos profundos apresentam nestes casos [9,10].

O princípio da utilização de moléculas de origem natural pode também trazer alternativas interessantes em termos farmacológicos. Numa altura em que a resistência a antibióticos é uma das principais causas do aparecimento de bactérias multirresistentes, a utilização de compostos naturais com atividade antimicrobiana, e a possibilidade de mudar estes compostos constantemente, poderá fazer com que as bactérias não desenvolvam resistência e que continuemos a ter alternativas para

Figura 2 - Efeito da formulação da dexametasona num solvente eutético terapêutico profundo na sua biodisponibilidade.



o combate a doenças bacterianas (Figura 3). A revisão bibliográfica de Ferreira *et al.* reúne os trabalhos realizados nesta área e apresenta os resultados de citotoxicidade em vários organismos obtidos para vários NADES [11].

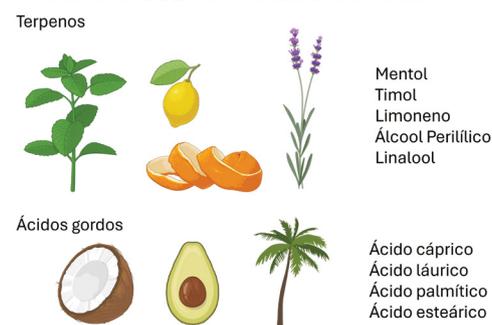
Um dos trabalhos nesta área demonstra que apesar da atividade antimicrobiana dos NADES não ser tão eficiente quanto a dos compostos sintéticos, os NADES têm a capacidade de disromper o biofilme formado e provocar o destacamento das bactérias, impedindo a sua multiplicação e propagação. Esta capacidade poderá ser muito interessante em aplicações tão vastas, como o tratamento de feridas crónicas, a limpeza de superfícies hospitalares ou domésticas, o controlo da propagação de bactérias em dispositivos médicos, ou até mesmo em aplicações tão distintas da medicina, como a prevenção do *biofouling* marinho [12].

Para além do exemplo do efeito antibacteriano, as moléculas de origem natural possuem muitos outros efeitos bioativos, nomeadamente, antioxidantes, anti-inflamatórios ou até mesmo anticancerígenos. A mistura destas moléculas sob a forma de sistemas eutéticos terapêuticos traz vantagens pela possível combinação de atividades dos dois compostos, o que poderá levar a um aumento das suas seletividade e eficácia. Na Figura 4 são apresentados alguns dos compostos descritos na literatura.

Um dos exemplos de misturas eutéticas profundas para fins farmacêuticos que está em fase de ensaios clínicos nos Estados Unidos da América baseia-se numa mistura de colina e ácido gerânico. A empresa CAGE Bio desenvolve produtos tópicos para o tratamento de condições dermatológicas, enquanto a I2O Therapeutics desenvolve produtos para administração oral de moléculas biológicas que de outra forma teriam de ser administradas por via intravenosa. Estes exemplos inspiram a comunidade científica que trabalha no tema, e certamente depois dos primeiros ensaios clínicos de sucesso, abrirão caminho a que outras terapias sejam aprovadas.

Tal como referido acima, estes sistemas podem ser encontrados na natureza e têm aqui um papel crucial na sobrevivência de várias plantas e animais [13]. Por exemplo, é este meio líquido que faz com

Figura 3 - Exemplos de terpenos e ácidos gordos constituintes de NADES com atividade antimicrobiana.



que plantas e animais sobrevivam em ambientes extremos, com variações extremas de temperatura, uma vez que alteram as propriedades de cristalização da água [14]. Esta descoberta levou à abertura de um novo campo de investigação no desenvolvimento de agentes crioprotetores para preservação de células animais. Com base na investigação sobre os compostos presentes ao longo do ano em animais, como sapos ou insetos, verificou-se que a composição celular varia consoante as estações do ano e que açúcares, polióis ou aminoácidos são capazes de constituir um sistema eutético profundo. Para além deste exemplo, a presença de NADES mostrou-se crucial em algumas vias bioquímicas, como reações mediadas por enzimas de produtos pouco solúveis em água, como celulose, amilose e lignina, e armazenamento de compostos de polaridade intermédia [15]. A presença dos NADES, um meio com propriedades distintas de um meio aquoso ou lipídico, é fundamental para a solubilização e transporte de moléculas em várias plantas. Com base neste conhecimento, os NADES têm sido amplamente utilizados para estabilizar moléculas pequenas, tais como vitaminas ou antioxidantes, aromas, assim como de compostos de maior dimensão, como proteínas [16] e partículas semelhantes a vírus (VLP) com aplicações no desenvolvimento de vacinas (Figura 5) [17].

Aquilo que pode ser considerado para muitos processos a maior desvantagem dos NADES, que é a sua elevada viscosidade, pode contribuir para o sucesso da estabilização de moléculas geralmente sensíveis e com baixos tempos de vida. No entanto, o conhecimento gerado em ensaios experimentais deverá agora ser complementado com ferramentas computacionais que possam ajudar a perceber os mecanismos de interação dos NADES com membranas biológicas e/ou a sua

Figura 4 - Combinações de moléculas de origem natural com compostos anti-inflamatórios para o desenvolvimento de sistemas eutéticos profundos terapêuticos para o tratamento de cancro colorretal.

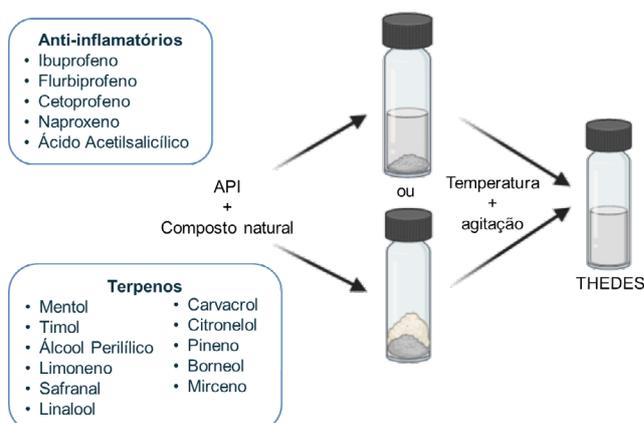
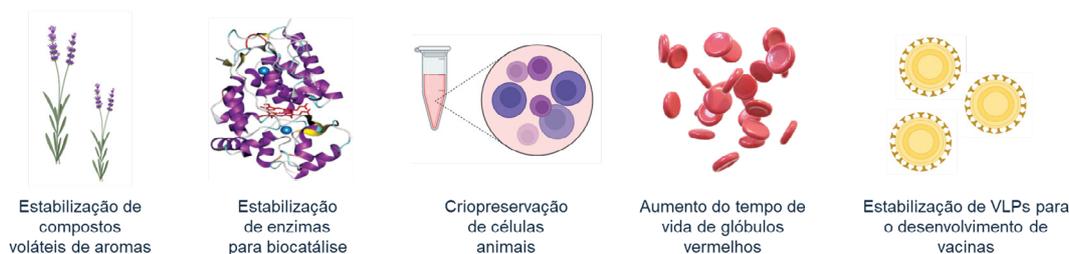


Figura 5 - NADES como estabilizantes e agentes protetores de biomoléculas ou células.



interação com vitaminas ou proteínas para otimizar o desenho de sistemas eutéticos profundos com vista a uma maior eficácia. Apesar da aparente simplicidade dos NADES, as suas especificidades fazem com que os métodos descritos na literatura nem sempre possam ser aplicados diretamente e seja necessária a sua otimização. Por exemplo, na dinâmica molecular e na modelação é muitas vezes necessário o desenvolvimento de protocolos que melhor representem o tipo de interações entre cada um dos compostos que constituem o NADES.

Conclusões

O conhecimento gerado nos últimos 10 anos através da intensa investigação em solventes eutéticos profundos ou em solventes eutéticos naturais profundos ainda não é suficiente para uma compreensão detalhada destes sistemas, e para que a sua aplicação em processos industriais esteja numa fase madura. Aquilo que aprendemos na última década mostrou-nos o

quão complexos podem ser estes sistemas, que verão as suas aplicações multiplicar-se exponencialmente, diluindo o foco da investigação, ao mesmo tempo que se abrem inúmeras possibilidades para tornar os processos mais verdes e sustentáveis, nomeadamente nos casos da indústria farmacêutica e/ou biomédica. Este é um mundo ainda com muitas questões que alimentam diariamente a curiosidade de cientistas, inovadores e empreendedores.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu financiamento do Conselho Europeu para a Investigação através das bolsas ERC-CoG-725034, ERC-PoC-101067844 e ERC-PoC-101138403. Recebeu ainda apoio através do programa FCT/MCTES LA/P/0008/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0008/2020), UIDP/50006/2020 (DOI: 10.54499/UIDP/50006/2020) e UIDB/50006/2020 (DOI: 10.54499/UIDB/50006/2020).

Referências

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301-312. DOI: 10.1039/b918763b.
- [2] Y. Dai, J. van Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi, *J. Nat. Prod.* **2013**, 76, 2162-2173. DOI: 10.1021/np400051w.
- [3] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11060-11082. DOI: 10.1021/cr300162p.
- [4] C. C. Fernandes, A. Paiva, R. Haghbakhsh, A. Rita C. Duarte, *J. Mol. Liq.* **2023**, 384, 122280. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122280.
- [5] A. Roosta, R. Haghbakhsh, A. R. C. Duarte, S. Raeissi, *Fluid Phase Equilib.* **2022**, 565, 113672. DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113672.
- [6] A. Roosta, R. Haghbakhsh, A. Rita C. Duarte, S. Raeissi, *J. Mol. Liq.* **2023**, 388, 122747. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122747.
- [7] D. Rente, M. C. Bubalo, M. Panić, A. Paiva, B. Caprin, I. R. Redovniković, A. R. C. Duarte, *J. Clean. Prod.* **2022**, 380, 135147. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135147.
- [8] J. M. Silva, R. L. Reis, A. Paiva, A. R. C. Duarte, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6, 10355-10363. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01687.
- [9] M. S. Álvarez, Y. Zhang, *J. Control. Release* **2019**, 311-312, 225-232. DOI: 10.1016/j.jconrel.2019.09.008.
- [10] S. Cherukuvada, A. Nangia, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 906-923. DOI: 10.1039/c3cc47521b.
- [11] I. J. Ferreira, F. Oliveira, A. R. Jesus, A. Paiva, A. R. C. Duarte, *J. Mol. Liq.* **2022**, 362, 119675. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119675.
- [12] S. Valente, F. Oliveira, I. J. Ferreira, A. Paiva, R. G. Sobral, M. S. Diniz, S. P. Gaudêncio, A. R. C. Duarte, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, 11, 9989-10000. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c01120.
- [13] Y. H. Choi, J. van Spronsen, Y. Dai, M. Verberne, F. Hollmann, I. W. C. E. Arends, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte, *Plant Physiol.* **2011**, 156, 1701-1705. DOI: 10.1104/pp.111.178426.
- [14] A. Gertrudes, R. Craveiro, Z. Eltayari, R. L. Reis, A. Paiva, A. R. C. Duarte, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5, 9542-9553. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01707.
- [15] N. F. Gajardo-Parra, L. Meneses, A. R. C. Duarte, A. Paiva, C. Held, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, 10, 12873-12881. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c04045.
- [16] H. Monhemi, M. R. Housaindokht, A. A. Moosavi-Movahedi, M. R. Bozorgmehr, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 14882-14893. DOI: 10.1039/c4cp00503a.
- [17] R. Correia, L. Meneses, C. Richeimer, P. M. Alves, M. J. T. Carrondo, A. R. C. Duarte, A. Paiva, A. Roldão, *Vaccine* **2021**, 39, 3279-3286. DOI: 10.1016/j.vaccine.2021.04.033.

>

Ana Rita Cruz Duarte

Laboratório Associado para a Química Verde, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

Ana Rita C. Duarte é atualmente Professora Associada com Agregação no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa. Em 2017 recebeu a sua primeira bolsa ERC Consolidator, precisamente com o título DES Solve. Em 2022, recebeu uma bolsa de Prova de Conceito do Conselho Europeu de Investigação (ERC) para alavancar o uso de sistemas eutéticos naturais como agentes crioprotetores biocompatíveis. Em 2023, recebeu uma segunda bolsa ERC de Prova de Conceito relacionada com a aplicação de agentes eutéticos naturais como estabilizadores de antioxidantes e, portanto, capazes de aumentar a vida útil de produtos perecíveis.

aduarte@fct.unl.pt

ORCID.org/0000-0003-0800-0112

Imunossensores Eletroquímicos para Melhorar o Diagnóstico do Cancro da Mama

>

Maria Freitas*
Cristina Delerue-Matos
Henri P. A. Nouws

Electrochemical Immunosensors to Improve Breast Cancer Diagnosis. *Non-invasive methods for the effective detection of cancer biomarkers in biological fluids can assist clinical teams in early diagnosis and patient follow-up. The development of biosensors, together with other technological advances, allows the improvement of portable and miniaturized analysis platforms. Furthermore, biomarkers on the cell surface are important targets for the specific detection of breast cancer. This work reports the development of non-competitive electrochemical immunosensors to analyse the Extracellular Domain of the Human Epidermal Growth Factor Receptor 2 (HER2-ECD). The assays were performed directly or indirectly on the surface of the transducer (screen-printed carbon electrode). The determination of HER2-ECD was carried out in human serum, followed by the analysis of HER2-positive (SK-BR-3) and HER2-negative (MCF-7 and MDA-MB-231) cancer cell lines.*

Metodologias não invasivas para a deteção eficaz de biomarcadores cancerígenos presentes em fluidos biológicos podem auxiliar as equipas clínicas no diagnóstico precoce e acompanhamento do paciente. O desenvolvimento de biosensores, juntamente com o progresso tecnológico, permite o aprimoramento de plataformas de análise portáteis e miniaturizadas. Os biomarcadores presentes na superfície celular são alvos importantes para a deteção específica do cancro da mama. Este artigo reporta o desenvolvimento de imunossensores eletroquímicos não competitivos para a análise do Domínio Extracelular do Recetor 2 do Fator de Crescimento Epidérmico Humano (HER2-ECD). Os ensaios foram realizados diretamente e/ou indiretamente na superfície do transdutor (elétrodo de carbono serigrafado). A determinação de HER2-ECD foi efetuada em soro humano, sendo ainda efetuada a análise de linhas celulares HER2-positivo (SK-BR-3) e HER2-negativo (MCF-7 e MDA-MB-231).

1. Introdução

O aumento da esperança média de vida, aliado à melhoria nas condições proporcionadas à população, leva a alterações nas causas de morbilidade e mortalidade. Globalmente, as taxas de mortalidade mais elevadas estão relacionadas com doenças não transmissíveis, correspondendo a doenças crónicas de longa duração, tais como doenças cardiovasculares e respiratórias, diabetes, cancro, etc. Apesar das primeiras representarem as principais causas de morte, as estatísticas mostram que a incidência de cancro tem aumentado, levando a um aumento proporcional dos números de mortalidade. Este aumento rápido e crescente deve-se a razões complexas, fatores de risco distintos e, sobretudo, ao desenvolvimento socioeconómico, sendo que a maior percentagem de mortes por cancro ocorre em países mais desenvolvidos [1]. Como plano

de contingência para reduzir a taxa de mortalidade, têm sido implementados programas de rastreio a nível nacional em vários países. No entanto, embora haja uma dedicação intensa, a ausência de resultados específicos nos diagnósticos de rastreio convencional pode resultar em imprecisões nos resultados clínicos. A falta de metodologias não invasivas que permitam a deteção eficaz de biomarcadores cancerígenos em fluidos biológicos também é uma preocupação atual. Minimizar a dor do paciente e reduzir o tempo necessário para obter o resultado da análise são fatores de elevada importância.

O cancro da mama é uma neoplasia caracterizada pelo crescimento de células cancerígenas na mama, sendo maioritariamente diagnosticado em mulheres, tornando-se, assim, um problema de saúde relevan-

te. Com as novas terapias direcionadas, os desafios incluem diagnóstico precoce e eficaz, determinação da população de reincidência de alto risco e orientação através das diferentes linhas de tratamento da doença. Os principais testes disponíveis para avaliar a subexpressão proteica são imuno-histoquímica (IHQ), hibridização *in situ* (ISH), ISH fluorescente (FISH) e ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA). No entanto, para a realização destes testes são frequentemente necessários procedimentos invasivos: uma biópsia ou a extração de amostras de tecido, causando sofrimento aos pacientes e análises demoradas e trabalhosas. Em Portugal, utiliza-se a mamografia e a biópsia como principais metodologias convencionais para o rastreio e a deteção precoce; porém, a aplicação de técnicas analíticas (p. ex., biossensores) que permitam a análise em fluidos biológicos e de forma não invasiva pode levar a uma evolução notável [2].

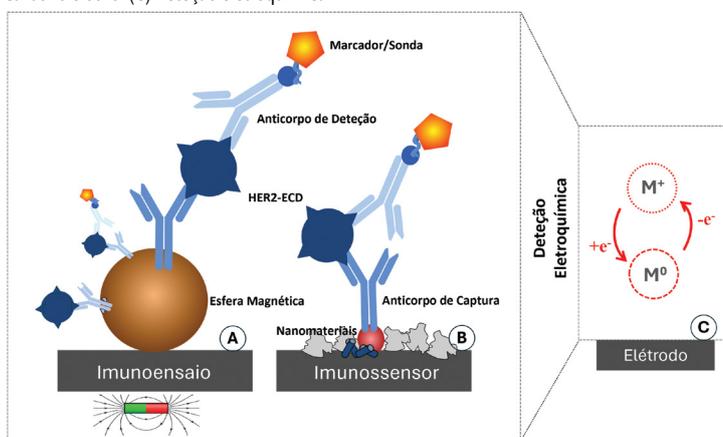
De acordo com a terminologia dos métodos eletroquímicos (Recomendações IUPAC 2019), sensor eletroquímico é definido como um “sistema de medição no qual a resposta a uma reação eletroquímica é convertida, através de um transdutor adequado, num sinal elétrico mensurável”, diferindo do biossensor que consiste num “sensor eletroquímico que possui elemento de reconhecimento biológico” [3], ou seja, um biorreceptor (anticorpo, no caso de imunossensor). Biossensores são ferramentas analíticas alternativas e inovadoras para a deteção de biomarcadores no diagnóstico e acompanhamento da doença. Entre os biomarcadores do cancro da mama de maior relevância destacam-se o CA 15-3 (*Cancer Antigen 15-3*), o HER2-ECD (*Extracellular Domain of the Human Epidermal Growth Factor Receptor 2*) e o CEA (*Carcinoembryonic Antigen*), sendo o último mais geral e de menor especificidade [4]. Contudo, os biomarcadores presentes na superfície celular e/ou os seus domínios extracelulares são alvos importantes para a deteção específica do cancro da mama. O Receptor 2 do Fator de Crescimento Epidérmico Humano (HER2) é um biomarcador que possui três domínios: uma região extracelular, uma secção hidrofóbica transmembranar e uma zona intracelular. O Domínio Extracelular de HER2 pode ser clivado por metaloproteases da matriz celular e, portanto, os seus níveis podem ser medidos em fluidos biológicos. Por este motivo, o HER-ECD tem sido um dos biomarcadores mais estudados. As técnicas tradicionalmente utilizadas para a sua deteção baseiam-se em ensaios imunoenzimáticos (ELISA), realizados em laboratórios hospitalares. No entanto, estes ensaios não são suficientemente sensíveis para detetar baixas concentrações. A construção e desenvolvimento de imunossensores (do tipo não competitivo ou *sandwich*) com deteção eletroquímica são considerados promissores para ultrapassar o atual

paradigma na deteção precoce e acompanhamento de pacientes, permitindo a análise de níveis vestigiais de biomarcadores do cancro da mama [5-9]. Para além destes, é possível efetuar deteções simultâneas ou múltiplas de biomarcadores relevantes [10]. Outras estratégias inovadoras incluem os sensores molecularmente impressos (*Molecularly Imprinted Polymer*, MIP), estando atualmente reportada a análise de HER2-ECD [11] e de CA 15-3 [12].

2. Imunossensores eletroquímicos

Os imunossensores eletroquímicos são ferramentas analíticas que permitem a deteção de um antigénio (p. ex., biomarcador ou proteína), no qual a interação antigénio-anticorpo pode ser detetada através de um transdutor que converte a reação bioquímica num sinal elétrico mensurável registado e exibido num dispositivo portátil. Quando o elemento de reconhecimento ou analito alvo consiste num anticorpo ou antigénio como recetor, o evento é designado como estratégia de imunodeteção. As interações das várias biomoléculas podem ocorrer diretamente na superfície do eletrodo [5-7] ou indiretamente, utilizando esferas magnéticas [8,9]. A Figura 1 ilustra a construção de imunossensores e a respetiva deteção eletroquímica.

Figura 1 - Ilustração da construção de imunossensores utilizando (A) esferas magnéticas e (B) nanomateriais de carbono e ouro. (C) Deteção eletroquímica.



A construção de um imunossensor consiste na adição sequencial de componentes biológicos na superfície do transdutor, com etapas de lavagem adequadas entre as etapas de incubação. O formato do ensaio pode ser do tipo *label-free*, competitivo ou não competitivo (*sandwich*), sendo o último utilizado mais amplamente. Em geral, a construção de imunossensores com formato *sandwich* segue a estrutura seguinte: (i) modificação do eletrodo de trabalho (se necessário, p. ex., com nanomateriais), (ii) imobilização de um anticorpo de captura na superfície do eletrodo (biomodificação), (iii) adição de amostra contendo o analito alvo, (iv) adição de anticorpo de deteção (este

passo pode, em algumas situações, ser conjugado com o passo anterior), (v) adição de componente que permite o registo do sinal eletroquímico (p. ex., enzima, *Quantum Dots*). As etapas (i) e (v) são vitais para a amplificação do sinal analítico, podendo ser relacionáveis de acordo com os nanomateriais selecionados [4]. A aplicação de nanomateriais e esferas magnéticas tem demonstrado resultados relevantes, tanto para a modificação do eletrodo, auxiliando a imobilização do biorrecetor (secção 3) como na etapa final, atuando como mediador e melhorando o sinal eletroquímico (secção 4). A utilização destes materiais tem auxiliado a deteção eficaz de biomarcadores em fluidos biológicos (secção 5).

3. Modificação da superfície do transdutor

Existe uma panóplia de eletrodos de trabalho que durante décadas foram utilizados e deram suporte ao desenvolvimento e construção de biossensores com deteção eletroquímica e/ou potenciométrica para a aplicação direcionada a diagnósticos clínicos, o que indubitavelmente possibilitou a melhoria do conhecimento e das técnicas. Destacam-se as análises efetuadas com o eletrodo gotejante de mercúrio [13] ou o microeletrodo de filme de mercúrio [14] que, apesar de permitirem obter resultados com elevada precisão, não são atualmente utilizados devido a características pouco desejáveis como a toxicidade. Para além destes, os eletrodos convencionais, tais como de carbono vítreo [15], de grafite pirolítica [16], ou de ouro [17] são vantajosos em termos de sustentabilidade, sendo reutilizáveis; contudo, a morosidade na limpeza destes eletrodos e o elevado volume de amostra necessário para análise levaram ao decaimento na preferência de utilização.

Atualmente, os transdutores eletroquímicos (eletrodos) de pequenas dimensões que possam ser utilizados no local de amostragem e conectados a dispositivos portáteis são, comparativamente com os convencionais, mais utilizados para a construção de biossensores. A comercialização de eletrodos serigrafados representou uma etapa importante no desenvolvimento de sensores portáteis e de uso simplificado, levando à evolução e revolução destes transdutores, tais como eletrodos de papel, entre outros.

Da necessidade de avanços tecnológicos e ferramentas adaptadas ao progresso, sobretudo em cenários como o diagnóstico clínico, surgem os eletrodos serigrafados (*Screen-Printed Electrodes*, SPE). Estes mostram ser vantajosos quanto às dimensões e sobretudo ao pequeno volume de reagente/amostra necessário para efetuar a análise ($\approx 40 \mu\text{L}$), sendo que na configuração do SPE os eletrodos ficam próximos uns dos outros numa única plataforma, constituindo a célula eletroquímica. Carbono, ouro, ou platina

são preferencialmente utilizados na construção de eletrodos de trabalho. Os eletrodos serigrafados de carbono (*Screen-Printed Carbon Electrode*, SPCE) têm um menor custo e permitem, para além da excelente biocompatibilidade, a fácil modificação com nano- ou micromateriais, podendo melhorar o desempenho dos ensaios (p. ex., sensibilidade e seletividade), permitindo avanços na deteção de níveis extremamente baixos de biomarcadores.

Nanomateriais (p. ex., ouro e carbono), nanopartículas e esferas magnéticas são aplicados frequentemente no desenvolvimento de biossensores eletroquímicos. As suas dimensões variam da ordem dos nanómetros (nm) a micrómetros (μm), podendo melhorar a imobilização da biomolécula de interesse que é tipicamente desta ordem de grandeza.

Embora vários estudos reportem a síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs) em solução para posterior adição ao eletrodo, um processo sustentável para este passo consiste na eletrodeposição de $[\text{AuCl}_4]^-$ na superfície do eletrodo de trabalho. É disso exemplo a análise de HER2 em SPCEs modificados com AuNPs [5]. Para além desta estratégia, a modificação do SPCE com materiais de carbono, nomeadamente grafeno reduzido, nanotubos de parede simples, nanotubos de parede múltipla, seguindo-se o processo de eletrodeposição das AuNPs, permite alcançar limites de deteção baixos [6]. A combinação de dois dos materiais testados (i.e., um material de carbono e um de ouro) permite a construção de plataformas híbridas (Figura 2). Os resultados obtidos demonstraram que entre distintos nanomateriais de carbono (individualmente ou combinados com AuNPs), o uso de nanotubos de parede múltipla permite alcançar um excelente resultado e que, em combinação com AuNPs, se observa uma melhoria do sinal eletroquímico. Assim, a aplicação de nanomateriais de carbono na superfície de SPCEs permite a obtenção de sinais de brancos (ausência de analito alvo) extremamente baixos porque o revestimento da superfície do eletrodo é geralmente mais eficaz, o que se traduz na redução de interferentes presentes na amostra ou de biomoléculas (anticorpos, enzimas) que não foram efetivamente removidos na etapa de lavagem. A inclusão do nanomaterial de ouro permite a imobilização eficiente do biorrecetor e consequente deteção específica. A microscopia eletrónica de varrimento e a análise elementar foram utilizadas para caracterizar a superfície do eletrodo, confirmando a correta deposição dos nanomateriais.

Por outro lado, a construção de imunossensores com micromateriais, tais como esferas magnéticas, constitui um tipo de ensaio com características particulares, uma vez que a construção do imunoensaio decorre em microtubos, utilizando um íman exterior que permite etapas de lavagem eficientes e consequen-

te pré-concentração do analito. Assim, o isolamento e a purificação do analito são mais fáceis e rápidos do que com métodos tradicionais, diminuindo os tempos e custos de análise.

Na análise de biomarcadores em que se aplicam esferas magnéticas, é comumente requerida a utilização de partículas obtidas comercialmente (p. ex., carboxílicas), as quais são tipicamente utilizadas como plataformas biocompatíveis para a ligação do biorreceptor. A sua configuração esférica confere uma elevada área superficial para imobilizar biomoléculas, proporcionando limites de detecção mais baixos. A magnetização e o superparamagnetismo das esferas permitem separações mais rápidas de modo a evitar a agregação das partículas após a remoção do campo magnético externo (íman) [18]. As principais desvantagens das esferas obtidas comercialmente são o tamanho da partícula (entre 100 nm e 1 µm) e as múltiplas etapas necessárias para melhorar a bioconjugação. Contudo, plataformas magnéticas e biocompatíveis com tamanho na nanoescala constituem um grande avanço [19].

A construção de um imunossenso magnético é normalmente efetuada em duas etapas distintas, tal como demonstrado esquematicamente na Figura 3: A) imobilização do anticorpo de captura na superfície das esferas e consequente bloqueio dos sítios de ligação não específicos e B) imunossenso. A imobilização

do anticorpo é efetuada de forma covalente (reação da carbodiimida, na presença de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida e *N*-hidroxisuccinimida, EDC/NHS), sendo esta ligação vantajosa em termos de tempo de incubação (tempo otimizado: 1 h), o que leva a uma redução significativa de tempo de ensaio, comparativamente aos imunossensores em que tipicamente o biorreceptor incuba num período de aproximadamente 12 h (durante a noite). No imunossenso, a adição dos componentes biológicos é efetuada de forma similar à descrita anteriormente para os imunossensores, com a diferença dos volumes de solução ($\approx 40 \mu\text{L}$ para a imobilização direta na superfície do SPCE e $\approx 100 \mu\text{L}$ para a imobilização com esferas magnéticas em microtubos), sendo superiores nos últimos para promover uma melhor agitação e ligação dos constituintes.

Após cada etapa de lavagem, as partículas magnéticas são atraídas utilizando um rack magnético que permite a total remoção de sobrenadante. Este passo é fundamental para que decorra a remoção dos constituintes ou reagentes que não estabelecem ligação e que, por isso, possam ser interferentes.

O sinal eletroquímico é obtido após adicionar a solução na superfície do SPCE. As estratégias desenvolvidas e descritas neste artigo foram testadas com fluidos biológicos utilizando amostras de soro humano fortificado com o biomarcador HER2-ECD [8].

Figura 2 - Representação esquemática da construção do imunossensor eletroquímico para a análise de HER2-ECD. Adaptado da referência [6].

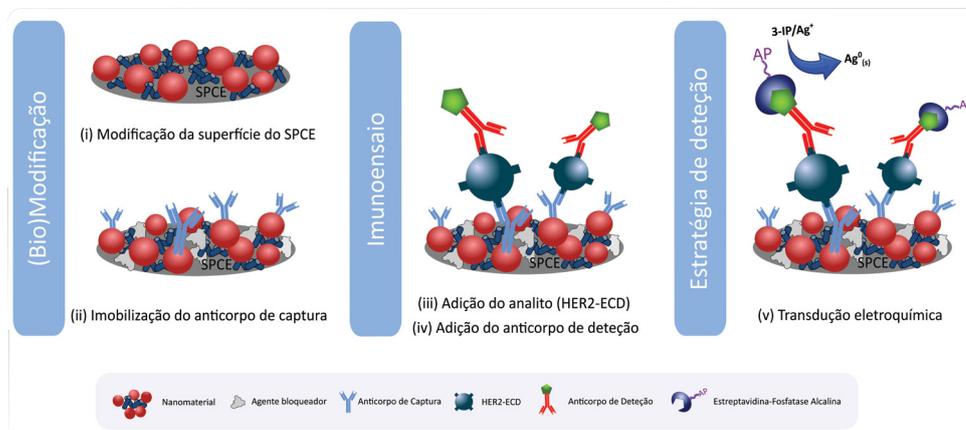
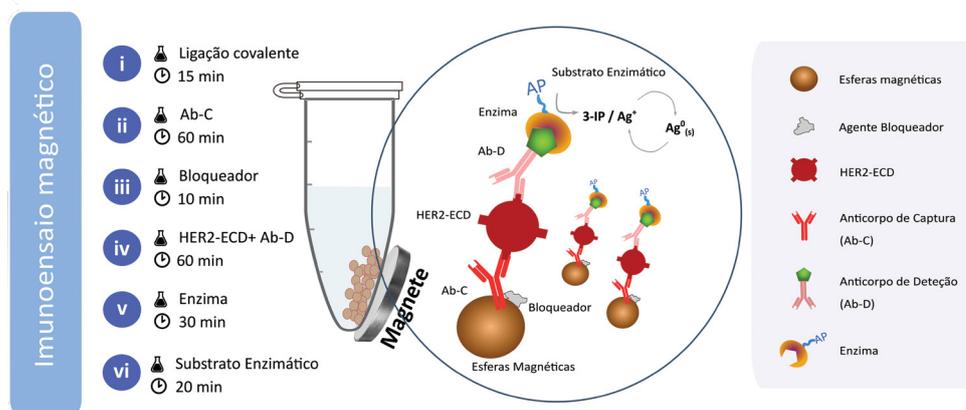


Figura 3 - Representação da construção de um imunossensor com esferas magnéticas, para a análise do biomarcador HER2-ECD. Adaptado da referência [8].



4. Detecção eletroquímica

A amplificação de sinal e a capacidade para a deteção simultânea/múltipla conferidas por nanopartículas metálicas tornam-nas ideais para o desenvolvimento de imunossensores, resultando em análises mais sensíveis, rápidas e baratas.

As Figuras 2 e 3 representam esquematicamente a deteção metaloenzimática utilizada nos biossensores descritos anteriormente [6-8]. Nesta estratégia, após a incubação do anticorpo de deteção (marcado com a enzima fosfatase alcalina), adiciona-se o substrato enzimático (3-indoxil fosfato, 3-IP) combinado com nitrato de prata (iões prata, Ag^+). A enzima catalisa a hidrólise do 3-IP resultando num produto intermediário (indoxil) que reduz os iões prata a prata metálica e azul índigo [20]. O sinal eletroquímico da prata metálica é registado por voltametria de varrimento linear.

Embora as enzimas sejam amplamente utilizadas como marcadores devido à sua elevada seletividade e eficiência, estas biomoléculas apresentam algumas desvantagens, nomeadamente a baixa estabilidade, a reatividade cruzada com constituintes do plasma, etc. Assim, a utilização de marcadores eletroativos supera aspetos de instabilidade térmica, intrínsecos à natureza das enzimas. Em comparação com metodologias enzimáticas laboriosas, o uso de *Quantum Dots* elimina a necessidade de adição de substrato enzimático, o que pode contribuir para a redução do tempo de análise [7,9].

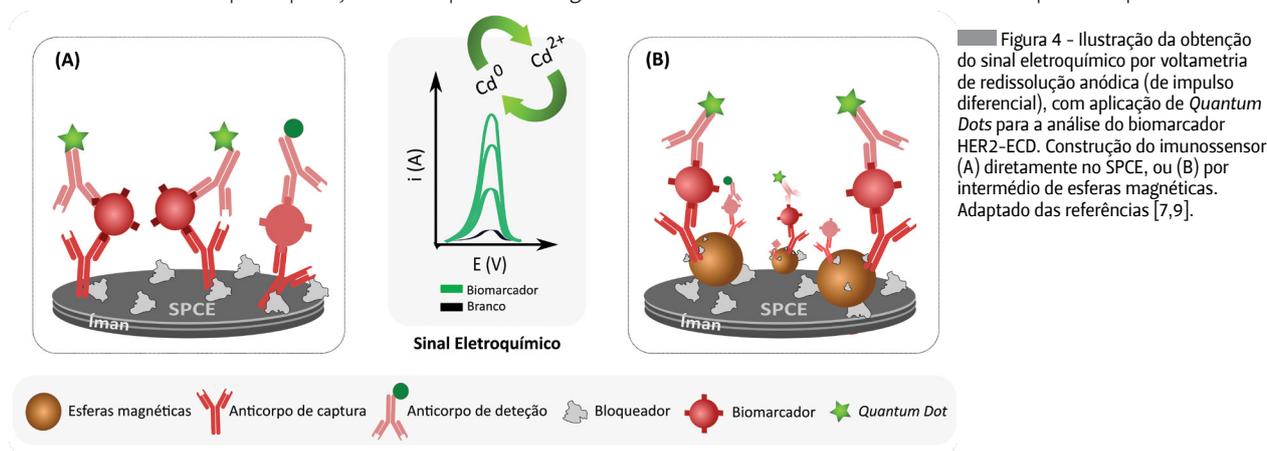
A Figura 4 ilustra a construção de imunossensores para a análise do biomarcador HER2-ECD, utilizando *Quantum Dots* (CdSe@ZnS) como marcador para a obtenção do sinal eletroquímico. Sucintamente, após incubação com anticorpo de deteção marcado com *Quantum Dots*, efetua-se a sua dissolução com solução de ácido clorídrico, adiciona-se tampão acetato (pH 4-5) contendo bismuto (Bi^{3+}) e aplica-se a voltametria de redissolução anódica (de impulso diferencial). Neste procedimento, forma-se um filme de bismuto no elétrodo e, simultaneamente, o metal dissolvido (Cd^{2+}) é reduzido pela aplicação de um potencial negativo

constante. De seguida, é redissolvido através de um varrimento de potencial. A corrente resultante aumenta com o aumento da concentração do biomarcador.

Para além do marcador/sonda eletroativa selecionado na construção do imunossensor, a modificação da superfície do elétrodo de trabalho com nanomateriais pode interferir com o sinal eletroquímico. Com a aplicação de *Quantum Dots* verificou-se que a modificação do elétrodo com nanomateriais era desvantajosa [7]. Ou seja, no processo de otimização foi testada a modificação do elétrodo de trabalho com diferentes nanomateriais de carbono e ouro (grafeno, nanotubos, nanopartículas) observando-se a redução e/ou bloqueio dos processos eletroquímicos (oxidação e/ou redução) quando comparado com os resultados obtidos para o elétrodo não modificado (Figura 5A, 1-2). Por outro lado, quando se procede à construção do imunossensor com esferas magnéticas (que decorre num microtubo), utilizando o elétrodo apenas na fase de transdução eletroquímica, é obtido um sinal eletroquímico consideravelmente mais elevado comparativamente aos resultados obtidos anteriormente (Figura 5A, 3-4). Para além do estudo do comportamento eletroquímico, a superfície do elétrodo foi avaliada por microscopia eletrónica de varrimento (Figura 5B). Os resultados obtidos demonstram a importância da seleção dos nanomateriais a aplicar mediante o marcador utilizado para a aquisição do sinal eletroquímico [9]. Assim, é importante efetuar o delineamento prévio do trabalho, de acordo com o biossensor que se pretende construir. Na Figura 5C pode observar-se a reta de calibração obtida na análise de HER2-ECD, em soro humano, e os respetivos voltamogramas do trabalho efetuado com esferas magnéticas e *Quantum Dots*.

5. Análise em fluidos biológicos

Um desafio relevante no desenvolvimento de biossensores consiste na correta deteção do analito alvo em amostras biológicas. As otimizações da modificação do elétrodo e do ensaio são cruciais para a aquisição



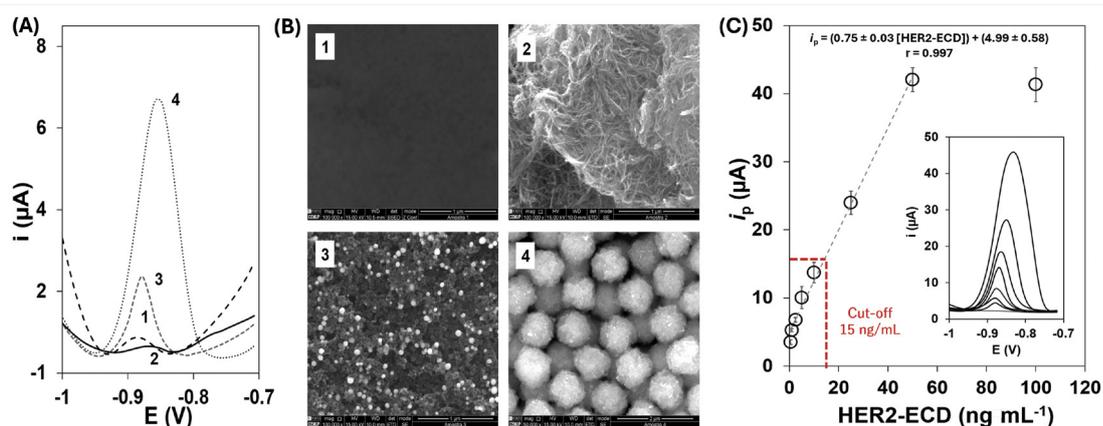


Figura 5 - Resultados obtidos na análise do biomarcador HER2-ECD. (A) Estudo do comportamento eletroquímico do imunossensor utilizando (1) eletrodo não modificado ou (2) modificado com nanotubos de carbono, (3) nanopartículas

magnéticas, (4) microesferas magnéticas; (B) imagens do respectivo eletrodo por microscopia eletrônica de varrimento; (C) Curva de calibração em soro humano do ensaio (4) e respectivos voltamogramas. (LOD: 0,29 ng mL⁻¹). Adaptado da referência [9].

ção de sinal analítico; contudo, parâmetros como interferência, seletividade, estabilidade, precisão, exatidão, etc., devem ser corretamente avaliados. A variedade de amostras (soro, plasma, urina, sangue) e a interferência causada pela diversidade de constituintes (p. ex., proteínas) pode levar a resultados suscetíveis de dúvidas. Por este motivo, a validação do método é exigente e requer testes prévios (materiais de referência certificados ou amostras fortificadas) antes de proceder à análise de amostras de pacientes. Tendo em consideração o valor de corte (*cut-off value*) do biomarcador HER2-ECD (15 ng mL⁻¹), verificou-se que em todos os biossensores descritos são obtidos limites de detecção inferiores ao valor de referência. Estes biossensores foram utilizados na análise de soro humano fortificado com o biomarcador em estudo para a avaliação da exatidão dos resultados. A precisão foi avaliada com ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade obtendo-se coeficientes de variação inferiores a 10%. A estabilidade das plataformas biomodificadas foi testada, sendo consideravelmente superior quando utilizadas as esferas magnéticas (pelo menos, dois meses). Os imunossensores construídos com esferas magnéticas foram especificamente utilizados para testar a possibilidade de analisar diferentes linhas celulares humanas (HER2⁺: SK-BR-3; HER2⁻: MDA-MB-231), sendo possível distinguir os diferentes níveis de expressão de HER2, demonstrando a elevada seletividade para as células SK-BR-3 (HER2⁺) [8,9]. Os resultados obtidos para a análise das células HER2⁺ (SK-BR-3) permitiram a aquisição de sinal dependente da concentração 5× maior do que para células que não expressam HER2 (MDA-MB-231).

O tempo de ensaio é um fator importante na construção e desenvolvimento de biossensores devido à necessidade de resultados num curto espaço de

tempo. Para os biossensores com detecção metaloenzimática, o tempo de ensaio médio é de 2 h, enquanto a estratégia com os *Quantum Dots* apresenta tempos médios de 1 h 30 min. Os tempos apresentados são consideravelmente vantajosos, comparativamente com os métodos tradicionais (imunossaios enzimáticos) com tempo médio de duração de 4 h, utilizados para confirmar/validar os métodos desenvolvidos.

Atualmente, no desenvolvimento de imunossensores, têm sido testados nanomateriais diversificados na tentativa de melhorar a bioconjugação com o biorreceptor (nanodiamantes [21], nanopartículas de ferro revestidas com ouro [22], nanopartículas magnéticas poliméricas [23], grafeno conjugado com nanopartículas de ouro [24]), demonstrando resultados promissores. Outras estratégias para reduzir os tempos de ensaio e a aquisição de sinal analítico têm igualmente sido testadas, tendo recentemente alcançado um tempo de ensaio atrativo de 30 minutos com excelente desempenho analítico [25].

Conclusão

A evolução dos biossensores é notável nas últimas décadas, sobretudo na área clínica. Dispositivos portáteis, de dimensões reduzidas e de baixo custo, que permitam obter um resultado em pouco tempo, são algumas das características mais requeridas pelas equipas clínicas. O desafio atual na construção de imunossensores eletroquímicos consiste na utilização de transdutores recicláveis (p. ex., baseados em papel) e aplicação de materiais (nano- e microescala) que permitam a imobilização do biorreceptor de forma orientada, a redução de ligações de biomoléculas não específicas e a amplificação do sinal analítico, evitando resultados duvidosos. Estes dispositivos facilmente transportados e sem necessidade de pessoas altamente especializadas para a realização do teste podem permitir a detecção precoce da doença, com intervenções atempadas que podem ter um impacto significativo tanto para o bem-estar do paciente, como para os custos associados aos tratamentos, e contribuir para o acompanhamento eficaz e redução de reincidências ou recidivas.

Agradecimentos

Maria Freitas agradece à Sociedade Portuguesa de Eletroquímica (SPE) pela atribuição do prémio Jovem Investigador em Eletroquímica, premiando a atividade de investigação científica em Eletroquímica. O trabalho foi apoiado financeiramente pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através da bolsa de investigação de doutoramento SFRH/BD/111942/2015. Atualmente é financiado por fundos nacionais através da FCT – Fundação

para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito da contratação através do programa individual CEEC 2022, projeto 2022.00490.CEECIND/CP1724/CT0007 (DOI: 10.54499/2022.00490.CEECIND/CP1724/CT0007). Os trabalhos desenvolvidos tiveram apoio da FCT/MCTES (LA/P/0008/2020, DOI: 10.54499/LA/P/0008/2020, UIDP/50006/2020, DOI: 10.54499/UIDP/50006/2020 e UIDB/50006/2020 DOI: 10.54499/UIDB/50006/2020) através de fundos nacionais.

Referências

- [1] J. Ferlay, M. Ervik, F. Lam, M. Laversanne, M. Colombet, L. Mery, M. Piñeros, A. Znaor, I. Soerjomataram, F. Bray (2024). Global Cancer Observatory: Cancer Today (version 1.1). Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. (gco.iarc.who.int/today, acessado em 19/03/2024).
- [2] Council Recommendation of 9 December 2022 on strengthening prevention through early detection: A new EU approach on cancer screening replacing Council Recommendation 2003/878/EC, *Of C* **2022**, 473, 1-10. (eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022H1213(01), acessado em 19/03/2024).
- [3] J. M. Pingarrón, J. Labuda, J. Barek, C. M. A. Brett, M. F. Camões, M. Fojta, D. B. Hibbert, *Pure Appl. Chem.* **2020**, 92, 641-694. DOI: 10.1515/pac-2018-0109.
- [4] M. Freitas, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, *Electroanalysis* **2018**, 30, 1576-1595. DOI: 10.1002/elan.201800193.
- [5] R. C. B. Marques, S. Viswanathan, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, M. B. González-García, *Talanta* **2014**, 129, 594-599. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.06.035.
- [6] M. Freitas, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, *Electroanalysis* **2019**, 31, 121-128. DOI: 10.1002/elan.201800537.
- [7] M. Freitas, M. M. P. S. Neves, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, *Talanta* **2020**, 208, 120430. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120430.
- [8] M. Freitas, H. P. A. Nouws, E. Keating, C. Delerue-Matos, *Sens. Actuators B: Chem.* **2020**, 308, 127667. DOI: 10.1016/j.snb.2020.127667.
- [9] M. Freitas, H. P. A. Nouws, E. Keating, V. Fernandes, C. Delerue-Matos, *Microchim. Acta* **2020**, 187, 184. DOI: 10.1007/s00604-020-4156-4.
- [10] R. C. B. Marques, E. Costa-Rama, S. Viswanathan, H. P. A. Nouws, A. Costa-García, C. Delerue-Matos, M. B. González-García, *Sens. Actuators B: Chem.* **2018**, 255, 918-925. DOI: 10.1016/j.snb.2017.08.107.
- [11] J. G. Pacheco, P. Rebelo, M. Freitas, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, *Sens. Actuators B: Chem.* **2018**, 273, 1008-1014. DOI: 10.1016/j.snb.2018.06.113.
- [12] J. P. G. Pacheco, M. S. V. Silva, M. Freitas, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, *Sens. Actuators B: Chem.* **2018**, 256, 905-912. DOI: 10.1016/j.snb.2017.10.027.
- [13] H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, A. A. Barros, J. A. Rodrigues, A. Santos-Silva, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 382, 16621668. DOI: 10.1007/s00216-005-3310-5.
- [14] S. Morais, O. Tavares, C. Delerue-Matos, *Anal. Lett.* **2005**, 38, 1275-1288. DOI: 10.1081/AL-200060942.
- [15] H. da Silva, J. G. Pacheco, J. M. C. S. Magalhães, S. Viswanathan, C. Delerue-Matos, *Biosens. Bioelectron.* **2014**, 52, 56-61. DOI: 10.1016/j.bios.2013.08.035.
- [16] F. O. Gomes, L. B. Maia, C. Delerue-Matos, I. Moura, J. J. G. Moura, S. Morais, *Sens. Actuators B: Chem.* **2019**, 285, 445-452. DOI: 10.1016/j.snb.2019.01.074.
- [17] P. Carneiro, J. Loureiro, C. Delerue-Matos, S. Morais, M. C. Pereira, *Sens. Actuators B: Chem.* **2017**, 239, 157-165. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.181.
- [18] M. Freitas, S. Viswanathan, H. P. A. Nouws, M. B. P. P. Oliveira, C. Delerue-Matos, *Biosens. Bioelectron.* **2014**, 51, 195-200. DOI: 10.1016/j.bios.2013.07.048.
- [19] Maria Freitas, *Development of electrochemical immunosensors and immunoassays for breast cancer biomarker analysis*. Tese de Doutoramento em Química Sustentável, Universidade do Porto, **2020**. Repositório Aberto da Universidade do Porto, hdl.handle.net/10216/126939).
- [20] P. Fanjul-Bolado, D. Hernández-Santos, M. B. González-García, A. Costa-García, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 5272-5277. DOI: 10.1021/ac070624o.
- [21] M. Freitas, A. Carvalho, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, *Biosensors* **2022**, 12, 429. DOI: 10.3390/bios12060429.
- [22] S. Bazsefidpar, M. Freitas, C. R. Pereira, G. Gutiérrez, E. Serrano-Pertierra, H. P. A. Nouws, M. Matos, C. Delerue-Matos, M. C. Blanco-López, *Biosensors* **2023**, 13, 567. DOI: 10.3390/bios13050567.
- [23] V. C. Fernandes, M. Freitas, J. G. Pacheco, V. F. Domingues, C. Delerue-Matos, *Food Chem.* **2020**, 309, 125572. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125572.
- [24] J. P. Rocha, M. Freitas, D. Geraldo, C. Delerue-Matos, H. P. A. Nouws, *Food Chem.* **2024**, 446, 138889. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.138889.
- [25] M. Freitas, M. del Rio, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, *Biosensors* **2022**, 12, 1109. DOI: 10.3390/bios12121109.

>

Cristina Delerue-Matos

REQUIMTE/LAQV.

Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto.

Cristina Delerue-Matos é Professora Coordenadora Principal do Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto (ISEP/IPP). É coordenadora da área de Química Ambiental da REQUIMTE/LAQV. É vice-presidente para a investigação do IPP, desde 2022. cmm@isep.ipp.pt

ORCID.org/0000-0002-3924-776X

>

Henri P. A. Nouws

REQUIMTE/LAQV.

Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto.

Henri P. A. Nouws é Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto (ISEP/IPP). Desenvolve o seu trabalho de investigação na área de Química Analítica (sensores e biossensores para análises farmacêuticas, clínicas e alimentar). Desde 2018 é vice-diretor do Mestrado em Engenharia Química (ISEP/IPP).

han@isep.ipp.pt

ORCID.org/0000-0002-1472-8866

>

*Maria Freitas

REQUIMTE/LAQV.

Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto.

Maria Freitas é Investigadora Júnior (Concurso Estímulo ao Emprego Científico Individual, CEECind 2022) e desenvolve o seu trabalho de investi-

gação em biossensores eletroquímicos com aplicação de nanomateriais para análises clínicas (biomarcadores de doenças não transmissíveis). Em 2023 recebeu o prémio "Jovem Investigador em Eletroquímica" pela Sociedade Portuguesa de Eletroquímica (SPE). maria.freitas@graq.isep.ipp.pt

ORCID.org/0000-0002-0628-2753

Eléttodos Orgânicos Baseados em Estruturas Orgânicas Covalentes Redox-Ativas para Baterias de Lítio

>
Raquel Dantas
Catarina Ribeiro
Manuel Souto*

Organic Electrodes Based on Redox-Active Covalent Organic Frameworks for Lithium Batteries. *Organic electroactive materials (OEM) have garnered significant interest as alternative electrodes for metal-ion batteries owing to their abundant resource availability, high theoretical capacity, and environmental friendliness. In particular, redox-active covalent organic frameworks (COFs) have emerged as promising electrodes due to their tunable electrochemical properties, insolubility in electrolytes, and structural versatility. In this article, we review some recent strategies aimed at enhancing the energy density and power density of COF electrodes for lithium batteries from the molecular design and electrode optimization approaches. Other important aspects such as stability and scalability are also addressed. Finally, the main challenges to improve their performance and prospects for COF-based organic batteries are highlighted.*

Os materiais orgânicos eletroativos têm suscitado um interesse significativo como eléctodos alternativos para baterias de íons metálicos devido à sua alta capacidade teórica, elevada disponibilidade de recursos e sustentabilidade. Em particular, as estruturas orgânicas covalentes (COFs) redox-ativas surgiram recentemente como eléctodos promissores devido às suas propriedades eletroquímicas adaptáveis, insolubilidade nos eletrólitos e versatilidade estrutural. Neste artigo, revemos algumas estratégias recentes para melhorar a densidade energética e de potência de eléctodos baseados em COFs para baterias de lítio sob a perspectiva do design molecular e de otimização do eléctodo. Alguns outros aspetos importantes, como a estabilidade e a escalabilidade, também são abordados. Por fim, são destacados os principais desafios para melhorar o seu desempenho e as perspectivas das baterias orgânicas baseadas em COFs.

Introdução

Os dispositivos de armazenamento de energia eléctrica revelaram-se essenciais para a transição energética, uma vez que podem armazenar de forma eficiente a electricidade gerada a partir de fontes renováveis. As baterias de íão lítio (LIBs) são particularmente promissoras devido ao seu desempenho superior, à sua ampla utilização em electrónica portátil e em veículos eléctricos [1,2]. No entanto, as LIBs apresentam desafios em termos de eficiência e disponibilidade de matérias-primas. Por exemplo, os óxidos de metais de transição, usados como cátodos, têm limitações de densidade energética que são restringidas pelas suas capacidades específicas. A produção em grande escala destes materiais é limitada pela escassez de recursos e suscita sérias preocupações ambientais e éticas [3,4], nomeadamente com materiais críticos como o cobalto [5,6].

Os materiais orgânicos eletroativos constituem uma alternativa aos eléctodos inorgânicos devido à

elevada disponibilidade de recursos, sustentabilidade ambiental e versatilidade [4,7-12]. São compostos por elementos abundantes (carbono, hidrogénio, oxigénio, etc.) e podem ter capacidades específicas mais elevadas do que os eléctodos inorgânicos convencionais. No entanto, uma das suas principais limitações, especialmente das moléculas orgânicas pequenas, é a sua elevada solubilidade no eletrólito, o que resulta numa rápida perda de capacidade [9]. Uma estratégia eficaz para ultrapassar este problema consiste em formar polímeros orgânicos tornando-os insolúveis em eletrólitos aquosos e orgânicos [13,14]. Após a sua descoberta no final da década de 1970 [15], muitos polímeros condutores foram explorados como eléctodos em baterias de lítio. Algumas empresas desenvolveram baterias comerciais baseadas em poli(pirrol) e poli(anilina) [14], rapidamente descontinuadas devido a problemas de auto-descarga e a

um fraco desempenho comparado com o das baterias de íon lítio, comercializadas pela Sony em 1991 [16]. Após um período de menos entusiasmo, a descoberta das baterias baseadas em radicais orgânicos [17,18], entre outros, reavivou o interesse pelos eletrodos orgânicos por volta de 2008 [3]. Novos materiais, incluindo polímeros orgânicos porosos eletroativos, têm sido amplamente investigados [9] com o auxílio de técnicas sofisticadas de caracterização [19,20] e de métodos de *machine learning* [21].

As estruturas orgânicas covalentes (COFs) são uma classe de polímeros porosos cristalinos compostos por blocos de construção orgânicos ligados por ligações covalentes fortes com estruturas bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D) [22–25]. A topologia e o tamanho dos poros das estruturas resultantes podem ser predeterminados pela escolha adequada dos ligandos orgânicos. Os COFs 2D têm-se destacado para aplicações eletrônicas e energéticas, uma vez que as suas propriedades podem ser ajustadas através da seleção de moléculas orgânicas eletroativas [26,27], destacando-se especialmente como materiais de eletrodos para baterias recarregáveis [28–33]. Em comparação com os polímeros orgânicos convencionais, os COFs oferecem as mesmas vantagens acima mencionadas e ainda apresentam canais porosos ordenados para facilitar a difusão de íons. Por outro lado, a possibilidade de introduzir conjugação e melhorar a deslocalização eletrônica através da sua estrutura pode ajudar a melhorar a condutividade eletrônica [27]. A natureza cristalina permite ainda que a sua estrutura seja projetada por modelação computacional, sendo uma vantagem no *design* de novos COFs. Tal como outros polímeros redox convencionais, os COFs eletroativos podem sofrer processos redox de forma reversível. No caso de LIBs em que um COF redox-ativo de tipo n é utilizado como cátodo, os centros eletroativos do COF são reduzidos durante o processo de descarga,

ao mesmo tempo que os cátions Li^+ são acomodados na estrutura para equilibrar a carga negativa. No processo de carga, o COF regressa ao estado neutro enquanto os íons Li^+ são libertados para o eletrólito [28]. Os COFs têm sido explorados como eletrodos em diferentes baterias de íons metálicos [34] (Li^+ [35,36], Na^+ [37,38], K^+ [39,40], Mg^{2+} [41], Ca^{2+} [42], Zn^{2+} [43], Al^{3+} [44,45], etc.), e baterias de lítio-enxofre (Li-S) [46–49]. Os primeiros eletrodos baseados em COF são apresentados na Figura 1. Note-se que também foram incluídos os primeiros *covalent triazine frameworks* (CTF), polímeros orgânicos porosos que tendem a ser muito mais amorfos.

Neste artigo, apresenta-se uma visão geral das recentes estratégias de *design* para melhorar o desempenho eletroquímico de COFs usados como materiais ativos para eletrodos de baterias de íons metálicos. Em particular, discutem-se alguns princípios para o *design* molecular de cátodos baseados em COFs para baterias de lítio com o objetivo de aumentar a densidade energética e de potência. Destaca-se também a necessidade de otimizar o processamento de COFs e a composição do eletrodo e do eletrólito do ponto de vista da engenharia de materiais, assim como a estabilidade dos ciclos de carga e descarga. Por último, analisam-se alguns dos principais desafios e perspectivas para os COFs como materiais ativos de eletrodos para baterias recarregáveis.

Design molecular de COFs redox-ativos para melhorar o desempenho eletroquímico Densidade energética

As baterias recarregáveis são avaliadas principalmente em termos de densidade energética, densidade de potência e estabilidade de ciclos [8]. A densidade energética (E_d), Equação (1), está diretamente relacionada com a capacidade específica (Q) e a diferença de potencial (E), pelo que para melhorar o desempenho da

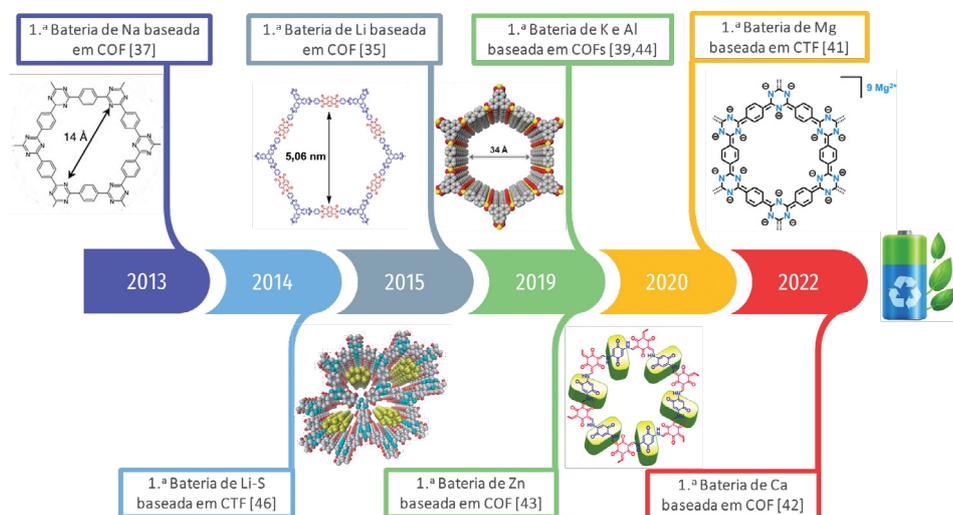


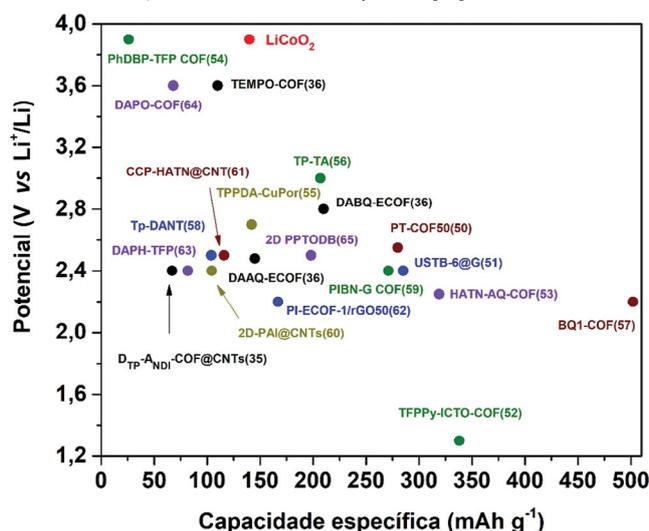
Figura 1 - Esquema com uma visão geral do desenvolvimento de eletrodos baseados em *covalent organic frameworks* (COFs) e *covalent triazine frameworks* (CTF) para baterias. Adaptada de [50].

bateria, ambos os parâmetros devem ser aumentados através do *design* molecular, da composição dos eletrodos e da otimização dos eletrólitos, entre outros [8,9].

$$E_d = E \times Q \quad (1)$$

Tanto a capacidade específica teórica como a diferença de potencial podem ser ajustadas através da seleção de ligandos orgânicos e eletroativos adequados [26], assim como do *design* estrutural [23]. No entanto, as capacidades práticas do material podem ser influenciadas por vários fatores, como a composição do eletrodo, a condutividade eletrônica, a difusão de íons, os aglutinantes, a dimensão das partículas ou o eletrólito utilizado. As capacidades específicas práticas máximas e as diferenças de potencial médias de descarga relatadas para alguns cátodos representativos baseados em COFs para baterias de lítio estão resumidas na Figura 2 [35,36,51-66]. Para referência, a capacidade prática e o potencial do LiCoO₂ (cátodo inorgânico representativo) estão indicados a vermelho. Alguns dos COFs referidos na Figura 2 serão discutidos nas seções sobre Capacidade e Diferença de Potencial.

Figura 2 - Diferença de potencial média e capacidade específica prática de alguns COFs representativos usados como cátodos para baterias de lítio. A capacidade específica prática refere-se à capacidade máxima reportada, independentemente da corrente usada. Para referência, a capacidade prática e o potencial do LiCoO₂ (cátodo inorgânico representativo) estão indicados a vermelho. As diferentes cores são utilizadas para facilitar a identificação dos diferentes COFs. Adaptada de [50].



Capacidade

De acordo com a Equação (1), para atingir uma densidade energética alta é necessária uma capacidade específica elevada, definida como a carga elétrica que pode ser armazenada numa célula por unidade de massa do material ativo [13]. A capacidade específica teórica (Q_t) de um material de eletrodo pode ser calculada utilizando a equação (2).

$$Q_t = \frac{n \times F}{3,6 \times M_w} = 26\,801 \times \frac{n}{M_w} \quad (\text{mAh g}^{-1}) \quad (2)$$

Nesta equação, n é o número de eletrões transferidos em cada reação, F é a constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$) e M_w é a massa molar (g mol^{-1}) [13]. Por conseguinte, para aumentar a capacidade específica, é necessário maximizar o número de centros redox-ativos, reduzindo simultaneamente a massa molar. Um exemplo ilustrativo do aumento da capacidade teórica através da diminuição do peso molecular é a substituição de unidades de antraquinona (AQ) por unidades de benzoquinona (BQ) em COFs com ligações β -cetoenamina [36]. Como ambos os derivados de quinona envolvem reações de dois eletrões, as capacidades teóricas calculadas são 155 e 221 mAh g^{-1} para o DAAQ-COF e DABQ-COF, respetivamente [30,36]. A capacidade teórica pode ainda ser aumentada para 271 mAh g^{-1} (PT-COF), uma vez que envolve um processo com $4e^-/\text{Li}^+$ [51]. Por conseguinte, a seleção de ligandos eletroativos [26] tendo em conta a sua massa molar, bem como o número de eletrões, é crucial para aumentar a capacidade. A redução do número ou do peso molecular das moléculas inativas na estrutura é também fundamental para maximizar a capacidade teórica. Um exemplo é, em PI-COF-1, a substituição de 1,3,5-trifenilbenzeno por trifetilamina, reduzindo o peso molecular de 306 para 245 g mol^{-1} , aumentando a capacidade teórica até 142 mAh g^{-1} [63]. A capacidade foi ainda melhorada através da esfoliação e da hibridização com óxido de grafeno reduzido do COF (PI-ECOF-1/rGO50, Figura 2) [63], estratégias que serão descritas mais adiante. Portanto, a conexão de ligandos lineares redox-ativos usando ligações eletroativas (quinoxalinas [53], tetrafenil-*p*-fenileno-diamina [54], triazinas [45], poliimidas [55], fenazinas [56], etc.) (Figura 3) é uma estratégia eficiente para aumentar a densidade de centros redox-ativos. Além disso, a geometria e o comprimento dos ligandos são determinantes para a topologia e o tamanho dos poros, o que pode influenciar a difusão do eletrólito e, portanto, a capacidade prática. No entanto, COFs com um tamanho de poro pequeno podem levar a estruturas mais rígidas e ser mais eficientes para o transporte de eletrões, portanto, o diâmetro do poro precisa de ser otimizado [33]. Como se pode ver na Figura 3, a maioria dos blocos lineares utilizados até agora são do tipo n (discutido abaixo), apresentando capacidades específicas relativamente elevadas (que dependerão do número de eletrões envolvidos na reação redox e da massa molar) e com um potencial não superior a 3 V vs Li/Li⁺. As possíveis topologias obtidas serão relevantes para definir a porosidade do sistema (que influenciará a difusão do eletrólito) e as propriedades eletrônicas do COF (discutidas abaixo)

que também influenciarão as suas propriedades eletroquímicas. Como se pode ver, continua a ser necessário conceber novos blocos de construção tritópicos que sejam redox-ativos para melhorar a capacidade dos COFs. A capacidade prática mais elevada entre os materiais usados como cátodos à base de COF em LIBs registada até à data é de 502 mAh g⁻¹ para o BQ1-COF [58]. Em particular, a densidade energética estimada para este COF foi de ≈ 350 Wh kg⁻¹, sendo superior à dos cátodos comerciais de óxidos de metais de transição, como o LiCoO₂ (140 Wh kg⁻¹) [58]. Algumas das principais características do BQ1-COF são a sua elevada densidade de grupos ativos C=O e C=N e a sua elevada condutividade elétrica [58]. Em geral, as capacidades específicas referem-se apenas ao material ativo (COF), pelo que podem variar significativamente quando se tem em conta a massa de todo o elétrodo (aditivos condutores, aglutinantes, etc.). De qualquer modo, as capacidades específicas de alguns COFs redox-ativos reportados são superiores às dos óxidos de metais de transição convencionais (Figura 2) e encontram-se entre os valores mais elevados para cátodos em baterias de lítio [14,58,59].

Diferença de potencial

Outra forma de maximizar a densidade energética é aumentar a diferença de potencial. A diferença de potencial teórica de uma bateria pode ser estimada a partir dos potenciais de funcionamento do cátodo e do ânodo, como mostra a Equação (3) [8,13]. Por conseguinte, para obter um valor elevado, é essencial utilizar materiais ativos no cátodo e no ânodo com potenciais de funcionamento elevados e baixos, respetivamente.

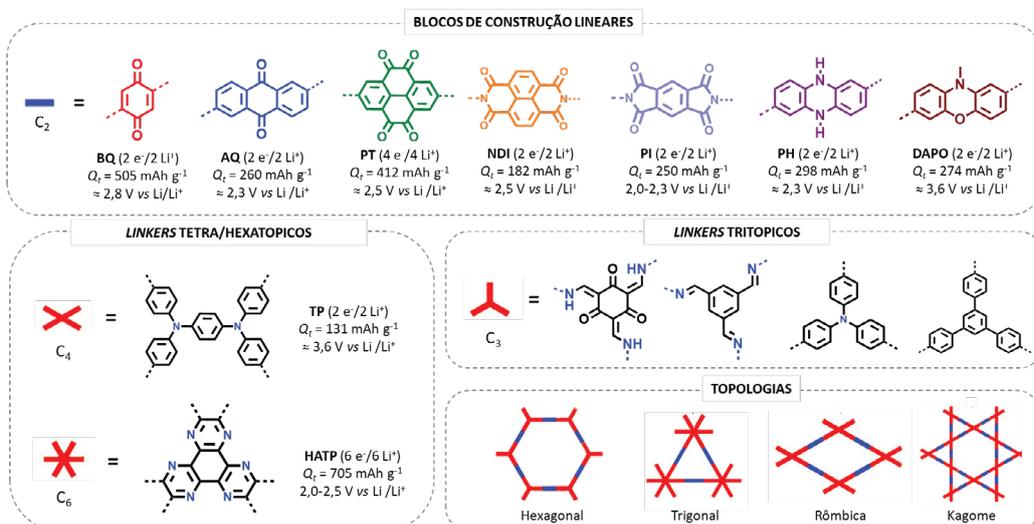
$$E = \text{Potencial do Cátodo} - \text{Potencial do ânodo} \quad (3)$$

Os materiais orgânicos para elétrodos podem ser classificados em três categorias diferentes, de acordo com a alteração do estado de carga durante o processo

redox: tipo n, tipo p ou tipo bipolar [9,62]. Nos COFs que contêm unidades do tipo n, os grupos redox-ativos (quinonas, fenazinas, imidas, etc.) são reduzidas para formar aniões carregados negativamente, que interagem com iões metálicos (Li⁺, Na⁺, etc.) sob um potencial aplicado. Em contrapartida, os blocos de construção do tipo p (fenoxazinas, aminas terciárias, etc.) podem ser oxidados para formar catiões e combinar-se com aniões do eletrólito, como PF₆⁻, TFSI⁻ ou ClO₄⁻. Além disso, os COFs baseados em blocos de construção do tipo bipolar (radicais orgânicos, porfirinas, etc.) podem ser reduzidos ou oxidados em função do potencial aplicado.

Os potenciais de funcionamento dos materiais de elétrodos orgânicos dependem principalmente da estrutura molecular, que pode ser ajustada, por exemplo, através da incorporação de grupos que removem ou doam eletrões [8]. Em geral, os compostos orgânicos do tipo n podem armazenar cargas numa gama moderada de diferenças de potencial (< 3 V vs Li/Li⁺), enquanto os elétrodos orgânicos do tipo p apresentam valores mais elevados (> 3 V vs Li/Li⁺), possuindo geralmente uma cinética mais rápida. Por este motivo, os compostos do tipo p são utilizados principalmente como cátodos, enquanto os compostos do tipo n também podem ser utilizados como ânodos se tiverem um potencial relativamente baixo [9]. Os potenciais redox de grupos redox-ativos representativos utilizados em COFs foram resumidos recentemente [33]. No caso particular dos cátodos para LIB, as diferenças de potencial mais elevadas foram alcançadas com o radical TEMPO [36], fenoxazina (≈ 3,6 V vs Li/Li⁺) [65], e COFs à base de dibenzopentaleno (≈ 3,9 V vs Li/Li⁺) [55]. No entanto, a capacidade desses COFs é bastante limitada. Em contrapartida, a diferença de potencial dos COFs com a capacidade mais elevada (> 250 mAh g⁻¹), que se baseiam em blocos de construção do tipo n, não excede 2,5 V em rela-

Figura 3 - Resumo representativo de moléculas orgânicas eletroativas (capacidades teóricas e diferença de potencial médio) e topologias utilizadas para a síntese de COFs redox-ativos utilizados como cátodos em baterias. Adaptada de [50].



ção a Li/Li^+ . Por conseguinte, é necessário conceber novas estratégias para maximizar simultaneamente a diferença de potencial e a capacidade específica, bem como explorar novas moléculas. Surpreendentemente, alguns compostos orgânicos do tipo p com elevado potencial redox, amplamente estudados no domínio das baterias orgânicas, como a fenotiazina, continuam inexplorados para o *design* de COFs para baterias.

COFs redox-bipolares

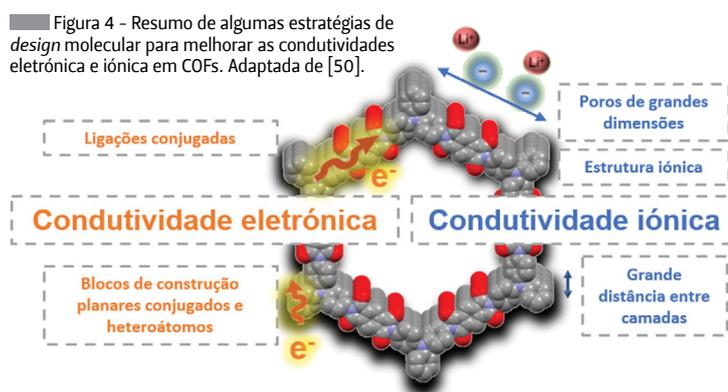
Como mencionado acima, o *design* de COFs com elevada capacidade específica e elevada diferença de potencial é um dos desafios atuais para alcançar altas densidades energéticas. Neste sentido, combinar ligandos do tipo n e do tipo p pode ser uma abordagem eficiente para aumentar ambos os parâmetros. Um destes exemplos, é um eletrodo orgânico poroso bipolar (BPOE), utilizado como cátodo em dispositivos de armazenamento de energia de sódio [37], que consiste numa estrutura hexagonal. Devido à sua natureza bipolar, o BPOE pode apresentar processos de dopagem do tipo n e p, tendo uma janela de potencial de trabalho elevada (4,1-1,3 V vs Na/Na^+). Este conceito foi também demonstrado pela síntese de um COF 2D com ligação imina (TP-TA) com topologia Kagome [57]. Este COF apresenta uma capacidade específica de 207 mAh g^{-1} , uma diferença de potencial média de 3,6 V vs Li/Li^+ e uma boa estabilidade cíclica (93% após 1500 ciclos). Outro exemplo representativo desta estratégia de *design* é o TPPDA-CuP COF, composto pelos ligandos TP do tipo p e por ligandos do tipo bipolar com porfirinas, que proporciona um elevado potencial redox e um elevado número de centros redox-ativos [67]. Este sistema apresenta uma diferença de potencial média de 2,7 V vs Li/Li^+ e uma capacidade específica de 142 mAh g^{-1} . Mais recentemente, um COF redox-bipolar baseado em imidas do tipo n e triazinas do tipo p, investigado como cátodo para baterias de alumínio, apresenta uma capacidade específica de 132 mAh g^{-1} e uma excelente estabilidade (97% após 4000 ciclos) [45]. Adicionalmente, um polímero orgânico poroso baseado em ligandos de triazina e viologénio apresenta múltiplos modos de co-armazenamento, nomeadamente $\text{PF}_6^-/\text{Li}^+$, $\text{OTf}^-/\text{Mg}^{2+}$ e $\text{OTf}^-/\text{Zn}^{2+}$ [68]. Por último, outro polímero orgânico poroso duplamente redox apresenta uma capacidade específica de 57 mAh g^{-1} e uma retenção de capacidade de 57% a correntes elevadas [69]. O *design* de COFs do tipo bipolar está ainda no começo e são necessários mais estudos para aumentar o seu desempenho.

Densidade de Potência

A densidade de potência é um parâmetro importante para avaliar baterias recarregáveis e está diretamente relacionado com a capacidade de carga/descarga

dos eletrodos orgânicos a diferentes velocidades [8]. Materiais que apresentem uma elevada densidade de potência, transferem uma grande quantidade de energia em pouco tempo. Assim, a capacidade de velocidade é aumentada melhorando o transporte iónico e eletrónico durante os processos de carga/descarga. A capacidade de velocidade depende não só de fatores intrínsecos (*design* molecular da estrutura), mas também de fatores extrínsecos (eletrólito, processamento do material ativo, aditivos condutores, etc.), que devem ser otimizados para melhorar as condutividades eletrónicas e iónicas (Figura 4).

Figura 4 - Resumo de algumas estratégias de *design* molecular para melhorar as condutividades eletrónica e iónica em COFs. Adaptada de [50].



Tal como a maioria dos compostos orgânicos, os COF 2D apresentam uma baixa condutividade eletrónica intrínseca. Novas estratégias têm sido, no entanto, identificadas para melhorar o transporte eletrónico destes materiais [27]. Por exemplo, ligandos planares conjugados são suscetíveis de apresentar uma melhor sobreposição de orbitais π entre as camadas, facilitando a condutividade fora do plano. Por outro lado, a escolha de ligandos conjugados garante uma deslocalização de eletrões, aumentando a condutividade no plano. Cálculos de bandas estruturais são também uma ferramenta útil para prever dados importantes sobre o transporte de carga através de diferentes direções e para extrair relações estrutura-propriedade para o *design* de COFs condutores. Uma das condutividades mais elevadas ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) entre COFs neutros foi recentemente reportada para um COF totalmente conjugado com vinileno (TFPPy-ICTO-COF) [70]. Este COF é utilizado como cátodo em LIBs, proporcionando excelente capacidade de velocidade sem aditivos condutores. Outro COF 2D conjugado (BQ1-COF) [58] apresentou uma condutividade eletrónica intrínseca relativamente elevada ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) para um COF neutro, o que permitiu um excelente desempenho como cátodo em baterias de lítio. Em adição, COFs ligados a tiazóis também demonstram uma elevada condutividade fora do plano devido à sobreposição de orbitais p dos grupos azo através das camadas [71], resultando num desempenho superior em comparação com outros COFs semelhantes como eletrodos em LIBs.

Para além da condutividade eletrónica, o desempenho da velocidade pode ser significativamente incrementado melhorando a condutividade iónica através do *design* químico [72]. Isto pode ser atingido com a modificação do tamanho e do rearranjo dos poros, facilitando a difusão iónica. COFs com tamanhos de poro menor podem apresentar problemas de difusão a velocidades superiores, especialmente para iões e contra iões metálicos com raios iónicos grandes. Como exemplo, HATN-AQ-COF [54] (tamanho do poro = 3,8 nm) apresenta uma maior eficiência de utilização de sítios ativos de 63% a alta densidade de corrente (10 C) do que o BQ1-COF [58] (tamanho do poro = 1,4 nm, utilização de sítios ativos de 22% a 10 C) quando explorado como cátodo em materiais catódicos para LIBs. A conceção de COFs hierárquicos na presença de meso- e microporos também provou facilitar o transporte de iões [54]. A distância da camada intermédia pode ser modulada e também beneficiar a condutividade iónica. Os COFs apresentam camadas empilhadas que frequentemente dificultam o transporte de iões durante os processos eletroquímicos, pelo que distâncias maiores entre camadas podem favorecer um melhor transporte iónico. Outras estratégias para aumentar a condutividade iónica nos COFs são baseados na preparação de estruturas catiónicas [73] através da introdução de grupos sulfonatos [74] e da pós-funcionalização dos canais por ancoragem [75,76].

Otimização de eléctrodos e eletrólitos Influência do eletrólito e do aglutinante no desempenho eletroquímico

A escolha do eletrólito e do aglutinante tem um impacto direto na capacidade prática e na estabilidade do eléctrodo, afetando a solubilidade e eficiência da utilização dos sítios ativos. Por exemplo, a otimização da natureza e da concentração do eletrólito pode levar a melhorias significativas na capacidade e estabilidade cíclica [77]. Recentemente, foi apresentado o primeiro estudo da influência do eletrólito e do aglutinante no desempenho de um COF à base de antraquinona (DAAQ-TFP-COF) [78]. Os resultados mostraram que o pior desempenho foi obtido quando se usaram eletrólitos à base de carbonatos (ex. LiPF_6 em carbonato de etileno/carbonato de dietilo) que pode estar relacionado com reações secundárias indesejáveis. Em contraste, a melhor retenção da capacidade foi obtida quando se usou LiFTSI como eletrólito em solventes à base de éter. O desempenho eletroquímico foi ainda melhorado através da substituição do polifluoreto de vinilideno (PVDF) por poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) como aglutinante, resultando em capacidades práticas próximas das teóricas e uma elevada retenção de capacidade. Uma das principais razões para um melhor desempenho quando se usa PTFE como aglutinante é

a sua estrutura tipo fibra porosa que permite melhor difusão iónica e acessibilidade de sítios ativos. Além disso, o DAAQ-TFP-COF foi também explorado como cátodo em baterias de magnésio em dois eletrólitos (MgCl_2 e outro contendo aniões de coordenação fracos), o que permitiu diferentes desempenhos eletroquímicos. Para atingir um desempenho ótimo em baterias, além do *design* e do processamento do material ativo, é necessário escolher um eletrólito e aglutinante adequados.

Hibridização com aditivos condutores

Muitos dos compostos orgânicos são isolantes e a sua baixa condutividade eletrónica intrínseca limita o desempenho de baterias baseadas unicamente em materiais ativos orgânicos [9]. Por este motivo, compostos orgânicos eletroativos são geralmente misturados com grandes quantidades (30 a 70% do peso) [79] de aditivos condutores (ex. *carbon black*), reduzindo significativamente a capacidade específica e a densidade energética de todo o eléctrodo orgânico. É por isso necessário reduzir a contribuição da capacidade do *carbon black* e de outros aditivos condutores para determinar a capacidade específica real do material ativo, assim como calcular a densidade energética tendo em conta a massa de todo o eléctrodo.

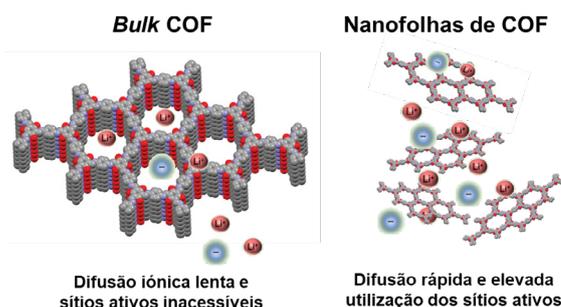
No caso específico de cátodos de COFs em LIBs, a quantidade de carbono condutor pode variar de 10 a 70% do peso, dependendo da condutividade intrínseca do COF. Além disso, uma estratégia comum utilizada para aumentar a condutividade eletrónica é a hibridização de COFs com nanotubos de carbono (CNTs) [35,51,80-82], óxido de grafeno reduzido [52,83], ou polímeros condutores [84]. Em geral, estes compósitos resultam numa maior utilização dos sítios ativos, num desempenho de elevada velocidade e podem ajudar a melhorar a estabilidade cíclica. No entanto, a adição de demasiados aditivos condutores inativos pode reduzir significativamente a densidade energética da bateria. Assim, melhorar a condutividade intrínseca e desenvolver novas estratégias para minimizar a quantidade de aditivos condutores no eléctrodo continuam a ser os principais desafios para a conceção de eléctrodos de COFs de elevado desempenho.

Esfoliação de COFs em nanofolhas de poucas camadas

Em geral, *bulk* COFs são utilizados diretamente como materiais ativos e misturados com carbono condutor e aglutinante para preparar o eléctrodo. No entanto, o processamento de materiais orgânicos eletroativos para reduzir o tamanho das partículas ou para aumentar a área superficial é uma forma eficaz para melhorar a capacidade prática [8]. A maioria dos *bulk* COFs apresenta fortes interações π - π entre camadas, que impedem os iões de interagir com os sítios ativos e

tornam-se inacessíveis, limitando a capacidade prática. A esfoliação em nanofolhas de poucas camadas de COFs 2D é uma estratégia bem sucedida para aumentar o número de sítios ativos acessíveis e ajudar na difusão iônica, aumentando o desempenho destas baterias (Figura 5) [36,38,52]. Existem imensas estratégias para preparar nanofolhas de COFs utilizando desde métodos *top-down* baseados em diferentes esfoliações (incluindo esfoliação mecânica e química) a métodos *bottom-up* baseados na preparação de nanoestruturas bem ordenadas [29,85,86]. No caso particular das nanofolhas de COFs, foram utilizadas diferentes técnicas de esfoliação para a sua preparação: mecânica (moagem de bolas [36,63], esfoliação assistida por ultrassons [38,87], trituração [38,87], etc.), química (utilizando agentes externos como o anidrido maleico [88], MnO_2 [89], ácidos [90], reações tiol-eno [91], etc.) e auto-esfoliação [92,93]. Em geral, um dos problemas da esfoliação mecânica é o seu baixo rendimento em comparação com a esfoliação química, mas estas técnicas são aplicáveis à maioria dos COFs 2D. Por exemplo, a relação entre a espessura e a capacidade prática foi investigada sistematicamente utilizando um COF redox-ativo (DAAQ-COF) como ânodo em baterias de sódio [38]. Neste caso, foram utilizadas três técnicas de esfoliação mecânica diferentes para obter espessuras diferentes: trituração (100-250 nm), moagem de bolas (100-180 nm) e esfoliação assistida por ultrassons em ácido metanossulfônico (4-12 nm). As amostras mais finas (4-12 nm) e mais espessas (100-250 nm) apresentaram capacidades de 500 e 182 mAh g⁻¹ (a 50 mA g⁻¹), respetivamente. A resistência do eletrodo também diminuiu de 428 Ω para 146 Ω após a esfoliação. Este estudo demonstra que a redução da espessura do COF pode ser uma abordagem eficiente para melhorar a capacidade prática. No entanto, a preparação de nanofolhas ainda apresenta alguns desafios que devem ser resolvidos. As espessuras das mesmas são sempre obtidas num largo intervalo de tamanho e um controlo preciso da espessura é ainda um desafio, reduzindo a sua reprodutibilidade. Por outro lado, os rendimentos obtidos são geralmente baixos e alguns procedimentos de esfoliação podem afetar a cristalinidade do material.

Figura 5 - Representação esquemática da difusão lenta de *bulk* COFs e da difusão rápida nas nanofolhas de COF esfoliadas. Adaptada de [50].



Outros parâmetros

Estabilidade cíclica

A estabilidade é um dos parâmetros mais importantes para avaliar eletrodos orgânicos em baterias. Compostos orgânicos podem apresentar problemas de solubilidade em eletrólitos (especialmente moléculas pequenas), o que leva a reações adversas indesejadas, problemas de auto-descarga e a fraca estabilidade cíclica. Quando se avalia a estabilidade dos eletrodos orgânicos, toma-se como referência a retenção de capacidade de alguns eletrodos inorgânicos como $LiCoO_2$ ou $LiMn_2O_4$, que excedem 80% depois de mais de 1000 ciclos [9]. Alguns eletrodos baseados em COFs apresentam uma retenção de capacidade semelhante ou até superior depois de 1000 ciclos, especialmente COFs baseados em ligações β-cetoenamina [36,51], (ciano)vinileno [70,80], fenazina [46], imida [45] e piperazina [94,95], por permitirem estruturas mais estáveis [96]. Normalmente, estruturas baseadas em reações mais reversíveis como com o éster de boronato [97] ou condensações de iminas [98] resultam em estabilidades fracas. Embora o aumento da reversibilidade resulte numa maior cristalinidade e possa permitir a correção de erros durante a formação de ligações, esta limita a estabilidade. Portanto, estabilidade e cristalinidade são considerados relacionados inversamente entre si [98]. Também é de notar que em alguns casos os COFs são hibridizados com substratos condutores insolúveis, como os CNTs, o que ajuda a melhorar a estabilidade [8]. Como mencionado, a otimização do eletrólito é crucial para melhorar a estabilidade cíclica dos COFs [78].

Escalabilidade

Embora os eletrodos orgânicos para baterias tenham ainda um longo caminho, a possibilidade da escalabilidade e produção usando métodos mais baratos precisam de ser avaliados [8]. Alguns eletrodos orgânicos já foram escalados a custo relativamente baixo utilizando um elevado carregamento de massa e *pouch cells* [99]. A maioria dos COFs são sintetizados por condições solvotérmicas (tipicamente entre 120 e 150 °C), presença de catalisadores ácidos e uso de solventes com pontos de ebulição elevados [98]. Sínteses mais sustentáveis foram também propostas para substituir solventes orgânicos por água [100,101], usando CO_2 supercrítico [102], ou métodos sem solventes. Sínteses de COFs assistidas por microondas também têm sido exploradas para reduzir o tempo de reação [103]. Estudos recentes reportaram métodos de escalabilidade para obter nanofolhas de COFs numa escala de gramas num curto espaço de tempo e em condições suaves [104]. No entanto, a síntese mais verde, barata e eficiente em termos de tempo deve ser considerada para aplicações de larga escala a longo

prazo. Para a maioria dos elétrodos orgânicos, o custo de fabrico destes materiais é considerado elevado [9]. O processo de escalabilidade terá, portanto, de ser otimizado para os tornar comercialmente viáveis.

Conclusões e perspectivas

O aparecimento de COFs redox-ativos revitalizou o domínio dos elétrodos orgânicos para baterias de lítio. Algumas das vantagens em relação aos polímeros orgânicos convencionais é a presença de canais ordenados, que leva a uma melhor difusão iónica e natureza cristalina, o que permite a previsão das suas estruturas e propriedades.

Em termos da densidade energética, alguns COFs do tipo n com grande densidade de sítios ativos apresenta capacidades práticas de 500 mA g^{-1} , valores muito maiores do que os elétrodos inorgânicos convencionais. Por outro lado, elevados potenciais (até $3,9 \text{ V vs Li/Li}^+$) podem ser atingidos por incorporação de moléculas específicas do tipo p nos COFs, embora a capacidade específica do COF resultante seja geralmente limitada. O *design* de COFs com capacidade específica elevada e potencial elevado continua a ser um desafio para atingir densidades energéticas superiores. Deste modo, COFs redox-bipolares têm surgido como sistemas promissores por permitirem combinar, simultaneamente, potenciais e capacidades elevadas.

Em relação à densidade de potência, a baixa condutividade eletrónica é a principal limitação em obter capacidades de velocidade elevadas. Para resolver este problema, algumas estratégias a nível de *design* molecular podem ajudar a construir estruturas deslocalizadas para melhorar o transporte de eletrões dentro e fora do plano. No entanto, as condutividades intrínsecas dos COFs mantêm-se relativamente baixas. Por conseguinte, grandes quantidades de aditivos condutores ainda são necessários, reduzindo a densidade energética da bateria. Ao mesmo tempo, a condutividade iónica precisa de ser otimizada, por exemplo, por modelação da porosidade para facilitar a difusão iónica. Portanto, o balanço ideal entre as condutividades (eletrónica e iónica) é crítico para maximizar o desempenho da bateria.

O elétrodo também precisa de ser otimizado para melhorar o desempenho eletroquímico. A escolha adequada do eletrólito e do aglutinante pode aumentar a capacidade prática do COF e evitar possíveis reações secundárias indesejáveis com eletrólitos inadequados. Por conseguinte, espera-se que a otimização de novos eletrólitos e aglutinantes possa maximizar o desempenho dos elétrodos baseados em COFs. Relativamente à preparação de compósitos de COFs com substratos de carbono condutor (grafeno, nanotubos de carbono, polímeros condutores, etc.), esta estratégia pode ajudar a melhorar a condutividade eletrónica

do elétrodo e, por conseguinte, o seu desempenho eletroquímico. Porém, a densidade energética pode ser reduzida consideravelmente se a quantidade de aditivos condutores for excessiva, recomendando-se minimizar o seu conteúdo nos elétrodos preparados. A esfoliação (mecânica, química e auto-esfoliação) de COFs em nanofolhas é outra abordagem para aumentar a acessibilidade dos sítios redox-ativos. No entanto, são ainda necessários novos métodos sintéticos para obter COFs em nanofolhas que melhorem os rendimentos e o controlo da espessura com precisão.

Em suma, em termos de conceção molecular, um dos principais desafios será a construção de estruturas que combinem moléculas redox-ativas que possam dar origem tanto a potencial elevado (tipo p) como a capacidade elevada (tipo n), sendo os COF redox-bipolares os sistemas mais promissores. Ao mesmo tempo, as moléculas inativas devem ser reduzidas ao mínimo para maximizar a densidade energética. Além disso, o tamanho dos poros deve ser otimizado para facilitar a difusão de iões. Os cálculos teóricos apoiados por métodos de *machine learning* e simulações de dinâmica molecular também serão úteis para conceber e identificar os materiais mais promissores com capacidades e potenciais específicos. Embora a estabilidade destes materiais tenha sido melhorada nos últimos anos, algumas estratégias de *design* podem levar a novas ligações covalentes mais robustas. Embora ainda seja um longo caminho, a escalabilidade, o custo e a reciclagem destes materiais deve ser considerada num futuro próximo. Os progressos notáveis na conceção de elétrodos orgânicos baseados em COFs redox-ativos e a sua utilização em baterias recarregáveis demonstraram o seu grande potencial, revitalizando o campo das baterias orgânicas.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu financiamento do Conselho Europeu de Investigação (ERC) (ERC-2021-Starting Grant, n.º 101039748-ELECTROCOFS). Os autores agradecem o financiamento concedido pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pelo projeto PTDC/QUI-ELT/2593/2021 (DOI: 10.54499/PTDC/QUI-ELT/2593/2021). Este estudo foi apoiado pelo PRR - Plano de Recuperação e Resiliência e pelos fundos NextGenerationEU atribuídos à Universidade de Aveiro, no âmbito da Agenda de Inovação Empresarial "New Generation Storage" (Projeto n.º 58 com a candidatura C644936001-00000045). Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, UIDB/50011/2020, UIDP/50011/2020 & LA/P/0006/2020, financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC (PIDDAC).

Referências

- [1] J. B. Goodenough, *Nat. Electron.* **2018**, *1*, 204. DOI: 10.1038/s41928-018-0048-6.
- [2] F. Wu, J. Maier, Y. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1569-1614. DOI: 10.1039/C7CS00863E.
- [3] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652-657. DOI: 10.1038/451652a.
- [4] Z. Song, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2280-2301. DOI: 10.1039/C3EE40709H.
- [5] A. Zeng, W. Chen, K. D. Rasmussen, X. Zhu, M. Lundhaug, D. B. Müller, J. Tan, J. K. Keiding, L. Liu, T. Dai, A. Wang, G. Liu, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1341. DOI: 10.1038/s41467-022-29022-z.
- [6] É. Lèbre, M. Stringer, K. Svobodova, J. R. Owen, D. Kemp, C. Côte, A. Arratia-Solar, R. K. Valenta, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4823. DOI: 10.1038/s41467-020-18661-9.
- [7] T. B. Schon, B. T. McAllister, P.-F. Li, D. S. Seferos, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6345-6404. DOI: 10.1039/C6CS00173D.
- [8] Y. Lu, Q. Zhang, L. Li, Z. Niu, J. Chen, *Chem.* **2018**, *4*, 2786-2813. DOI: 10.1016/j.chempr.2018.09.005.
- [9] Y. Lu, J. Chen, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 127-142. DOI: 10.1038/s41570-020-0160-9.
- [10] A. Banerjee, N. Khossossi, W. Luo, R. Ahuja, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 15215-15234. DOI: 10.1039/D2TA00896C.
- [11] J. Kim, Y. Kim, J. Yoo, G. Kwon, Y. Ko, K. Kang, *Nat. Rev. Mater.* **2022**, *8*, 54-70. DOI: 10.1038/s41578-022-00478-1.
- [12] H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizat, J. Tarascon, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 348-355. DOI: 10.1002/cssc.200700161.
- [13] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U. S. Schubert, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438-9484. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00070.
- [14] N. Goujon, N. Casado, N. Patil, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *122*, 101449. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101449.
- [15] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580. DOI: 10.1039/C39770000578.
- [16] A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5798-5800. DOI: 10.1002/anie.201105006.
- [17] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 351-354. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00705-4.
- [18] T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6397-6409. DOI: 10.1002/adma.201203119.
- [19] A. P. Black, A. Sorrentino, F. Fauth, I. Yousef, L. Simonelli, C. Frontera, A. Ponrouch, D. Tonti, M. R. Palacín, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 1641-1665. DOI: 10.1039/D2SC04397A.
- [20] A. Vizintin, J. Bitenc, A. Kopač Lautar, K. Pirnat, J. Grdadolnik, J. Stare, A. Randon-Vitanova, R. Dominko, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 661. DOI: 10.1038/s41467-018-03114-1.
- [21] R. P. Carvalho, D. Brandell, C. M. Araujo, *Energy Storage Mater.* **2023**, *61*, 102865. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.102865.
- [22] C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **2017**, *355*, 923. DOI: 10.1126/science.aal1585.
- [23] M. S. Lohse, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705553. DOI: 10.1002/adfm.201705553.
- [24] K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, D. Jiang, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814-8933. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00550.
- [25] K. T. Tan, S. Ghosh, Z. Wang, F. Wen, D. Rodríguez-San-Miguel, J. Feng, N. Huang, W. Wang, F. Zamora, X. Feng, A. Thomas, D. Jiang, *Nat. Rev. Methods Primers* **2023**, *3*, 1. DOI: 10.1038/s43586-022-00181-z.
- [26] M. Souto, K. Strutyński, M. Melle-Franco, J. Rocha, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10912-10935. DOI: 10.1002/chem.202001211.
- [27] M. Souto, D. F. Perepichka, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 10668-10676. DOI: 10.1039/D1TC00750E.
- [28] T. Sun, J. Xie, W. Guo, D. Li, Q. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1904199. DOI: 10.1002/aenm.201904199.
- [29] J. Li, X. Jing, Q. Li, S. Li, X. Gao, X. Feng, B. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3565-3604. DOI: 10.1039/D0CS00017E.
- [30] Y. Lu, Y. Cai, Q. Zhang, J. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 8061-8071. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c02004.
- [31] D. Zhu, G. Xu, M. Barnes, Y. Li, C. Tseng, Z. Zhang, J. Zhang, Y. Zhu, S. Khalil, M. M. Rahman, R. Verduzco, P. M. Ajayan, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100505. DOI: 10.1002/adfm.202100505.
- [32] S. Kandambeth, V. S. Kale, O. Shekhar, H. N. Alshareef, M. Eddaoudi, *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2100177. DOI: 10.1002/aenm.202100177.
- [33] S. Haldar, A. Schneemann, S. Kaskel, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 13494-13513. DOI: 10.1021/jacs.3c01131.
- [34] Z. Wang, J. Hu, Z. Lu, *Batter. Supercaps* **2023**, *6*, e202200545. DOI: 10.1002/batt.202200545.
- [35] F. Xu, S. Jin, H. Zhong, D. Wu, X. Yang, X. Chen, H. Wei, R. Fu, D. Jiang, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8225. DOI: 10.1038/srep08225.
- [36] S. Wang, Q. Wang, P. Shao, Y. Han, X. Gao, L. Ma, S. Yuan, X. Ma, J. Zhou, X. Feng, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4258-4261. DOI: 10.1021/jacs.7b02648.
- [37] K. Sakaushi, E. Hosono, G. Nickerl, T. Gemming, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1485. DOI: 10.1038/ncomms2481.
- [38] S. Gu, S. Wu, L. Cao, M. Li, N. Qin, J. Zhu, Z. Wang, Y. Li, Z. Li, J. Chen, Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9623-9628. DOI: 10.1021/jacs.9b03467.
- [39] X. Chen, H. Zhang, C. Ci, W. Sun, Y. Wang, *ACS Nano* **2019**, *13*, 3600-3607. DOI: 10.1021/acs.nano.9b00165.
- [40] X. Luo, W. Li, H. Liang, H. Zhang, K. Du, X. Wang, X. Liu, J. Zhang, X. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117661. DOI: 10.1002/anie.202117661.
- [41] R. Sun, S. Hou, C. Luo, X. Ji, L. Wang, L. Mai, C. Wang, *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3880-3888. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c01040.
- [42] L. Li, G. Zhang, X. Deng, J. Hao, X. Zhao, H. Li, C. Han, B. Li, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 20827-20836. DOI: 10.1039/D2TA05185K.
- [43] A. Khayum, M. Ghosh, V. Vijayakumar, A. Halder, M. Nurhuda, S. Kumar, M. Addicoat, S. Kurungot, R. Banerjee, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8889-8894. DOI: 10.1039/C9SC03052B.
- [44] Q. Zhang, H. Wei, L. Wang, J. Wang, L. Fan, H. Ding, J. Lei, X. Yu, B. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44352-44359. DOI: 10.1021/acsami.9b16280.
- [45] Y. Liu, Y. Lu, A. H. Khan, G. Wang, Y. Wang, A. Morag, Z. Wang, G. Chen, S. Huang, N. Chandrasekhar, D. Sabaghi, D. Li, P. Zhang, D. Ma, E. Brunner, M. Yu, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306091. DOI: 10.1002/anie.202306091.
- [46] H. Liao, H. Ding, B. Li, X. Ai, C. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 8854-8858. DOI: 10.1039/C4TA00523F.
- [47] S. Haldar, M. Wang, P. Bhauriyal, A. Hazra, A. H. Khan, V. Bon, M. A. Isaacs, A. De, L. Shupletsov, T. Boenke, J. Grothe, T. Heine, E. Brunner, X. Feng, R. Dong, A. Schneemann, S. Kaskel, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9101-9112. DOI: 10.1021/jacs.2c02346.
- [48] W. Liu, L. Gong, Z. Liu, Y. Jin, H. Pan, X. Yang, B. Yu, N. Li, D. Qi, K. Wang, H. Wang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17209-17218. DOI: 10.1021/jacs.2c07596.
- [49] B. Hu, J. Xu, Z. Fan, C. Xu, S. Han, J. Zhang, L. Ma, B. Ding, Z. Zhuang, Q. Kang, X. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13*, 2301770. DOI: 10.1002/aenm.202301770.
- [50] R. Dantas, C. Ribeiro, M. Souto, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 138-149. DOI: 10.1039/D3CC04322C.
- [51] H. Gao, A. R. Neale, Q. Zhu, M. Bahri, X. Wang, H. Yang, Y. Xu, R. Clowes, N. D. Browning, M. A. Little, L. J. Hardwick, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9434-9442. DOI: 10.1021/jacs.2c02196.
- [52] X. Liu, Y. Jin, H. Wang, X. Yang, P. Zhang, K. Wang, J. Jiang, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2203605. DOI: 10.1002/adma.202203605.
- [53] X. Xu, S. Zhang, K. Xu, H. Chen, X. Fan, N. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1022-1030. DOI: 10.1021/jacs.2c10509.
- [54] X. Zhang, B. Gong, X. Liu, P. Zhang, B. Li, D. Qi, K. Wang, F. He, J. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207043. DOI: 10.1002/anie.202207043.
- [55] J. Sprachmann, T. Wachsmuth, M. Bhosale, D. Burmeister, G. J. Smiles, M. Schmidt, Z. Kochovski, N. Grabicki, R. Wessling, E. J. W. List-Kratochvil, B. Esser, O. Dumele, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2840-2851. DOI: 10.1021/jacs.2c10501.
- [56] L. Gong, X. Yang, Y. Gao, G. Yang, Z. Yu, X. Fu, Y. Wang, D. Qi, Y. Bian, K. Wang, J. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 16595-16601. DOI: 10.1039/D2TA03579K.
- [57] M. Wu, Y. Zhao, R. Zhao, J. Zhu, J. Liu, Y. Zhang, C. Li, Y. Ma, H. Zhang, Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2107703. DOI: 10.1002/adfm.202107703.
- [58] M. Wu, Y. Zhao, B. Sun, Z. Sun, C. Li, Y. Han, L. Xu, Z. Ge, Y. Ren, M. Zhang, Q. Zhang, Y. Lu, W. Wang, Y. Ma, Y. Chen, *Nano Energy* **2020**, *70*, 104498. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104498.
- [59] D.-H. Yang, Z.-Q. Yao, D. Wu, Y.-H. Zhang, Z. Zhou, X.-H. Bu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18621-18627. DOI: 10.1039/C6TA07606H.
- [60] Z. Luo, L. Liu, J. Ning, K. Lei, Y. Lu, F. Li, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9443-9446. DOI: 10.1002/anie.201805540.
- [61] G. Wang, N. Chandrasekhar, B. P. Biswal, D. Becker, S. Paasch, E. Brunner, M. Addicoat, M. Yu, R. Berger, X. Feng, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901478. DOI: 10.1002/adma.201901478.
- [62] S. Xu, G. Wang, B. P. Biswal, M. Addicoat, S. Paasch, W. Sheng, X. Zhuang, E. Brunner, T. Heine, R. Berger, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 849-853. DOI: 10.1002/anie.201812685.
- [63] Z. Wang, Y. Li, P. Liu, Q. Qi, F. Zhang, G. Lu, X. Zhao, X. Huang, *Nanoscale* **2019**, *11*, 5330-5335. DOI: 10.1039/C9NR00088G.
- [64] E. Vitaku, C. N. Gannett, K. L. Carpenter, L. Shen, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16-20. DOI: 10.1021/jacs.9b08147.
- [65] Z. Meng, Y. Zhang, M. Dong, Y. Zhang, F. Cui, T.-P. Loh, Y. Jin, W. Zhang, H. Yang, Y. Du, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 10661-10665. DOI: 10.1039/D0TA10785A.
- [66] C. Yao, Z. Wu, J. Xie, F. Yu, W. Guo, Z. J. Xu, D. Li, S. Zhang, Q. Zhang, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 2457-2463. DOI: 10.1002/cssc.201903007.

- [67] L. Gong, X. Yang, Y. Gao, G. Yang, Z. Yu, X. Fu, Y. Wang, D. Qi, Y. Bian, K. Wang, J. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 16595-16601. DOI: 10.1039/D2TA03579K.
- [68] W. Sun, C. Zhou, Y. Fan, Y. He, H. Zhang, Z. Quan, H. Kong, F. Fu, J. Qin, Y. Shen, H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300158. DOI: 10.1002/anie.202300158.
- [69] N. Goujon, M. Lahnsteiner, D. A. Cerrón-Infantes, H. M. Moura, D. Mantione, M. M. Unterlass, D. Mecerreyes, *Mater. Horiz.* **2023**, *10*, 967-976. DOI:10.1039/D2MH01335E.
- [70] X. Xu, S. Zhang, K. Xu, H. Chen, X. Fan, N. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1022-1030. DOI: 10.1021/jacs.2c10509.
- [71] V. Singh, J. Kim, B. Kang, J. Moon, S. Kim, W. Y. Kim, H. R. Byon, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003735. DOI: 10.1002/aenm.202003735.
- [72] Y. Cao, M. Wang, H. Wang, C. Han, F. Pan, J. Sun, *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2200057. DOI: 10.1002/aenm.202200057.
- [73] H. Chen, H. Tu, C. Hu, Y. Liu, D. Dong, Y. Sun, Y. Dai, S. Wang, H. Qian, Z. Lin, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 896-899. DOI: 10.1021/jacs.7b12292.
- [74] K. Jeong, S. Park, G. Y. Jung, S. H. Kim, Y.-H. Lee, S. K. Kwak, S.-Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5880-5885. DOI: 10.1021/jacs.9b00543.
- [75] Q. Xu, S. Tao, Q. Jiang, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7429-7432. DOI: 10.1021/jacs.8b03814.
- [76] G. Zhang, Y. Hong, Y. Nishiyama, S. Bai, S. Kitagawa, S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1227-1234. DOI: 10.1021/jacs.8b07670.
- [77] C. Guo, K. Zhang, Q. Zhao, L. Pei, J. Chen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10244-10247. DOI: 10.1039/C5CC02251G.
- [78] O. Lužanin, R. Dantas, R. Dominko, J. Bitenc, M. Souto, *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 21553-21560. DOI: 10.1039/D3TA05190K.
- [79] B. Esser, F. Dolhem, M. Becuwe, P. Poizat, A. Vlad, D. Brandell, *J. Power Sources* **2021**, *482*, 228814. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228814.
- [80] S. Xu, G. Wang, B. P. Biswal, M. Addicoat, S. Paasch, W. Sheng, X. Zhuang, E. Brunner, T. Heine, R. Berger, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 849-853. DOI: 10.1002/anie.201812685.
- [81] C. Yao, Z. Wu, J. Xie, F. Yu, W. Guo, Z. J. Xu, D. Li, S. Zhang, Q. Zhang, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 2457-2463. DOI:10.1002/cssc.201903007.
- [82] X. Li, H. Wang, Z. Chen, H. S. Xu, W. Yu, C. Liu, X. Wang, K. Zhang, K. Xie, K. P. Loh, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1905879. DOI: 10.1002/adma.201905879.
- [83] M. Ibrahim, H. N. Abdelhamid, A. M. Abueftooh, S. G. Mohamed, Z. Wen, X. Sun, *J. Energy Storage* **2022**, *55*, 105375. DOI: 10.1016/j.est.2022.105375.
- [84] T. Günther, K. Oka, S. Olsson, M. Åhlén, N. Tohnai, R. Emanuelsson, *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 13923-13931. DOI: 10.1039/D3TA00422H.
- [85] D. Rodríguez-San-Miguel, C. Montoro, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2291-2302. DOI: 10.1039/C9CS00890J.
- [86] Y. Tao, W. Ji, X. Ding, B.-H. Han, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 7336-7365. DOI: 10.1039/D0TA12122C.
- [87] J. Liu, P. Lyu, Y. Zhang, P. Nachtigall, Y. Xu, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705401. DOI: 10.1002/adma.201705401.
- [88] S. Haldar, K. Roy, R. Kushwaha, S. Ogale, R. Vaidyanathan, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902428. DOI: 10.1002/adma.201705401.
- [89] X. Chen, Y. Li, L. Wang, Y. Xu, A. Nie, Q. Li, F. Wu, W. Sun, X. Zhang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, L. Chen, Y. Wang, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901640. DOI: 10.1002/adma.201901640.
- [90] Y. Zhu, X. Chen, Y. Cao, W. Peng, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1434-1437. DOI: 10.1039/C8CC10262G.
- [91] K. Wang, H. Zhang, Y. Xiao, S. Ren, Y. Wang, L. Li, *Chem. Eng. J.* **2023**, *454*, 140283. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140283.
- [92] S. Haldar, K. Roy, S. Nandi, D. Chakraborty, D. Puthusseri, Y. Gawli, S. Ogale, R. Vaidyanathan, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702170. DOI: 10.1002/aenm.201702170.
- [93] Y. Cao, C. Liu, M. Wang, H. Yang, S. Liu, H. Wang, Z. Yang, F. Pan, Z. Jiang, J. Sun, *Energy Storage Mater.* **2020**, *29*, 207-215. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.04.029.
- [94] R. Zhou, Y. Huang, Z. Li, S. Kang, X. Wang, S. Liu, *Energy Storage Mater.* **2021**, *40*, 124-138. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.05.008.
- [95] Y. Yue, H. Li, H. Chen, N. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2873-2878. DOI: 10.1021/jacs.1c13012.
- [96] X. Li, S. Cai, B. Sun, C. Yang, J. Zhang, Y. Liu, *Matter* **2020**, *3*, 1507-540. DOI: 10.1016/j.matt.2020.09.007.
- [97] L. Frey, J. J. Jarju, L. M. Salonen, D. D. Medina, *New J. Chem.* **2021**, *45*, 14879-14907. DOI: 10.1039/D1NJ01269J.
- [98] J. L. Segura, M. J. Mancheño, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5635-5671. DOI: 10.1039/C5CS00878F.
- [99] Y. Chen, H. Dai, K. Fan, G. Zhang, M. Tang, Y. Gao, C. Zhang, L. Guan, M. Mao, H. Liu, T. Zhai, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302539. DOI: 10.1002/anie.202302539.
- [100] J. Á. Martín-Illán, D. Rodríguez-San-Miguel, C. Franco, I. Imaz, D. Maspocho, J. Puigmartí-Luis, F. Zamora, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6704-6707. DOI: 10.1039/D0CC02033H.
- [101] M. M. Unterlass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2292-2294. DOI: 10.1002/anie.201713359.
- [102] T. Xue, O. A. Syzgantseva, L. Peng, M. A. Syzgantseva, R. Li, G. Xu, D. T. Sun, R. Qiu, C. Liu, S. Zhang, T. Su, P. Su, S. Yang, J. Li, B. Han, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 10584-10593. DOI:10.1021/acs.chemmater.2c02664.
- [103] B. Díaz de Greñu, J. Torres, J. García-González, S. Muñoz-Pina, R. Reyes, A. M. Costero, P. Amorós, J. V. Ros-Lis, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 208-233. DOI: 10.1002/cssc.202001865.
- [104] S.-X. Gan, C. Jia, Q.-Y. Qi, X. Zhao, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1009-1015. DOI: 10.1039/D1SC05504F.

>
Catarina Ribeiro

Departamento de Química, CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Universidade de Aveiro.

Catarina Ribeiro é estudante de doutoramento em Química na Universidade de Aveiro e no CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro. Possui licenciatura em Química pela Universidade do Porto e mestrado em Química Medicinal pela Universidade do Minho. O seu trabalho de investigação tem como foco a síntese de novas redes metalo-orgânicas (MOFs) redox-ativas e aplicação como elétrodos em baterias de iões lítio.

catarina.gribeiro@ua.pt

ORCID.org/0000-0003-1584-8680

>
***Manuel Souto**

Departamento de Química, CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Universidade de Aveiro.

Manuel Souto é Research Professor e Investigador Principal no CIQUS (Universidade de Santiago de Compostela). É também Professor Auxiliar Convocado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro e no CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro. O seu principal interesse de investigação é a conceção e síntese de novas estruturas porosas eletroativas funcionais (por exemplo, COFs e MOFs) baseadas em blocos de construção orgânicos redox-ativos para aplicações em armazenamento de energia.

manuel.souto@ua.pt

ORCID.org/0000-0003-3491-6984

>
Raquel Dantas

Departamento de Química, CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Universidade de Aveiro.

Raquel Dantas é estudante de doutoramento na Universidade de Aveiro e no CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro. É mestre em Engenharia Química também pela Universidade de Aveiro. O seu trabalho de investigação centra-se na conceção, síntese e estudo de estruturas covalentes orgânicas (COFs) redox-ativas para aplicação como elétrodos em baterias de iões metálicos.

raqueldantas@ua.pt

ORCID.org/0000-0003-3610-3784

Contaminantes Emergentes na Água: Presença de Antibióticos, e Agora?

>
Ana M. Gorito
Ana Rita L. Ribeiro

Emerging Contaminants in Water: the Presence of Antibiotics, What Now?

Water pollution is related to the presence of numerous substances; however, micropollutants, including emerging contaminants, have raised huge concerns. Typically, these low-concentration compounds are poorly removed by conventional water/wastewater treatment processes, being continuously released into aquatic environments and posing risks to ecosystems. In this context, antibiotics stand out due to the possible spread of antimicrobial resistance. This article aims to give information on this entire issue, framing it within the realm of environmental policies and emphasizing the major gaps that require efforts to find solutions for safeguarding both the environment and human health. The research role is emphasized, particularly the need to consolidate knowledge about pharmaceuticals' presence and degradation processes in the environment to develop environmentally safe medications!

A poluição da água está relacionada com a presença de inúmeras substâncias; contudo, os micropoluentes, incluindo os contaminantes emergentes, têm gerado grande preocupação. Geralmente, estes compostos, presentes em baixas concentrações, são pouco removidos pelos processos convencionais de tratamento de água/água residual, sendo continuamente libertados no meio aquático, colocando os ecossistemas em risco. Nesse sentido, os antibióticos destacam-se devido à possível disseminação de resistência antimicrobiana. Este artigo pretende informar sobre toda esta problemática, contextualizando-a no domínio das políticas ambientais, salientando-se as principais lacunas que exigem esforço para encontrar soluções que permitam salvaguardar o ambiente e a saúde humana. Evidencia-se o papel da ciência neste caminho, nomeadamente a necessidade de consolidar o conhecimento sobre a presença e processos de degradação de fármacos no ambiente para que se possa atingir o patamar de desenvolvimento de medicamentos ambientalmente seguros!

Poluição da água: a problemática dos contaminantes emergentes

A poluição da água é uma temática que tem merecido uma grande atenção nas últimas décadas, dada a importância deste recurso natural, do qual dependem todos os organismos vivos. Contudo, os compartimentos aquáticos têm sido continuamente expostos a inúmeros contaminantes de natureza diversa sendo, por isso, urgente desenvolver e implementar medidas robustas para prevenir e controlar a sua contaminação. O acesso à água potável já foi declarado pelas Nações Unidas como um direito fundamental para a proteção da saúde humana. No entanto, se num futuro próximo nada for feito quer no combate às alterações climáticas, quer na mitigação da degradação da qualidade da água, a restrição ao acesso à água potável (que já se verifica em muitos países que sofrem gravemente da sua escassez e insalubridade), passará a ser um problema de muito maior dimensão.

Esta preocupação ambiental é globalmente reconhecida pelas entidades competentes e, em contexto europeu, a União Europeia (UE) tem trabalhado ativamente na proteção da qualidade água, com o seu grande marco traduzido na implementação da Diretiva-Quadro da Água (DQA) [1]. A poluição da água ocorre de inúmeras formas e, mais recentemente, a constante introdução no meio hídrico de uma vasta gama de substâncias em concentrações consideravelmente baixas, designadas por micropoluentes, tem sido motivo de grande preocupação. A libertação contínua de micropoluentes ($< \text{mg L}^{-1}$) nos compartimentos aquáticos tem origem em diversas fontes, como por exemplo a descarga de águas residuais (domésticas, hospitalares, industriais), o escoamento da agricultura e da pecuária, a prática de aquicultura e os lixiviados de aterros sanitários (Figura 1). Devido

Figura 1 - Poluição ambiental aquática, micropoluentes e suas principais fontes no meio ambiente.

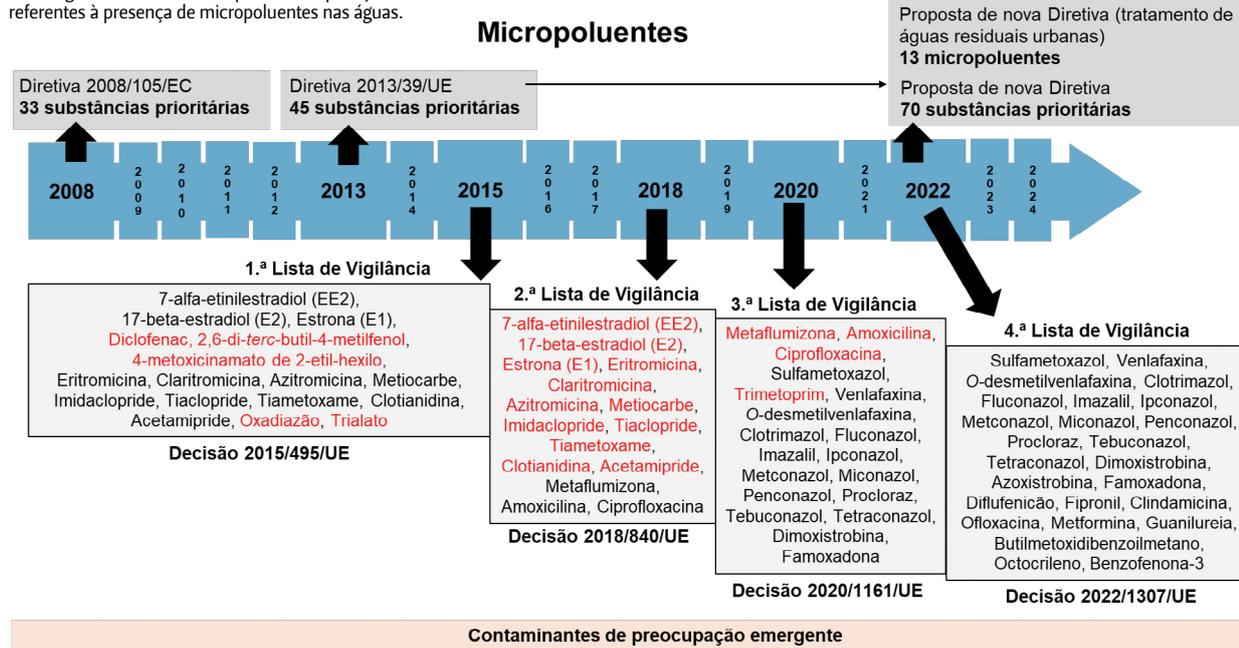


à sua natureza e à sua baixa taxa de eliminação face ao seu aporte no ambiente, muitos destes micropoluentes são classificados como pseudo-persistentes, um conceito sublinhado há mais de duas décadas por Christian Daughton [2].

Devido à sua resistência à remoção em estações de tratamento de águas e águas residuais convencionais, bem como aos processos naturais, a ubiquidade dos micropoluentes e os seus potenciais efeitos tóxicos a longo prazo representam uma ameaça à saúde humana e ao equilíbrio dos ecossistemas [3]. Neste sentido, a Decisão 2455/2001/CE resultante da DQA estabeleceu a primeira lista de micropoluentes composta por 33 substâncias ou grupos de substâncias consideradas prioritárias por apresentarem risco ambiental [4]. Já a posterior Diretiva 2008/105/CE, centrada na proteção das

águas de superfície, estabeleceu as Normas de Qualidade Ambiental (NQA) para as 33 substâncias prioritárias anteriormente identificadas e para oito outros poluentes já anteriormente regulamentados ao nível da UE [5], sendo mais tarde revista pela Diretiva 2013/49/UE [6] de modo a atualizar as NQA de determinadas substâncias em função dos avanços científicos, a identificar novas substâncias prioritárias e respetivas NQA, e a estabelecer NQA na biota para substâncias prioritárias específicas. Ainda no âmbito desta Diretiva, quatro listas de vigilância de carácter dinâmico foram sendo publicadas ao longo dos últimos anos (Decisões 2015/495/UE [7], 2018/840/UE [8], 2020/1161/UE [9], e 2022/1307/UE [10]), especificando contaminantes/grupos de contaminantes para os quais a monitorização das águas de superfície na UE seria aconselhada (Figura 2).

Figura 2 - Diretivas europeias com aplicação nacional referentes à presença de micropoluentes nas águas.



Compostos retirados na lista de vigilância subsequente.

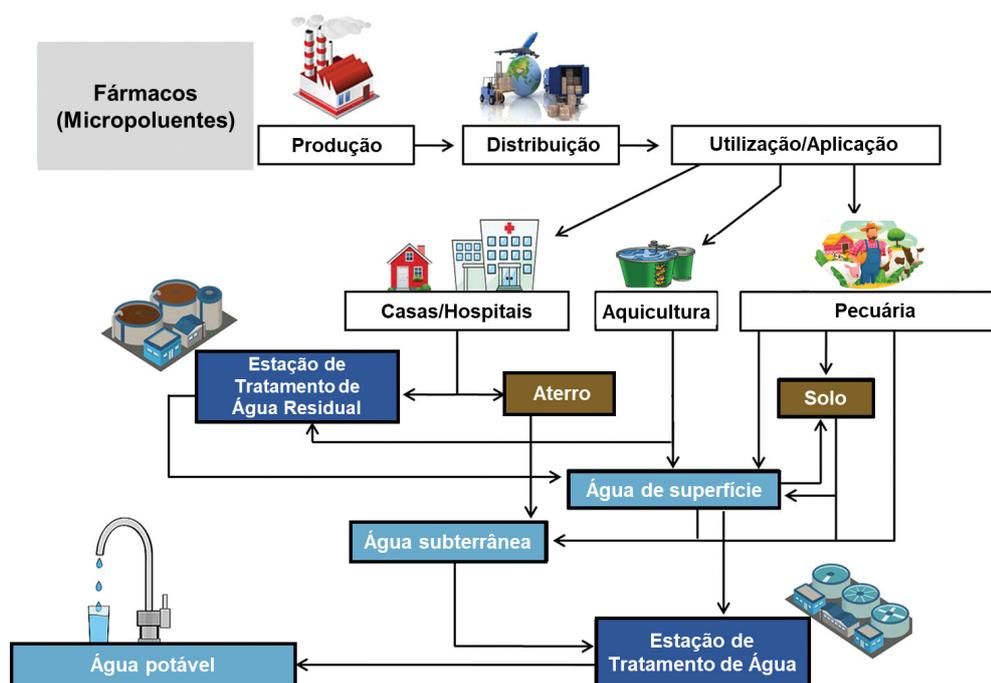


Figura 3 – Fontes e destino dos fármacos no ambiente e circuitos hídricos (Adaptada de [16]).

Não tendo ainda uma regulamentação associada, estas substâncias referidas nas listas de vigilância receberam a designação de contaminantes de preocupação emergente (CPEs), existindo 26 na atual lista de vigilância. Neste momento, já há uma proposta da Comissão Europeia para revisão da DQA e, consequentemente, de outras diretivas no domínio da água, como a Diretiva 2013/39/UE, onde alguns dos compostos mencionados nas listas de vigilância anteriores são agora sugeridos no novo grupo de substâncias prioritárias, como resultado dos estudos de monitorização focados na ocorrência de CPEs nas águas de superfície da UE [11]. Outros documentos importantes que vigoram no domínio da água incluem a Diretiva 2020/2184/UE que regula a qualidade da água potável [12] e a Diretiva 91/271/CEE que regula o tratamento de águas residuais urbanas [13], cuja proposta de revisão de 2022 foi recentemente aprovada pela UE, já estabelecendo limites de remoção para alguns micropoluentes a cumprir até 2040 [14].

Fármacos: a parte oculta do seu ciclo de vida

Apesar do papel inquestionável dos fármacos na medicina humana e veterinária, os seus resíduos são reconhecidos como CPEs em reservatórios de água, podendo causar efeitos nocivos nos ecossistemas e na saúde humana, mesmo nas ditas concentrações vestigiais.

Os fármacos surgem no meio ambiente sobretudo através da excreção na urina e nas fezes dos compostos originais e/ou metabolitos (depois presentes nos efluentes domésticos, hospitalares, aquícolas e

pecuários), do descarte indevido de medicamentos não utilizados/vencidos nas redes de esgoto, e dos efluentes da indústria farmacêutica (Figura 3). Em geral, as estações de tratamento de águas residuais (ETARs) combinam várias etapas de processos físicos, químicos e/ou biológicos, nos quais uma série de técnicas podem ser usadas para eliminar maioritariamente sólidos, matéria orgânica, nutrientes, poluentes inorgânicos e orgânicos solúveis dos seus efluentes [15]. Embora os mecanismos de remoção que ocorrem nas ETARs convencionais incluam adsorção, biodegradação, hidrólise e fotodegradação, a degradação dos CPEs (incluindo fármacos) é, muitas vezes, incompleta, uma vez que estas unidades de tratamento não foram projetadas para eliminar micropoluentes, razão pela qual o desenvolvimento de sistemas alternativos e métodos inovadores de descontaminação são atualmente uma área de investigação muito ativa [15].

Outra preocupação muito importante é a degradação parcial dos fármacos ou seus metabolitos noutros metabolitos e/ou produtos de transformação (PTs), através de processos biológicos e abióticos, respetivamente [17]. Em alguns casos, é ainda possível que os metabolitos conjugados excretados possam ser hidrolisados de volta ao medicamento original [17]. Como consequência do baixo desempenho das ETARs na remoção de CPEs, muitos estudos têm demonstrado a presença destas substâncias sobretudo nos seus efluentes, mas também em águas superficiais, subterrâneas e mesmo em água para consumo humano, destacando a dispersão dos

CPEs pelos diferentes compartimentos ambientais permanentemente interligados entre si [18–24].

A maioria dos fármacos, juntamente com os seus metabolitos e outros PTs, pela sua estabilidade e fraca biodegradabilidade, acabam por se revelar recalcitrantes após os tratamentos convencionais, estando a sua consequente ocorrência no ambiente relacionada com impactos indesejáveis em organismos não-alvo [25]. Embora a toxicidade aguda não seja expectável devido às suas baixas concentrações, a exposição a longo prazo, sobretudo a misturas de CPEs, tem sido vista com alarme devido aos possíveis efeitos adversos, como desregulação endócrina, toxicidade reprodutiva ou desenvolvimento de resistência antimicrobiana [26].

De acordo com a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), a menos que sejam tomadas medidas rigorosas, o agravamento desta questão ambiental é inevitável devido ao uso crescente de medicamentos, que está relacionado com o crescimento económico, o envelhecimento da população, o progresso nos cuidados de saúde, e o aumento da produção de gado e de peixe [27].

No domínio da política ambiental direcionada aos produtos farmacêuticos, a UE tem desempenhado um papel fundamental a nível mundial ao abordar as suas implicações ambientais na Estratégia Farmacêutica para a Europa de 2020, reconhecendo as lacunas de conhecimento relacionadas com a sua ocorrência ambiental na Abordagem Estratégica da UE para os Produtos Farmacêuticos no Meio Ambiente de 2019 [28], e visando uma meta de poluição zero no âmbito do Acordo Verde Europeu [29]. Como já referido, a UE também recomenda programas de monitorização ambiental através de listas de vigilância que incluem fármacos, e cujos resultados devem ser usados para priorizar os compostos que assim o necessitem e apoiar o desenvolvimento de tratamentos eficazes e com bom custo-benefício [6,16]. De notar que a UE, na sua recente proposta de revisão para a Diretiva de águas residuais urbanas, já inclui fármacos para os quais tratamentos complementares terão forçosamente de ser implementados caso a sua remoção não atinja os 80% [14]. No entanto, tendo em conta a dependência humana pelos fármacos, a estratégia para combater a poluição ambiental por si causada deve, logicamente, ir além da abordagem da monitorização e mitigação, atuando também nas fontes primárias responsáveis pela sua origem. Assim, os governos e a indústria farmacêutica devem ser envolvidos numa política sinérgica conjunta que promova a avaliação do risco ambiental dos resíduos de fármacos, quer na sua forma original, quer após metabolização (metabolitos) ou transformação não biológica (PTs), mas também quando em ocorrência

concomitante com outros contaminantes (efeito de mistura ou *cocktail*). Para além disso, o *design* de produtos farmacêuticos eficazes, mais biodegradáveis e menos ecotóxicos deve ser incentivado e potenciado. Este passo será crucial para permitir que a indústria farmacêutica faça melhores escolhas, selecionando ou sintetizando novas moléculas mais propícias a serem transformadas em substâncias inofensivas, seja pelo metabolismo humano/animal ou pela (bio)transformação/degradação em ETARs, antes de chegar ao meio ambiente, reduzindo os efeitos indesejáveis nos ecossistemas.

As abordagens científicas na área do ambiente realizadas até aos dias de hoje têm-se focado essencialmente na ocorrência de fármacos e potenciais efeitos desencadeados por compostos individuais ou por pequenos grupos de compostos em simultâneo. No entanto, os estudos sobre os seus efeitos envolvem, sobretudo, concentrações que não são ambientalmente relevantes, ignorando assim o impacto real deste problema ambiental e mostrando que ainda há muito para fazer neste tópico. As preocupações ecológicas sobre a contaminação aquática por fármacos são realmente complexas e incluem aspetos cruciais ignorados até ao momento pelas diretrizes de avaliação do risco ambiental (ARA) da Agência Europeia de Medicamentos para aprovação de novos medicamentos humanos [30] e veterinários [31]. A título de exemplo, estas orientações apenas se aplicam aos novos medicamentos, sendo necessária uma ARA para os respetivos pedidos de autorização e comercialização após a sua adoção, não se verificando esta obrigatoriedade para o caso de renovações de autorizações de introdução no mercado. Além disso, os metabolitos excretados não têm de ser avaliados à partida. De facto, na mais recente revisão da ARA da Agência Europeia de Medicamentos para medicamentos humanos [30], mantém-se a avaliação do risco baseada numa abordagem dos resíduos totais (em inglês, *total residue approach*), que assume que a substância ativa é completamente excretada como original (sem metabolismo) ou que os metabolitos têm toxicidade semelhante ou inferior à do composto original. Contudo, a abordagem de avaliação do risco poderá eventualmente ser refinada se for identificado um risco potencial do medicamento para o ambiente com base na abordagem dos resíduos totais, incluindo depois os metabolitos excretados que constituam uma percentagem igual ou superior a 10% da dose administrada [30].

Além disso, os metabolitos/PTs produzidos no ambiente aquático, os efeitos aditivos ou sinérgicos das misturas de contaminantes em níveis vestigiais e o papel da estereoquímica no caso de fármacos quirais são completamente negligenciados. Na verda-

de, muitos fármacos são quirais; ou seja, moléculas tridimensionais assimétricas que originam estereoisômeros cujas moléculas são imagens especulares não sobreponíveis (enantiômeros) que podem apresentar comportamento divergente em meio quiral, como ocorre na interação com macromoléculas, nomeadamente enzimas, recetores e outras moléculas ligantes [32]. Apesar dos fármacos quirais serem administrados na forma enantiomericamente pura ou como misturas enantioméricas, as macromoléculas naturais são capazes de distinguir enantiômeros e originar diferentes respostas. Assim, os enantiômeros podem apresentar diferentes propriedades farmacocinéticas e farmacodinâmicas, diferentes constantes de ligação e dissociação dos locais de ligação, levando à enantiosseletividade. Na verdade, para um par de enantiômeros são esperadas respostas diferentes em termos de potência, toxicidade ou modo de ação, como ocorre, por exemplo, para o antibiótico ofloxacina, que é vendido como racemato ou *S*-(-)-ofloxacina (levofloxacina) devido à menor concentração inibitória mínima e à redução da incidência de efeitos adversos desta forma enantiopura [33]. Assim, conforme descrito em muitos estudos, todos os processos biológicos que ocorrem no ambiente podem ser enantiosseletivos [34–37], incluindo os processos de remoção ambiental (biodegradação, biotransformação e adsorção) e ecotoxicidade [38] (Figura 4). Embora a maioria dos fármacos seja quiral, a verdade é que a quiralidade raramente é considerada em estudos ambientais que relatam a ocorrência ou ecotoxicidade de fármacos quirais [32]. Assim, a enantiosseletividade nos processos ambientais, tais como a distribuição, (bio)transformação, (bio)degradação, (bio)sorção, ecotoxicidade e bioacumulação, é essencial para fornecer uma avaliação de risco mais realista acerca da presença dos fármacos quirais [39].

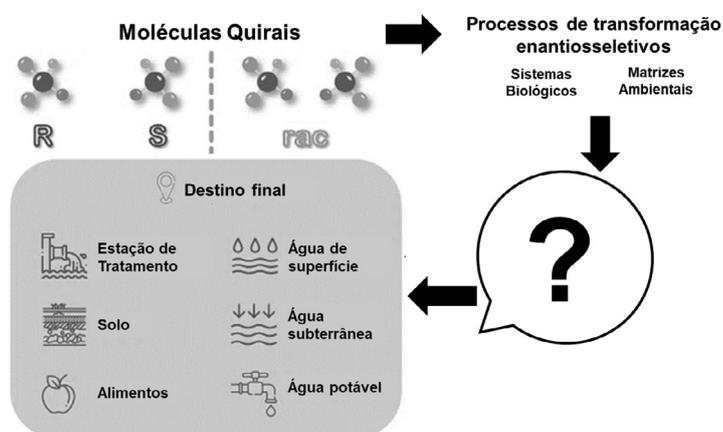


Figura 4 - Representação dos recetores finais de moléculas quirais, que podem ser transformadas em matrizes ambientais por processos biológicos (Adaptado de [40]).

Antibióticos: rumo a medicamentos sustentáveis

Na última década, tem sido dada uma atenção especial à presença de antibióticos no ambiente devido à sua contribuição para a disseminação da resistência antimicrobiana (RAM) [41,42]. Devido ao uso indevido e excessivo de antibióticos na medicina humana e veterinária, na produção pecuária e na aquicultura, o ambiente pode ser visto como um potencial reservatório de genes de resistência e uma via de proliferação da resistência a antibióticos [27]. A emergência sanitária mundial representada pela RAM é atualmente responsável por 700.000 mortes por ano, prevendo-se que este número seja de 10 milhões de mortes por ano até 2050 [43], com a consequente redução do produto interno bruto em 2-3,5% se nenhuma ação for tomada. Este é um dos problemas de saúde pública mais desafiantes que tanto o Centro Europeu de Prevenção e Controlo de Doenças como os Centros de Controlo e Prevenção de Doenças dos EUA têm enfrentado. Apesar da relevância destes números, os governos têm falhado ao diminuir o financiamento para apoiar a investigação em novos antibióticos [44]. Apesar dos esforços recentes da UE na definição da agenda global para colmatar lacunas de conhecimento sobre a resistência a antibióticos no ambiente, através da adoção do Plano de Ação Uma Só Saúde contra a RAM [45] e do reforço da resposta à RAM desde então, o desinvestimento geral da indústria farmacêutica nesta área de investigação dificulta o avanço científico e tecnológico. A reticência da indústria neste campo prende-se com o provável desenvolvimento de RAM a novos antibióticos e à sua consequente perda de eficácia, o que resultaria numa expectativa de vida curta para novos candidatos. Ainda assim, prevê-se que a crescente prevalência de infeções bacterianas e a consequente disseminação da RAM impulsionem o crescimento do mercado de antibióticos nos próximos anos, de acordo com um relatório recente sobre a Indústria Norte-Americana de Antibióticos [46]. Tendo em conta estes factos, a solução passa não apenas pelo desenvolvimento de novos medicamentos, mas sobretudo pela adoção de novas abordagens que tornem a investigação sobre antibióticos atrativa, salientando mais prós que contras [44]. Neste sentido, a dependência humana dos antibióticos exige que o caminho para o futuro passe por uma compreensão profunda do seu ciclo de vida, a fim de selecionar ou produzir moléculas mais propensas a serem transformadas em substâncias inofensivas, tanto pelo metabolismo humano e animal como pela (bio)transformação/degradação nas ETARs, antes de atingirem os compartimentos ambientais finais, reduzindo assim a disseminação da RAM.

É inegável que novos antibióticos eficazes sejam necessários urgentemente para combater infecções crescentes e superar a RAM de vários medicamentos existentes, mas não menos importante, a segurança ambiental deve prevalecer e inspirar a descoberta e o desenvolvimento desses novos medicamentos, caso contrário o problema persistirá, uma vez que o ambiente é a nossa casa mãe [47]. O ideal seria promover um setor industrial sustentável através da inclusão de uma ARA fiável e do *design* de novos candidatos a medicamentos com biodegradabilidade controlada, através de uma dicotomia efetividade/degradabilidade equilibrada [48]. Este conceito dicotômico foi introduzido por Kümmerer e colaboradores [49] há duas décadas, que têm desde então reivindicado a promoção da biodegradabilidade como uma forma de melhorar a sustentabilidade das indústrias química e farmacêutica [50–58]. No entanto, muitos esforços são necessários para se adquirir conhecimento consolidado sobre a capacidade de diminuir a presença de fármacos no ambiente e, também, reduzir a ecotoxicidade e a propagação de RAM ao usar medicamentos ambientalmente seguros. Só assim será possível convencer os reguladores e a indústria em relação à adoção deste tipo de medicamentos. Embora o papel das ETARs urbanas como via de propagação de RAM seja reconhecido, se compreendermos pormenorizadamente os processos de (bio)transformação/degradação de antibióticos (e outros produtos farmacêuticos) nestas unidades e no ambiente em geral, o impacto da sua estabilidade intencional na sua própria atenuação ambiental e desenvolvimento de RAM, as implicações da sua configuração espacial (no caso dos medicamentos quirais), e os possíveis efeitos ecotoxicológicos sinérgicos, considerando-os sempre como misturas em concentrações residuais, seremos capazes de recomendar como selecionar melhor ou sintetizar de novo moléculas mais propensas a serem transformadas por qualquer um dos processos em substâncias livres de risco, dando um grande passo para a ciência e a sociedade. Neste contexto, a proteção do meio ambiente e dos seus ecossistemas requer, à partida, uma nova visão de avaliação de risco que deve ser estimulada pelos reguladores e adotada pela agenda farmacêutica de modo a combater a ocorrência de resíduos de compostos relacionados com produtos farmacêuticos, sobretudo antibióticos, devido à falta de alternativas terapêuticas e à sua contribuição para a propagação e disseminação de RAM.

Ação futura: a importância da valorização social, ambiental e tecnológica

Tendo em conta as questões mencionadas anteriormente relacionadas com a ocorrência de antibióticos

e outros CPEs no ambiente e seus potenciais riscos, é fundamental definir e priorizar a ação futura relativa a este tópico, nomeadamente:

- Intensificar os planos de monitorização dos compartimentos aquáticos, através do desenvolvimento de regulamentação que garanta a aplicação de mecanismos de monitorização robustos e universais;
- Reforçar os programas de avaliação de risco, a partir dos dados obtidos em planos de monitorização ambiental, implementando medidas corretivas, sempre que possível;
- Desenvolver estudos ecotoxicológicos e de bioacumulação em organismos não alvo, considerando misturas de compostos que ocorrem frequentemente no ambiente, assim como concentrações ambientalmente relevantes dos mesmos;
- Alertar sobre a importância da determinação da fração enantiomérica de compostos quirais em matrizes ambientais;
- Apostar e incentivar o estudo e aplicação de tecnologias inovadoras, através da adoção de abordagens combinadas que integrem diferentes tecnologias de tratamento, incluindo processos físico-químicos, biológicos e avançados de oxidação; e ainda fomentar a criação de materiais inovadores (por exemplo, adsorventes e catalisadores) e ademais processos que sejam eficazes e ecológicos para a remoção de micropoluentes;
- Promover a economia circular e a reutilização da água, potenciando o valor das águas residuais, quer pela possibilidade de reutilização das águas tratadas para diversos fins, quer pela oportunidade de recuperar produtos de valor acrescentado a partir da mesma;
- Melhorar as normas europeias da ARA de medicamentos, abandonando a abordagem dos resíduos totais e substituindo-a por uma abordagem que considere a avaliação de risco de todos os metabolitos excretados de cada fármaco, antes da sua introdução no mercado;
- Reconhecer todo o ciclo de vida do medicamento, considerando a importância da biodegradabilidade no *design* de novos fármacos;
- Priorizar o combate ao desenvolvimento de RAM na agenda política;
- Apoiar a indústria farmacêutica, através de incentivos ao desenvolvimento de novos antibióticos;
- Promover a cooperação internacional e a partilha de dados, através do estabelecimento de parcerias, visando uma abordagem global para mitigar os riscos associados à problemática em causa;
- Conscientizar a população das diferentes faixas etárias sobre os impactos dos CPEs na saúde e no meio ambiente, promovendo práticas responsáveis sobretudo através de programas educativos e apoio a políticas de gestão ambiental.

Importa ainda salientar que todas as medidas de mitigação devem ser constantemente avaliadas a fim de acompanhar a evolução do estado da arte e respetivos desafios emergentes, salvaguardando a proteção dos recursos hídricos e ecossistemas associados. Portanto, respondendo à questão inicial deste artigo: “antibióticos nas águas, e agora?”; é necessário compreender que tal como para todos os problemas ambientais, o estudo e investigação são fundamentais para numa fase inicial perceber a sua origem e possíveis consequências. *A posteriori*, a procura de soluções e o desenvolvimento de alternativas que permitam a sua dissipação são fundamentais para que a sociedade consiga enfrentar os desafios que o meio ambiente apresenta. É inquestionável a interação dinâmica entre ambiente-sociedade, sendo que a humanidade tem de saber utilizar as ferramentas que dispõe para proteger a sua casa mãe e, nisso, a ciência é primordial!

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC), no âmbito do projeto 2022.02842.PTDC – STAR – Processos ambientais eSTereoseletivos em Antibióticos: contributo para a Resistência (DOI: 10.54499/2022.02842.PTDC). Foi igualmente suportado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) no âmbito das unidades LSRE-LCM (UIDB/50020/2020, DOI: 10.54499/UIDB/50020/2020; e UIDP/50020/2020, DOI: 10.54499/UIDP/50020/2020), e ALiCE (LA/P/0045/2020, DOI: 10.54499/LA/P/0045/2020). Teve também o apoio financeiro da Comissão Europeia através da Agência Executiva do Conselho Europeu de Investigação no âmbito do projeto 101039270 – ERA-ARE – ERC-2021-STG. As visões e opiniões expressas são, no entanto, apenas da responsabilidade dos autores e não refletem necessariamente as opiniões da União Europeia ou da Agência Executiva do Conselho Europeu de Investigação. Nem a União Europeia nem a autoridade concedente podem ser responsabilizadas por elas.

Referências

- [1] Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* **2020**, 1-73.
- [2] C. G. Daughton, *The Lancet* **2002**, 360, 1035-1036. DOI: 10.1016/S0140-6736(02)11176-7.
- [3] J. C. G. Sousa, A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, M. F. R. Pereira, A. M. T. Silva, *J. Hazard. Mater.* **2018**, 344, 146-162. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.
- [4] Decisão 2455/2001/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de Novembro de 2001, que estabelece a lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água e altera a Diretiva 2000/60/CE (Texto relevante para efeitos do EEE). *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* **2001**, 1-5.
- [5] Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008 relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Diretivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 6/280/CEE do Conselho, e que altera a Diretiva 2000/60/CE. *Jornal Oficial da União Europeia* **2008**, 84-97.
- [6] Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de agosto de 2013 que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. *Jornal Oficial da União Europeia* **2013**, 1-17.
- [7] Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão de 20 de março de 2015 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. *Jornal Oficial da União Europeia* **2015**, 40-42.
- [8] Decisão de Execução (UE) 2018/840 da Comissão de 5 de junho de 2018 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, e que revoga a Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão. *Jornal Oficial da União Europeia* **2018**, 9-12.
- [9] Decisão de Execução UE 2020/1161 da Comissão de 4 de agosto de 2020 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. *Jornal Oficial da União Europeia* **2020**, 32-35.
- [10] Decisão de Execução UE 2022/1307 da Comissão de 22 de julho de 2022 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. *Jornal Oficial da União Europeia* **2022**, 117-121.
- [11] Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que altera a Diretiva 2000/60/CE que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, a Diretiva 2006/118/CE relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração e a Diretiva 2008/105/CE relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água. *Comissão Europeia* **2022**, 1-80.
- [12] Diretiva (UE) 2020/2184 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2020 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação). *Jornal Oficial da União Europeia* **2020**, 1-62.
- [13] Diretiva do Conselho de 21 de maio de 1991 relativa ao tratamento de águas residuais. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* **1991**, 40-52.
- [14] Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa ao tratamento de águas residuais urbanas (reformulação). *Comissão Europeia* **2022**, 1-73.
- [15] G. Crini, E. Lichtfouse, *Environ. Chem. Lett.* **2019**, 17, 145-155. DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- [16] M. O. Barbosa, N. F. F. Moreira, A. R. Ribeiro, M. F. R. Pereira, A. M. T. Silva, *Water Res.* **2016**, 94, 257-279. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.047.
- [17] R. López-Serna, M. Petrović, D. Barceló, *Sci. Total Environ.* **2012**, 440, 280-289. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.027.
- [18] M. O. Barbosa, A. R. Ribeiro, M. F. R. Pereira, A. M. T. Silva, *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408, 8355-8367. DOI: 10.1007/s00216-016-9952-7.
- [19] M. O. Barbosa, A. R. Ribeiro, N. Ratola, E. Hain, V. Homem, M. F. R. Ferreira, L. Blaney, A. M. T. Silva, *Sci. Total Environ.* **2018**, 644, 1128-1140. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.355.
- [20] M. O. Barbosa, R. S. Ribeiro, A. R. L. Ribeiro, M. F. R. Pereira, A. M. T. Silva, *Sci. Rep.* **2020**, 10, 22304. DOI: 10.1038/s41598-020-79244-8.
- [21] A. R. Ribeiro, A. Maia, M. Santos, M. E. Tiritan, C. M. R. Ribeiro, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2016**, 70, 361-371. DOI: 10.1007/s00244-015-0212-1.
- [22] A. R. Ribeiro, M. Pedrosa, N. F. F. Moreira, M. F. R. Ferreira, A. M. T. Silva, *J. Chromatogr. A* **2015**, 1418, 140-149. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.09.057.

- [23] J. C. G. Sousa, M. O. Barbosa, A. R. L. Ribeiro, N. Ratola, M. F. R. Ferreira, A. M. T. Silva, *Mar. Pollut. Bull.* **2020**, *154*, 111120. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111120.
- [24] J. C. G. Sousa, A. R. L. Ribeiro, M. O. Barbosa, C. Ribeiro, M. E. Tiritan, M. F. R. Ferreira, A. M. T. Silva, *Sci. Total Environ.* **2019**, *649*, 1083-1095. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.309.
- [25] P. Chaturvedi, P. Shukla, B. S. Giri, P. Chowdhary, R. Chandra, P. Gupta, A. Pandey, *Environ. Res.* **2021**, *194*, 110664. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110664.
- [26] D. O'Flynn, J. Lawler, A. Yusuf, A. Parle-McDermott, D. Harold, T. Mc Cloughlin, L. Holland, F. Regan, B. White, *Anal. Methods* **2021**, *13*, 575-594. DOI: 10.1039/D0AY02098B.
- [27] Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses OECD Studies on Water. Paris, **2019**.
- [28] Abordagem estratégica relativa aos produtos farmacêuticos no ambiente. Resolução do Parlamento Europeu, de 17 de setembro de 2020, sobre uma abordagem estratégica relativa aos produtos farmacêuticos no ambiente (2019/2816(RSP)) - Textos Aprovados. *Parlamento Europeu*, **2020**, 13.
- [29] Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões - Pacto Ecológico Europeu. *Comissão Europeia* **2019**, 1-27.
- [30] EMA, *Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use*. European Medicines Agency. Committee for Medicinal Products for Veterinary Use (CVMP), Londres, **2024**, 1-64.
- [31] EMA, *Guideline on environmental impact assessment for veterinary medicinal products in support of the VICH guidelines GL6 and GL38*. European Medicines Agency. Committee for Medicinal Products for Veterinary Use (CVMP), Londres, **2016**, 1-77.
- [32] A. R. Ribeiro, P. M. L. Castro, M. E. Tiritan, *Environ. Chem. Lett.* **2012**, *10*, 239-253. DOI: 10.1007/s10311-011-0352-0.
- [33] R. Davis, H. M. Bryson, *Drugs* **1994**, *47*, 677-700. DOI: 10.2165/00003495-199447040-00008.
- [34] A. R. Ribeiro, C. M. Afonso, P. M. L. Castro, M. E. Tiritan, *Environ. Chem. Lett.* **2013**, *11*, 83-90. DOI: 10.1007/s10311-012-0383-1.
- [35] A. R. Ribeiro, C. M. Afonso, P. M. L. Castro, M. E. Tiritan, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2013**, *87*, 108-114. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2012.10.009.
- [36] A. R. Ribeiro, A. S. Maia, I. S. Moreira, C. M. Afonso, P. M. L. Castro, M. E. Tiritan, *Chemosphere* **2014**, *95*, 589-596. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.118.
- [37] A. R. Ribeiro, L. H. M. L. M. Santos, A. S. Maia, C. Delerue-Matos, P. M. L. Castro, M. E. Tiritan, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1363*, 226-235. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.06.099.
- [38] A. R. Ribeiro, P. M. L. Castro, M. E. Tiritan, *Environmental fate of chiral pharmaceuticals: Determination, degradation and toxicity*, in "Environmental Chemistry for a Sustainable World", E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds.), Springer Netherlands, **2014**, 3-45.
- [39] A. R. L. Ribeiro, A. S. Maia, C. Ribeiro, M. E. Tiritan, *Trends Analyt. Chem.* **2020**, *124*, 115783. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115783.
- [40] A. R. L. Ribeiro, A. S. Maia, C. Ribeiro, M. E. Tiritan, *Chiral Analysis with Mass Spectrometry Detection in Food and Environmental Chemistry*, in "Handbook of Environmental Chemistry", D. Barceló, A. G. Kostianoy (Eds), Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, **2023**, 249-273.
- [41] I. Michael, L. Rizzo, C. S. McArdell, C. M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, *Water Res.* **2013**, *47*, 957-995. DOI: 10.1016/j.watres.2012.11.027.
- [42] L. Rizzo, C. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, M. C. Ploy, I. Michael, D. Fatta-Kassinos, *Sci. Total Environ.* **2013**, *447*, 345-360. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.032.
- [43] *No Time to Wait: Securing the future from drug-resistant infections*, IACG-Interagency Coordination Group on Antimicrobial Resistance **2019**, 1-25.
- [44] R. E. W. Hancock, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2007**, *6*, 28-28. DOI: 10.1038/nrd2223.
- [45] Plano de Ação Europeu «Uma Só Saúde» contra a Resistência aos Agentes Antimicrobianos (RAM) - Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu. *Comissão Europeia*, **2017**, 1-24.
- [46] "North America Antibiotics Market Forecast to 2027: COVID-19 Impact and Regional Analysis By Drug Class; Action Mechanism; and Country", in *The North America Antibiotics Market*. The Insight Partners, **2020**.
- [47] M. Caban, P. Stepnowski, *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 3115-3138. DOI: 10.1007/s10311-021-01194-y.
- [48] A. King, "Environmentally benign by design". *Chem. World*. Royal Society of Chemistry, **2017**, 15 de agosto de 2017.
- [49] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, B. Bertram, M. Wießler, *Chemosphere* **2000**, *40*, 767-773. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00451-8.
- [50] J. Andra, F. Beyer, G. Cornelissen, J. Einfeldt, J. Heseding, K. Kümmerer, K. Oelkers, C. Floeter, *Environ. Sci. Eur.* **2018**, *30*, 24. DOI: 10.1186/s12302-018-0156-y.
- [51] K. Kümmerer, *Green Chem.* **2007**, *9*, 899-890. DOI: 10.1039/B618298B.
- [52] C. Rücker, K. Kümmerer, *Green Chem.* **2012**, *14*, 875-887. DOI: 10.1039/C2GC16267A.
- [53] T. Rastogi, C. Leder, K. Kümmerer, *Chemosphere* **2014**, *111*, 493-499. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.119.
- [54] C. Leder, T. Rastogi, K. Kümmerer, *Sustain. Chem. Pharm.* **2015**, *2*, 31-36. DOI: 10.1016/j.scp.2015.07.001.
- [55] A. Haiß, A. Jordan, J. Westphal, E. Logunova, N. Gathergood, K. Kümmerer, *Green Chem.* **2016**, *18*, 4361-4373. DOI: 10.1039/C6GC00417B.
- [56] K. Kümmerer, *Chapter 7: Benign by design*, in "Green and Sustainable Medicinal Chemistry: Methods, Tools and Strategies for the 21st Century Pharmaceutical Industry", L. Summerton, H. F. Sneddon, L. C. Jones, J. H. Clark (Eds.), The Royal Society of Chemistry, **2016**, 73-81.
- [57] T. Rastogi, W. M. M. Mahmoud, K. Kümmerer, *Human and veterinary drugs in the environment*, in "Encyclopedia of the Anthropocene", D. A. Dellasala, M. I. Goldstein (Eds.), Elsevier, **2017**, 263-268.
- [58] E. Grabitz, O. Olsson, A.-K. Amsel, B. Rummel, N. W. Mitzel, K. Kümmerer, *J. Hazard. Mater.* **2020**, *392*, 122429. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122429.

>

Ana M. Gorito

LSRE-LCM, ALiCE, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

É Investigadora Júnior no Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Laboratório Associado em Engenharia Química (ALiCE), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. O seu trabalho de investigação foca-se na área do tratamento de água e da química analítica aplicada ao ambiente. amgorito@fe.up.pt

ORCID.org/0000-0003-4608-7511

>

***Ana Rita L. Ribeiro**

LSRE-LCM, ALiCE, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

É Investigadora Principal no Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Laboratório Associado em Engenharia Química (ALiCE), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Desenvolve o seu trabalho de investigação na área da química analítica aplicada ao ambiente.

ritalado@fe.up.pt

ORCID.org/0000-0002-4445-5379

Imagens Magnéticas e Térmicas

>
Nuno J. O. Silva

Magnetic and Thermal Images. *A picture is worth a thousand words, and it is also clear that an image of experimental data is worth a thousand columns of data. This article presents a brief description of the images whose experimental results are a magnetic response and a thermal response.*

Uma imagem vale mais que mil palavras e é também claro que uma imagem de resultados experimentais vale mais que mil tabelas de dados. Neste artigo, apresenta-se uma breve descrição das imagens onde esses resultados experimentais são uma resposta magnética e uma resposta com a temperatura.

Uma imagem captura informação organizada no espaço, que nos chega à distância na forma de onda/partícula/campo. Assim é com os nossos olhos, que capturam fótons numa superfície usando uma matriz de sensores, de modo que esses fótons nos dão informação sobre a sua fonte e sobre a matéria com a qual interagiram até chegarem a nós. Assim é com as nossas mãos, com toda a nossa pele, que captura essencialmente campos eletrostáticos à superfície dos objetos dos quais se aproxima, formando uma imagem por varrimento dessa superfície. A nossa pele forma também uma imagem da temperatura e das propriedades térmicas dessa superfície à medida que troca calor com estas, explorando a resposta térmica de proteínas de membrana, como nos ensinou David Julius, Prémio Nobel da Medicina em 2021 [1].

A nossa visão e o nosso tato mostram-nos dois princípios básicos de obtenção de uma imagem: a recolha da informação numa matriz de sensores e a recolha da informação por varrimento de um sensor. São esses os dois princípios básicos usados na maioria dos equipamentos de imagem. Foi também um destes princípios o usado para obter as primeiras imagens de campos magnéticos [2], com a subtil diferença de usar uma matriz de sensores móvel sobre uma superfície, sendo a imagem constituída pela densidade desses sensores. Até que nos anos 70 do século XX, Paul Lauterbur e Peter Mansfield fizeram algo substancialmente diferente para obter uma imagem: restringiram e codificaram a interação entre o objeto e a onda/partícula/campo usado para produzir a imagem [3]. Creio que Mansfield tinha em mente apenas a ressonância magnética, enquanto que Lauterbur apresentou o conceito de uma forma geral, mostrando ao mesmo tempo a sua aplicação na ressonância magnética.

A ideia original de Lauterbur foi usar um primeiro campo capaz de interagir com todo o objeto e um sensor capaz de captar o resultado dessa interação [3].

Ao mesmo tempo, aplicou-se um segundo campo capaz de restringir a interação entre o primeiro campo e o objeto a uma zona bem definida do espaço, de modo a saber-se que a informação que chega ao sensor vem dessa zona e não de todo o espaço. Este segundo campo é também capaz de codificar a posição do espaço de onde vem a informação. Isto porque a interação entre o segundo campo e o objeto depende da intensidade do segundo campo. No caso da ressonância magnética, o segundo campo é um campo magnético cuja intensidade varia linearmente numa direção do espaço, fazendo com que a frequência de ressonância dos spins varie também linearmente nessa direção. Deste modo, ao analisar-se a contribuição de um conjunto de frequências recolhidas no sensor, sabe-se a posição de onde vieram, podendo-se reconstruir uma imagem.

A região de comprimentos das ondas eletromagnéticas denominada luz visível interage, substancialmente, e à distância, com os eletrões de vários elementos que são capazes de, por exemplo, transitar entre níveis de energia, absorvendo essa luz, ou alterando a sua direção, provocando o seu espalhamento. Desse modo, muitos objetos, incluindo o nosso corpo, são opacos, não são atravessados pela luz visível. O mesmo não acontece com os campos magnéticos: somos essencialmente transparentes a esses campos, porque as interações são menos intensas e de mais curto alcance. Se a luz visível se depara com uma parede de campos elétricos à superfície do nosso corpo, os campos magnéticos deparam-se essencialmente com o vazio, interagindo com o spin de alguns núcleos e com o spin e momento magnético angular de alguns eletrões. Este facto cria desafios à deteção dessa interação, mas, ao mesmo tempo, abre a possibilidade de obter imagens 3D em profundidade. Sempre que fazemos “uma ressonância”, estamos a fazer uma imagem da resposta magnética dos núcleos dos prótons (Figura 1, coluna da esquerda).

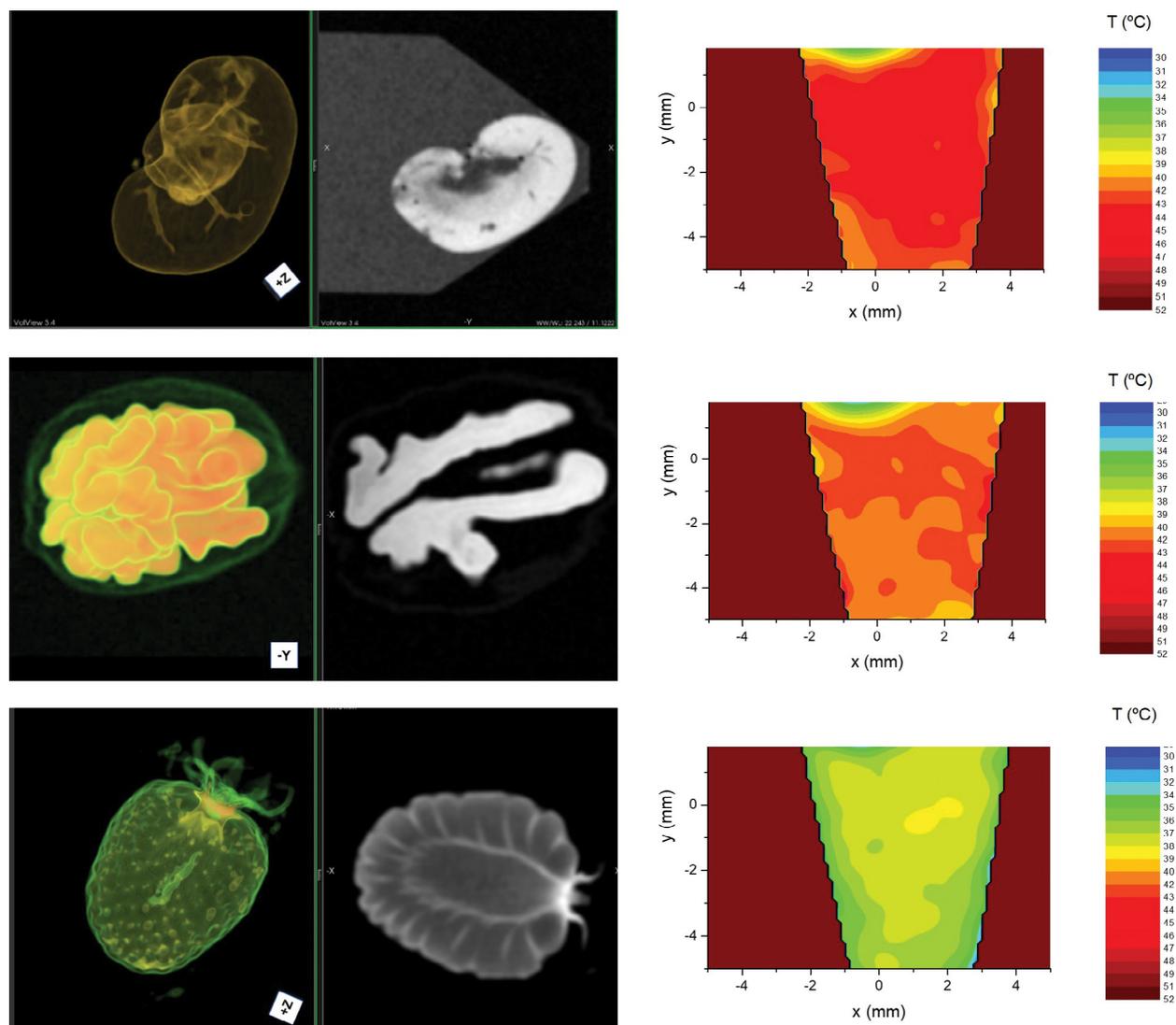


Figura 1 - Exemplos de imagens obtidas por Ressonância Magnética Nuclear na Universidade de Aveiro. Na coluna da esquerda, imagem do rim de um pequeno roedor, imagem de uma noz e imagem de um morango (imagens 3D e imagens de uma secção 2D). À direita, imagens térmicas de um líquido colocado dentro de um tubo eppendorf em processo de arrefecimento.

Saliente-se esta ideia: imagem da resposta magnética. Se essa resposta magnética tiver uma relação direta com outra propriedade ou grandeza mensurável, como é o caso da temperatura, então ter-se-á uma imagem dessa grandeza. É este o tema central do projeto ThermoRise [4]: desenvolver sistemas magnéticos capazes de fornecer imagens 3D da temperatura, próximo da temperatura fisiológica. Nos últimos anos, foram desenvolvidas nanopartículas com baixa toxicidade e estáveis a pH fisiológico, cuja resposta magnética depende fortemente da temperatura, permitindo gerar imagens térmicas (Figura 1, coluna da direita) [5]. Desenvolveram-se, também, hidrogéis de nanopartículas que produzem contraste em ressonância magnética, sendo este contraste gravável magneticamente. Um disco duro de tecnologia magnética grava informação alterando a direção espacial de spins numa superfície 2D, direção esta que fica congelada e disponível para ser lida a qualquer momento. Os hidrogéis magnéticos desenvolvidos são graváveis magneticamente e passíveis

de serem lidos nas três dimensões espaciais. Ao levar as ideias de gravação magnética para o mundo dos *soft materials*, conseguiu-se, por exemplo, criar imagens do processo de agregação de células e formação de tecidos, assim como imagens da formação de núcleos necróticos em agregados celulares.

Continuando a história da imagem magnética, mais recentemente, a ideia de obtenção de imagem por codificação no espaço de uma propriedade espectroscópica juntamente com a ideia de varrimento dessa codificação foi explorada para fazer a imagem de objetos mais magnéticos do que os núcleos atômicos: as nanopartículas magnéticas [6]. Num campo magnético alternado da ordem das dezenas

de kHz, o spin das nanopartículas tende a seguir o campo, sendo possível medir esta resposta. A forma de medir essa resposta de um objeto como um todo é relativamente simples. O desafio era medir essa resposta com resolução espacial: saber de que zona do espaço vem, se é homogênea, ou seja, formar uma imagem dessa resposta. A solução apresentada pelos investigadores da Philips foi sobrepor um campo não oscilante, com um gradiente capaz de silenciar seletivamente uma porção do espaço, selecionando a região onde a informação é recolhida e fazendo um varrimento dessa região. Tudo isto acontece nas dezenas de kHz, resultando em resoluções temporais na ordem do milissegundo, tornando esta técnica a tomografia mais rápida [7]. Mais uma vez, é uma tomografia de uma resposta magnética, que pode, por exemplo, revelar em tempo real o batimento cardíaco de um rato em cuja circulação sanguínea foram introduzidas nanopartículas magnéticas [7], ou revelar a obstrução de um vaso sanguíneo. Se a resposta magnética estiver intimamente ligada à resposta de uma determinada grandeza física, então ter-se-á uma imagem de elevada resolução temporal dessa grandeza. É este o tema central do projeto

4DNanoTherm: desenvolver sistemas magnéticos capazes de fornecer imagens 3D da temperatura com elevada resolução temporal.

Enquanto espécie, não temos sensores magnéticos como equipamento de série. Outras espécies têm-nos [8]. Mas temos sido capazes de desenvolver sensores para medir campos magnéticos e capazes de produzir imagens desses campos, que nos dão informação valiosa sobre a morfologia de diversos objetos e sobre as grandezas físicas diretamente relacionadas com as propriedades magnéticas, como é o caso da temperatura.

Agradecimentos

Agradeço ao Professor João Rocha e à Dr.^a Filipa Sousa as valiosas sugestões e revisão do texto. Agradeço à Joana Soeiro a realização das imagens apresentadas. Agradeço ao CICECO – Aveiro Institute of Materials, UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financiado por fundos nacionais pela FCT//MCTES, ao projeto PTDC/NAN-MAT/3901/2020 (DOI: 10.54499/PTDC/NANMAT/3901/2020) financiado pelo POCI, FEDER e FCT/MCTES, e ao projeto ERC-2019-CoG-865437 financiado pelo *European Research Council* (ERC), no âmbito do programa *European Union's Horizon 2020*.

Referências

- [1] M. J. Caterina, M. A. Schumacher, M. Tominaga, T. A. Rosen, J. D. Levine, D. Julius, *Nature* **1997**, 389, 816–824. DOI: 10.1038/39807.
- [2] L. W. McKeehan, W. C. Elmore, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 226. DOI: 10.1103/PhysRev.46.226.
- [3] P. C. Lauterbur, *Nature* **1973**, 242, 190–191. DOI: 10.1038/242190a0.
- [4] *Rise of the 3rd dimension in nanotemperature mapping* | ThermoRise | Project | Fact sheet | H2020 | CORDIS | European Commission (europa.eu). cordis.europa.eu/project/id/865437 (acedido em 24/03/2024).
- [5] J. F. Soeiro, R. A. Pereira, R. Oliveira-Silva, F. L. Sousa, V. M. Gaspar, J. F. Mano, Á. Millán, C. Innocenti, M. Mariani, A. Lascialfari, N. J. O. Silva, *ChemRxiv* **2024**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-7w4xg.
- [6] B. Gleich, J. Weizenecker, *Nature* **2005**, 435, 1214–1217. DOI: 10.1038/nature03808.
- [7] Magnetic Particle Imaging | MPI System | Preclinical | Bruker. [bruker.com/en/products-and-solutions/preclinical-imaging/mpi.html](https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/preclinical-imaging/mpi.html) (acedido em 24/03/2024).
- [8] H. Mouritsen, *Nature* **2018**, 558, 50–59. DOI: 10.1038/s41586-018-0176-1.

>

Nuno João de Oliveira e Silva

Departamento de Física e Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

CICECO – Aveiro Institute of Materials.

Nuno Silva é Investigador Principal da Universidade de Aveiro, onde desenvolve o seu trabalho no estudo e desenvolvimento de nanopartículas magnéticas.

nunojoao@ua.pt

ORCID.org/0000-0003-2260-1192

Mecanismos de Mistura em Reatores Químicos 2D

> Margarida S. C. A. Brito

Mixing Mechanisms in 2D Chemical Reactors.

This work aims to identify and characterize the mixing mechanisms in 2D reactors. The 2D nature of flow and mixing stems from the fact that the mixing dynamics are well-represented by 2D time-dependent maps, and the energy transfer mechanisms between flow scales are described from bidimensional turbulence theory. The 2D mixers discussed in this work are rotational devices, Confined Impinging Jets (CIJs), T-Jets, and Split-and-Recombine mixers. This study brings more advances in the know-how on 2D reactors based on the knowledge of mixing mechanisms. It contributes to generating useful data and robust solutions for more efficient industrial processes.

Este trabalho tem como objetivo a identificação e caracterização dos mecanismos de mistura em reatores 2D. A natureza 2D do escoamento e da mistura deve-se à sua dinâmica que é definida por um mapa temporal-espacial 2D e à transferência entre as escalas de escoamento, que é bem descrita no âmbito da teoria bidimensional da turbulência. Os misturadores 2D descritos neste trabalho são os dispositivos rotacionais, misturadores Confined Impinging Jets (CIJs), T-Jets e Split-and-Recombine. Este trabalho traz avanços no conhecimento dos reatores químicos 2D e do seu funcionamento tendo como base a compreensão dos mecanismos de mistura, contribuindo para a geração de dados úteis e soluções robustas para processos industriais mais eficientes.

Introdução

A mistura é uma unidade essencial para os processos industriais, nomeadamente em reações rápidas, em que o tempo de mistura de um fluido tem um grande impacto na qualidade do produto e nos custos operacionais. Isto acontece uma vez que as escalas de mistura e o respetivo tempo têm impacto nas taxas de calor e massa e no tempo de processo. Desta forma, este efeito direto da qualidade do produto faz com que seja necessário fazer um controlo preciso da mistura nos processos industriais.

Durante várias décadas, o conceito de mistura esteve relacionado com os tanques agitados convencionais. Estes reatores têm algumas limitações uma vez que a energia não é injetada no sistema diretamente na interface entre os fluidos, podendo causar uma fraca mistura, longos tempos de processo, pouca eficiência, e produção de produtos secundários indesejados. Nas últimas décadas, tem existido uma revolução da ciência da mistura que se baseia na miniaturização dos reatores, que tem levado a um maior controlo das escalas e tempo de mistura e, conseqüentemente, a uma maior eficiência dos processos. As misturas nestes reatores não ocorrem por energia mecânica externa, como por exemplo, com a utilização de agitadores. A mistura dos fluidos ocorre por um escoamento caótico em regime laminar, que se deve às pequenas dimensões dos misturadores.

Mas o que são afinal reatores químicos 2D? Neste tipo de reatores, a dinâmica de escoamento pode ser

caracterizada com recurso a duas dimensões espaciais, não sendo dependente de uma terceira dimensão. Desta forma, a mistura pode ser descrita por um mapa temporal-espacial bidimensional. A natureza caótica do escoamento promove uma deformação dos fluidos, ou seja a deformação da interface, e uma redução da espessura de cada fluido (tamanho da lamela ou estria), que é feito à mesma taxa de deformação [1,2]. Para além disso, a transferência de energia neste tipo de reatores é descrita pela teoria bidimensional da turbulência. Contrariamente à teoria clássica, na teoria da turbulência bidimensional, a energia é fornecida ao sistema pela injeção dos dois fluidos, promovendo a sua dissipação no ponto de contacto e, conseqüentemente, a formação de estruturas maiores (vórtices) [3].

Esta descrição da mistura de fluidos pela sua deformação em regimes laminares foi reportada, pela primeira vez, na década de 1950 [1,4]. Os critérios apontados para a avaliação da mistura são a geração de área interfacial e a redução do tamanho da estria [5]. Mohr *et al.* [1] introduziu o conceito de tamanho de estria pela visualização de um corante disperso pontualmente no interior de um fluido entre dois pratos paralelos, como apresentado na Figura 1. Neste esquema, o prato superior está em movimento, e o prato inferior estacionário. A difusão entre os dois fluidos é desprezada. Assim, tendo os dois fluidos as mesmas viscosidade e densidade, existe uma deformação e um aumento da área interfacial do corante

(Figura 1). A visualização do escoamento mostra a deformação do corante, cuja espessura é denominada pelo tamanho da estria $s(t)$.

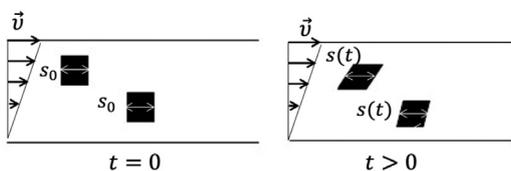


Figura 1 - Mecanismos de mistura num escoamento de corte.

Neste tipo de escoamentos, o tamanho da área interfacial tem um crescimento linear ao longo do tempo. Contudo, este crescimento pode tornar-se exponencial para escoamentos laminares caóticos, em que existe a formação de vórtices que promovem a deformação dos fluidos e, conseqüentemente, a formação da área interfacial [6]. Ottino [7] descreve os mecanismos de mistura laminar caótica como a deformação e o dobramento, no tempo e no espaço, de um elemento de fluido. Este fenômeno promove um gradiente de concentrações pela redução do tamanho da estria.

O trabalho desenvolvido no Laboratório LSRE-LCM tem contribuído para os estudos fundamentais dos mecanismos de misturas em reatores à escala micro/milimétrica [8-12]. Nestes reatores, a mistura ocorre em regimes laminares, sendo promovida pelo escoamento caótico dos fluidos. Os reatores em estudo têm sido dispositivos rotacionais, *Confined Impinging Jets (CIJs)*, *T-Jets* e os misturadores *Split-and-Recombine*. Este trabalho traz mais avanços no conhecimento dos reatores 2D e do seu funcionamento, tendo como base a compreensão dos mecanismos de mistura, contribuindo para a geração de dados úteis e soluções robustas para processos industriais mais eficientes.

Os misturadores aqui abordados são utilizados em diversas aplicações, sendo que os caudais associados são bastante baixos (aplicação microfluídica) ou a viscosidade dos fluidos é muito elevada (filmes, polímeros, produtos alimentares,...). No caso particular dos misturadores *CIJs* e *T-Jets*, estes estudos permitem a geração de diretrizes para a indústria de polímeros, e para a produção de nanopartículas, respetivamente. Os dispositivos rotacionais são propostos como uma metodologia para testar formulações à escala laboratorial, nomeadamente para processos de cinéticas para reações rápidas.

Dispositivos Rotacionais – Metodologia para estudos cinéticos de processos à escala laboratorial

Os dispositivos rotacionais consistem em dois pratos paralelos, em que o prato superior está a rodar e o prato inferior estacionário. A mistura de dois fluidos com as

mesmas propriedades físicas foi estudada a partir de simulações de dinâmica de fluidos computacionais (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*). Nestas simulações, as paredes exteriores não têm tensões e os fluidos estão inicialmente lado a lado. As simulações CFD mostram que a rotação do prato superior promove a deformação da área interfacial e a formação de uma estrutura lamelar pela sobreposição dos fluidos. Como descrito na Introdução, este comportamento é típico do escoamento de pura deformação [1].

O tamanho da estria foi determinado pela metodologia proposta por Matos *et al.* [13], a *Lagrangian Mixing Simulation (LMS)*. Para esta metodologia foi considerada uma geometria 2D que consiste na parede exterior do sistema prato-prato e condições periódicas foram consideradas nas duas arestas laterais para simular o escoamento contínuo ao longo de todo o domínio. A Figura 2a apresenta os mapas das duas fases para o tempo inicial, depois de uma volta e ao fim de duas voltas. Esta estrutura é semelhante para as simulações 2D e 3D.

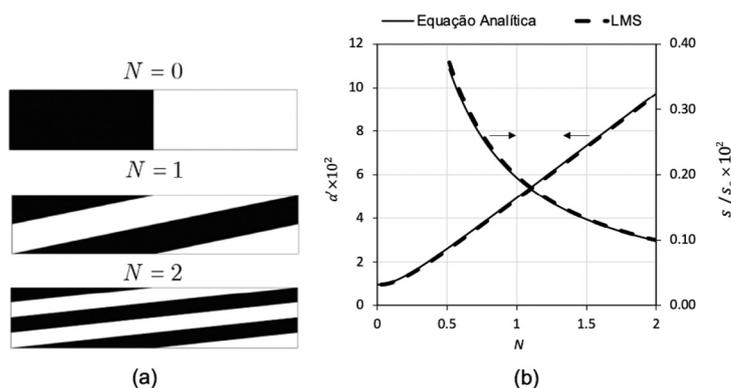


Figura 2 - (a) Mapas com a distribuição de cada fase para a posição de inicial ($N = 0$), depois de uma volta ($N = 1$) e duas voltas ($N = 2$); (b) a evolução do tamanho das estrias e do tamanho da área interfacial calculada por LMS e pelas equações analíticas. Imagens adaptadas de Brito *et al.* [14] com permissão.

Um método que faz o rastreio de uma partícula no escoamento foi utilizado para descrever matematicamente o tamanho da estria (Equação 1).

$$\frac{s(t)}{s_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega R_p t}{h_p}\right)^2}} \quad (1)$$

Nesta equação, s_0 é o tamanho inicial da estria para $t = 0$, h_p é o espaço entre os dois pratos, ω é a velocidade angular do prato superior em rad s^{-1} e R_p é o raio do prato. A validação desta expressão permite projetar as condições de operação, tais como a velocidade do prato superior e o número de rotações para atingir uma estriação desejada. A expressão que descreve a área interfacial entre dois fluidos foi determinada usando a mesma metodologia (Equação 2).

$$\alpha' = \sqrt{1 + \left(\frac{\omega R_p t}{h_p}\right)^2} \quad (2)$$

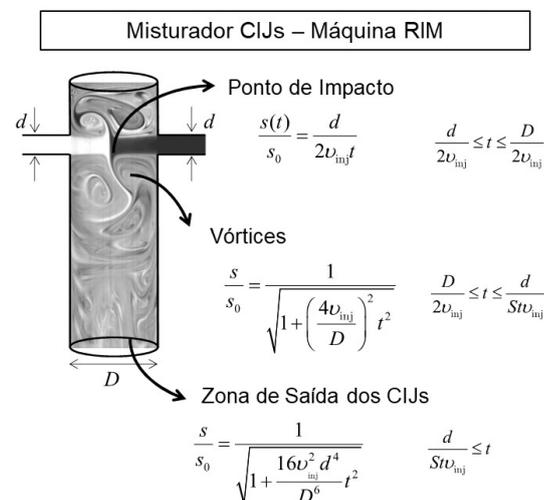
A Figura 2b compara estas expressões com a área interfacial e o tamanho da estria determinadas por LMS, permitindo a sua validação.

Os resultados CFD mostram que a mistura dá-se pela deformação da área interfacial e sobreposição dos fluidos, fenómeno semelhante aos mecanismos típicos dos regimes laminares caóticos. Desta forma, este dispositivo rotacional pode ser utilizado para estudos de cinéticas reacionais que ocorrem em reatores à escala industrial, tais como nas máquinas de *Reaction Injection Moulding* (RIM), amplamente utilizadas em processos de produção de poliuretanos. Nas máquinas RIM dois monómeros são injetados através de dois jatos opostos numa câmara onde a mistura é promovida. De seguida, a mistura segue para um molde onde ocorre a polimerização.

Frequentemente, a implementação de novos processos em máquinas RIM ocorre por tentativa e erro. Contudo, este processo leva ao consumo de muitos reagentes e à necessidade de otimização casuística das condições de processo. Assim, os dispositivos rotacionais são apontados como uma alternativa para um estudo das cinéticas e de formulações de poliuretanos, uma vez que, dependendo das condições de deformação, podem replicar diferentes zonas da cabeça de mistura. A Figura 3 mostra as expressões analíticas para a velocidade angular do prato superior que promovem tamanhos de estrias semelhantes às das condições que ocorrem nas diferentes regiões das cabeças de mistura das máquinas RIM. Este trabalho encontra-se descrito detalhadamente em Brito *et al.* [14].

Misturadores de Jatos Opostos

Os dois misturadores de jatos opostos apresentados neste trabalho são os *CIJs* e os *T-Jets*. Ambos os reatores apresentam dois jatos opostos onde as correntes são

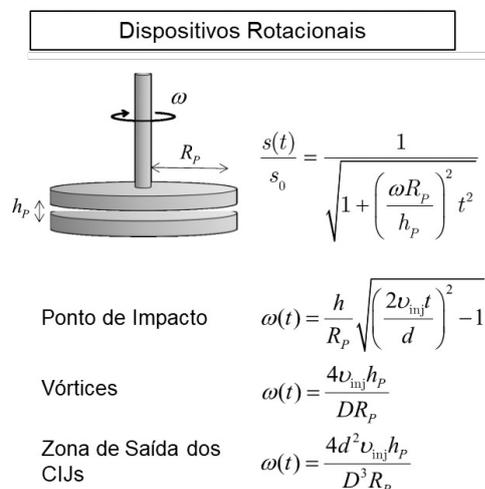


injetadas numa câmara onde ocorre a mistura. A principal diferença entre estes dois misturadores é a sua geometria: enquanto os *CIJs* são cilíndricos (Figura 3), os *T-Jets* são prismáticos (Figura 8a).

Misturadores CIJs

As cabeças das máquinas RIM são muitas vezes denominadas por *CIJs*. Nesta aplicação, estes reatores de jatos opostos são utilizados para a mistura de dois fluidos com propriedades, viscosidades e densidades, diferentes. Estudos experimentais e numéricos desenvolvidos no LSRE-LCM mostram que a mistura entre fluidos diferentes em *CIJs* é promovida pela formação de um regime laminar caótico [12,15]. As Figuras 4 e 5, retiradas de Brito *et al.* [12] e Brito *et al.* [15], respetivamente, mostram imagens capturadas pela técnica *PLIF* (*PLIF*, do termo inglês *Planar Laser Induced Fluorescence*) obtidas por um plano definido pelos eixos dos injetores e da cabeça de mistura, para razões de viscosidade de 5 para dois números de Reynolds definidos à entrada dos injetores, $Re_1 = 50$ e $Re_2 = 70$. Os dois fluidos injetados são soluções aquosas de glicerol, cujos índices de refração foram iguados adicionando cloreto de cálcio à solução menos viscosa. Esta metodologia para igualar os índices de refração está descrita em Brito [16]. A rodamina 6G foi utilizada como marcador nas experiências *PLIF* e adicionada ao fluido mais viscoso. Os índices 1 e 2 em Re_1 e Re_2 correspondem, respetivamente, ao injetor esquerdo (1) e ao injetor direito (2). Nestas experiências, o injetor 1 alimenta o fluido menos viscoso e o fluido mais viscoso é alimentado pelo injetor 2. As Figuras 4 e 5 mostram que as condições necessárias para a mistura de dois fluidos para uma razão de viscosidade de 5 é dada pelo balanço dos dois jatos no centro da câmara, e que o número de Reynolds crítico ($Re_c > 150$) é definido pelas condições de injeção do fluido mais viscoso. As mesmas conclusões foram obtidas para outros valores da razão de viscosidade,

Figura 3 - A evolução do tamanho das estrias em misturadores *CIJs* (e as respetivas condições para o reómetro prato-prato).



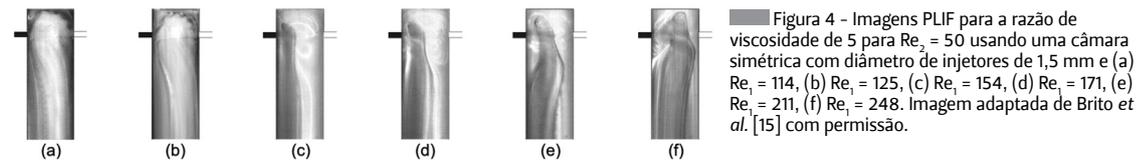


Figura 4 - Imagens PLIF para a razão de viscosidade de 5 para $Re_2 = 50$ usando uma câmara simétrica com diâmetro de injetores de 1,5 mm e (a) $Re_1 = 114$, (b) $Re_1 = 125$, (c) $Re_1 = 154$, (d) $Re_1 = 171$, (e) $Re_1 = 211$, (f) $Re_1 = 248$. Imagem adaptada de Brito et al. [15] com permissão.

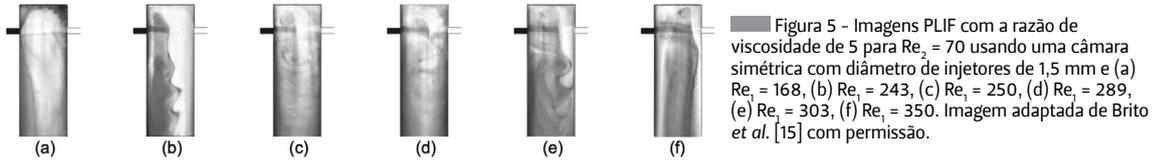


Figura 5 - Imagens PLIF com a razão de viscosidade de 5 para $Re_2 = 70$ usando uma câmara simétrica com diâmetro de injetores de 1,5 mm e (a) $Re_1 = 168$, (b) $Re_1 = 243$, (c) $Re_1 = 250$, (d) $Re_1 = 289$, (e) $Re_1 = 303$, (f) $Re_1 = 350$. Imagem adaptada de Brito et al. [15] com permissão.

nomeadamente 2 e 9, e tanto para câmaras simétricas em que os dois injetores têm os mesmos diâmetros, como para câmaras assimétricas [15].

A determinação do ponto de impacto em *CIJs* é fundamental para o planeamento de experiências e processos. Três modelos foram considerados para descrever o ponto de impacto na câmara: o modelo do análogo elástico, EAM (EAM, do termo em inglês *Elastic Analogue Model*), o modelo do balanço da energia cinética dos jatos, KEM (KEM, do termo em inglês *Kinetic Energy Model*) e o modelo do balanço do momento dos jatos, MM (MM, do termo em inglês *Momentum Model*). Estes modelos estão descritos detalhadamente em Fonte et al. [17] e Brito et al. [18]. Os três modelos consideram as propriedades dos fluidos, a geometria dos reatores e as condições de entrada.

O EAM, proposto por Fonte et al. [17], faz uma analogia do balanço de dois fluidos com o equilíbrio entre duas molas. Este modelo descreve o ponto de impacto entre dois jatos para uma mistura de dois fluidos com as mesmas propriedades (Equação 3).

$$\xi = \frac{\sqrt{\phi_K} \frac{Re_1 d_1}{Re_2 d_2} \left(1 + \frac{Re_2 d_2}{10 D}\right) - \left(1 + \frac{Re_1 d_1}{10 D}\right)}{\sqrt{\phi_K} \frac{Re_1 d_1}{Re_2 d_2} + 1} \quad (3)$$

$$\phi_K = \frac{\rho_1 d_1^2 U_{inj,1}^2}{\rho_2 d_2^2 U_{inj,2}^2}$$

Nesta equação, ξ é o ponto de impacto adimensional, D é o tamanho da câmara, ϕ_k é a razão da energia cinética dos jatos, ρ é a densidade, μ é a viscosidade e U_{inj} é a velocidade do injetor. KEM e MM prevêm o ponto de impacto dos dois jatos com base no balanço da energia cinética e no balanço dos momentos dos jatos, respetivamente. KEM é dada pela Equação 4.

$$\xi = \frac{\left[\frac{\rho_1^2}{\rho_2^2} \phi_M \frac{\mu_2}{\mu_1} \right] \left(1 + \frac{Re_2 d_2}{8 D}\right) - \left(1 + \frac{Re_1 d_1}{8 D}\right)}{\frac{1}{\rho_2^2} \phi_M \frac{\mu_2}{\mu_1} + 1} \quad (4)$$

$$\phi_M = \frac{\rho_1 U_{inj,1}^2 d_1^2}{\rho_2 U_{inj,2}^2 d_2^2}$$

Nesta equação, Φ_M é a razão do momento dos jatos. Para MM, a expressão é dada pela Equação 5.

$$\xi = \frac{\left[\frac{\rho_1}{\rho_2} \phi_M \frac{\mu_2}{\mu_1} \right] \left(1 + \frac{Re_2 d_2}{8 D}\right) - \left(1 + \frac{Re_1 d_1}{8 D}\right)}{\frac{\rho_1}{\rho_2} \phi_M \frac{\mu_2}{\mu_1} + 1} \quad (5)$$

Resultados numéricos e experimentais são utilizados para validar estes modelos.

A Figura 6 apresenta o ponto de impacto adimensional determinado através de experiências e simulações para duas condições diferentes: razão de viscosidade de 5 e razão de densidade de 1; razão de viscosidade de 5 e razão de densidade de 10. A Figura 6 mostra que o KEM é considerado uma equação universal, descrevendo o ponto de impacto para uma maior gama de validação.

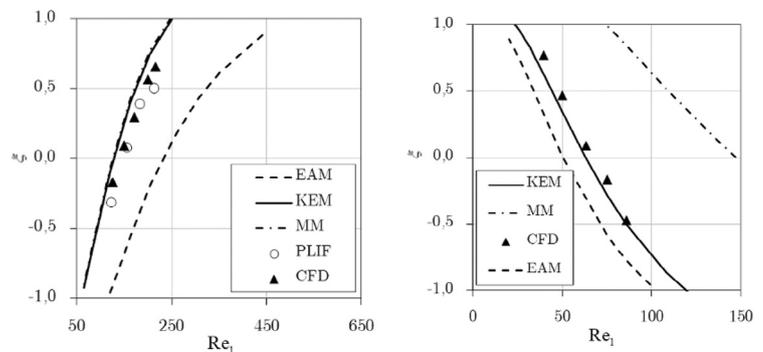


Figura 6 - Ponto de impacto adimensional (ξ) determinado por EAM, KEM, MM, pelas simulações CFD e dados de PLIF para a mistura de dois fluidos com propriedades diferentes - uma razão de viscosidade de 5 e (a) uma razão de densidade de 1 e $Re_2 = 45$; (b) uma razão de densidade de 10 e $Re_2 = 45$. Imagem retirada de Brito et al. [18] com permissão.

A validação do KEM como equação universal permite uma maior eficiência do planeamento das experiências em *CIJs*. Este modelo pode ser utilizado para o *design* de processos em máquinas RIM, permitindo a implementação dos *CIJs* noutros processos, como por exemplo, um processo de emulsificação contínuo em *CIJs*.

Neste trabalho foi explorada a utilização dos *CIJs* num processo contínuo para a produção de maionese. O óleo de girassol e uma solução aquosa de 1,3% m/m de lecitina, o tensoativo, foram injetados como dois jatos opostos na câmara de mistura dos *CIJs*. As condições

de injeção foram determinadas pelos resultados anteriormente descritos: o número de Reynolds da corrente mais viscosa (o óleo) é superior ao valor crítico ($Re_c > 150$), e as condições do fluido menos viscoso são determinadas pelo KEM para $\xi = 0$, que corresponde às condições de equilíbrio dos jatos. A distribuição das gotas de óleo foi obtida por microscopia ótica (MO) para uma amostra de emulsão recolhida à saída dos *CIJs* e apresentada na Figura 7. A distribuição do tamanho das gotas de óleo foi comparada com o valor obtido quando as emulsões são produzidas num processo *batch* operando às mesmas condições de deformação. A Figura 7 mostra que as emulsões produzidas em contínuo nos *CIJs* para $Re = 150$ e $Re = 200$ apresentam uma distribuição mais homogênea das gotas de óleo do que para a produção em *batch*. Estes resultados demonstram que a injeção de energia no sistema em *CIJs* é maior que no processo que usa o misturador rotor-estator. O teste da gota permitiu concluir que se trata de uma emulsão óleo/água, ou seja, quando a

emulsão é adicionada ao óleo, esta forma uma gota, pelo que podemos concluir que a fase contínua é água e a fase dispersa é óleo (Figura 7).

Misturador *T-Jets*

Os estudos fundamentais de mistura em *T-Jets* reportaram as condições críticas para iniciar o regime laminar caótico para fluidos com as mesmas propriedades [19,20]. A transição para um regime de escoamento caótico é significativamente afetada pelo número de Reynolds e por parâmetros geométricos. Estudos anteriores mostram que a melhor configuração geométrica para o escoamento laminar caótico e para a mistura de fluidos com as mesmas propriedades é para um reator designado por W6w1e4 (largura da câmara $W = 6$ mm, largura dos injetores $w = 1$ mm, profundidade do reator $e = 4$ mm) [19,20]. O esquema da geometria encontra-se na Figura 8a.

Este trabalho foi estendido ao estudo fundamental de dois fluidos com propriedades diferentes em reatores *T-Jets* e publicado em Brito *et al.* [21]. Os fluidos são duas soluções aquosas de glicerol, e a rodamina 6G é usada como marcador. O fluido mais viscoso é injetado através do injetor 1 e o fluido menos viscoso pelo injetor 2 (Figuras 8b e 8c). À semelhança da metodologia implementada para os *CIJs*, os índices de refração foram igualados usando o cloreto de cálcio. As Figuras 8b e 8c mostram que os misturadores *T-Jets* com a geometria W6w1e4 podem misturar fluidos diferentes com razões de viscosidade de 3. Resultados semelhantes foram obtidos para razões de viscosidade de 1,2. As imagens PLIF mostram que a transição para o regime laminar caótico é completamente controlada pelo jato com maior viscosidade e pelo equilíbrio dos jatos no centro da câmara. Outras geometrias foram estudadas, e a visualização do escoamento por PLIF mostra que geometrias com profundidades menores não promovem uma mistura tão eficiente uma vez que o efeito de parede é mais significativo para essas configurações. Portanto uma geometria com $W/w = 6$ e $W/e < 2$ promove uma mistura eficiente das duas

Figura 7 - Imagens de microscopia ótica de emulsões produzidas por um processo *batch* e por um processo contínuo (misturador *CIJs*) para $Re_{\text{óleo}} = 150$ e $Re_{\text{óleo}} = 200$; o respetivo diâmetro das gotas de óleo e uma imagem do tamanho da gota para uma emulsão óleo/água.

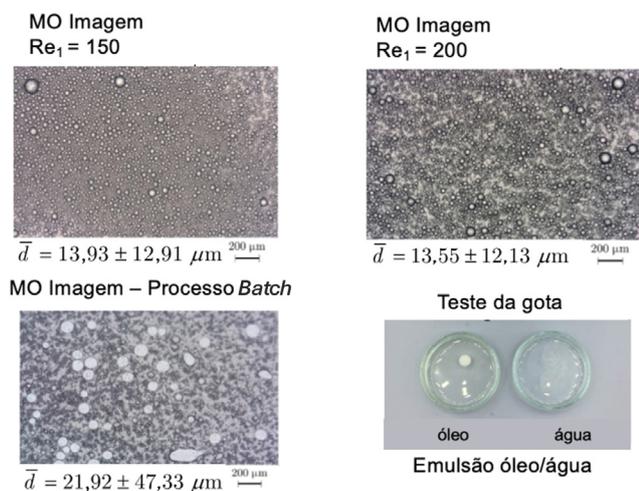
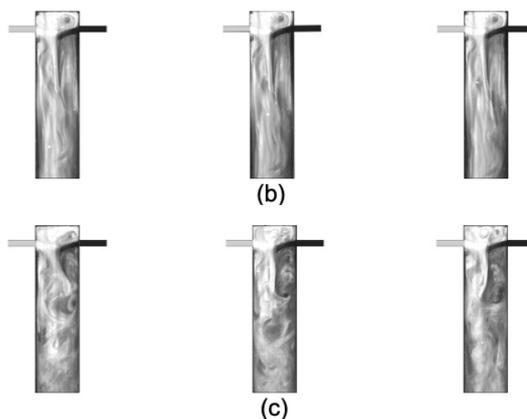
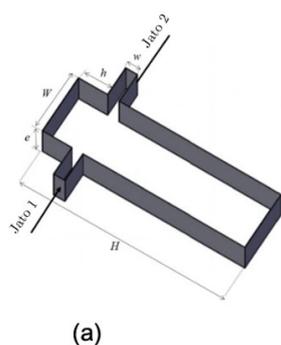


Figura 8 - (a) Representação esquemática do misturador *T-jets* e respetivas dimensões; (b) Imagens PLIF da mistura de dois fluidos dissimilares com razões de viscosidade de 3 usando geometria W6w1e4 com (a) $Re_{\text{Hjet1}} = 93$ e $Re_{\text{Hjet2}} = 560$; (c) $Re_{\text{Hjet1}} = 105$ e $Re_{\text{Hjet2}} = 640$. Imagem adaptada de Brito *et al.* [21] com permissão.



correntes a um regime laminar caótico para condições de injeção simétricas e assimétricas.

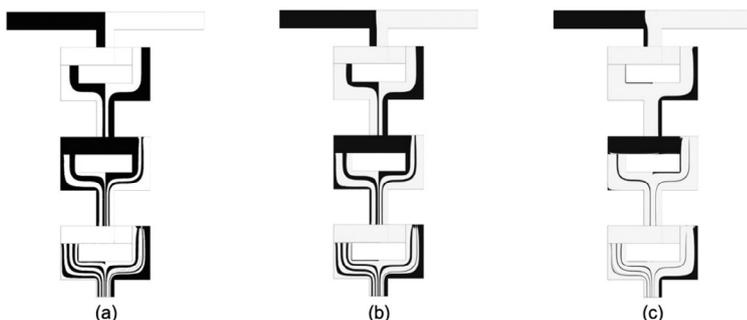
O modelo baseado na analogia dos jatos com duas molas (EAM) foi adaptado e mostra que é capaz de prever o ponto de impacto em *T-Jets*. Este modelo considera a viscosidade dos fluidos e a velocidade dos jatos. A validação deste modelo a partir dos resultados CFD mostra que a gama de validade é: $-0,5 < \xi < 0,5$ e $Re \geq 25$ [21]. Os parâmetros geométricos considerados nesta validação são $W/w = 6$ e $W/e \leq 2$. Esta conclusão mostra que o EAM pode ser implementado como uma metodologia para prever o ponto de impacto nos *T-Jets* e, por outro lado, para prever as condições dos jatos para a sua injeção no centro da câmara, $\xi = 0$, o que é uma condição chave para a eficiência do regime caótico. Uma validação mais detalhada deste modelo encontra-se em Brito *et al.* [21].

Misturadores *Split-and-Recombine*

Os misturadores *Split-and-Recombine* (SR) abordados neste trabalho consistem numa rede de misturadores *T-Jets* em que os fluidos são injetados na câmara de mistura. Cada misturador *T-Jet* tem um papel importante na deformação e na sobreposição das duas correntes. O corte das correntes ocorre à saída de cada elemento de mistura, ou seja, cada *T-Jet*.

O escoamento em misturadores SR foi estudado através de simulações CFD 3D [22]. A mistura foi simulada usando o modelo *Volume-Of-Fluid* (VOF). A geometria consiste num reator com quatro *T-Jets*, como mostra a Figura 9. Os fluidos têm as mesmas propriedades e são injetados a um regime de Stokes. Os resultados CFD apresentados na Figura 9 mostram uma distribuição não homogênea das estrias formada à saída de cada elemento de mistura. As lamelas mais finas são geradas nas zonas de maior deformação, ou seja, no centro do canal, enquanto as mais largas nas zonas de menor deformação, perto das paredes. A distribuição de tamanhos de estrias tem a mesma forma do perfil de velocidades na secção quadrática. A posição de cada interface entre os fluidos foi descrita através do balanço de massa em cada elemento de

Figura 9 - Distribuição das estrias para diferentes razões de entrada (a) $r_s = 1$; (b) $r_s = 2$; (c) $r_s = 10$. Imagem adaptada de Brito *et al.* [22] com permissão.



mistura, resultando na Equação 6.

$$\chi_i = \cos \left(\frac{1}{3} \cos^{-1} \left(1 + 4\chi_{i-1}^3 - 6\chi_{i-1}^2 \frac{2^{1-n_{me}} r_s^{\alpha_0}}{r_s + 1} \right) - \frac{2\pi}{3} \right) + \frac{1}{2} \quad (6)$$

Nesta equação, r_s é a razão de caudais, $i = 1$ até $2^{n_{me}+1}$, α é 0 se i é par ou 1 se i é ímpar e $X_0 = 0$. A Figura 10a mostra a validação da equação analítica que descreve χ_i e os resultados CFD, que está detalhadamente descrita em Brito *et al.* [22]. A expressão que descreve a posição da interface permite determinar o tamanho de estria máximo e mínimo. O decaimento do tamanho máximo de estria é dado pela Equação 7 e o tamanho mínimo de estria é dado pela Equação 8.

$$\delta_{max}(n_{me}) = \cos \left(\frac{1}{3} \cos^{-1} (1 - 2^{-n_{me}}) - \frac{2\pi}{3} \right) + \frac{1}{2} \quad (7)$$

$$\delta_{min}(n_{me}) = \cos \left(\frac{1}{3} \cos^{-1} (-2^{-n_{me}}) - \frac{2\pi}{3} \right) + \frac{1}{2} \quad (8)$$

A literatura descreve os mecanismos de mistura em SR pela repetição da transformação de Baker, que consiste no corte e combinação das correntes [23,24]. A criação de uma estrutura lamelar em misturadores SR promove a redução do tamanho das estrias, que é dado por $\delta(n_{me}) = 2^{-(n_{me}+1)}$ à luz da transformação ideal. Contudo, a Figura 10b mostra que o tamanho das estrias máximo e mínimo em misturadores SR é dado por $\delta_{max}(n_{me}) \sim 2^{-n_{me}/2}$ e $\delta_{min}(n_{me}) \sim 2^{-n_{me}}$ [22]. Isto significa que os escalares maiores decaem a metade da taxa determinada pela transformada de Baker, mostrando que o reator SR deverá ser duas vezes mais longo que o reator ideal para completar a mistura. A maior inovação deste trabalho é a introdução de um novo modelo que descreve a não-homogeneidade das escalas de misturas em misturadores SR. Os resultados propõem uma equação que determina o decaimento da tamanho da estria mais larga, que é o passo limitante nas operações de mistura neste tipo de reatores.

Conclusão

Este trabalho traz avanços no conhecimento de reatores 2D, contribuindo para a geração de dados úteis e soluções robustas para experiências com base no conhecimento fundamental dos mecanismos de mistura. Um objetivo deste trabalho é reunir ferramentas para uma futura implementação dos reatores 2D em plantas industriais e metodologias para o desenvolvimento de novos processos usando estes reatores. Cinco aspetos de inovação são reportados:

- Os dispositivos rotacionais são propostos como uma metodologia que descreve a informação da mistura que ocorre em reatores 2D. As escalas de mistura são totalmente controladas pela velocidade

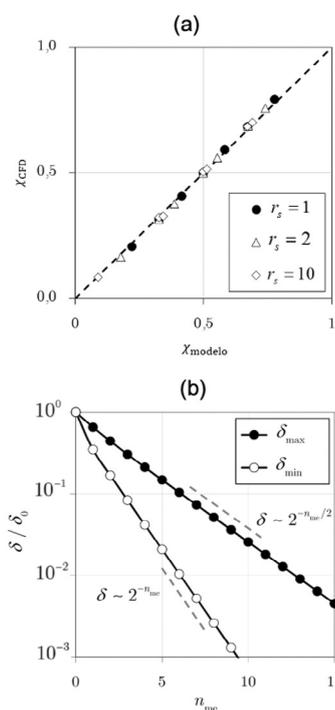


Figura 10 - (a) Comparação entre a posição da interface obtida pelo modelo analítico e pelas simulações CFD para diferentes valores de razões de caudais para dois elementos de mistura; (b) a taxa de decaimento do tamanho das estrias para $r_s = 1$ calculada pelo tamanho das estrias menor e maior. Imagem adaptada de Brito *et al.* [22] com permissão.

do prato superior e o respetivo número de rotações.

2. Uma equação analítica é proposta para descrever o ponto de impacto em reatores de jatos opostos. Esta equação tem em consideração os parâmetros geométricos, a velocidade dos jatos e as propriedades dos fluidos. A validação desta expressão tem uma grande contribuição para o *design* dos processos industriais em CIJs.

3. As aplicações dos reatores CIJs foram também estendidas aos processos contínuos de emulsificação. A eficiência da mistura é promovida pela injeção da fase dispersa e contínua como dois jatos opostos. Neste processo, a energia dissipada no ponto de impacto promove a mistura eficiente das fases.

4. Uma expressão que descreve a posição do ponto de impacto em *T-Jets* é também proposta e considera as propriedades dos fluidos, a geometria do reator e as condições de operação dos jatos de entrada.

5. Uma expressão que descreve o decaimento do tamanho das estrias em misturadores SR é proposta como uma ferramenta para o *design* de processos neste reator. A descrição completa dos mecanismos de mistura aumenta a possibilidade deste tipo de misturadores serem utilizados para a intensificação de processos.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelos POCI-01-0145-FE-FEDER-016551, POCI-01-0145-FEDER-030445 – financiados por fundos FEDER – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia. Agradece-se também pela bolsa FCT PD/BD/135060/2017, por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): LSRE-LCM, UIDB/50020/2020 (DOI:

10.54499/UIDB/50020/2020) e UIDP/50020/2020 (DOI: 10.54499/UIDP/50020/2020); e ALiCE, LA/P/0045/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0045/2020). Margarida S. C. A. Brito agradece ao Doutor Ricardo Santos, à Professora Doutora Madalena Dias, ao Professor Doutor José Carlos Lopes e ao Doutor Cláudio Fonte, pela orientação durante a execução do seu trabalho de doutoramento e por terem proporcionado as condições para a sua realização.

Referências

- [1] W. D. Mohr, R. L. Saxton, C. H. Jepsen, *J. Ind. Eng. Chem.* **1957**, 49, 1855–1856. DOI: 10.1021/le50575a030.
- [2] W. L. Chien, H. Rising, J. M. Ottino, *J. Fluid Mech.* **2006**, 170, 355–377. DOI: 10.1017/S0022112086000927.
- [3] N. D. Gonçalves, H. M. Salvador, C. P. Fonte, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, R. J. Santos, *AIChE J.* **2017**, 63, 2335–2347. DOI: 10.1002/aic.15566.
- [4] R. S. Spencer, R. M. Wiley, *J. Colloid Sci.* **1951**, 6, 133–145. DOI: 10.1016/0095-8522(51)90033-5.
- [5] J. M. Ottino, W. E. Ranz, C. W. Macosko, *Chem. Eng. Sci.* **1979**, 34, 877–890. DOI: 10.1016/0009-2509(79)85145-3.
- [6] S. R. Wiggins, J. M. Ottino, *Philos. Trans., Math. Eng. Sci.* **2004**, 362, 937–970. DOI: 10.1098/rsta.2003.1356.
- [7] J. M. Ottino, “The kinematics of mixing: stretching, chaos and transport”, Cambridge University Press, Reino Unido, **1989**.
- [8] R. J. Santos, A. M. Teixeira, M. R. P. F. N. Costa, J. C. B. Lopes, *Int. Polym. Process* **2002**, 17, 387–394. DOI: 10.3139/217.1707.
- [9] E. Erkoç, R. J. Santos, M. I. Nunes, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 5276–5281. DOI: 10.1016/j.ces.2007.03.036.
- [10] P. E. Laranjeira, A. A. Martins, J. C. B. Lopes, M. M. Dias, *AIChE J.* **2009**, 55, 2226–2243. DOI: 10.1002/aic.11815.
- [11] J. C. B. Lopes, P. E. Laranjeira, M. M. Dias, A. A. Martins, *Network mixer and related mixing process*. Patente U.S. 843493B2, **2013**.
- [12] M. S. C. A. Brito, L. P. Esteves, C. P. Fonte, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, R. J. Santos, *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, 134, 392–404. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.04.020.
- [13] J. Matos, M. S. C. A. Brito, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, R. J. Santos, *Chem. Eng. Sci.* **2018**, 192, 199–210. DOI: 10.1016/j.ces.2018.07.035.
- [14] M. S. C. A. Brito, J. Matos, M. V. L. Torres, C. P. Fonte, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, R. J. Santos, *AIChE J.* **2022**, 68, e17597. DOI: 10.1002/aic.17597.
- [15] M. S. C. A. Brito, I. S. O. Barbosa, C. P. Fonte, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, R. J. Santos, *Chem. Eng. Sci.* **2022**, 258, 117756. DOI: 10.1016/j.ces.2022.117756.
- [16] M. S. C. A. Brito, *Processes* **2022**, 10, 1260. DOI: 10.3390/pr10071260.
- [17] C. P. Fonte, M. A. Sultan, R. J. Santos, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, *AIChE J.* **2016**, 62, 2200–2212. DOI: 10.1002/aic.15169.
- [18] M. S. C. A. Brito, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, R. J. Santos, C. P. Fonte, *J. Chem. Eng.* **2023**, 465, 142892. DOI: 10.1016/j.jcej.2023.142892.
- [19] M. A. S. M. Yousuf, *Modelling, Simulation and Experimental Characterization of T-Jets Reactors*, Tese de Doutoramento em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Porto, **2013**. repositório-aberto.up.pt/handle/10216/72610.
- [20] M. A. Sultan, C. P. Fonte, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, R. J. Santos, *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 73, 388–399. DOI: 10.1016/j.ces.2012.02.010.
- [21] M. S. C. A. Brito, C. P. Fonte, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, R. J. Santos, *Chem. Eng. Technol.* **2022**, 45, 355–364. DOI: 10.1002/ceat.202100536.
- [22] M. S. C. A. Brito, R. J. Santos, M. M. Dias, J. C. B. Lopes, C. P. Fonte, *Chem. Eng. Process: Process Intensif.* **2022**, 170, 108714. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108714.
- [23] P. E. Neerinx, R. P. J. Denteneer, S. Peelen, H. E. H. Meijer, *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, 296, 349–361. DOI: 10.1002/mame.201000338.
- [24] P. Carrière, *Phys. Fluids* **2007**, 19, 118110. DOI: 10.1063/1.2804959.

>

Margarida S. C. A. Brito

Laboratório LSRE-LCM – Laboratory of Separation and Reaction Engineering – Laboratory of Catalysis and Materials. Margarida Brito é Investigadora do Laboratório LSRE-LCM no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Desenvolve o seu trabalho em estudos fundamentais de mistura usando ferramentas de Dinâmica de Fluidos Computacionais (CFD) e a visualização experimental de escoamento.

mbrito@fe.up.pt

ORCID.org/0000-0003-1134-1743



Pura Química

O *Chemistry for your life* é um podcast realizado por dois entusiastas da química, Melissa Collini e Jam Robinson. Em cada episódio, Melissa (uma química) explica ao Jam (que definitivamente não é químico) a química por trás de “mistérios” da vida quotidiana. Todas as explicações são feitas de uma forma fácil de entender, mas com um elevado detalhe e rigor científico. Até à data já foram gravados 290 episódios (áudios em inglês), sobre as mais diversas temáticas, respondendo a questões como: “A limpeza a seco é mesmo a seco?”, “Como funciona o shampoo violeta?” ou “Porque ficam as lagostas vermelhas quando são cozinhadas? Os podcasts são semanais e têm uma duração entre 20 e 40 minutos. Há todo um mundo fascinante à nossa volta e que envolve química, pura e “simples”. Sem perder mais tempo, comecem a ouvir os podcasts. Garanto que se irão surpreender!

Veja mais em chemforyourlife.transistor.fm

>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt



Jam e Melissa. A química nas lagostas. @Chemistry for your life.



Mecanoquímica. @Distillations.

Veja mais em sciencehistory.org/stories/distillations-pod

>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt



Histórias com Química

O *Science History Institute*, fundado em 1982, é um Instituto em Filadélfia (EUA) que se dedica a descobrir as histórias ocultas das pessoas responsáveis por importantes conquistas científicas. Neste sentido, o Instituto está empenhado em expandir o conhecimento e a desafiar perspetivas na história da ciência. A recolha e a interpretação destas histórias é partilhada através de uma gama diversificada de projetos e iniciativas independentes, destinados a revelar as histórias por trás da ciência, menos conhecidas e muitas vezes não contadas. O podcast *Distillations* é uma destas iniciativas. Os episódios são disponibilizados mensalmente e têm uma duração entre 20 e 30 minutos. Um dos podcasts é sobre mecanoquímica, uma tecnologia emergente que já está a revolucionar não só a investigação académica, mas também a indústria farmacêutica. Esmagar e triturar em prol de uma ciência mais verde é o mote desta conversa com os cientistas Tomislav Friscic, James Mack, Evelina Colacino, Robert Carpick e James Batteas.

Flores que Duram e Duram!

O início da primavera traz todo o esplendor da Natureza e das flores. Flores de todas as cores, de todas as formas e com os mais ricos e diversos aromas. As flores são utilizadas para decorar as nossas casas e trazer um pouco da maravilhosa primavera para dentro do nosso lar. Muitas vezes recebemos flores como agradecimento ou para celebrar uma ocasião especial como o dia de São Valentim ou o nosso aniversário. E o que dizer do *bouquet* da noiva?

Claro que há muita Química nas flores, mas a Química também é essencial para que os ramos de flores, que tanto significam para nós, perdurem no seu máximo esplendor. Para que as flores perdurem precisam acima de tudo de água, esse simples composto químico essencial para a vida. Para aumentar a superfície do talo em contacto com a água e evitar que o talo assente no fundo do jarro recomenda-se cortar o talo num ângulo de 45°. As flores também precisam de nutrientes. Os açúcares, como a glucose e a frutose, são o alimento das flores. Na planta, os nutrientes são preparados pelas folhas e partes verdes através da fotossíntese, mas quando se corta a flor o fornecimento de alimento diminui e a flor começa a perecer. Para evitar que as suas flores murchem rapidamente, alimente-as com um pouco de açúcar que tem em casa. Se o seu ramo não chegou às suas mãos com um pequeno pacote contendo os compostos químicos necessários para as manter mais tempo, pode adicionar duas colheres de chá de açúcar por cada quarto de litro de água, isto é, prepare uma solução aquosa de açúcar com uma concentração de aproximadamente 32 g/L ou 3,2% (m/m). Não se esqueça que diferentes tipos de flores têm diferentes tolerâncias ao açúcar adicionado. A flor mosquitinho (*Gypsophila*), por exemplo, precisa de uma maior quantidade de açúcar quando os botões estão abertos, enquanto que os narcisos não beneficiam de soluções açucaradas. Se tiver dúvidas, a Universidade de Massachusetts Amherst elaborou uma tabela com flores comuns e indicações básicas sobre a quantidade de açúcar de que necessitam para viverem num vaso.

Os acidificantes, como o sulfato de alumínio ou o ácido cítrico, são necessários para reduzir o pH da água da torneira e aproximá-lo do pH das células das plantas e ajudar a protegê-las. O pH ideal é 3,5, isto porque foi demonstrado que a água com este pH viaja mais rapidamente no sistema de condução de água (xilema). Para a maior parte da água (dependendo da sua qualidade), 350 a 500 ppm de ácido cítrico são suficientes. Se tiver uma balança pese entre 0,35 e 0,5 g de ácido cítrico e adicione-o ao litro de água em que vai colocar as suas plantas, ou use um papel indicador de pH (disponível nas lojas que vendem itens para manutenção de piscinas)

para descobrir a quantidade adequada de ácido cítrico a misturar na solução.

Os agentes antimicrobianos, como o sulfato ou citrato de 4-hidroxiquinolina, ou o hipoclorito de sódio, constituinte da lixívia, evitam o crescimento de microrganismos que podem reduzir o tempo de vida das flores na água. Para tal, também é recomendável eliminar todas as folhas que fiquem submersas na água. Para proteger as suas plantas adicione à solução anterior entre 25 a 50 ppm de hipoclorito de sódio, *i.e.*, adicione 1 mL de lixívia por cada litro de água. Não se esqueça de que, após algum tempo, a lixívia se decompõe por ação do calor e pela exposição à luz UV, pelo que se deve renovar a água do vaso com alguma frequência.

Alguns compostos como o tiosulfato de sódio ou o etanol inibem a formação de etileno, um gás que está envolvido no processo de amadurecimento das plantas. Para ajudar as flores a contrariar este gás do envelhecimento, adicione cerca de 20 mL de *vodka* (que contém 40% de álcool) por litro à mistura anterior. Outras bebidas espirituosas incolores como o *gin*, por exemplo, também podem funcionar, mas terá de ajustar as quantidades para que a concentração de álcool por litro de água não seja superior a 8%.

Os açúcares, os acidificantes, os antimicrobianos e os inibidores do etileno são os constituintes dos pequenos pacotes que as floristas nos entregam para fazer durar as nossas flores, e tudo aquilo que representam por muito tempo. Caso não os possua, já sabe que pode preparar a sua solução em casa.



Saiba mais em:

C&EN, cen.acs.org/articles/94/i8/Periodic-Graphics-Helping-Flowers-Last-Longer.html (acedido em 15/01/2024).

SciAm, scientificamerican.com/article/fact-or-fiction-vodka-citrus-sodas-keep-flowers-fresh/#:~:text=Vodka%20has%20a%20different%20effect,not%20a%20very%20viable%20preservative (acedido em 15/01/2024).

Popular Science, popsci.com/diy/make-flowers-last-longer (acedido em 15/01/2024).

Center for Agriculture, Food, and the Environment, The University of Massachusetts Amherst, ag.umass.edu/greenhouse-floriculture/fact-sheets/sugar-acidity-in-preservative-solutions-for-field-grown-cut (acedido em 15/01/2024).

>

Marta Pineiro

mpineiro@qui.uc.pt

Ninho de Arco-Íris

>
Marta C. Corvo

Introdução

Nesta atividade iremos fazer crescer o nosso próprio arco-íris! Utilizando fenómenos de coesão, adesão e tensão superficial, vamos criar a nossa versão dessa manifestação tão impressionante da Natureza.



Material

- Papel de cozinha;
- Água;
- Canetas de feltro laváveis;
- 2 Taças transparentes;
- Régua;
- Tesoura.

Procedimento

1. Cortar uma folha de papel de cozinha para que fique com cerca de 12 cm de largura. Dobrar ao meio relativamente à sua dimensão maior (**A**). Ajustar o comprimento da tira de papel consoante a dimensão das taças (de seguida, o papel deverá ficar com uma extremidade a tocar na superfície da água em cada uma das taças, não deixando muita extensão de papel entre as duas).

2. Pintar retângulos de cerca de 3 cm x 1 cm em cada uma das extremidades. Utilizar as seguintes cores sequencialmente: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, roxo (**B**).



3. Encher as taças com água até cerca de metade da sua capacidade.

4. Colocar cada uma das extremidades a tocar a superfície da água em cada uma das taças (se necessário, afastar um pouco as duas taças para que o papel fique direito entre as taças, sem descair). Observar.

Explicação

O arco-íris foi produzido através de um processo chamado de capilaridade ou ação capilar. A capilaridade é uma propriedade física dos líquidos, que os faz subir ou descer tubos extremamente finos, ou para dentro de um material sólido e esponjoso, mesmo contra a força da gravidade. Para observarmos o nosso arco-íris, três forças trabalharam em conjunto: coesão, adesão e tensão superficial. As moléculas de água gostam de se juntar umas às outras - a isto chama-se coesão, que causa o fenómeno de tensão superficial. Também gostam de se colar aos sólidos, num processo

chamado adesão. Nesta experiência, utilizámos papel absorvente do rolo de cozinha. As fibras do rolo de cozinha têm muitos poros. A água é absorvida através do rolo de cozinha porque quando a primeira molécula de água adere à sua superfície e começa a mover-se para cima, puxa a molécula de água seguinte para cima com ela, como uma cadeia. Neste processo, as canetas de feltro utilizadas contêm tinta solúvel em água, e como tal, esta foi misturada com a água assim que elas se começaram a deslocar, produzindo o nosso arco-íris.



Bibliografia

[1] Adaptado de *Fun Learning for kids*: “Grow a Rainbow Science Experiment”, funlearningforkids.com/grow-a-rainbow-science-experiment (consultado em 28/04/2024).

>

Marta C. Corvo

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa. i3N|CENIMAT.

Marta Corvo é investigadora no i3N|CENIMAT, Dep. Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa, dedicada à

ressonância magnética nuclear. Além da divulgação de ciência, interessa-se pelo desenvolvimento de novos materiais para captura de CO₂, armazenamento de energia e preservação de obras de arte. marta.corvo@fct.unl.pt ORCID.org/0000-0003-0890-6133

Químicas – Ciclo de Conferências – e Podcast "Químicos Portugueses pelo Mundo"



Mais informações disponíveis em: spq.pt/quimicas_ciclo_conferencias



Mais informações disponíveis em: spq.pt/news/podcast-quimicos-portugueses-pelo-mundo

A SPQ presta homenagem às mulheres químicas com o lançamento de um ciclo de conferências. Em 2024 oito Químicas irão, mensalmente, contar-nos o seu percurso nesta ciência. As conferências são em formato eletrónico, gratuitas e carecem de inscrição prévia.

"Químicos Portugueses pelo Mundo" é um *podcast* lançado pelo Grupo de Químicos no Estrangeiro. Em 12 episódios, exploram-se as fascinantes jornadas de químicos portugueses que estão a deixar a sua marca em diversas partes do globo. Cada episódio destaca um profissional que, com o seu talento e dedicação, tem contribuído significativamente para o avanço da química em diferentes países e contextos.

XLIII Reunião Ibérica de Adsorção

A XLIII Reunião Ibérica de Adsorção realiza-se de 1 a 4 de setembro de 2024 na Fundação Dr. António Cupertino de Miranda, regressando à cidade do Porto após 20 anos, desde as edições X, em 1998, e XXIX, em 2004. Este Encontro permite reunir toda a comunidade dedicada ao estudo da adsorção na Península Ibérica e no espaço Ibero-Americano. Pretende-se que a 43.^a Reunião Ibérica de Adsorção seja um evento memorável e que decorra num ambiente propício para o intercâmbio de conhecimentos científicos e a promoção de colaborações dentro da comunidade que se dedica a esta área.



Mais informações disponíveis em: ria43.events.chemistry.pt/pt

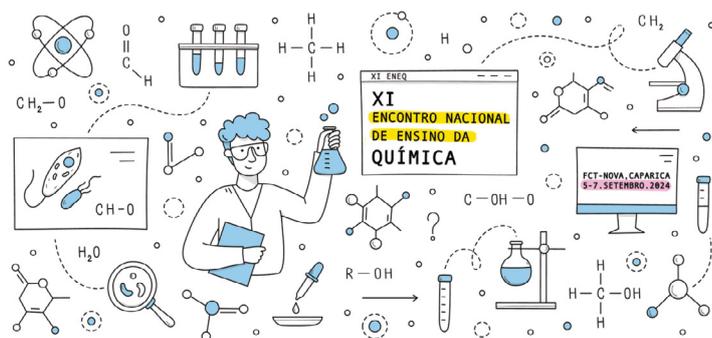
7th Edition of the Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids



Mais informações disponíveis em: imil2024.events.chemistry.pt

A 7.^a Edição do Encontro Ibero-Americano de Líquidos Iónicos (IMIL2024) terá lugar em Coimbra, de 20 a 22 de novembro de 2024. O objetivo deste Encontro é manter a tradição de fornecer uma plataforma científica para discussão e interação frutíferas entre investigadores envolvidos nas áreas dos líquidos iónicos, solventes eutéticos profundos e estruturas iónicas associadas. O IMIL2024 resulta de um esforço conjunto do DEQ da FCTUC e do DQ da UA, em parceria com a SPQ. Pela primeira vez, o IMIL2024 será precedido de uma Escola de Inverno sobre Líquidos Iónicos, agendada para a UA nos dias 18 e 19 de novembro de 2024.

XI Encontro Nacional de Ensino da Química

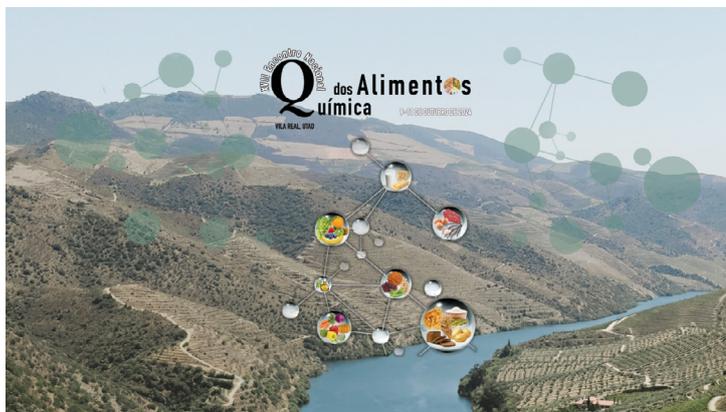


Mais informações disponíveis em: xieneq.events.chemistry.pt

O XI Encontro Nacional de Ensino da Química (ENEQ) realiza-se na Faculdade de Ciências e Tecnologia da NOVA, *Campus* da Caparica, Almada, de 5 a 7 de setembro de 2024. Num planeta com alterações climáticas, é importante desenvolver a literacia científica dos alunos à luz da sustentabilidade, tendo em conta os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Nesse contexto o Encontro tem como objetivo discutir o ensino e a aprendizagem da Química à luz dos 17 ODS, sendo o tema da mesma: “Educação Química para o Desenvolvimento Sustentável”. Neste Encontro serão divulgadas novas investigações e desenvolvimentos no ensino e aprendizagem da química, analisados diferentes ambientes de aprendizagem, novas ferramentas educacionais e novas maneiras pelas quais a neuroeducação, a tecnologia e a inteligência artificial podem ser integradas no ensino e aprendizagem da Química e apresentadas atividades que poderão ser realizadas em sala de aula. Os Comitês desta conferência convidam todos os investigadores e professores de Química e Física a participar neste evento, partilhando experiências e boas práticas, bem como contribuir para a discussão e aprofundamento de conhecimentos neste tema.

A Comissão Organizadora e Científica convida todos os interessados na área de Química dos Alimentos – académicos, representantes da indústria, agências nacionais e internacionais, autoridades reguladoras e laboratórios colaborativos – a participarem do XVII Encontro Nacional de Química dos Alimentos, que decorrerá na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), em Vila Real, entre os dias 9 e 11 de outubro de 2024. Mantendo a tradição dos eventos anteriores, o programa incluirá palestras plenárias e convidadas apresentadas por investigadores de renome no campo da Química Alimentar, bem como comunicações orais e em painel, abrangendo uma ampla gama de tópicos. A data limite para a submissão de resumos é 1 de julho de 2024.

XVII Encontro Nacional de Química dos Alimentos



Mais informações disponíveis em: xviiieqa.events.chemistry.pt

Agenda

(por razões alheias ao *Química*, alguns dos eventos poderão sofrer ajustes de calendarização)

> agosto de 2024

02 - 07 de agosto de 2024, Shenyang, China
8th International Symposium on Phytochemicals in
Medicine and Food (8-ISPMF)
529324562.wixsite.com/8-ispmf

11 - 15 de agosto de 2024, Toronto, Canadá
IWA World Water Congress & Exhibition 2024
worldwatercongress.org

11 - 16 de agosto de 2024, Toronto, Canadá
20th International Symposium on Novel Aromatic
Compounds (ISNA-2024)
isna2024.com

18 - 22 de agosto de 2024, Denver, EUA
ACS Fall 2024 National Meeting & Exposition
acs.org/content/acs/en/meetings/acs-meetings/
about/future-meetings.html

18 - 22 de agosto de 2024, Pequim, China
26th IUPAC International Conference on Physical
Organic Chemistry
icpoc26.tsinghua.edu.cn

26 - 30 de agosto de 2024, Milão, Itália
SCI 2024 - XXVIII National Congress
sci2024.org

setembro de 2024

01 - 04 de setembro de 2024, Porto, Portugal
XLIII Reunião Ibérica de Adsorção
ria43.events.chemistry.pt/pt

01 - 05 de setembro de 2024, Mainz, Alemanha
15th International Symposium on Ionic Polymerization
(IP'24)
ip-24.org

01 - 05 de setembro de 2024, Esztergom, Hungria
5th International Conference on Bio-based Polymers
and Composites (BiPoCo 2024)
bipoco.hu

01 - 05 de setembro de 2024, Roma, Itália
28th EFMC International Symposium on Medicinal
Chemistry (EFMC-ISMC 2024)
efmc-ismc.org

01 - 06 de setembro de 2024, Berlim, Alemanha
22nd International Sol-Gel Conference (SolGel 2024)
premc.org/solgel2024

03 - 05 de setembro de 2024, Rüdeshheim, Alemanha
Beilstein Nanotechnology Symposium 2024 - The
Next Generation of Nanomedicines
beilstein-institut.de/en/symposia/nanomedicine

05 de setembro de 2024, Friburgo, Suíça
SCS Fall Meeting 2024
fm24.scg.ch

05 - 06 de setembro de 2024, Roma, Itália
11th EFMC Young Medicinal Chemists' Symposium
(EFMC-YMCS 2024)
efmc-ymcs.org

05 - 07 de setembro de 2024, Costa da Caparica,
Portugal
16 European Conference on Research in Chemical
Education (ECRICE 2024)
ecrice2024.events.chemistry.pt

05 - 07 de setembro de 2024, Costa da Caparica,
Portugal
XI Encontro Nacional de Ensino da Química
xieneq.events.chemistry.pt

09 - 11 de setembro de 2024, Regensburg, Alemanha
ORCHEM 2024
gdch.app/event/orchem-2024

09 - 12 de setembro de 2024, Évora, Portugal
XIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and
Fluid Properties for Process Design (EQUIFASE 2024)
equifase.events.chemistry.pt

10 - 12 de setembro de 2024, Rüdeshheim, Alemanha
Beilstein Organic Chemistry Symposium 2024 - Main-
Group Chemistry for Modern Catalysis and Synthesis
beilstein-institut.de/en/symposia/main-group-
chemistry

10 - 13 de setembro de 2024, Lisboa, Portugal
VIII Jornadas Ibéricas de Fotoquímica (VIII JIF) e 1.^a
Conferência Franco-Ibérica de Fotoquímica (1^oFICP)
viiiijif.events.chemistry.pt

16 - 18 de setembro de 2024, Munique, Alemanha
GDCh Conference on Inorganic Chemistry
veranstaltungen.gdch.de/microsite/index.
cfm?!=11583&modus=

16 - 18 de setembro de 2024, Dresden, Alemanha
Biennial Meeting of the Macromolecular Division of
the GDCh
veranstaltungen.gdch.de/tms/frontend/index.
cfm?l=11645&modus=

16 - 18 de setembro de 2024, Mainz, Alemanha
29th Lecture Conference on Photochemistry (LCP 2024)
veranstaltungen.gdch.de/microsite/index.
cfm?l=11572&modus=

16 - 19 de setembro de 2024, Braunschweig, Alemanha
Electrochemistry 2024
veranstaltungen.gdch.de/microsite/index.
cfm?l=11580&sp_id=2

17 - 19 de setembro de 2024, Rüdeseheim, Alemanha
Beilstein Nanotechnology Symposium 2024 -
Sensing with Mechanical Systems
beilstein-institut.de/en/symposia/sensing-with-
mechanical-systems

22 - 25 de setembro de 2024, Aveiro, Portugal
SMARTER 8
smarter8.events.chemistry.pt

22 - 26 de setembro de 2024, Barcelona, Espanha
24th European Symposium on Quantitative
Structure-Activity Relationship (EuroQSAR 2024)
euroqsar.org

23 - 25 de setembro de 2024, Graz, Áustria
Österreichische Chemietage 2024
chemietage.at

23 - 25 de setembro de 2024, Avignon, França
European Technical Coatings Congress (ETCC 2024)
etcc2024.org

23 - 25 de setembro de 2024, Roma, Itália
AMYC-BIOMED 2024
2024amycbiomed.webnode.page

30 de setembro - 02 de outubro de 2024, Bielefeld,
Alemanha
German Conference on Bioinformatics (GCB)
gcb2024.de

30 de setembro - 03 de outubro de 2024, Boston, EUA
22nd Annual Discovery on Target
discoveryontarget.com

outubro de 2024

06 - 10 de outubro de 2024, Liverpool, Reino Unido
34th International Symposium on
Chromatography (ISC 2024)
isc2024.org

07 - 12 de outubro de 2024, Sochi, Rússia
XXII Mendeleev Congress on
General and Applied Chemistry
mendeleevcongress.ru/en

08 - 10 de outubro de 2024, Limburg, Alemanha
Beilstein Organic Chemistry Symposium 2024 -
Harnessing Light Energy with Molecules
beilstein-institut.de/en/
symposia/harnessing-light-energy

09 - 11 de outubro de 2024, Vila Real, Portugal
XVII Encontro de Química dos Alimentos
xviiieqa.events.chemistry.pt

16 - 18 de outubro de 2024, Brindisi, Itália
8th MS Food Days (MS2024)
spettrometriadimassa.it/Congressi/8MS-
FoodDay/info_8MSFoodDay.html

18 - 22 de outubro de 2024, Pequim, China
10th IUPAC International
Conference on Green Chemistry
greeniupac2024.org

novembro de 2024

01 - 10 de novembro de 2024, Berlim, Alemanha
9th Berlin Science Week
berlinscienceweek.com

03 - 06 de novembro de 2024, Bad
Soden am Taunus, Alemanha
18th German Conference on
Cheminformatics (GCC 2024)
veranstaltungen.gdch.de/tms/frontend/
index.cfm?l=11576&modus=

04 - 08 de novembro de 2024, Havana, Cuba
9th Latin American Symposium on Coordination and
Organometallic Chemistry (SILQCOM9)
chemistrycuba.com/es/general4

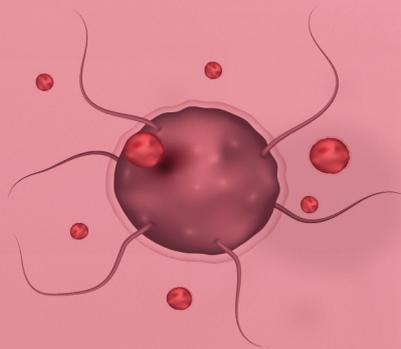
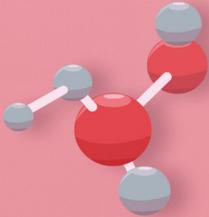
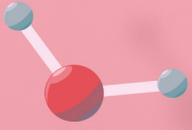
05 - 08 de novembro de 2024, Praga, Chéquia
11th International Symposium on Recent Advances in
Food Analysis (RAFA2024)
rafa2024.eu/index.html

Boletim da Sociedade
Portuguesa de Química

Química

www.spq.pt

abril-junho
Vol. 48 | N.º 173 | 2024



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA