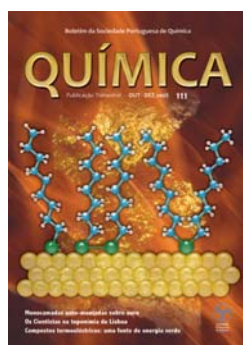


## BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



**Propriedade de**  
Sociedade Portuguesa de Química  
ISSN 0870 – 1180  
Registo na ERC n.º 125 525  
Depósito Legal n.º 51 420/91  
Publicação Trimestral  
N.º 111, Outubro – Dezembro 2008

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

**Editor**  
Jorge Morgado

**Editores-Adjuntos**  
Palmira Silva  
Helder Gomes  
Carlos Folhadela

**Comissão Editorial**  
Hugh Burrows  
Joaquim L. Faria  
Ana Lobo  
M. N. Berberan e Santos  
A. Nunes dos Santos

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

**Grafismo**  
Paula Martins

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

**Tiragem**  
1850 exemplares

**Preço avulso**  
€ 12,50  
Assinatura anual – quatro números  
€ 45,00  
(Continente, Açores e Madeira)  
Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

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

São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas. A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração podem ser encontradas nas páginas interiores deste fascículo.

Publicação subsidiada pela

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

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

<b>EDITORIAL</b>	2
<b>ORIENTAÇÕES EDITORIAIS</b>	3
<b>NOTICIÁRIO SPQ</b>	
Prof. Luis Oro é o Novo Presidente da EuCheMS	5
SHIC'08 - Solvay & Hovione Ideas Challenge	
Investigadores Portugueses Recebem Prémio de Inovação em Concurso Nacional	5
1 <sup>st</sup> PYCheM	7
Oito Nações Europeias Colaboram na Investigação em Catalise para a Sustentabilidade	8
2011 Ano Internacional da Química	8
<b>QUÍMICA E ENSINO</b>	
Problemas de Preparação para as Olimpíadas Internacionais de Química (I)	9
<i>J. Morgado</i>	
<b>LIVROS &amp; MULTIMÉDIA</b>	
Catalysis from Theory to Application - An Integrated Course	13
<b>NOTICIÁRIO ESCOLAS</b>	
Escola de Química 2008 - Universidade do Porto	15
<i>Maria das Dores Ribeiro da Silva</i>	
<b>ARTIGOS</b>	
Os Cientistas na Toponímia de Lisboa	19
<i>Isabel Cipriano, João Paulo Leal</i>	
Novos Compostos Termoeléctricos: Uma Potencial Fonte de Energia "Verde"	31
<i>A.P. Gonçalves, E.B. Lopes, C. Godart</i>	
Monocamadas Auto-Montadas de Alcanotióis - das Superfícies Planas à Estabilização de Nanopartículas de Ouro	37
<i>V.C. Ferreira, F. Silva, L.M. Abrantes</i>	
A Física nas Universidades Portuguesas	49
<i>José Ferreira Gomes, Elisabeth S. Vieira</i>	
<b>DESTAQUES</b>	57
<b>AGENDA</b>	60



**JORGE MORGADO**  
 bqumica@ist.utl.pt  
 www.spq.pt

Este número, o último de 2008, chega já no início de 2009!

Passadas as épocas festivas, é altura de fazer o balanço do ano que terminou e de estabelecer planos para o ano que começa.

O ano de 2008 foi muito agitado ao nível do ensino secundário, marcado por enormes manifestações e mediáticos processos negociais, divulgação pelos *media* e por novos meios de comunicação de casos preocupantes ocorridos em salas de aula que nos despertam para uma nova realidade. Acentuam-se as já “crónicas” dúvidas quanto ao ensino que temos. Embora não seja ainda claro como se chegará a uma normalização ou que tipo de normalização se conseguirá neste nível de ensino, é sem dúvida uma preocupação transversal a toda a sociedade.

O ano de 2009 nasce num cenário de crise generalizada, de contornos imaginados mas seguramente ainda não estabelecidos. Esta crise reflectir-se-á a vários níveis, seguramente também ao nível do ensino. As dificuldades sociais anunciadas, e já visíveis, terão seguramente impacto na Escola. Nestas circunstâncias, desejamos que 2009 passe rápido e, se possível, que não seja tão negativo como se anuncia.

Neste número do QUÍMICA divulgamos a declaração, pelas Nações Unidas, de 2011 como o Ano Internacional da Química. Pretende-se que esta oportunidade seja aproveitada para transmitir à sociedade uma imagem mais positiva da Química e mostrar a incontornável contribuição que ela tem dado no desenvolvimento e as respostas que terá que dar para enfrentarmos os vários desafios: alterações climáticas, desenvolvimento sustentável e necessidades diárias de uma população mundial crescente, com enormes assimetrias de meios e recursos. Neste contexto, o artigo sobre “Novos compostos termoeléctricos” aborda mais um exemplo em que a Química pode contribuir para a diversificação e optimização de fontes de energia verdes.

Porque há ainda fronteiras por descobrir, aconselhamos a leitura do artigo de revisão sobre “Monocamadas

auto-montadas de tióis sobre ouro”. Com as tecnologias actuais que nos permitem já “ver” átomos e moléculas isolados, pretendemos aprender a controlar a este nível a sua organização e interacções e de que forma podemos controlar as propriedades, quer ao nível nanométrico (a nanotecnologia é uma das apostas tecnológicas actuais) quer ao nível macroscópico. Só um conhecimento detalhado das “peças deste *Legó*” (átomos e moléculas, superfícies) e das suas interacções permite optimizar estas propriedades e, quiçá, descobrir propriedades novas.

A investigação que se faz nas universidades e laboratórios reflecte-se em publicações e patentes que, habitualmente, precedem o desenvolvimento de novas técnicas, tecnologias e produtos. A qualidade dessa investigação pode ser aferida. O artigo sobre “A Física nas Universidades Portuguesas” foca o desempenho das várias universidades portuguesas na área da Física em termos de publicações. Será seguramente curioso ver a relação entre o desempenho das universidades e o desenvolvimento tecnológico dos vários países da União Europeia. Não se pode pretender colher fruto sem que se cuide das sementes e se fertilize o meio em que elas se desenvolvem!

Boa leitura!

QUÍMICA, o Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, versa todos os assuntos relacionados com a Química, e em particular todos aqueles que dizem respeito à Química em Portugal.

QUÍMICA, publica entrevistas, reportagens, artigos solicitados e propostos, noticiário, resenhas de livros e outras publicações e correspondência dos leitores. É incentivada a submissão voluntária de artigos de carácter relativamente geral e escritos de modo a despertar interesse a um vasto leque de leitores.

QUÍMICA, não sendo especializado na história e filosofia da química, está aberto e pretende encorajar a publicação de contribuições nesta área. O QUÍMICA pode também incluir artigos de autores especialmente convidados para publicarem sobre temas específicos da história e da filosofia da química.

## NORMAS DE COLABORAÇÃO E INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES

- Os artigos devem ser enviados por correio electrónico, para o endereço [bquimica@ist.utl.pt](mailto:bquimica@ist.utl.pt) dirigidos ao Editor do QUÍMICA. O material submetido deverá conter o seguinte:
  - Um arquivo MS Word ou PDF com as figuras e tabelas incorporadas. O texto deve ser escrito com espaçamento duplo. Tabelas, gráficos e ilustrações devem ser numerados e incorporados com as respectivas legendas descrevendo sumariamente o seu conteúdo. As citações longas devem ficar destacadas no texto; as curtas devem ser colocadas entre aspas.
  - Um arquivo adicional devidamente identificado, por cada gráfico ou ilustração, em formato JPG, com a resolução adequada a uma boa reprodução gráfica no tamanho original.
- Os artigos devem conter um resumo de 50 a 200 palavras com a descrição do respectivo conteúdo. Salvo casos excepcionais, os textos não devem exceder cerca de 30 000 caracteres (5 a 6 páginas da revista, incluindo as figuras). As figuras deverão ter a qualidade indispensável.
- Os artigos devem seguir, tanto quanto possível, as recomendações da IUPAC quanto à nomenclatura e unidades.
- As referências devem ser numeradas consecutivamente à medida que forem citadas ao longo do texto e indicadas por um número colocado entre parênteses rectos (exemplos: [1] ou [2, 3] ou [4-8]). As referências devem ser reunidas no fim do texto, obedecendo aos seguintes formatos:

## LIVROS:

- S.J. Formosinho, *Fundamentos de Cinética Química*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.
- R.S. Turner, 'University Reformers and Professional Scholarship in Germany, 1760-1806', in L. Stone (ed.), *The University in Society*, Princeton: Princeton University Press (1974) 495-531.
- R.S. Turner, op. cit. 'University', 496-497.

## PUBLICAÇÕES PERIÓDICAS:

- G. Krager, *Nachrichten aus der Chemie* **53** (2005) 136-138.
- A.N.L. Lopes, J.G. Ferreira, *Analytical Biochemistry* **342** (2005) 195-197.

## FONTES MANUSCRITAS:

As fontes manuscritas devem conter todas as informações necessárias que permitam a localização da fonte; referências posteriores devem citar nome, data e abreviatura da fonte, caixa, número da página ou folio:

- Carta de Adolphe Wurtz a Jean-Baptiste Dumas, 15 de Fevereiro de 1864, Paris, Archives de l'Académie des Sciences, Dossier Wurtz.

## ENDEREÇOS ELECTRÓNICOS:

A utilização de endereços electrónicos deve ser evitada e limitada a fontes institucionais fidedignas; deve conter o endereço completo de modo a permitir a localização da fonte e a data de acesso.

- SDBS Web: <http://www.aist.go.jp/RIODDB/SDBS> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, acedido em 01-01-2006).

- Os agradecimentos devem ser colocados no fim dos artigos, antes das referências.
- O corpo editorial acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores. Com base nas apreciações obtidas, será decidida a aceitação, recusa das colaborações propostas, ou eventualmente a revisão dos textos pelos autores antes de tomar uma decisão definitiva.
- Em casos especiais, sujeitos à concordância da Comissão Editorial do QUÍMICA, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra lín-

gua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.

8. Os artigos submetidos para publicação no QUÍMICA não podem ser submetidos a outras revistas. A reprodução de figuras já publicadas carece da devida autorização pelo detentor dos direitos. A autorização para reproduzir imagens é inteiramente da responsabilidade do autor, o que deverá ser referido nos casos em que se aplique.
9. Os direitos de autor dos artigos publicados são propriedade da Sociedade Portuguesa de Química, não se autorizando a sua reprodução total ou parcial, mesmo sob a forma de tradução numa língua diferente, salvo com autorização escrita da Comissão Editorial.
10. No caso dos autores desejarem corrigir as provas dos textos aceites para publicação, deverão indicá-lo expressamente aquando da submissão do manuscrito.

11. As provas tipográficas dos artigos em co-autoria bem como as separatas serão enviadas para o autor responsável, a menos que o Editor seja informado do contrário.

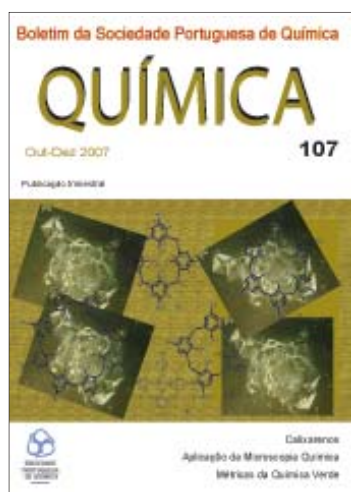
12. A inobservância de qualquer das normas de colaboração poderá levar à devolução do texto recebido.

#### CONTACTOS:

Editor do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química:

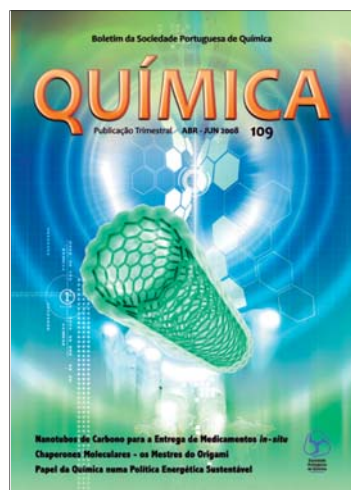
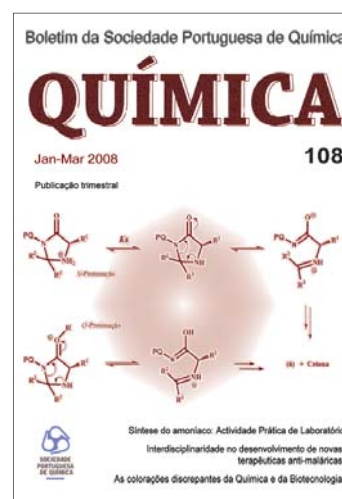
**JORGE MANUEL FERREIRA MORGADO**

Departamento de Engenharia Química e Biológica  
Instituto Superior Técnico  
Avenida Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel.: 218 418 451 \* e-mail: bqumica@ist.utl.pt

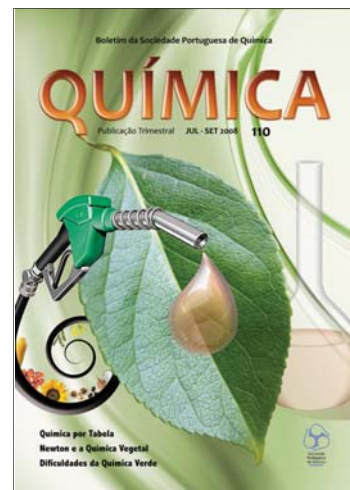


**COLABORE CONNOSCO !**

**FAÇA PARTE DO CONCEITUADO LEQUE DE AUTORES, QUE JÁ ESCREVEU E ESCREVE, PARA O QUÍMICA, E AJUDE-NOS A ENRIQUECER O MUNDO DA QUÍMICA!**



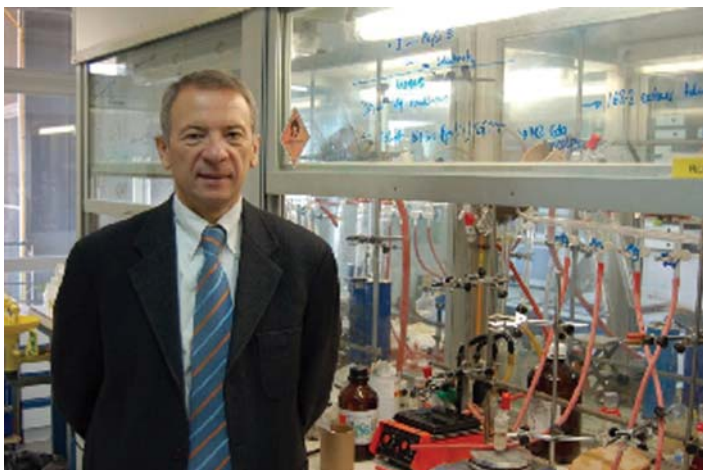
Sociedade Portuguesa de Química



## Prof. Luis Oro é o Novo Presidente da EuChEMs



European Association for Chemical and Molecular Sciences  
 Europäische Vereinigung für Chemische und Molekulare Wissenschaften  
 Association Européenne pour les Sciences Chimiques et Moléculaires  
 Европейская Ассоциация Химических и Молекулярных Наук



O Professor Luis Oro é, desde Outubro, o novo Presidente da EuChEMs, sucedendo ao Prof. Giovanni Natile. Doutorado em 1970 pela Universidade de Saragoça, Luis Oro é Professor de Química Inorgânica nessa Universidade e Director do Instituto Universi-

tário de Catálise Homogénea (IUCH), tendo sido presidente da Real Sociedade Espanhola de Química de 2000 a 2005.

Os seus interesses científicos principais estão centrados na química de

coordenação e organometálica dos metais do grupo da platina. É co-autor de mais de 500 artigos científicos sobre síntese, mecanismos reaccionais e catálise homogénea.

O Prof. Luis Oro deu uma contribuição importante para a renovação da Química, quer através da sua excelente contribuição científica quer pelas várias funções que desempenhou em Espanha e em organizações europeias, tendo sido Vice-Presidente da Fundação Europeia de Ciência (*European Science Foundation*), membro da Assembleia Europeia de Ciência e Tecnologia (ESTA), do Comité de Investigação Científica e Técnica (CREST) da UE e do Comité de Política Científica da OCDE.

## SHIC'08 - SOLVAY & HOVIONE IDEAS CHALLENGE INVESTIGADORES PORTUGUESES RECEBEM PRÉMIO DE INOVAÇÃO EM CONCURSO NACIONAL



Em resposta à iniciativa SHIC'08 Solvay & Hovione Ideas Challenge, divulgada no QUÍMICA 109 e apoiada pela SPQ, houve 81 projectos candidatos, no qual estiveram envolvidos 260 investigadores, docentes e estudantes universitários.

Os prémios SHIC'08 foram entregues, em parceria, pela SOLVAY PORTUGAL e HOVIONE, numa cerimónia de encerramento no passado dia 18 de Novembro no Museu do Oriente, onde foram revelados os vencedores dos dois prémios: **Prémio Solvay**, vocacionado para a área da engenharia química e ambiente, e **Prémio Hovione**, dirigido à química fina e desenvolvimento farmacêutico.

A cada projecto vencedor foi atribuído um prémio no valor de 10 mil euros, o qual tem como objectivo viabilizar a sua concretização.

O **Prémio Solvay** foi atribuído ao projecto "Produção de um novo biopolímero biodegradável com aproveitamento do glicerol", que apresenta, como novidade mundial, a possibilidade de transformar um resíduo do biodiesel num produto de valor acrescentado, já que se perspectiva a sua aplicação numa gama alargada de aplicações industriais, nomeadamente no sector alimentar e da cosmética, em substituição de produtos de custo mais elevado, como a goma de guar, alginatos e outros.

Uma mais-valia para o sector dos biocombustíveis e da sustentabilidade industrial, já que ao aumentar o período de vida útil de um resíduo se diminui o seu impacto no meio ambiente. Verificam-se igualmente relevantes benefícios ao nível da produção, que, por não estar dependente de condições climáticas ou sazonais, apresenta custos de

matéria-prima mais baixos, devido à grande disponibilidade em glicerol.

O projecto vencedor deste Prémio Solvay é da autoria dos investigadores Maria Reis, Filomena Freitas, Vítor Alves, Rui Oliveira e Filipe Aguiar, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa.

O **Prémio Hovione** seleccionou como vencedor o trabalho intitulado “Partículas porosas inteligentes: uma nova alternativa para libertação controlada no pulmão”, o qual promete impulsionar o sector dos medicamentos para os tratamentos de doenças do foro pulmonar como a asma e o cancro do pulmão, entre outras.

Este projecto demonstra a possibilidade de produção de partículas porosas, as quais, devido à sua baixa densidade, são mais toleradas pelos mecanismos de defesa dos pulmões, evitando a expulsão.

As referidas partículas têm ainda a característica distintiva de serem inteligentes, porque são produzidas à base de polímeros sensíveis a estímulos exteriores (pH, temperatura), utilizam solventes amigos do ambiente (dióxido de carbono a alta-pressão), que não deixam no fim das experiências quaisquer resíduos, reutilizando, desta forma, um gás com efeito de estufa.

A responsabilidade deste projecto é do grupo de investigação de Ana Isabel Aguiar Ricardo juntamente com os seus colaboradores Teresa Casimiro, Eunice Costa, Telma Barroso e Márcio Temtem, do Laboratório Associado REQUIMTE - CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Para além das ideias vencedoras, o Júri do Prémio Hovione destacou ainda os projectos: i) “Modelo computacional para prever as trajectórias e o local de deposição de partículas produzidas por inalador de pó seco em tubos reais ou virtuais”; dos investigadores Prof. João F. Pinto da Faculdade de Farmácia de Lisboa e Prof. João M. M. Sousa do Dep. de Engenharia Mecânica, do Instituto Superior Técnico; ii) “Potenciais Fármacos de Ruténio para o tratamento do cancro” da Prof. Maria Helena Garcia, do centro de Ciências Moleculares e Materiais, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa; iii) “Planeamento Óptimo da Produção” do Doutor Pedro Miguel Gil de Castro, do Instituto Nacional de Engenharia Tecnologia

e Inovação; iv) “FORTE (4T)” do Prof. José Cardoso Menezes do Dep. de Engenharia Química e Biológica, do Instituto Superior Técnico.

Esta iniciativa conjunta teve o intuito de promover a inovação no País e posicionar as duas empresas como parceiros activos do meio académico, distinguindo projectos susceptíveis de gerar valor, e decorre de uma primeira edição conduzida pela Solvay, em 2003-2004.

Os resultados agora registados espelham o desenvolvimento e a maturidade que a actividade de I&D está a atingir em Portugal, bem como a mais-valia de projectos conduzidos em parceria.

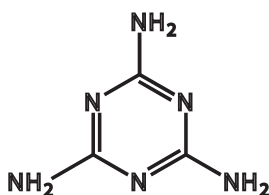
Ideia que é reforçada pela opinião do júri de avaliação, que elogia o mérito e a criatividade dos projectos candidatos.

(Do Press Release)

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### DETECÇÃO DA MELAMINA NO LEITE

A melamina é habitualmente usada como agente retardador de fogo e no fabrico de plásticos (por reacção com formaldeído dá origem a um plástico também designado por melamina).



**Melamina**  
ou 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina

A melamina foi detectada em leite em pó de origem chinesa em setembro de 2008. Foi adicionada durante o processamento do leite para aumentar artificialmente a concentração aparente de proteínas, cuja determinação é feita com base na análise da quantidade total de azoto. Este leite adulterado foi considerado responsável pela morte de quatro bebés, tendo afectado dezenas de milhar de crianças.

Havia necessidade de desenvolver uma técnica de detecção de melamina simples, rápida e barata. Dois grupos desenvolveram técnicas semelhantes, baseadas em espectrometria de massa, para determinar de forma específica e precisa o teor de melamina

(*Chem. Commun.* 2009, DOI: 10.1039/B818541G e *Chem. Commun.* 2009, DOI: 10.1039/B818059H). Além de permitirem uma análise rápida, os limites de detecção são muito inferiores aos níveis a que a melamina se torna tóxica para o homem.

Adaptado de  
“The Alchemist Newsletter  
from ChemWeb.com”

JM

## 1<sup>ST</sup> PYCHEM



O 1<sup>st</sup> Portuguese Young Chemists Meeting (1PYChem) decorreu entre os dias 15 e 17 de Outubro de 2008 no Instituto Superior Técnico. O 1PYChem foi uma organização conjunta do Grupo de Químicos Jovens (GQJ), da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e do Instituto Superior Técnico (IST).

O encontro contou com 4 conferências plenárias, 21 apresentações orais, 18 apresentações *flash*, 62 posters e mais de 130 participantes de vários pontos do país e também da Roménia, Espanha, Alemanha, Estados Unidos da América, Bélgica, Suécia e França. A maioria dos participantes era constituída por jovens investigadores a realizarem trabalhos de mestrado, doutoramento e pós-doutoramento. As apresentações proferidas cobriram os mais variados temas da Química: Química Orgânica, Inorgânica, Catalise, Materiais e Química Terapêutica, entre outras.

As conferências plenárias tiveram um cariz mais tutorial sobre temas transversais às diversas áreas da Química e foram proferidas pelo Prof. Dr. Stephen Caddick (UCL, Londres) – “Synthetic Chemistry: Underpinning Science for Biology and Medicine”, Prof. Dr. João Rocha (U. Aveiro) – “New Light-

-Emitting Zeolites and Metal Organic Frameworks”, Prof. Dr. João Pedro Conde (IST) – “Top-down nanotechnology: how to sculpt a nano-object” e Prof. Dr. Carlos Romão (ITQB) – “Coordination Chemistry: Trends and Challenges”.

O 1PYChem premiou as melhores comunicações *flash* e os melhores posters, sendo o júri constituído pelo Prof. Dr. Stephen Caddick (UCL, Londres) e Prof. Dr. Carlos Afonso (IST). Os premiados na categoria de melhor comunicação *flash* foram: Konstantin Luzyanin (IST), Pedro Mateus (ITQB) e Sandra Gouveia (U. Madeira). Os prémios para melhores posters foram atribuídos a Vera Augusto (IST), Marta Carrasco (IST) e Jesús Díaz (U. Estremadura, Espanha).

Durante o 1PYChem, o Grupo de Químicos Jovens apresentou e discutiu as actividades que desenvolverá no futuro, como a divulgação da Química na sociedade, incentivo ao empreendedorismo e estreitamento das ligações ao mundo empresarial. Foi pedido aos participantes que contribuam com ideias para as diferentes iniciativas promovendo uma maior dimensão e visibilidade ao GQJ.



Sessão de abertura (esquerda) e uma das sessões de posters (direita) do 1PYChem

Espera-se que o PYChem se estabeleça como um fórum de discussão incontornável no panorama científico nacional, estreitando laços de cooperação e colaboração entre os jovens químicos.

A Comissão Organizadora do 1PYChem queria agradecer a todos os participantes pela elevada quali-

dade das apresentações e ainda aos patrocinadores pelo seu apoio a este evento. E desejar Boa Sorte à organização do 2PYChem que já está marcado para 2010 em Aveiro.

*Até Breve e Boa Sorte Aveiro 2010.*

Carlos Baleizão, Frederico Ferreira e Pedro Gois

### MENSAGEM DO PROF. STEPHEN CADDICK PARA A ORGANIZAÇÃO DO 1PYCHEM:

“It was a real pleasure to participate in this meeting and give one of the plenary lectures. The organisers are to be congratulated not only on putting on an excellent inaugural event for PYChem but also in founding the group (GQJ).

The meeting showed that Portuguese Chemistry is in very good shape and it is important that the group works together to ensure that Portuguese Chemistry is widely publicised, because you have a great deal to ce-

lebrate and build upon. The meeting highlighted the depth and breadth of talent that you have available and it is important that there is continued and sustained support for research in all areas of chemical sciences in Portugal.”

## OITO NAÇÕES EUROPEIAS COLABORAM NA INVESTIGAÇÃO EM CATÁLISE PARA A SUSTENTABILIDADE



Foram criados seis projectos transnacionais na área da catálise para a sustentabilidade através da ACENET (*Applied Catalysis European Network*), a ERANET para a Catálise Aplicada na Europa. Os projectos têm um objectivo comum: alargamento do conhecimento e capacidade Europeus na área chave do fabrico catalítico eficiente, do ponto de vista energético e do carbono, de combustíveis e produtos químicos. Cada projecto corresponde a uma colaboração interdisciplinar indústria-universidade envolvendo pelo menos três países. Ministérios de Investigação e agências de financiamento de oito Estados Membros da UE disponibilizaram 4,5 milhões de euros de fundos nacionais para esta iniciativa; ao todo, serão financiados 21 grupos de investigação universitários e da indústria, havendo ainda a contribuição de 14 parceiros industriais associados para a investigação.

Os investigadores dos consórcios envolvidos nestes projectos desenvolverão o seu trabalho em aspectos tão variados como a produção de hidrogénio a partir de bioalcoóis ou a conversão de biomassa sólida em combustíveis renováveis e produtos químicos, para desenvolverem uma tecnologia que permita a conversão a baixa temperatura dos gases de

efeito de estufa, metano e dióxido de carbono, em monóxido de carbono e hidrogénio, que são matérias primas importantes para a produção de hidrocarbonetos líquidos. Pretende-se fortalecer a posição da Europa num ambiente global de crescente competitividade, em linha com os objectivos da Agenda de Lisboa.

Os seis projectos foram seleccionados de um conjunto de 30 propostas recebidas, com base nos critérios de excelência científica, impacto potencial numa indústria sustentável e a qualidade do consórcio. Foram também estabelecidos pela ACENET planos de monitorização e de governação dos projectos.

As tecnologias catalíticas são usadas no fabrico de combustíveis, produtos químicos e farmacêuticos, assim como na produção de alimentos, produtos de limpeza e no controle de poluição. A Catálise Aplicada é uma ciência altamente interdisciplinar que engloba a química e a engenharia química mas também a ciência de materiais, engenharia de reacções e outras áreas. Tem um enorme potencial para abordar muitas áreas da actividade socio-económica e muitos dos desafios que se colocam actualmente à Europa, tais como, a sustentabilidade

de e a produção sustentável, energias renováveis e protecção ambiental. A Catálise Aplicada tem, por isso, um enorme impacto na prosperidade económica e social mundial e é uma tecnologia vital para a Europa.

ACENET, a Rede Europeia de Catálise Aplicada (*Applied Catalysis European Network*) fundada em 2004, é um excelente exemplo do esquema ERANET, criado pela Comissão Europeia no contexto do Sexto Programa Quadro para melhorar a coordenação das actividades nacionais de investigação entre os Estados Membros. Ministérios e agências de França, Alemanha, Grécia, Irlanda, Itália, Holanda, Polónia, Portugal, Espanha e Reino Unido colaboram no Programa ACENET, que continuará até 2010. Durante os próximos dois anos haverá uma segunda chamada de projectos de investigação transnacionais, desenvolvimentos na rede de programas de educação e uma iniciativa conjunta para um plano ("roadmap") que tem por objectivo fortalecer a colaboração entre os ministérios e as agências de financiamento nacionais.

*Adaptado do Press Release da ACENET de Outubro.*

*Em [www.acenet.net](http://www.acenet.net) está disponível informação adicional.*

## 2011 ANO INTERNACIONAL DA QUÍMICA

A 63ª sessão da Assembleia Geral da Nações Unidas declarou 2011 como o Ano Internacional da Química. A resolução foi apresentada pela Etiópia, com o patrocínio formal de mais de 35 países e o apoio de muitos outros. O texto da resolução, apresentado no contexto da Agenda para o Desenvolvimento Sustentável (acessível em <http://www.un.org/ga/second/63/proposals->

[list.shtml](#)), reconhece que o conhecimento que a humanidade possui da natureza dos materiais do nosso mundo assenta, em particular, no nosso conhecimento de química. Realça que a educação sobre e em torno da química é essencial para abordar os desafios que se apresentam actualmente à humanidade, como as alterações climáticas globais, providenciando fontes

sustentáveis de água potável, alimentos e energia, e a manutenção de um meio ambiente adequado ao bem estar de toda a humanidade. A IUPAC e a UNESCO lançarão em breve um *press release* conjunto. Espera-se que a celebração e a promoção da química que se aproximam permitam realçar o seu papel positivo nas nossas vidas. Há desafios que só a química pode enfrentar.



## PROBLEMAS DE PREPARAÇÃO PARA AS OLIMPIADAS INTERNACIONAIS DE QUÍMICA (I)

As Olimpíadas Internacionais de Química (*IChO*) têm já 40 anos de existência. A edição de 2009 decorrerá no Reino Unido e espera-se que envolva cerca de 300 estudantes de 70 países. É a Sociedade Real de Química (*Royal Society of Chemistry*) que organiza a selecção da equipa do Reino Unido para a *IChO*. Como suporte para essa selecção, e também para encorajar os alunos das escolas em geral, a Sociedade Real de Química do Reino Unido publicou uma série de problemas. Inicia-se aqui a publicação de alguns deles. Séries mais antigas e respostas podem ser encontradas em [www.rsc.org/olympiad](http://www.rsc.org/olympiad).

### SORVETES DE LIMÃO

Os sorvetes de limão são doces que contêm sorvete revestido com uma camada de açúcar com sabor. O sorvete contém hidrogenocarbonato de sódio e ácido tartárico (ácido 2,3-dihidroxibutanodióico).

- Admitindo que todo o açúcar presente é sacarose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , escreve uma equação para a combustão completa do açúcar.
- A entalpia de combustão padrão da sacarose é  $-5644 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calcula a energia libertada quando um sorvete contendo 6,70g de sacarose é completamente queimado.
- Uma pessoa necessita de consumir cerca de 2500 calorias dietéticas por dia. Considerando que  $1\text{kJ}=0,239$  calorias dietéticas, quantos gelados deve consumir para satisfazer a necessidade diária de calorias dietéticas.

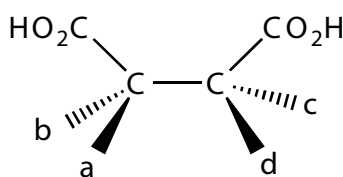
O sorvete produz uma leve sensação de efervescência na boca quando o ácido tartárico reage com o hidrogenocarbonato de sódio produzindo dióxido de carbono. Numa experiência de laboratório, um sorvete de limão doce produz  $6,00 \text{ cm}^3$  de dióxido de carbono.

- Calcula as massas mínimas de ácido tartárico e de hidrogenocarbonato de sódio necessárias para produzir este volume de dióxido de carbono (considera que 1 mole de qualquer gás ocupa  $24,0 \text{ dm}^3$  à temperatura e pressão ambientes).

Um átomo de carbono ligado a quatro grupos diferentes é designado por

centro quiral ou átomo de carbono assimétrico. Uma molécula que contém um só centro quiral existe como dois estereoisómeros (isómeros contendo os mesmos grupos ligados aos mesmos átomos). Estes estereoisómeros não são sobreponíveis com a sua imagem no espelho designando-se por *enantiómeros*. Se uma molécula contiver mais do que um centro quiral, o número de estereoisómeros aumenta e alguns dos estereoisómeros podem ser sobreponíveis com as suas imagens no espelho.

- Fazendo as substituições adequadas de **a**, **b**, **c**, e **d** na estrutura que se mostra abaixo, desenha todos os diferentes estereoisómeros possíveis do ácido tartárico, indicando claramente quais são enantiómeros (se houver alguns).



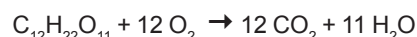
- O ácido cítrico é usado para dar sabor aos sorvetes de limão. A sua fórmula pode ser escrita como  $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ . Quantos carbonos assimétricos contém esta molécula?

### ANÁLISE

Este problema é acessível e permite colocar os estudantes com disposição para abordarem as questões mais exigentes que surgirão.

- A equação é fácil de escrever logo que os produtos  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  tenham

sido identificados.



- As moles de sacarose ( $M_r = 342$ ) presentes num sorvete de limão são  $6,70/342$ , pelo que a energia libertada é  $(6,70/342) \times 5644 = 111 \text{ kJ}$ .
- Este cálculo deve encorajar os estudantes sensíveis a não comer demasiados doces!

111 kJ equivalem a  $111 \times 0,239 = 26,5$  calorias dietéticas, pelo que 2500 calorias dietéticas podem provir de  $2500/26,5 < 95$  sorvetes.

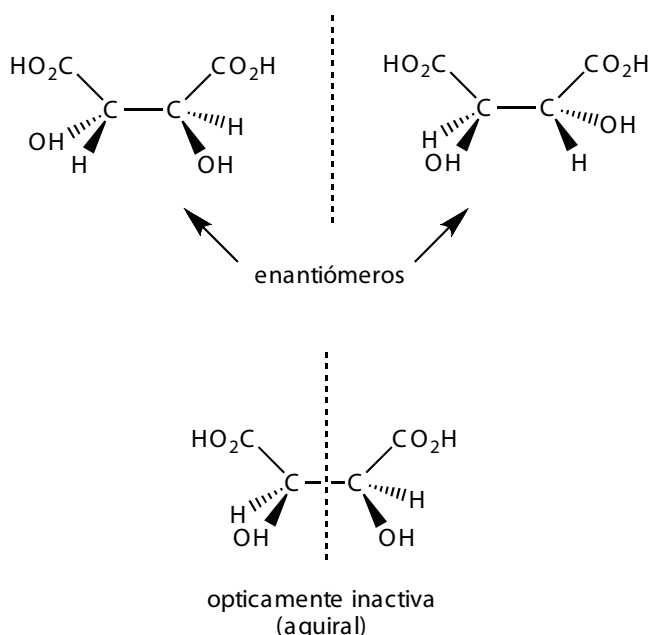
- Esta é uma pergunta um pouco mais artilosa. Os estudantes têm que perceber a partir do nome sistemático do ácido tartárico que este produz dois prótons  $\text{H}^+$ . Os estudantes devem tentar escrever a equação completa para a reacção, mas é mais simples verificar que 1 mole de ácido tartárico reage com 2 moles de  $\text{NaHCO}_3$  para produzir duas moles de  $\text{CO}_2$ . Consequentemente, o cálculo é:

$6,00/24000 = 2,5 \times 10^{-4}$  moles de  $\text{CO}_2$  produzidas, pelo que a massa de ácido tartárico ( $M_r = 150$ ) é  $= (1/2) \times 2,5 \times 10^{-4} \times 150 = 0,0188 \text{ g}$  e a massa de hidrogenocarbonato de sódio ( $M_r = 84$ ) é  $= 2,5 \times 10^{-4} \times 84 = 0,0210 \text{ g}$ .

- Esta é uma pergunta típica das Olimpíadas em que se testa mais o raciocínio que a memória.

Desenhando a estrutura do ácido tartárico, pode parecer que há quatro estereoisómeros (dado que há

dois carbonos assimétricos, cada um pode ter uma orientação de rotação “à esquerda” e “à direita”), mas como os centros quirais são idênticos só há de facto três. A sua estrutura mostra-se abaixo. As duas moléculas que são imagem no espelho uma da outra e não são sobreponíveis são enantiómeros. O terceiro isómero contém um plano de simetria e por isso não é opticamente activo, dizendo-se *aquiral*.



uma pequena reserva. Admitindo que uma “formiga típica” injecta 80% do seu ácido metanóico, qual é o volume total de ácido metanóico puro contido numa “formiga típica”?

ii) Quantas “formigas típicas” teriam que ser destiladas para produzir 1,0 dm<sup>3</sup> de ácido metanóico puro ?

O bicarbonato de sódio (hidrogenocarbonato de sódio) é muitas vezes usado para tratar as picadas das formigas.

em que [H<sup>+</sup>] representa a concentração dos iões hidrogénio em mol.dm<sup>-3</sup>.

d) O pH da solução de ácido metanóico produzido acima era 2,43. Qual a concentração de iões hidrogénio nesta solução ?

O ácido metanóico é um ácido fraco e, portanto, é apenas parcialmente ionizado em solução



e) Calcula a percentagem de moléculas de ácido metanóico que se encontram ionizadas nesta solução.

A constante de acidez, K<sub>a</sub>, é uma medida da grau de ionização de um ácido fraco. Para o ácido metanóico esta constante é definida como:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

f) Calcula a constante de acidez para o ácido metanóico.

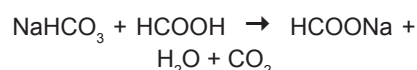
### ANÁLISE

Algumas partes desta questão envolvem cálculos simples, enquanto que as partes finais têm explicados os conceitos mais complicados pelo que devem ser acessíveis a estudantes que estejam preparados para pensar.

a) i) Uma “formiga típica” deve conter 6,0x10<sup>-3</sup>x0,5x100/80=3,75x10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> de ácido metanóico puro; dado que os dados são fornecidos com apenas dois algarismos significativos a resposta deve ser dada como 3,8x10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>.

ii) O número de “formigas típicas” = 1000/(3,75x10<sup>-3</sup>)=2,7x10<sup>5</sup>. É conveniente que os estudantes considerem se a sua resposta é ou não realista.

b) i) A equação para a reacção entre o hidrogenocarbonato de sódio e o ácido metanóico é provavelmente pouco familiar, mas é basicamente a mesma que outras reacções ácido/carbonato



ii) A formiga injecta (6,0x10<sup>-2</sup>x0,5)cm<sup>3</sup> de ácido metanóico puro; este tem uma massa de (6,0x10<sup>-3</sup>x0,5x1,2)g,

f) Se a estrutura do ácido cítrico for desenhada claramente torna-se evidente que não contém centros quirais: o átomo de carbono central possui dois grupos CH<sub>2</sub>COOH idênticos.

### FORMIGAS

O ácido carboxílico mais simples designa-se por ácido metanóico e tem a fórmula HCOOH. Ocorre naturalmente nas formigas e foi em tempos preparado por destilação destas. Este facto deu origem ao nome primordial do ácido metanóico – ácido fórmico – a partir da palavra latina *formica* para formiga.

Quando uma formiga morde, ela injecta uma solução contendo 50% em volume de ácido fórmico. Uma formiga pode, tipicamente, injectar um volume de cerca de 6,0x10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> desta solução.

a) i) Quando se é mordido por uma formiga, ela não injecta a totalidade do seu ácido metanóico ficando com

b) i) Escreve a equação para a reacção entre o hidrogenocarbonato de sódio e o ácido metanóico.

ii) Considerando que a densidade do ácido metanóico é 1,2 g . cm<sup>-3</sup>, quantas moles de ácido metanóico são injectadas por uma “formiga típica”?

iii) Que massa de hidrogenocarbonato de sódio seria necessária para neutralizar completamente a picada desta formiga ?

c) O ácido metanóico injectado dissolve-se na água do corpo para produzir uma solução de ácido metanóico. Admitindo que se dissolve imediatamente em 1,0 cm<sup>3</sup> de água do corpo, calcula a concentração da solução de ácido metanóico que se forma (pode ignorar-se, neste cálculo, o volume do próprio ácido metanóico).

O pH de uma solução está relacionado com a concentração de iões hidrogénio pela relação:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

o que representa:

$$6,0 \times 10^{-3} \times 0,5 \times 1,2/46 = 7,8 \times 10^{-5} \text{ moles de ácido metanóico.}$$

iii) Precisamos  $7,8 \times 10^{-5}$  moles de  $\text{NaHCO}_3 = 7,8 \times 10^{-5} \times 84 = 6,6 \times 10^{-3}$  g ou 6,6 mg, o que parece razoável.

c) A concentração de ácido metanóico é, obviamente,  $7,8 \times 10^{-5}$  moles em  $1,0 \text{ cm}^3$  ou  $0,0010 \text{ dm}^3$  de solução, i.e.  $7,8 \times 10^{-5}/0,0010 = 7,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

d) Os estudantes podem não ter ainda calculado o pH, por isso a fórmula é dada; usando a máquina de calcular podem calcular a concentração de  $\text{H}^+$  como  $3,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

e) A percentagem de moléculas  $\text{HCOOH}$  que se ionizam é pois:

$$(3,7 \times 10^{-3}/7,8 \times 10^{-2}) \times 100 = 4,8\%$$

Este resultado mostra que os ácidos fracos se ionizam muito pouco.

f) A parte final do cálculo é um pouco mais difícil; os estudantes têm que calcular a constante de dissociação do ácido metanóico usando a fórmula dada. A concentração de iões  $\text{HCOO}^-$  é igual à concentração de iões  $\text{H}^+$  (neste caso considera-se desprezável a contribuição da água para a concentração de  $\text{H}^+$ ). A concentração do ácido não dissociado,  $\text{HCOOH}$ , já não é  $7,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  dado que algumas das moléculas se ionizaram; esta concentração é assim reduzida pelas moléculas ionizadas, i.e.  $3,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Assim, a constante de dissociação do ácido metanóico (constante de acidez) é:

$$K_a = (3,7 \times 10^{-3})^2 / (7,8 \times 10^{-2} - 3,7 \times 10^{-3}) = 1,8 \times 10^{-4}$$

Às respostas no intervalo  $1,8 - 1,9 \times 10^{-4}$ , com ou sem unidades, é atribuída a cotação total.

## FULMINATO DE MERCÚRIO

O fulminato de mercúrio (II),  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , foi conhecido como um explosivo super-sensível durante 300 anos, mas, sendo muito difícil de manusear, a sua estrutura cristalina só foi determinada em 2007. Para evitar provocar uma explosão o composto teve que ser sintetizado no escuro num processo que os investigadores descreveram como

“bastante delicado”.

Por detonação o fulminato de mercúrio (II) decompõe-se formando três produtos: dois destes são gases, dois são elementos.

a) Escreve a reacção de detonação do fulminato de mercúrio (II).

b) Calcula, usando um ciclo energético ou outra abordagem, a entalpia de reacção padrão para esta detonação tendo em conta as entalpias de formação padrão,  $\Delta_f H^\circ$ , indicadas na tabela (nota que nem todos os dados são necessários).

Composto	$\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{HgO}$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{NO}$	$\text{NO}_2$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	+386	-91	-111	-394	+90	-33

O fulminato de mercúrio pode ser descrito como um composto *organometálico*, que significa que possui uma ligação metal-carbono. O ião fulminato é um ião triatómico com uma carga -1. Os espectros de infravermelhos de fulminatos incluem uma vibração na região das ligações triplas.

c) Sugere uma estrutura para o fulminato de mercúrio (II), evidenciando o número e tipo de ligações entre os átomos.

O cianato de mercúrio (II) é um isómero do fulminato de mercúrio (II). De facto, cianatos e fulminatos foram os primeiros exemplos conhecidos de isómeros em química. O cianato de mercúrio (II) não é um composto organometálico mas o seu espectro de infravermelhos mostra um modo de vibração na região das ligações triplas.

d) Sugere a estrutura do cianato de mercúrio (II), evidenciando o número e tipo de ligações entre os átomos.

A protonação dos cianatos dá origem ao ácido ciânico, que isomeriza para formar o ácido isociânico,  $\text{HNCO}$ . Este timeriza espontaneamente para formar o ácido cianúrico,  $(\text{HNCO})_3$ . Há duas estruturas diferentes do ácido cianúrico que coexistem em equilíbrio. Em ambas as estruturas os três átomos de qualquer dos elementos ocupa posições simetricamente equi-

valentes; uma estrutura parece ser aromática.

e) Mostrando todas as ligações, desenha duas estruturas possíveis do ácido cianúrico.

## ANÁLISE

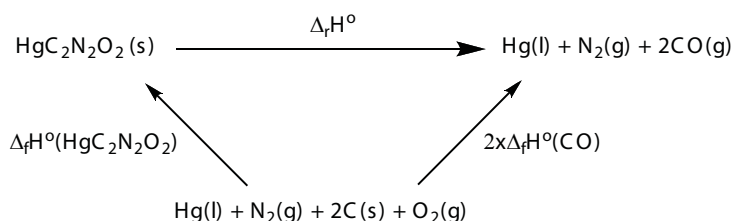
Não é suposto que os estudantes tenham qualquer conhecimento dos iões fulminato ou cianato ou de qualquer dos ácidos relacionados. Necessitam aplicar de forma lógica a informação dada nas questões, bem como fazer cálculos de um ciclo energético e usar as valências do carbono, azoto e oxigénio para sugerir as estruturas.

a) É importante que o estudante perceba que a decomposição do fulminato de mercúrio por detonação não envolve qualquer reacção com oxigénio ou outra coisa qualquer – ocorre uma decomposição pura. É dito que dois dos produtos são elementos. Estes são, muito provavelmente, os elementos menos reactivos no composto que deverão permanecer não combinados após detonação. O azoto é muito conhecido como elemento inerte e é um candidato provável. (De facto, a maioria dos explosivos contém azoto pelo que é produzido  $\text{N}_2$ , com a formação muito exotérmica da sua ligação). O mercúrio é um metal não reactivo; carbono e oxigénio são muito mais reactivos, e encontram-se muitas vezes ligados quimicamente. O preâmbulo menciona também que dois dos produtos são gases. Admitindo que o azoto é um deles, tal é consistente com a existência de carbono e oxigénio ligados entre si, formando monóxido de carbono (um gás), e sendo mercúrio (um líquido) o outro produto. Estas conclusões apontam para a seguinte reacção:



b) Esta é uma pergunta típica de ciclos de entalpias excepto que neste caso são fornecidos dados que não são necessários. (Se apenas

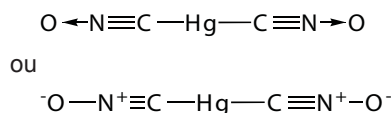
tivessem sido fornecidos os dados para  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$  e  $\text{CO}$ , tal conduziria à resposta à questão a)). Como as entalpias de formação padrão dos elementos são, por definição, nulas, estas não constam da tabela. A entalpia de reacção é dada pela soma das entalpias de formação dos produtos menos as entalpias de formação dos reagentes. Ou seja,



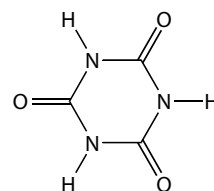
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2) + (2x\Delta_f H^\circ(\text{CO})) \\ &= -486 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (2x(-111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})) = -608 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Note-se que esta é uma reacção muito exotérmica atendendo a que se trata de uma reacção de decomposição (que são habitualmente endotérmicas). Este facto conjugado com o gás libertado na reacção são consistentes com o facto de o fulminato de mercúrio (II) ser um bom explosivo.

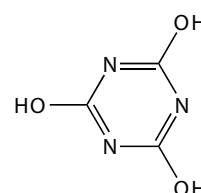
c) O ião fulminato é triatómico, pelo que o fulminato de mercúrio (II) deve ser  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  e o ião fulminato deve ser  $(\text{CNO})^-$ . É referido que existe uma ligação metal-carbono; esta é provavelmente uma ligação simples dado que o ião tem uma carga unitária, com a carga negativa do ião formalmente no carbono. O fulminato de mercúrio (II) tem pois o grupo  $\text{C-Hg-C}$ ; as ligações mercúrio-carbono têm um carácter covalente significativo. O espectro de infravermelho indica que existe uma ligação tripla. Como o carbono tem uma valência 4 isto sugere que o ião fulminato é linear com o carbono triplamente ligado ao azoto (dado que o azoto tem valência 3). Como esta ligação tripla satisfaz a valência tripla do azoto, a sua ligação ao oxigénio deve ser uma ligação dativa. Esta ligação dativa envolve dois electrões do azoto que satisfazem a valência do oxigénio. A estrutura pode então ser escrita com uma seta representando a ligação dativa ou uma ligação covalente normal combinada com cargas formais associadas a uma transferência electrónica:



d) Como o ião cianato contém também uma ligação tripla, conterà provavelmente a ligação tripla  $\text{CN}$ , dado que não existe uma forma



Esta molécula pode desenhar-se de forma diferente mantendo a alternância entre o carbono e o azoto no ciclo hexagonal. O hidrogénio pode ligar-se ao oxigénio, movimentando a ligação dupla para o anel:

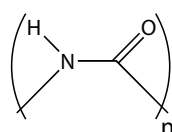


Mantém-se a simetria do anel e as valências dos átomos são respeitadas. Nesta forma há alternância de ligações simples e duplas no anel o que se associa aos seis átomos de carbono do anel do benzeno. Este é o isómero que se considera aromático.

óbvia de desenhar a estrutura do ião com uma ligação tripla  $\text{CO}$  ou  $\text{NO}$ . Outra forma de escrever o ião com uma ligação tripla  $\text{CN}$  é ligar o carbono ao oxigénio. Com uma ligação simples  $\text{OC}$ , satisfazendo a valência do carbono, o oxigénio teria que ficar com uma carga negativa, para satisfazer a valência do oxigénio. A ligação ao ião mercúrio é então feita através do oxigénio, o que é consistente com o facto de o cianato de mercúrio (II) não ser organometálico. A sua estrutura é pois:



e) A estrutura do ácido isocianico é pois  $\text{H-N=C=O}$ . A forma mais provável de esta molécula polimerizar é estabelecer as ligações entre os monómeros através do carbono e do azoto, dado que tendo maior valência que o oxigénio e o hidrogénio, têm mais ligações disponíveis. Polimerizando através da ligação  $\text{N=C}$ , de forma semelhante à polimerização de alcenos,

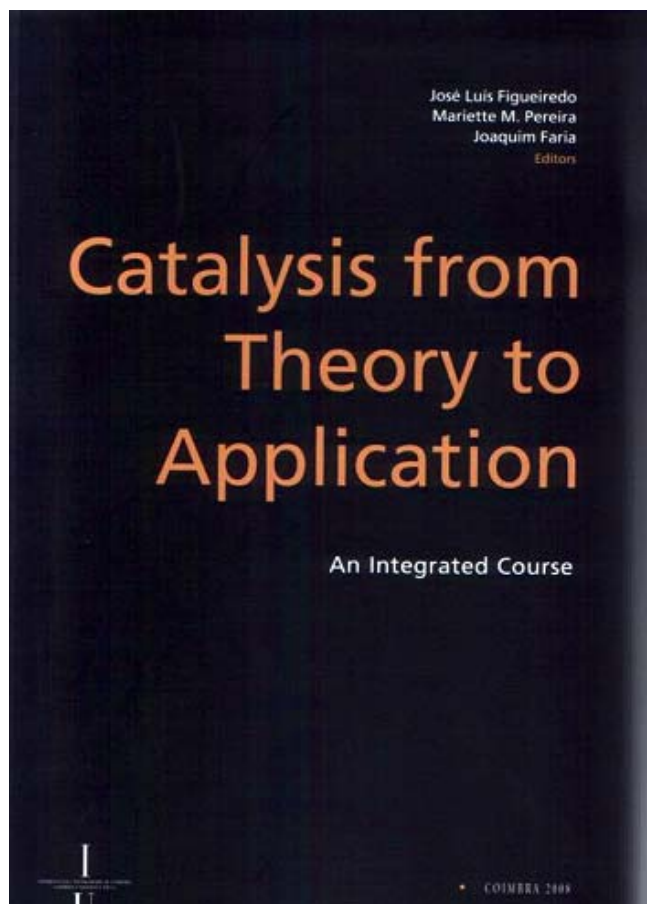


Se este fragmento trimerizar formando um anel, este teria a estrutura

JM

## CATALYSIS FROM THEORY TO APPLICATION. AN INTEGRATED COURSE

POR JOSÉ LUÍS FIGUEIREDO,  
MARIETTE M. PEREIRA, JOAQUIM FARIA



Coimbra University Press, Coimbra, 2008,

XXI+587 pág.

ISBN 978-989-8074-35-5

Este livro contém as lições do “Curso Integrado sobre Catálise” (CIC2006) organizado em 2006 pela Divisão de Catálise e Materiais Porosos da Sociedade Portuguesa de Química e pelo Departamento de Química da Universidade de Coimbra, com o apoio da Delegação do Porto da SPQ.

O programa do Curso seguiu as directrizes estabelecidas pela ERA-Net ACENET (*Applied Catalysis European Network*), a que correspondem as quatro primeiras secções do livro, nomeadamente: catálise heterogénea, catálise homogénea, fotocatalise e electrocatálise.

Na secção final aborda-se o planeamento experimental.

O livro destina-se principalmente:

- aos estudantes;
- aos investigadores, e;
- aos profissionais de Química e Engenharia Química que pretendam adquirir uma visão integrada da Catálise Aplicada.

### COMO TRANSFORMAR VINHO BARATO NUM BOM VINTAGE

Um vinho não pode ser bebido antes de decorrerem seis meses após a fermentação maloláctica. Bebido antes de decorrido este tempo, é intragável e podem esperar-se distúrbios estomacais, uma sede avassaladora e a pior ressaca do mundo! O vinho tinto em particular demora mais tempo para adquirir o necessário equilíbrio e complexidade. Pode levar até 20 anos para atingir a perfeição.

Durante o envelhecimento, o vinho torna-se menos ácido devido à reacção do etanol com ácidos orgânicos, originando uma vasta quantidade de compostos aromáticos (ésteres). Os componentes desagradáveis precipitam e o vinho torna-se mais claro e estável. Os vinhos tintos suavizam-se devido à reacção quer entre as moléculas de tanino (de sabor amargo) quer destas com moléculas de pigmentos, para formarem polímeros. Ao mesmo tempo, fixam moléculas voláteis que contribuem para o aroma do vinho. Estas reacções levam tempo e necessitam de um fornecimento pequeno mas estável de oxigénio.

Nos vinhos envelhecidos em barris de madeira esta é permeável ao oxigénio. Quando o envelhecimento é feito em tanques de aço, são injectadas bolhas microscópicas de oxigénio.

Vivendo numa sociedade cada vez mais imediatista e em particular em países onde existe uma crescente procura deste néctar, seria útil dispor de uma alternativa que acelerasse aquele processo, permitindo colocar o vinho mais rapidamente no mercado, reduzindo custos de armazenamento.

Por outro lado, seria também muito interessante poder transformar um vinho mau num *vintage*, recorrendo a um tratamento rápido. Várias técnicas têm sido propostas, mas sem que haja evidência científica para a sua eficácia.

O Prof. Xin An Zeng, um químico da *South China University of Technology* em Guangzhou, tendo como ponto de partida estudos do efeitos de campos eléctricos na indústria alimentar, propôs um protótipo para tratar vinho com campos eléctricos variáveis e durante vários períodos de tempo.

Este protótipo, proposto por Zeng e colaboradores (*Innovative Food Science and Emerging Technologies* **9** (2008) 463-468), consiste em dois eléctrodos de titânio (duas placas a 20 cm uma da outra) entre os quais passa um tubo por onde se faz circular o vinho. É aplicada uma tensão alternada aos dois eléctrodos, gerando campos eléctricos até 900 V/cm.

Como a conduta por onde passa o vinho é isoladora, a corrente eléctrica gerada no vinho é muito baixa (<10mA), gerando pouco calor. Usando um vinho *Cabernet Sauvignon* com 3 meses de idade, os autores analisaram o efeito do campo eléctrico e do tempo de permanência do vinho sob o efeito desse campo, analisando a composição do vinho (usando técnicas cromatográficas) e, com a ajuda de 12 enólogos experientes, avaliaram a qualidade sensorial do vinho.

Concluíram que, do ponto de vista sensorial, o tratamento óptimo consistia em submeter o vinho a 600 V/cm durante 3 minutos. O vinho ficava mais harmonioso e equilibrado, assemelhando-se a um vinho envelhecido e mantendo a identidade de um *Cabernet Sauvignon*.

Do ponto de vista da composição química, verificaram que este tratamento induzia um aumento das reacções entre alcoóis e ácidos para formar ésteres, promovia uma redução da concentração de alcoóis de cadeia longa (responsáveis por maus cheiros e sensação de boca queimada) e ocorria também um aumento do aroma e percepção frutada, resultante do aumento da concentração de ésteres.

Um aumento do tempo de tratamento ou do campo eléctrico promovia uma deterioração da qualidade sensorial do vinho.

A selecção das condições adequadas permite assim reduzir o tempo de envelhecimento dos vinhos e melhorar vinhos de baixa qualidade.

Certamente que os tradicionalistas insistirão que a obtenção de um bom vinho depende da qualidade genuína e de um envelhecimento longo e lento em barris de carvalho seguido de anos de armazenamento em caves frescas e escuras. Pode esta solução reduzir esse tempo de espera ?

*Adaptado de "New Scientist",  
págs. 58-59, número 2687,  
de 20 de Dezembro.*

JM

## ESCOLA DE QUÍMICA 2008 – UNIVERSIDADE DO PORTO

A 2ª edição da Escola de Verão em Química realizou-se no Departamento de Química (DQ) da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (UP), de 7 a 11 de Julho de 2008, integrada nas actividades da Universidade Júnior, que garantiu todo o apoio logístico (alojamento na Residência Professor Novais Barbosa e refeições nas cantinas dos Serviços Sociais).

Mais uma vez, tivemos o privilégio de receber vinte jovens formandos entre os quinze e os dezassete anos, com elevado nível intelectual e qualidades de trabalho excepcionais, o que, aliado ao generoso empenho do Departamento de Química em lhes proporcionar boas condições de acolhimento, resultou numa semana muito bem sucedida para todos.

to a dos Materiais, do Ambiente, da Saúde e da Energia.

O elevado número de candidatos à frequência da Escola (setenta e quatro candidaturas provenientes de todo o País!) e a motivação transmitida pelos mesmos, contrastando com o reduzido número de vagas, tornaram a tarefa de selecção difícil.

Estamos convictos, contudo, de que os jovens seleccionados aproveitaram a possibilidade de **experimentar** a procura de respostas a desafios químicos em que foi evidenciado o papel da ciência e/ou a tecnologia para o progresso e o desenvolvimento sustentável da Sociedade. Não duvidamos, também, que os nossos jovens investigadores, com o seu espírito

criativo e o gosto pela inovação, se envolveram em cada problema com o entusiasmo necessário para o **sentir**.

Para o elevado nível da nossa Escola de Química muito contribuíram os responsáveis dos projectos e o apoio dos seus incansáveis colaboradores, que acompanharam os formandos ao longo da semana.

Este ano, o programa da Escola incluiu ainda duas lições proferidas pelos Professores Carlos Corrêa (*“Química no Mundo Real”*) e António Fernando Silva (*“Alguns Desafios da Química no Início do Século XXI”*), que, desafiando a curiosidade dos jovens, contribuíram marcadamente para o aumento da motivação e interesse dos alunos pelas actividades que estavam a realizar.



Formandos da Escola de Química 2008

De facto, a complementaridade destas apresentações, com abordagens diversas da Química, demonstraram como os Químicos, nos mais diversos sectores, contribuem (ou podem contribuir) para o desenvolvimento de uma Sociedade moderna e equilibrada.

No último dia da Escola foi realizado um Seminário Científico, com a participação de todos os formandos, que apresentaram oralmente o trabalho desenvolvido.

Sob o lema **“Participar, Experimentar, Sentir...”**, a Escola de Química 2008 teve como principal objectivo proporcionar a alunos do Ensino Secundário, que concluíram o 10º (catorze alunos) ou 11º anos (seis alunos), um estágio durante o qual puderam **participar** no desenvolvimento de um projecto em Química, integrados numa equipa de investigação.

A Escola permitiu evidenciar junto desses alunos as potencialidades da Química na resposta a desafios inovadores, em áreas tão diversas quan-



Apresentação de uma comunicação durante o Seminário

Foi um momento muito gratificante para os membros do DQ, pois as exposições dos *investigadores júniores* tornavam difícil acreditar que os seus autores apenas se tinham dedicado às actividades durante cinco dias.

Para este sucesso não serão alheios também os professores do Ensino

Secundário que recomendaram excelentes formandos.

Com a organização desta Escola, o Departamento de Química da Faculdade de Ciências e a Reitoria da Universidade do Porto apostaram em dar mais um contributo para a divulgação da Ciência e para a formação de uma

Sociedade mais atenta áquilo que a condiciona e, consequentemente, com maior capacidade crítica.

Um agradecimento é devido a todos os que de alguma forma tornaram viável mais esta iniciativa, incluindo a SPQ e a Porto Editora por atenderem às nossas solicitações.

O balanço muito positivo desta iniciativa deverá pesar como elemento fortemente dinamizador da realização de novas edições da Escola de Química UP!

Aos *Investigadores Júniores*, desejamos que a frequência desta Escola na Universidade do Porto os tenha incentivado a continuar cada vez mais atraídos pelos desafios da Ciência.

Parabéns pela participação!

Maria das Dores Ribeiro  
da Silva

<http://www.fc.up.pt/qui>



Encerramento da Escola de Química, presidido pelo Reitor da UP, na presença do Presidente do Conselho Científico da FCUP, da Presidente do Departamento de Química e da Coordenadora da Escola

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### UMA NOVA ESPERANÇA PARA OS DOENTES DE ALZHEIMER ?

A doença de Alzheimer é uma doença neurodegenerativa, constituindo a primeira causa de demência relacionada com a idade e que afecta cerca de 15 milhões de pessoas a nível mundial. Não foi ainda encontrada a forma de combater as suas causas.

Muitos anos antes da manifestação dos sintomas clínicos da doença, ocorre a formação de depósitos (placas) de um peptídeo conhecido como amiloide beta.

As descobertas mais recentes indicam que pequenos agregados solúveis do amiloide estão na origem da perda das funções aprendizagem e memória.

Estes oligómeros, com cerca de doze unidades peptídicas, têm um forte efeito tóxico sobre as células nervosas.

Um grupo de investigadores israelitas, coordenado por Ehud Gazit da Universidade de Telavive, desenvolveu uma nova molécula que combina dois aminoácidos e que tem por objectivo bloquear a formação dos oligómeros tóxicos (*Angewandte Chemie International Edition* **47** (2008) DOI: 10.1002/anie.200802123).

O pequeno dipeptídeo desenvolvido por este grupo combina o ácido  $\alpha$ -aminoisobutírico, que age com destruidor das camadas beta, com um segundo aminoácido, D-triptofano, que contém um grupo indole que se liga a grupos aromáticos, actuando este aminoácido ainda como estabilizador do dipeptídeo. Além disso, esta molécula é suficientemente pequena para poder ser absorvida a partir do sistema digestivo, não se degrada rapidamente no organismo e não é tóxica.

Os grupos aromáticos têm um papel importante na agregação dos peptí-

deos que formam amilóides, pelo que esta nova molécula deve ligar-se ao centro aromático do amiloide beta através da sua componente aromática, inibindo a formação dos seus agregados tóxicos.

Este medicamento foi testado em ratos geneticamente modificados com doença de Alzheimer. Verificaram que eles recuperavam as suas funções cognitivas.

Além disso, verificaram ainda que ocorria uma drástica redução de amilóides e que o tamanho das placas de amilóides encontradas nos cérebros destes ratos também diminuía.

JM



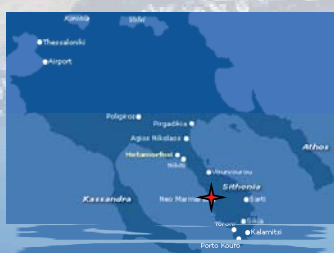


## Venue

CLEAR summer school will be held at the *Sithonia Thalasso & SPA Hotel at the luxury Porto Carras Grand Resort*. The hotel is located on the western coast of Sithonia, Chalkidiki's central peninsula in Northern Greece.

The Porto Carras Grand Resort is located 120km from Thessaloniki, the second largest city in Greece, with an international airport.

A pick-up will be arranged at Macedonia Airport of Thessaloniki on Sunday May 24<sup>th</sup> to transport the participants to the meeting venue.



[www.portocarras.com](http://www.portocarras.com)

## Scientific Committee

Prof. Iacovos A. Vasalos, CPERI, Chair  
 Prof. Gabriele Centi, IDECAT  
 Prof. José Figueiredo, Univ. Porto  
 Dr. Angelos Lappas, CPERI  
 Prof. Roel Prins, EFCATS  
 Prof. Ewa Serwicka, ACENET  
 Prof. Kostas Triantafyllidis, AUTH  
 Prof. Dimitrios Tsiplakides, AUTH  
 Prof. Louis Versteeg, ACENET

## Organizing Committee

Prof. Angeliki Lemonidou (AUTH/CPERI)  
 Dr. Stella Balomenou (CPERI)  
 Dr. Eleni Heracleous (CPERI)  
 Dr. Eleni Iliopoulou (CPERI)

## Contact

For further information please contact  
 Dr. Eleni Iliopoulou  
 ☎ + 30 2310 498312  
 📠 + 30 2310 498380  
 E-mail: [eh@cpери.certh.gr](mailto:eh@cpери.certh.gr)

## Web site

<http://www.clear.certh.gr>



Summer School in Catalysis 2009



**Catalysis  
 Lectures for  
 Environmental  
 Applications and  
 Renewables**

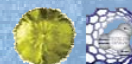
## FIRST ANNOUNCEMENT



Porto Carras, Chalkidiki, Greece

May 24 – 29, 2009

Under the auspices of  
**CERTH and IDECAT**



The European Federation of Catalysis Societies – EFCATS and the Applied Catalysis European Network – ACENET will hold the CLEAR summer school: “Catalysis Lectures for Environmental Applications and Renewables”.

CLEAR Summer School aims in the effective training of young researchers on most up-to-date technological and research fields of applied catalysis, focusing on energy and environment-oriented topics.

The Summer School is a five-day event, comprised of invited lectures from distinguished speakers, poster presentations by young researchers and interactive workshops on research case studies.

## Preliminary program

Sunday	Monday	Tuesday	Wednesday	Thursday	Friday
	Invited Lectures				
	Coffee break				
	Invited Lectures				
	Lunch break				
	Invited Lectures				
Registration	Coffee break	Excursion	Coffee break		
	Interactive workshops		Contextual input EFCATS, ACENET, IDECAT		
	Poster session				
Opening Speeches					
Welcome reception	Dinner				Banquet

## Topics

- ▣ Biomass utilization
- ▣ Biorefinery concept
- ▣ Thermochemical Processes for Liquid Biofuel Production
- ▣ Biotechnology/Enzymatic catalysis
- ▣ Homogeneous Catalysis
- ▣ Renewable Hydrogen Production
- ▣ Green Chemistry / Chemicals
- ▣ Novel Catalytic Materials
- ▣ Reaction Engineering
- ▣ Electrochemistry/Fuel Cells
- ▣ Air/Water Pollution Abatement
- ▣ Clean Fossil Fuels

## Registration

The registration fee includes full board with accommodation in a double-bed room from May 24 – 29 and teaching material & information package.

Academic participants..... 400 €  
 Industry participants ..... 600 €

**A number of grants will be available for PhD students, covering the registration fee. Applications should be accompanied by a motivation letter and a recommendation letter from the supervisor.**

## Abstracts

The Organizing Committee invites young researchers to submit abstracts for poster presentations.

Participants are also encouraged to submit scientific challenges faced in the course of their research. The selected topics will be shortly presented and then discussed thoroughly during the interactive workshops. This action will be coordinated by the invited speakers relevant to the specific area of interest and aims to interaction, brainstorming and future collaborations between participating research teams.

Abstracts should be submitted electronically using the Application Form available in the CLEAR website.

### Important dates

Opening date for abstracts 01/12/08  
 Closing date for abstracts 31/01/09

## Invited Speakers

Prof. Robbie Burch, Queens Univ. Belfast, UK  
 Prof. Jürgen Caro, Univ. Hannover, DE  
 Prof. Gabrielle Centi, Univ. Messina, IT  
 Prof. José Figueiredo, Univ. Porto, PT  
 Prof. Dimitris Kondarides, U. Patras, GR  
 Prof. Walter Leitner, RWTH Aachen, DE  
 Prof. Johannes Lercher, TUM, DE  
 Prof. Guy Marin, UGent, BE  
 Prof. Roel Prins, ETH Zurich, CH  
 Prof. Costas G. Vayenas, U. Patras, GR  
 Prof. Xenophon Verykios, U. Patras, GR

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### REACÇÕES TUBULARES

Recentemente, Dang Sheng Su e seus colegas do *Fritz Haber Institute da Max Planck Society*, em Berlim, Alemanha, anunciaram o desenvolvimento de uma forma de converter pequenas partículas altamente porosas de óxido de ferro provenientes de rochas vulcânicas em suportes para a deposição directa de nanotubos e nanofibras de carbono (*Angew. Chem.* **46** (2007) 1823-1824). O processo consiste na reacção directa de um gás orgânico na superfície das partículas vulcânicas. Agora, a equipa de investigação usou este catalisador de superfície modificada para activar um importante químico industrial, o butano, dispensando o recurso a um catalisador metálico bastante mais caro (*Science* **322** (2008) 73-77), possibilitando assim o novo processo uma alternativa económica ao processo clássico de activação de butano.

Su afirma que “Mostramos que quando os nanotubos de carbono são usados como catalisadores, podemos

produzir alcenos de quatro carbonos sob condições muito selectivas, a baixa temperatura e baixa concentração de oxigénio, o que implica uma maior segurança.” Acrescenta igualmente que “Durante os últimos dez anos, temos trabalhado continuamente com nanocarbono, mas todos os trabalhos prévios concentraram-se na activação de um composto aromático, o etilbenzeno. A activação de etilbenzeno a estireno é relativamente fácil de promover, já que o sistema é activado através do seu grupo aromático. O butano é muito menos reactivo e, assim, as selectividades elevadas observadas foram algo surpreendentes.”

Deste modo, o processo alternativo proposto apresenta um grande potencial do ponto de vista ambiental, já que possibilita grandes poupanças de energia em relação aos processos estabelecidos. Su explica que “A desidrogenação oxidativa é um processo exotérmico que reduz consideravelmente as exigências energéticas do sistema. Por exemplo, o butadieno é industrialmente produzido através de

*steam cracking*, que é um processo altamente endotérmico. A nova abordagem proposta implica a substituição de um processo que consome energia por outro que produz energia, o que o torna extremamente interessante do ponto de vista industrial.”

A equipa optou por explorar a utilização de nanotubos de carbono numa perspectiva de catálise heterogénea, incorporando-os em partículas sólidas em oposição à sua aplicação em solução. Su afirma que “Os nanotubos de carbono têm uma menor densidade do que os agentes de diluição inertes, o que assegura uma recuperação fácil daqueles depois da sua utilização, através, por exemplo, de peneiração mecânica. Adicionalmente, os nanotubos de carbono não são alterados durante a reacção, podendo ser reutilizados quase indefinidamente, o que praticamente torna desprezável o seu custo inicial após um número elevado de aplicações sucessivas”. (adaptado de *webzine Reactive Reports* **75** (2008)).

Paulo Brito

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### CSI WACO

Investigadores da *Baylor University* em Waco, Texas, propuseram um método estatístico que processa medidas espectroscópicas de forma bastante expedita e que permite a estimativa da idade de restos esqueléticos de forma muito mais exacta e rápida do que anteriormente. Logo que o esqueleto é exposto, são escassas as técnicas disponíveis que permitam a estimativa do chamado intervalo *post-mortem* de forma exacta e rápida. O problema agrava-se no caso do local onde ocorre a decomposição ser quente e húmido, já que o processo de esqueletização ocorre mais rapidamente.

A equipa de Baylor, chefiada pelo químico Kenneth Busch, co-director do *Center for Analytical Spectroscopy*, explica que durante o processo de envelhecimento os ossos perdem água e as suas proteínas decompõem-se nos aminoácidos constituintes. A equi-

pa monitoriza este processo usando uma técnica espectroscópica e aplica posteriormente um modelo estatístico de forma a correlacionar os espectros com o intervalo *post-mortem*. Os testes laboratoriais geraram modelos que apresentam erros mínimos de 4 dias para ossos de 90 dias de idade. Busch afirma que “Em condições laboratoriais controladas, o método parece bastante promissor. Logo que o modelo de regressão é construído a partir dos dados espectrais, a estimativa da idade pode ser realizada apenas em alguns minutos, em vez de horas ou dias.”

A equipa de investigação usou 28 ossos diferentes de suínos com idades até aos 90 dias e recorreu a espectroscopia de reflexão difusa para a estimativa da data da morte. Esta técnica espectroscópica é muito sensível ao conteúdo proteico e à humidade dos espécimes. Para além disso, é uma técnica não destrutiva que dispensa a

recolha de amostras dos ossos.

Os investigadores verificaram que o espectro de reflexão difusa dos ossos não seguia um comportamento linear em relação à sua idade. Assim, dividiram os dados em três conjuntos, que foram usados na construção de três modelos estatísticos para o processo de envelhecimento. Concluíram que este procedimento possibilitava uma redução adicional do erro de previsão. A combinação de duas abordagens - um modelo de análise discriminante seguido de um modelo de regressão segmentada - possibilitou a optimização dos resultados.

Busch e seus colaboradores apresentaram a sua técnica e os respectivos resultados no encontro anual da *Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies* em Outubro de 2008. (adaptado de *webzine Reactive Reports* **75** (2008)).

Paulo Brito

## OS CIENTISTAS NA TOPONÍMIA DE LISBOA\*

ISABEL CIPRIANO<sup>1</sup>, JOÃO PAULO LEAL<sup>2</sup>

Ser cidadão consciente, participativo e possuidor de cultura científica, passa, também, pela capacidade de olhar para uma placa toponímica e conseguir ler para além do nome do homenageado, ou seja, identificar a pessoa que viveu numa determinada época, desenvolveu várias actividades, nomeadamente a científica, e reconhecer que a ciência se foi construindo, ao longo dos tempos, por pessoas que tiveram e que continuam eventualmente a ter a sua importância na vida da nossa sociedade.

## CONCEITOS DE CIÊNCIA E CIENTISTA

A definição do conceito de cientista surgiu como necessidade primordial para o desenvolvimento deste trabalho. Santo Agostinho referindo-se ao tempo, afirmava: “O que é, por conseguinte, o tempo? Se ninguém mo perguntar, eu sei; se o quiser explicar a quem me fizer a pergunta, já não sei”. Será que todos nós não fomos já uma vez por outra cientistas? Quando sentimos aquela curiosidade natural de uma criança, que nos leva a interrogar, a pesquisar e a procurar compreender o que nos rodeia? Ou será que um cientista é alguém que se dedica inteira e exclusivamente ao trabalho de pesquisa e, além disso, domina um conhecimento específico e incompreensível para o cidadão comum?

Cabe aqui referir algumas perspectivas do conceito de Ciência, começando por aquela que diz que Ciência (da palavra latina *scientia*, que significa conhecimento), em sentido amplo, é o conhecimento ou saber e em sentido restrito é o conjunto de conhecimentos sobre a natureza, a sociedade, o pensamento, adquiridos através de um determinado método [1]. Outra perspectiva é considerar a Ciência como um dos pontos centrais de reflexão filosófica. Os parâmetros pelos

quais esta reflexão se orienta têm mudado ao longo dos tempos, fruto, em parte, da própria evolução da Ciência [2], criando-se a epistemologia, cuja tarefa fundamental é pensar a Ciência, o que ela é e como se faz, valor do seu conhecimento e quais os seus fundamentos [3].

A Ciência é um meio de evitar preconceitos na solução de problemas. É a observação precisa de coisas que acontecem, a interrogação de problemas adequados, o avançar de respostas possíveis, o teste controlado destas respostas e a dedução de conclusões apropriadas dos resultados dos testes. A função da Ciência é fornecer meios para a resolução de problemas e alcançar conclusões que são, tanto quanto possível, livres de interesse e preconceitos [4].

Segundo Gilberto Câmara [5] a Ciência opera de duas formas básicas: por descoberta e por invenção. Newton descobriu a lei da gravitação universal e Edison inventou a luz eléctrica. Pode ainda tomar uma terceira forma: a da construção de artefactos formais de expressão do pensamento. Há mesmo quem ache que “É melhor desistir. Nunca chegaremos a definir o que é Ciência... Qualquer tentativa para o fazer, que abranja a história do Homem, cairá por terra. Porque não existe acordo entre os homens de diferentes gerações, nem de uma mesma geração, e porque, não esqueçamos, a *evolução* e a *revolução* são situações que a Ciência acolhe sistematicamente. Mas todos estamos de acordo que o conhecimento do mundo externo, ordenado e sistematizado,

descrito e compreendido, e as ferramentas para tal conseguir fazem parte do mundo científico” [6].

A “Declaração sobre Ciência e a utilização do conhecimento científico” adoptada pela Conferência Mundial sobre “Ciência para o Século XXI: Um Novo Compromisso”, realizada em Budapeste em 1999, sob a égide da Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO) e do Conselho Internacional da Ciência (ICSU) considerou que no século XXI a Ciência tem de se tornar um bem partilhado, beneficiando todos os povos numa base de solidariedade, que a Ciência é um poderoso recurso para a compreensão de fenómenos naturais e sociais, e que o seu papel promete ser ainda maior no futuro, à medida que a crescente complexidade do relacionamento entre a sociedade e o ambiente é melhor compreendida. Assim, a função inerente ao trabalho científico é desenvolver uma investigação sistemática e aprofundada da natureza e da sociedade, que conduza a novos conhecimentos [7].

Após a primeira década do século XVII, o método científico de comparar hipóteses com experiências e observação para separar o trigo do joio tinha sido claramente expresso no trabalho de Gilbert (1544-1603), em Inglaterra, e Galileu Galilei (1564-1642), na Itália. Mas não podemos esquecer os feitos dos antigos gregos, dos chineses e dos filósofos islâmicos que tanto fizeram para manter viva a busca pelo conhecimento sobre o nosso mundo durante o período que os europeus

\*Baseado numa tese de Mestrado apresentada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

<sup>1</sup> Escola Secundária de Pedro Alexandrino, Rua Aquilino Ribeiro, 2620-182 Póvoa de Santo Adrião, Portugal

<sup>2</sup> Unidade de Ciências Químicas e Radiofarmacêuticas, Instituto Tecnológico e Nuclear, 2686-953 Sacavém, Portugal e Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal  
E-mail: jpleal@itn.pt

referem como idade das Trevas ou Idade Média [8].

O trabalho de um cientista pode ser mais intelectual ou mais experimental, mas é racional. Muitos cientistas passam o seu tempo em trabalho de campo, outros a construir bases de dados a partir da observação experimental, outros ainda, os teóricos, a interpretar dados ou modelos. Cientista é a pessoa que se dedica às ciências, a uma em particular ou à investigação científica [1]. É alguém “que tem a capacidade de examinar problemas de diferentes perspectivas e procurar explicações dos fenómenos naturais e sociais, submetendo-as constantemente a análise crítica” [7].

O conceito de cientista utilizado neste estudo é resultado de todas as referências anteriormente citadas. Cientista é aquele que quer conhecer e compreender o desconhecido, saber sempre mais, para transformar e otimizar o que o rodeia, utilizando um método adequado para poder chegar à verdade. Apesar de aparentemente simples, sabe-se que acção de classificar implica sempre situações no limite da definição, sendo a decisão de inclusão ou exclusão motivo de discussão e de alguma subjectividade. Como tal, outras pessoas, noutra estudo, poderiam ter por opção incluir nomes aqui não considerados ou excluir alguns aqui citados.

## A TOPONÍMIA DE LISBOA

Toponímia, vocábulo composto por dois étimos gregos, cujo significado aponta para a incontornável necessidade humana de designar qualquer lugar (*topos*) pelo seu nome (*onyma*). A existência de pontos de referência, para orientação e localização, foi sempre uma necessidade do Homem. Quando se tratava de pequenos povoados, bastava fazer referência ao local de uma festa religiosa ou de uma feira, a uma igreja, a uma casa de uma personalidade ilustre ou popular, assim como a referência a um monte, a um vale ou a uma árvore, mas quando as urbes cresceram foi necessário criar um outro sistema de referência dentro da cidade.

A designação dos arruamentos de Lisboa teve sempre um carácter pragmático, destinando-se essencialmente a criar pontos de referência para orientação dentro da cidade. O primeiro diploma que tratou exclusivamente de matéria toponímica foi a Portaria de 5 de Novembro de 1760, na qual D. José estabelece a nomenclatura dos arruamentos entre a Praça do Comércio e a Praça do Rossio. Em 1800 surgiu a necessidade de organizar um serviço eficaz de correios e a paralela organização de polícia, o que fez surgir regras de identificação de casas e de ruas. De 1836 a 1878 competia ao Governo Civil de Lisboa a denominação das vias públicas. Só em 1878, com o Código Administrativo, se entrega à Câmara Municipal a competência para tomar decisões a nível da toponímia. Em 1910 as sessões da Câmara referem uma Comissão “para a nomenclatura das Ruas”. No entanto, só em 1940 o Código Administrativo definiu de forma clara as competências da Câmara nesta matéria sendo em 1943 criada a Comissão Municipal de Toponímia [9].

O uso de antropónimos teve carácter de excepção até ao século XVIII, salientando-se que em 1466, como homenagem de memória, o povo denominou espontaneamente um arruamento de grande importância, Rua D’El Rei, ou Rua Nova D’El Rei, referindo-se a quem a mandou construir, D. Afonso V. A homenagem intencional (1760) surge com a denominação das principais ruas de Lisboa reconstruída: Rua Nova D’El Rei, Rua Bela da Rainha, Rua Nova da Princesa e Rua do Príncipe. As atribuições oficiais ocorreram em 1836, com a denominação da Rua e Praça D. Pedro IV, em homenagem ao Rei Soldado, então erigido Herói Nacional [10].

A toponímia revela “saber” porque revela cultura e conhecimento. Dá vida a personalidades, não as deixando cair no esquecimento, mas também é retrato da ideologia dominante no país, das ideias que orientam as atribuições nas diversas épocas históricas. Paula Machado indica, no seu estudo “Os estrangeiros vistos nas ruas de Lisboa”, seis épocas, com diferente número de anos, mas agrupadas pelo mesmo tempo ideológico do poder

instituído [11]. Assim considera:

- 1876 a 1909 - (Monarquia), desde que o Código Administrativo consagrou o direito de denominação das ruas e lugares públicos à Câmara Municipal;
- 1910 a 1926 - (I República), porque apesar da 1ª vereação republicana datar de 1908, a reorganização republicana da edilidade só se efectuou após a implantação da República;
- 1927 a 1973 - (II República - Ditadura Militar e Estado Novo), quando os membros da edilidade eram nomeados pelo Governo e a Comissão Municipal de Toponímia, criada em 1942, era composta por personalidades nomeadas pelo Presidente da Câmara;
- 1974 a 1979 - (Democracia), englobando as sucessivas Comissões Administrativas de Abril de 1974 a 1976, e o mandato presidido por Aquilino Ribeiro Machado, de 1977 a 1979, época em que a Comissão de Toponímia teve também sucessivos presidentes e era composta por 3 representantes da Câmara, nomeados pelo Presidente;
- 1980 a 1989 - com uma Comissão de Toponímia composta por 3 representantes da Câmara, nomeados pelo Presidente;
- 1990 a 1997 - quando a composição da Comissão Municipal de toponímia foi alargada, pelo Edital nº 48/90 de 4 de Junho: para além dos representantes da Câmara – vereador do Pelouro competente, Departamento do Património Cultural e Gabinete de Estudos Olisiponenses – a instituições da cidade – as 3 Universidades de Lisboa, a Sociedade Portuguesa de Autores e 2 Cidadãos de reconhecido mérito, um dos quais indicado pelo Grupo Amigos de Lisboa.

A partir do último período referido até à presente data houve várias Comissões de Toponímia, que respeitaram sempre a representatividade das instituições da cidade. A actual Comissão de Toponímia, de acordo com o Despacho nº 235/P/06, nomeada para o período 2006-2009, é constituída pelo Presidente e por 12 Vogais: 9 em representação da Direcção Municipal de Cultura, da Direcção Municipal de

Gestão Urbanística, do Departamento de Serviços Gerais, do Gabinete de Estudos Orlisiponenses, da Universidade de Lisboa, da Universidade Técnica de Lisboa, da Universidade Nova de Lisboa, da Sociedade Portuguesa de Autores, do Grupo dos Amigos de Lisboa e 3 cidadãos de reconhecido mérito pelos seus conhecimentos e estudos sobre a cidade de Lisboa.

Também as linhas orientadoras para atribuição dos topónimos foram variando ao longo dos tempos. Por exemplo, na I República aparece expressa a intenção de homenagear individualidades entre as quais cientistas: “Dar preferência a individualidades que se tivessem notabilizado no campo das ciências, das artes, das letras ou que tenham prestado relevante serviço à Pátria ou à Cidade de Lisboa” [12]. No entanto, durante a I República e o Estado Novo ocorreu a politização da Toponímia numa tentativa de muitas vezes re-escrever a História. A revolução de 25 de Abril de 1974 trouxe uma mudança gradual de mentalidades. Contudo, só em 1990, a nova composição da Comissão de Toponímia com carácter interdisciplinar contribuiu para a representatividade das diferentes áreas do conhecimento. Actualmente a Comissão Municipal de Toponímia tem como finalidade essencial a denominação de novos arruamentos ou a alteração dos já existentes, através da elaboração de pareceres. No entanto, esta Comissão, consciente da importância dos topónimos já existentes para a memória da cidade, pretende preservá-los. Selecciona as propostas feitas por qualquer cidadão ou entidade e escolhe o local mais adequado para atribuição do mesmo. Depois, a Comissão ausculta a respectiva Junta de Freguesia e delibera. No caso do parecer ser favorável, é agendado para Reunião de Câmara para aprovação final.

## OS CIENTISTAS NA TOPONÍMIA DE LISBOA

O concelho de Lisboa está dividido em 53 freguesias, sendo o número exacto de arruamentos difícil de conhecer, pois depende do critério utilizado na sua contagem. Pode contar-se por topónimo ou por arruamento com to-

pónimos oficiais. A contagem por topónimo deixaria de fora muitos arruamentos. Considere-se o exemplo do topónimo Santo António para o qual existem 23 arruamentos associados [13]. A contagem por topónimos oficiais exclui os topónimos não oficiais, as vilas, pátios, jardins, azinhagas, quintas, casais, miradouros, bairros. A sua inclusão na contagem [14] pode levar a um acréscimo de cerca de 2000 arruamentos. Contudo, os topónimos não oficiais na sua maioria são muito antigos, não sendo usuais os antropónimos, pelo que se considerará o número de 4038 arruamentos com topónimos oficiais [15]. Este valor é aproximado, pois a Cidade de Lisboa está em transformação e em crescimento, o que pode levar ao desaparecimento de alguns arruamentos e ao surgimento de muitos outros.

Não foi possível obter na base de dados da CMT-CML (Comissão Municipal de Toponímia da CML) o número de arruamentos com antropónimos. Este número foi obtido por contagem feita a partir dos dados da Corvusbase – Base de Dados de Toponímia, actualizada até 2006 e ascende a 1535 antropónimos na toponímia de Lisboa [16].

Seguindo para a definição de cientista nas linhas gerais definidas anteriormente sobre o que é um cientista, foi possível encontrar 144 cientistas homenageados na toponímia de Lisboa, 143 homens e 1 mulher (Tabela 1).

**Tabela 1** Nomes, datas e local de nascimento e morte dos cientistas encontrados na toponímia de Lisboa

Abade José Custódio de Faria	Goa 1746	Paris 1819
Abel de Lima Salazar	Guimarães 1889	Lisboa 1946
Achilles Alfredo da Silveira Machado	Queluz 1862	Lisboa 1942
Agostinho Vicente Lourenço	Goa 1822	Lisboa 1893
Alberto Macbride Fernandes	Lisboa 1886	Lisboa 1953
Alberto Santos Dumont	Minas Gerais 1873	Guaruja 1932
Alexandre Fleming	Lochfield 1881	Londres 1955
Alexandre Gustave Eiffel	Dijon 1832	Paris 1923
Alfredo Schiappa Monteiro de Carvalho	1838	1919

Alfredo Bensaúde	Ponta Delgada 1856	Ponta Delgada 1941
Alfredo Franco	Guarda 1909	Lisboa 1993
Almerindo Vasconcelos Lessa	Porto 1909	Lisboa 1995
Aníbal de Bettencourt	Angra do Heroísmo 1868	Lisboa 1930
António Artur Baldaque da Silva	Lisboa 1852	Lisboa 1915
António Augusto de Aguiar	Lisboa 1838	Lisboa 1887
António Caetano de Abreu Freire Egas Moniz	Avanca 1874	Lisboa 1955
António dos Santos Lucas	Gouveia 1866	Guarda 1939
António Ferreira da Silva	Couto de Cucujões 1853	Santiago de Riba 1923
António Gedeão pseudónimo de Rómulo Vasco da Gama de Carvalho	Lisboa 1906	Lisboa 1997
António Nunes Ribeiro Sanches	Penamacor 1699	Paris 1783
António Pedro da Costa Malheiro	Lisboa 1933	Lisboa 1998
António Pereira Sousa Câmara	Lisboa 1901	Lisboa 1984
António Xavier Correia Barreto	Lisboa 1853	Lisboa 1939
Arnaldo de Carvalho Sampaio	Lisboa 1908	Lisboa 1984
Arsénio Luís Rebelo Alves Cordeiro	Lisboa 1910	Lisboa 1982
Mário Moura Brás Arsénio Nunes	1919	Lisboa 1977
Artur Sacadura Freire Cabral	Celorico da Beira 1881	Mar do Norte 1924
Augusto Pires Celestino da Costa	Lisboa 1884	Lisboa 1956
Aureliano Lopes de Mira Fernandes	Mértola 1884	Lisboa 1958
Ayres Francisco Nicéforo de Sousa	Goa 1905	Lisboa 1980
Bartolomeu Lourenço de Gusmão	Brasil 1685	Toledo 1724
Benjamin Franklin	Boston 1706	Filadélfia 1790
Bento de Jesus Caraga	Vila Viçosa 1901	Lisboa 1948
Bernardino António Gomes (pai)	Paredes 1768	Lisboa 1823
Caetano António C. J. R. da Gama Pinto	Goa 1853	Lisboa 1945
Carlos Alberto Viegas Gago Coutinho	Lisboa 1869	Lisboa 1959
Carlos Karoly Mardell	Hungria c. 1695	Lisboa 1763

Carlos Ribeiro	Lisboa 1813	Lisboa 1882
Carlos Salazar de Sousa	Lisboa 1904	Lisboa 1980
Carlos Teixeira	Aboim 1910	Lisboa 1982
César Augusto Campos Rodrigues	Lisboa 1836	Lisboa 1919
Conde de Ficalho Francisco Manuel de Mello Breyner	Lisboa 1837	Lisboa 1920
Constantino Álvaro Sobral Fernandes	Lisboa 1878	Lisboa 1920
Custódio Vieira	Séc. XVIII	
Dom João de Castro	1500	1548
Duarte Pacheco Pereira	Lisboa c.1460	Lisboa 1533
Edgar António de Mesquita Cardoso	Porto 1913	Lisboa 2000
Edmundo Lima Basto	Lisboa 1911	Lisboa 1971
Eduardo Arantes e Oliveira	Tomar 1907	Lisboa 1982
Eduardo Carneiro de Araújo Coelho	Santo Tirso 1896	Lisboa 1974
Eduardo Luís O'Connor Phirley Zuzarte Cortesão	1919	1991
Ernesto Galvão Roma	Viana do Castelo 1887	Lisboa 1978
Ernesto Júlio de Carvalho e Vasconcelos	Almeirim 1852	Lisboa 1930
Eugénio dos Santos Carvalho	Aljubarrota 1711	Lisboa 1760
Eurico Sidónio Gouveia Xavier Lopes da Fonseca	Lisboa 1921	Lisboa 2000
Fausto Lopo Patrício de Carvalho	Guarda 1890	Lisboa 1970
Félix da Silva de Avelar Brotero	Sto Antão do Tojal 1744	Lisboa 1828
Fernando da Conceição Fonseca	Lisboa 1895	Lisboa 1974
Filipe Folque	Portalegre 1800	Lisboa 1874
Filipe Henriques Vaz	Lisboa 1912	Lisboa 1994
Francisco da Fonseca Benevides	Lisboa 1835	Lisboa 1911
Francisco Gentil Martins	Lisboa 1927	Lisboa 1988
Francisco Gomes Teixeira	S. Cosmado Armamar 1851	Porto 1933
Francisco Luís Pereira de Sousa	Funchal 1870	Portimão 1931
Francisco Pulido Valente	Lisboa 1884	Lisboa 1963
Francisco Sanches	Diocese de Braga 1550 ou 1551	Toulouse 1623
Francisco Soares Branco Gentil	Alcácer do Sal 1878	Lisboa 1964

Francisco Xavier da Silva Teles	Pondá, Goa 1860	Lisboa 1930
Garcia Abraão de Orta	Castelo de Vide c.1499	Goa 1568
Georges Zbyszewski	Gatchina, Rússia 1909	Lisboa 1999
Guglielmo Marconi	Bolonha 1874	Roma 1937
Henrique da Costa Maya	Lisboa 1917	Lisboa 1988
Henrique Jardim de Vilhena	Lisboa 1879	Lisboa 1958
Henrique João Barahona Fernandes	Vinhais 1907	Lisboa 1992
Ildefonso Borges	Santa Cruz da Graciosa 1864	Lisboa 1942
Isaac Newton	Woolsthorpe 1642	Kensington 1727
João Afonso Cid dos Santos	Lisboa 1907	Lisboa 1975
João Alberto Pereira Azevedo Neves	Angra do Heroísmo 1877	Lisboa 1955
João Andrade Corvo	Torres Novas 1824	Lisboa 1890
João Augusto dos Santos	Lisboa 1913	Lisboa 1987
João Cândido da Silva de Oliveira	Lisboa 1906	Lisboa 1991
João Inácio Ferreira Lapa	Sátão 1823	Lisboa 1893
João Pedro Miller Pinto de Lemos Guerra	Vila Flor 1912	Lisboa 1993
João XXI (Pedro Hispano ou Pedro Julião)	Lisboa, 1215?	Viterbo, Itália 1277
Joaquim Barradas da Silva Fiadeiro	Reguengos de Monsaraz 1901	Lisboa 1990
Joaquim Filipe Nery da Encarnação Delgado	Elvas 1835	Figueira da Foz 1908
Joaquim Vieira Natividade	Alcobaça 1899	Alcobaça 1968
Jorge Augusto da Silva Horta	Lisboa 1907	Lisboa 1989
Jorge Vidal de Castilho Barreto e Noronha	Lisboa 1880	Sidney 1943
José Alberto de Faria	Lisboa 1888	Monte da Caparica 1958
José Alberto de Oliveira Anchieta	Lisboa 1832	Caconda, Angola 1897
José Anastácio da Cunha	Lisboa 1744	Lisboa 1787
José António Marques	Lisboa 1822	Lisboa 1884
José António Serrano	Castelo de Vide 1851	Lisboa 1904
José Arantes Pedroso	Lisboa 1822	Lisboa 1897
José de Matos Sobral Cid	Lamego 1877	Lisboa 1941
José Luís Champalimaud	Nova Lisboa 1939	Lisboa 1996
José Manuel Duarte Pinto Correia	Santarém 1931	Lisboa 1988
José Manuel Sarmento de Beires	Lisboa 1892	Porto 1974

José Maria Latino Coelho	Lisboa 1825	Sintra 1891
José Pinto Peixoto	Miuzela 1922	Lisboa 1996
José Sebastião e Silva	Mértola 1914	Lisboa 1972
José Tiago da Fonseca de Oliveira	Lourenço Marques 1928	Lisboa 1992
José Tomás de Sousa Martins	Alhandra 1843	Alhandra 1897
José Vicente Barbosa du Bocage	Funchal 1823	Lisboa 1907
José Vitorino Damásio	Vila da Feira 1807	Lisboa 1875
Júlio Afrânio Peixoto	Baía 1876	Rio de Janeiro 1947
Júlio Ferry do Espírito Santo Borges	Lisboa 1922	Lisboa 1993
Louis Pasteur	Dôle 1822	Villeneuve-l'Étang 1895
Luís Câmara Pestana	Funchal 1863	Lisboa 1899
Luís Hernâni Dias Amado	Lisboa 1901	Lisboa 1981
Luís Robertís Simões Raposo	Lisboa 1898	Lisboa 1934
Manuel Almeida Amaral	Lisboa 1903	Lisboa 1960
Manuel Bento de Sousa	Porto 1835	Lisboa 1899
Manuel Bernardo Barbosa Sueiro	Beja 1894	Lisboa 1974
Manuel Coelho Mendes Rocha	Figueira da Foz 1913	Lisboa 1981
Manuel da Maia	Lisboa 1677?	Lisboa 1768
Manuel de Azevedo Fortes	Lisboa 1660	Lisboa 1749
Manuel João Xavier Morato	Lisboa 1906	Lisboa 1988
Manuel José Nogueira Valadares	Lisboa 1904	Lisboa 1982
Manuel Nazaré Cordeiro Ferreira	Lisboa 1895	Lisboa 1981
Marck Anahory Athias	Funchal 1875	Lisboa 1946
Marie Sklodowska Curie	Varsóvia 1867	Seaux 1934
Mário Moutinho	Angra do Heroísmo 1877	Lisboa 1961
Miguel Ângelo De Blasco	Génova ?	Lisboa 1791
Miguel Bombarda	Rio de Janeiro 1851	Lisboa 1910
Orlando de Cunha Ribeiro	Lisboa 1911	Lisboa 1997
Pedro José Pezerat	Pezérat (França) 1800	Lisboa 1872
Pedro Manuel d'Almeida Lima	Lisboa 1903	Lisboa 1985
Pedro Monjardino	Lisboa 1910	Lisboa 1969
Pedro Nunes	Alcácer do Sal 1502	Coimbra 1578
Porfírio Pardal Monteiro	Montelavar 1897	Lisboa 1957

Raul de Mesnier du Ponsard	Porto 1849	Moçambique 1914
Reinaldo Manuel dos Santos	Lisboa 1731	Lisboa 1791
Reynaldo dos Santos	Vila Franca de Xira 1880	Lisboa 1970
Ricardo de Almeida Jorge	Porto 1858	Lisboa 1939
Roberto Duarte Silva	Santo Antão Cabo Verde 1837	Paris 1889
Sebastião Cabral da Costa Sacadura	Abrunhosa-a-Velha (Mangualde) 1872	Lisboa 1966
Thomas Alva Edison	Milan 1847	West Orange 1931
Tomás António da Guarda Cabreira	Tavira 1865	Portimão 1918
Thomaz de Melo Breyner (4º Conde de Mafra)	Lisboa 1866	Lisboa 1933
Victor Hugo Moreira Fontes	Lisboa 1893	Lisboa 1979
Virgílio César da Silveira Machado	Queluz 1859	Lisboa 1927
Wilhelm Conrad Von Röntgen	Lenep 1845	MunIQUE 1923

cientistas são as ruas (80,6%) seguindo-se as avenidas (11,6 %) e distribuindo-se os restantes 7,6% por outros tipos de vias: praça, largo, alameda, escadaria e travessa (Figura 1). Os arruamentos que homenageiam

os cientistas estão globalmente distribuídos por todo o Concelho de Lisboa. Com excepção de 17 freguesias que não o fazem na sua toponímia, as restantes têm pelo menos um arruamento em que o fazem (Figura 2 e Tabela 2).

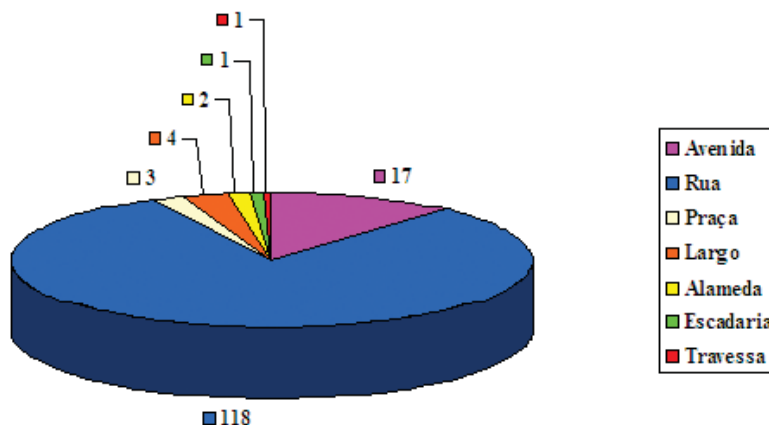


Figura 1 Tipo de via com topónimos de cientistas

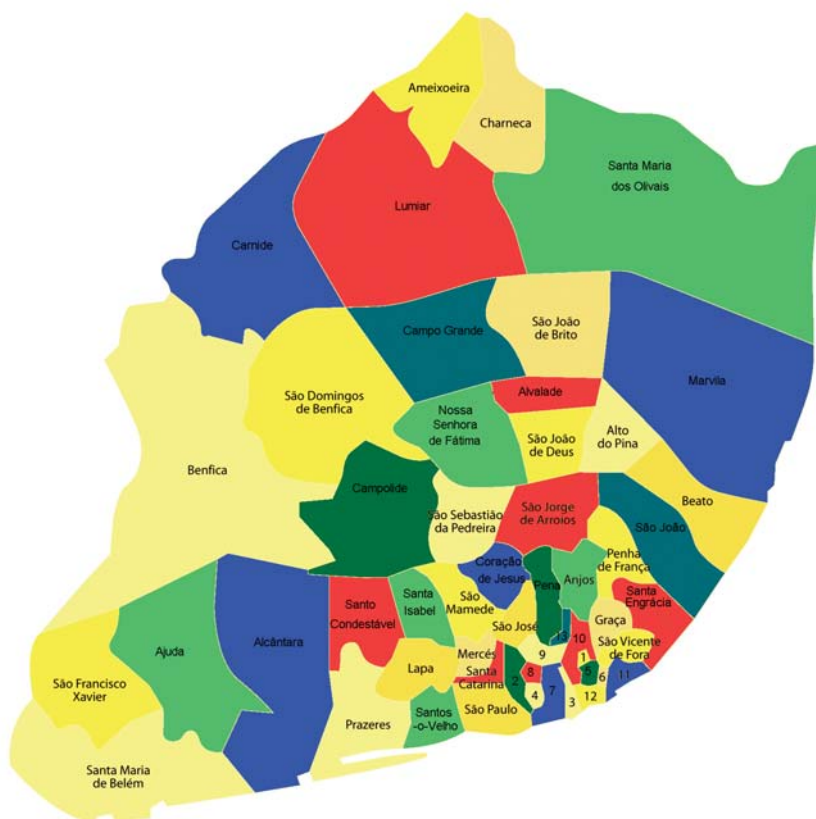
O número de cientistas homenageados obtido neste estudo não coincide com o de arruamentos. Esta diferença explica-se pelo facto de existirem dois arruamentos que fazem homenagem a Egas Moniz (Avenida Professor Egas Moniz – Campo Grande e Rua Egas Moniz – Alto do Pina) e dois que fazem homenagem a Dom João de Castro (Rua Dom João de Castro – Ajuda e Alcântara e Travessa Dom João de Castro – Ajuda).

Em resumo, podem então citar-se os seguintes valores:

- Número Total de Arruamentos com Topónimos Oficiais – 4038.
- Número Total de Arruamentos com Antropónimos – 1535.
- Número Total de Arruamentos com Antropónimos de Cientistas – 146.
- Número de Cientistas Homenageados – 144 (143 homens e 1 mulher).

## CARACTERIZAÇÃO DOS ARRUAMENTOS

Será curioso verificar como e por onde se distribuem as vias com topónimos de cientistas, bem como alguns dados sobre os cientistas homenageados. O principal tipo de via escolhido para homenagear os



### Legenda:

● Freguesia sem topónimos de cientistas

● Freguesia com topónimos de cientistas

1 – Castelo

2 – Encarnação

3 – Madalena

4 – Mártires

5 – São Miguel

6 – São Cristóvão e São Lourenço

7 – São Nicolau

8 – Sacramento

9 – Santa Justa

10 – Santiago

11 – Santo Estêvão

12 – Sé

13 – Socorro

Figura 2 Distribuição dos arruamentos que homenageiam cientistas na toponímia no Concelho de Lisboa

**Tabela 2** Número de arruamentos por freguesia com topónimos que homenageiam cientistas

Freguesia	Nº Total de Arruamentos	Nº de Arruamentos que pertencem a mais de uma Freguesia
Ajuda	9	1 (Alcântara)
Alcântara	3	1 (Ajuda)
Alto do Pina	8	1 (S. Jorge Arroios); 1 (Alvalade, S. João de Brito e S. João de Deus)
Alvalade	1	1 (Alto do Pina, S. João de Brito e S. João de Deus)
Ameixoeira	1	
Anjos	1	
Beato	3	
Benfica	7	
Campo Grande	4	
Campolide	6	
Carnide	8	1 (Lumiar)
Coração de Jesus	2	1 (São Jorge de Arroios); 1 (Pena)
Lumiar	25	1 (Carnide)
Madalena	1	
Mártires	1	
Marvila	4	
N. Sra. de Fátima	8	1 (São Sebastião da Pedreira)
Pena	5	1 (Coração de Jesus); 1 (Santa Justa)
Penha de França	3	
Prazeres	2	
Santa Engrácia	1	
Santa Isabel	1	
Santa Justa	1	1 (Pena)
Santa Maria de Belém	1	
Santa Maria dos Olivais	6	
Santiago	1	
Santo Condestável	1	
Santos-O-Velho	2	
São Domingos de Benfica	11	
São Francisco Xavier	1	
São João	1	
São João de Brito	5	1 (Alto do Pina; Alvalade, S. João de Deus)
São João de Deus	9	1 (Alto do Pina; Alvalade, S. João de Brito); 1 (S. Jorge de Arroios)
São Jorge de Arroios	7	1 (Alto do Pina); 1 (Coração de Jesus); 1 (S. João de Deus); 1 (São Sebastião da Pedreira)
São Sebastião da Pedreira	7	1 (Nossa Senhora de Fátima); 1 (São Jorge de Arroios)
São Vicente de Fora	1	
	Total-158	

A Tabela 2 mostra a distribuição dos 146 arruamentos pelas 36 freguesias. É de referir que alguns arruamentos pertencem a mais de uma freguesia, pelo que o número total de arruamentos que se utiliza na comparação entre freguesias não é 146, mas sim 158. De entre as várias freguesias destaca-se a do Lumiar com 25 cientistas homenageados. As freguesias que

não homenageiam cientistas na sua toponímia são, nomeadamente, a do Castelo, Charneca, Encarnação, Graça, Lapa, Mercês, Sacramento, Santa Catarina, Santo Estêvão, São Crisóstomo e São Lourenço, São José, São Mamede, São Miguel, São Nicolau, São Paulo, Sé e Socorro. Localizam-se todas na zona antiga da cidade de Lisboa, à excepção da freguesia da

Charneca, a norte da Cidade. Tal não é surpresa pois, como já se referiu anteriormente, a toponímia antiga não contempla muitos antropónimos.

Dos números acima citados pode verificar-se que dos arruamentos com topónimos oficiais só 4% fazem homenagem a cientistas. Se compararmos o número de cientistas identificados



neste trabalho (144) e o número total de antropónimos na toponímia de Lisboa (1535), verifica-se que só 9% dos arruamentos com antropónimos se referem a cientistas. Apenas por curiosidade, uma análise às bases de dados Corvabase-GEO e CMT-CML mostra que as actividades mais exercidas pelos homenageados na toponímia de Lisboa são escritor, jornalista, militar, médico, político e professor universitário. A carência de cientistas pode, em parte, ficar a dever-se ao facto de que muitos dos cientistas seleccionados neste estudo não foram escolhidos para dar nome às ruas de Lisboa por exercerem a actividade científica, mas por outra(s) actividade(s) mais popular(es) ou mais reconhecidas socialmente, como por exemplo: a medicina, a política e o ensino.

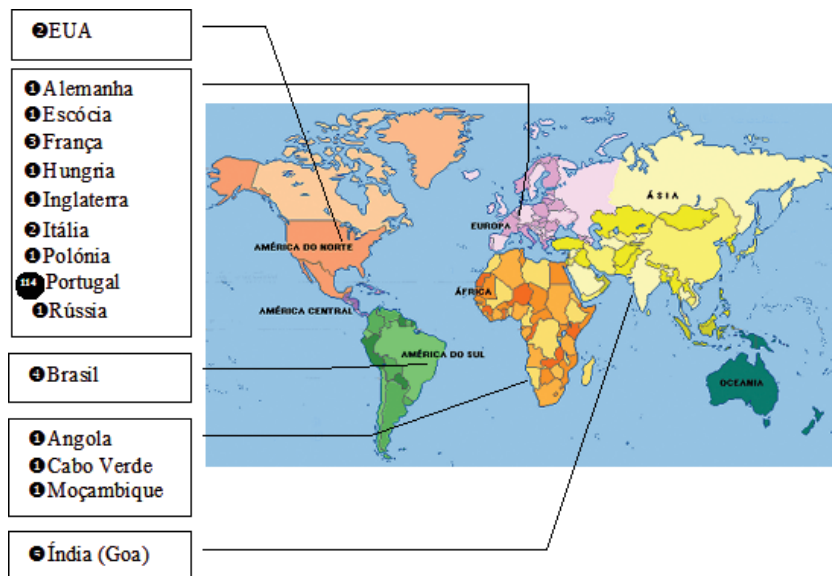


Figura 3 Local onde nasceram os cientistas homenageados na Toponímia de Lisboa

A maioria dos cientistas homenageados nasceram em Portugal – 114. Vinete e cinco nasceram no estrangeiro e 5 não se sabe o seu local de nascimento.

Na Figura 3 apresenta-se a distribuição do número de homenageados pelos países onde nasceram. Salienta-se que muitos dos que não nasceram em Portugal estudaram e/ou desenvolveram a sua actividade profissional ou parte dela em Portugal, não sendo por isso considerados cientistas estrangeiros [17].

Consideraram-se como cientistas estrangeiros 11 dos 25 nascidos fora de Portugal, a saber, Alberto Santos Dumont (1873-1932), Alexandre Fleming (1881-1955), Benjamin Franklin (1706-1790), Guglielmo Marconi (1874-1937), Gustave Eiffel (1832-1923), Isaac Newton (1642-1727), Júlio Afrânio Peixoto (1876-1947), Louis Pasteur (1822-1895), Marie Curie (1867-1934), Thomas Edison (1847-1931) e Wilhelm Roentgen (1845-1923).

Para os nascidos em Portugal apresenta-se na Figura 4 a distribuição do seu local de nascimento por Distrito. Os cientistas homenageados na toponímia de Lisboa que nasceram em Portugal, são oriundos, praticamente, de todos os distritos do país, à excepção de Vila Real. Como seria expectável, Lisboa é o distrito onde nasceu o maior número dos homenageados, cerca de 42 %.



Figura 4 Local de nascimento dos cientistas nascidos em território nacional

A maioria dos cientistas homenageados (85%) nasceu no século XIX e na primeira metade do século XX (Figura 5) e na generalidade foram homenageados após a sua morte (96,6%). As exceções são Alberto Santos Dumont (1873-1932), Egas Moniz (1874-1955), Luís Hernâni Dias Amado (1901-1991), Marie Curie (1867-1934) e Virgílio Machado (1859-1927), que foram homenageados em vida, sendo as datas dos editais toponímicos de 1923, 1926, 1981, 1932 e 1903, respectivamente.

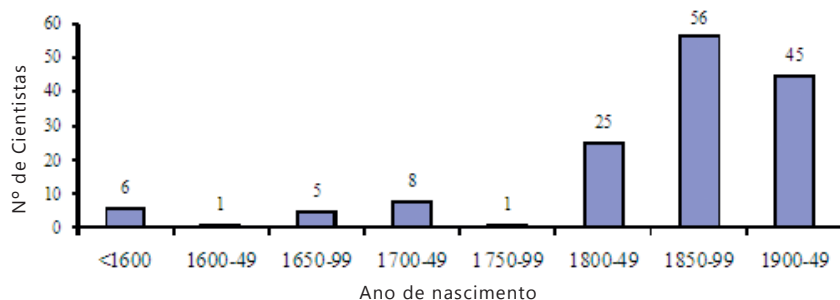


Figura 5 Número de cientistas homenageados em função do respectivo ano de nascimento

Também o número de cientistas reconhecidos ao longo do tempo foi variando. Verifica-se que os primeiros editais de topónimos de cientistas ocorreram no final do século XIX e que o número de topónimos foi oscilando entre os 11 e os 7 por década até ao início dos anos setenta, do século XX (Figura 6). Houve um crescimento nas últimas décadas do século passado, atingindo o máximo de arruamentos com topónimos de cientistas na década de 90.

## CONCLUSÃO

Seria interessante que o presente estudo pudesse ser alargado a outras cidades do país. No entanto, se para Lisboa as bases de dados não estão actualizadas e as dificuldades de obter dados fiáveis são grandes, para o restante país são ainda maiores. Apenas para se ter uma ideia, é muito fácil encontrar “falsos cientistas”, isto é, encontrar ruas com o nome de cientistas, mas em que se homenageiam outras personagens homónimas [18].

Tal distinção só pode fazer-se recorrendo aos editais camarários ou a bases de dados completas e actualizadas, o que a maioria das vezes não é possível.

## REFERÊNCIAS E NOTAS

[1] *Dicionário da Língua Portuguesa Contemporânea*, Academia das Ciências, Lisboa, 2001.

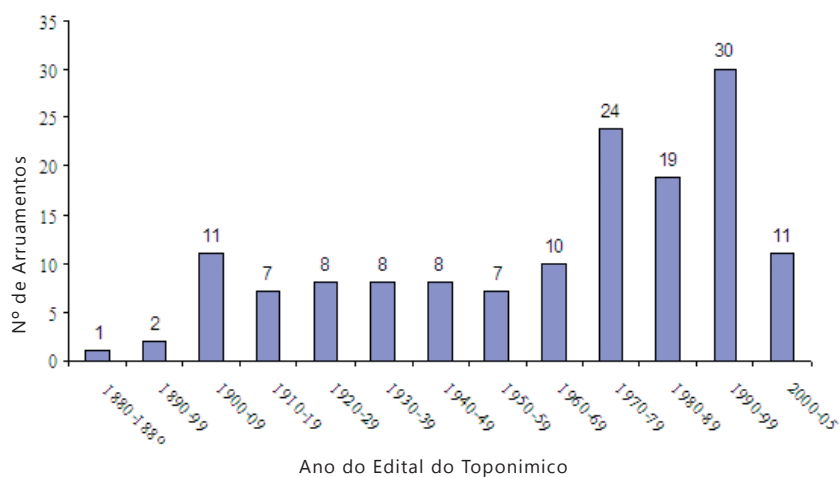


Figura 6 Número de arruamentos que homenageiam cientistas em função da data do edital toponímico

- [2] O. Pombo, *Apontamentos sobre o conceito de epistemologia e o enquadramento categorial de diversidade de concepções de ciência*, [http://www.educ.fc.ul.pt/docentes/opombo/investigacao/cat\\_epist.htm](http://www.educ.fc.ul.pt/docentes/opombo/investigacao/cat_epist.htm), acessado em 5 de Janeiro de 2007.
- [3] M. J. M. Fonseca, “Em torno do Conceito de Ciência”, *Millenium on-line, Revista do Instituto Politécnico de Viseu*, nº1, 2ª ed., 39-51, [http://www.ipv.pt/millenium/Fonseca\\_ect1](http://www.ipv.pt/millenium/Fonseca_ect1), acessado em 3 de Março de 2007.
- [4] K. C. Jones, A. J. Gaudin, *Introdução À Biologia*, 3ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2000.
- [5] Gilberto Câmara (2004) – entrevista publicada por A. Kassab (2004). “Dos paradigmas da ciência ao conhecimento em construção”, *Jornal da Unicamp*. Universidade Estadual de Campinas (9 a 15 de Agosto), p 5-7, [http://www.inpe.br/institucional/pdf/unicamp\\_9agosto2004.pdf](http://www.inpe.br/institucional/pdf/unicamp_9agosto2004.pdf), acessado em 5 de Janeiro de 2007.
- [6] R. Gonçalves-Maia, *O Legado de Prometeiu-Uma Viagem na História das Ciências*, Escolar Editora, Lisboa, 2006, p.21
- [7] “Ciência para o século XXI – Um novo Compromisso”, Conferência realizada em Budapeste sob a égide da Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO) e do Conselho Internacional da Ciência (ICSU), ed. UNESCO, Paris, 1999.
- [8] J. Gribbin, *História da Ciência de 1543 ao Presente*, Publicações Europa-América, Lisboa, 2005.
- [9] S. Salvado, C. Batalha, “Toponímia: Notas sobre o Estudo do seu Suporte Legal”, em II Jornadas sobre Toponímia de Lisboa, Coord. A. Trindade e T. Pereira, Câmara Municipal de Lisboa: DMAGGRH/DA, Lisboa, 1997.
- [10] I. Moita, “A Influência da Política na Toponímia de Lisboa”, em II Jornadas sobre Toponímia de Lisboa, Coord. A. Trindade e T. Pereira, Câmara Municipal de Lisboa: DMAGGRH, Lisboa, 1997.
- [11] Paula Machado, “Os estrangeiros vistos nas Ruas de Lisboa”, em III Jornadas sobre Toponímia de Lisboa -1998, Coord. Edição A. Trindade, P. Machado e T. Pereira, Câmara Municipal de Lisboa: Departamento de Administração Geral, Lisboa, 2000.
- [12] Referência 10, p.151.
- [13] Com o topónimo Santo António existem em Lisboa 23 vias (Alameda da

Quinta de Santo António, Alameda de Santo António dos Capuchos, Beco de Santo António, Calçada de Santo António, Largo de Santo António à Sé, Rua de Santo António a Belém, Rua de Santo António à Estrela, Rua de Santo António da Glória, Rua de Santo António da Sé, Rua de Santo António dos Capuchos, Rua do Milagre de Santo António, Rua do Vale de Santo António, Travessa de Santo António, Travessa de Santo António a Belém, Travessa de Santo António à Graça, Travessa de Santo António à Junqueira, Travessa de Santo António a Santos, Travessa de Santo António da Sé).

- [14] Comunicação pessoal da investigadora do GEO, Dr.<sup>a</sup> Ana Homem de Melo (1 de Junho de 2006).
- [15] Valor fornecido pela Dr.<sup>a</sup> Teresa Pereira da CMT-CML (comunicação pessoal, 17 de Janeiro de 2007).
- [16] Valor obtido com a colaboração da Dr.<sup>a</sup> Ana Homem de Melo, a partir dos dados da Corvabase – Base de Dados de Toponímia. O critério de contagem “exclui pátios, vilas, quintas, bairros, casas, denominações não oficiais, e topónimos duplicados (p.ex<sup>o</sup> Dona Estefânia só entra uma vez na contagem, apesar de ter Largo, Rua e Travessa).

Quanto aos jardins apenas foram considerados os que têm nome por decisão da Comissão de Toponímia, pois todos os outros foram denominados pela antiga Repartição de Jardins, resultando na prática que ninguém os conheça (p. ex<sup>o</sup> o Jardim da Estrela é o Jardim Guerra Junqueiro) e não são utilizados nem oficialmente, pois não existe edital toponímico que os denomine.” (1 de Junho de 2007).

- [17] Estão nestas condições os seguintes: Abade de Faria (1746-1819), Agostinho Lourenço (1822-1893), Aires de Sousa (1905-1980), Bartolomeu de Gusmão (1685-1724), Gama Pinto (1853-1945), Carlos Mardel (1695-1763), Francisco Silva Teles (1860-1930), Georges Zbyszewski (1909-1999), José Luís Champalimaud (1939-1996), Tiago Oliveira (1928-1992), Miguel Ângelo de Blasco (?-1791), Miguel Bombarda (1851-1910), Pedro José Pezerat (1800-1872) e Roberto Duarte Silva (1837-1889).
- [18] Por exemplo: **Álvaro Rodrigues Machado** (1879-1946) Professor de Física e responsável do Observatório Meteorológico da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, confusão com Álvaro Augusto Machado (1874-1944)

Arquitecto, Professor no Instituto Superior Técnico, homenageado na toponímia da freguesia de Marvila, Lisboa; **Bernardino** Camilo Cincinato da **Costa** (1866-1930) Engenheiro Agrónomo e Médico Veterinário, Professor Catedrático no Instituto de Agronomia e Veterinária, confusão com **Bernardino** António da **Costa** (1836-1908) Bombeiro Municipal, homenageado na toponímia da freguesia de S. Paulo, Lisboa; **José** Júlio Bettencourt **Rodrigues** (1845-1893) Químico, Mineralogista, Investigador e Professor na Escola Politécnica, confusão com **José Rodrigues** de Carvalho (1828-1887) Pintor, homenageado na toponímia da freguesia de Marvila; Luís António **Rebello da Silva** (1783-1847) Agrónomo, confusão com o seu filho Luís Augusto **Rebello da Silva** (1822-1871), Historiador, Político e Jornalista, homenageado na toponímia da freguesia da São Jorge de Arroios, Lisboa; Luís da Silva **Mouzinho de Albuquerque** (1792-1846) Militar da arma de engenharia, Poeta, Cientista e Político português, confusão com Joaquim Augusto **Mouzinho de Albuquerque** (1855-1902) Militar e Governador Ultramarino, homenageado na toponímia de Lisboa.

# Impact at the Interfaces

Sister Journals of *Angewandte Chemie*  
(Impact Factor 2006: 10.232)  
Published on behalf of  
The Editorial Union of Chemical Societies (EUChemSoc)



 <p>Since 2000 <b>Where Chemistry Meets Life Science</b> <b>ChemBioChem</b> Impact Factor (2006): 4.100 For more information, please visit <a href="http://www.ChemBioChem.org">www.ChemBioChem.org</a></p>	 <p>Since 2000 <b>A Successful Concept</b> <b>ChemPhysChem</b> Impact Factor (2006): 3.449 For more information, please visit <a href="http://www.ChemPhysChem.org">www.ChemPhysChem.org</a></p>	
 <p>Since 2006 <b>Chemistry Enabling Drug Discovery</b> <b>ChemMedChem</b> For more information, please visit <a href="http://www.ChemMedChem.org">www.ChemMedChem.org</a></p>	<p>Coming Soon in 2008 <b>Chemistry &amp; Sustainability Energy &amp; Materials</b> <b>ChemSusChem</b> For more information, please visit <a href="http://www.ChemSusChem.org">www.ChemSusChem.org</a></p> 	

Subscribe now!  
cs-journals@wiley.com (USA/Canada)  
service@wiley-vch.de (Germany/Austria/Switzerland)  
cs-journals@wiley.co.uk (all other areas)





## PROTEÍNA FLUORESCENTE VERDE (GFP)

O Prémio Nobel da Química 2008 foi atribuído a Osamu Shimomura do Japão e aos cientistas americanos Martin Chalfie e Roger Tsien pelos seus contributos para a descoberta e desenvolvimento da proteína fluorescente verde (GFP) e dos seus derivados como uma ferramenta actualmente indispensável em medicina e biologia. Enquanto que as moléculas fluorescentes pequenas (como o isocianato de fluoresceína) são fortemente fototóxicas quando usadas em células vivas, as proteínas fluorescentes, como a proteína fluorescente verde, são menos nocivas quando iluminadas em células vivas.

Este facto despoletou o desenvolvimento de sistemas de microscópios fluorescentes altamente automatizados para observação de células vivas ao longo do tempo durante a expressão de uma ou mais proteínas marcadas com proteínas fluorescentes. A análise destes filmes permitiu redefinir a compreensão de muitos processos biológicos, tais como o transporte e o enrolamento de proteínas (*protein folding*) e a dinâmica do ARN, cuja análise no passado foi efectuada em material fixo, i.e. material morto. Uma outra poderosa aplicação da GFP é a expressão desta proteína em pequenos conjuntos de células específicas. Isto permite aos investigadores a detecção óptica de tipos específicos de células *in vitro* ou mesmo *in vivo*.

A proteína fluorescente verde é constituída por 238 aminoácidos e exibe uma fluorescência verde quando exposta a uma luz azul. Foi isolada pela primeira vez por Osamu Shimomura em 1962 a partir da alforreca *Aequorea Victoria*. Shimomura descobriu que, para ser bioluminescente, a alforreca *Aequorea* liberta iões cálcio. Estes ligam-se a uma proteína, que ele designou por *aequorin*, que liberta luz azul quando ocorre essa ligação. A luz azul é então absorvida pela proteína fluorescente verde, que, em consequência, liberta luz de cor verde.

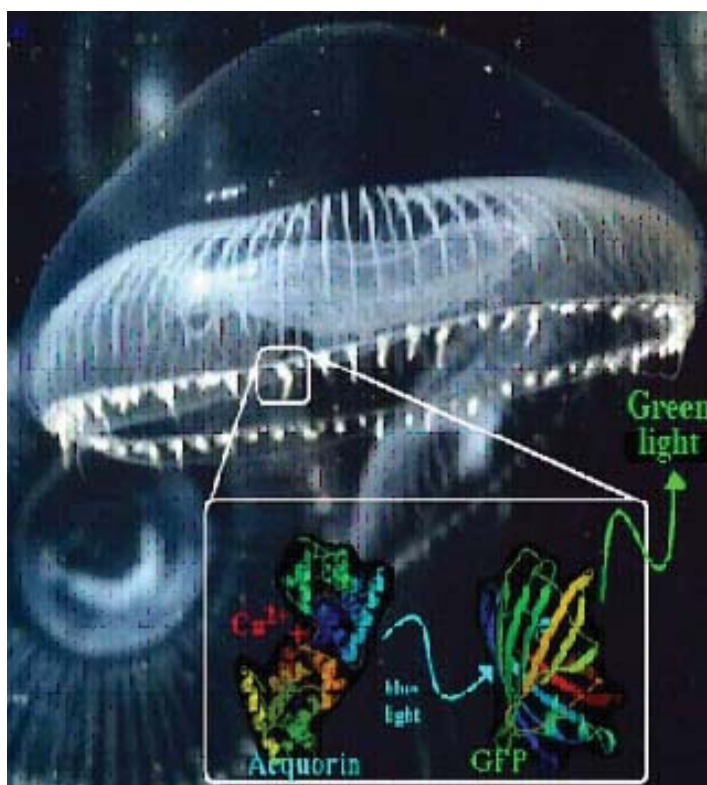


Figura 1 Foto-receptores da *Aequorea victoria* bioluminescente (Foto: cortesia de Osamu Shimomura)

A GFP tem uma estrutura em barril  $\beta$  ( $\beta$ -barrel) típica, consistindo numa camada  $\beta$  ( $\beta$ -sheet) com uma hélice  $\alpha$  ( $\alpha$ -helix) contendo o fluoróforo percorrendo o centro. Enquanto que a maioria de outras proteínas cromóforicas devem a sua cor à presença de ligandos ou metais externos, o cromóforo da GFP é apenas formado pela sequência dos seus aminoácidos, especificamente formada pela ciclização de três aminoácidos (Ser65-Tyr66-Gly67) seguida de um passo final de oxidação. Contudo, o cromóforo apenas exibe cor quando colocado na estrutura barril  $\beta$ , que protege o fluoróforo da extinção pelo microambiente circundante, e quando o cromóforo se encontra ligado de forma não covalente a outros aminoácidos espacialmente colocados na vizinhança próxima.

Douglas Prasher foi o primeiro a visio-nar a utilização da GFP da alforreca para assinalar quando é que uma proteína estaria a ser produzida numa célula. O fundamento desta ideia residia na possibilidade de que se fosse possível ligar a GFP a uma proteína sem cor, esta proteína específica poderia

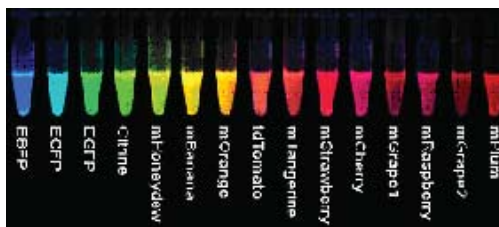
ser seguida, seguindo a fluorescência verde da GFP, tornando assim possível a monitorização de processos que até então eram invisíveis.

Em 1988, Martin Chalfie soube pela primeira vez da GFP e pretendeu então usá-la como marcador que poderia ser ligado a um promotor (*promoter*). O promotor é uma região do ADN localizada em frente de um gene, que controla a intensidade da expressão de uma proteína. Ligando a GFP a um promotor, Chalfie esperava que a GFP fosse produzida sempre que o promotor a que ela se encontrava ligada fosse activado. Deste modo, a fluorescência da GFP poderia ser usada para indicar a activação do promotor “etiquetado” com a GFP. Após a publicação da sequência da GFP por Douglas Prasher na revista *Gene*, Prasher enviou um clone da GFP a Chalfie. Este passou-o à estudante de graduação Ghia Euskirchen, que estava a realizar um estágio no seu laboratório, que conseguiu incorporar o gene da GFP na *E. coli* de modo que estas bactérias exibiam uma fluorescência verde quando irradiadas com

luz azul. Chalfie e colaboradores publicaram os seus resultados na revista *Science* de 14 de Fevereiro de 1994.

No entanto, muitos investigadores duvidavam que o gene da GFP fosse capaz, por si só, de produzir esta proteína. Contudo, a publicação do artigo de Chalfie em 1994 tornou este gene popular como marcador genético. Cientistas descobriram que poderiam ligar o gene da GFP a outros genes e que, em vez de usarem testes complicados para verificarem se tinham conseguido inserir um determinado gene num organismo, poderiam simplesmente iluminar com luz azul e procurar a emissão verde. É conhecido que muitos genes produzem proteínas que necessitam de interagir com outras proteínas, produzidas por outros genes, para funcionarem. Surpreendentemente, a GFP não necessita de quaisquer genes adicionais ou ligandos externos porque toda a informação necessária para produzir o seu cromóforo está codificada na sua sequência primária. É esta particularidade que torna a GFP única.

Enquanto que Shimomura, Prasher e Chalfie desenvolveram uma componente mais instrumental ao obterem a GFP das alforrecas e ao mostrarem que pode ser usada como traçador molecular, Roger Tsien foi responsável por desvendar o modo de funcionamento da GFP e por desenvolver novas técnicas e mutantes da GFP. O primeiro grande desenvolvimento foi uma mutação pontual (*single point mutation*) (S65T) relatada em 1995 na revista *Nature* por Roger Tsien. Esta mutação melhorou extraordinariamente as características espectrais da GFP, resultando num aumento de fluorescência, fotoestabilidade e um desvio do principal pico de excitação para 488nm mantendo o pico de emissão a 509 nm. Adicionalmente, a mutação pontual F64L resultou na obtenção de uma GFP que possui um coeficiente de extinção ( $\epsilon$ ) de 55000  $M^{-1}cm^{-1}$  e um rendimento quântico de fluorescência muito elevado ( $\phi_f = 0,60$ ). Esta forma foi designada por *enhanced GFP* (EGFP). Têm sido preparados muitos mutantes da GFP para responder ao seu elevado potencial para um uso mais extensivo e às necessidades dos investigadores.

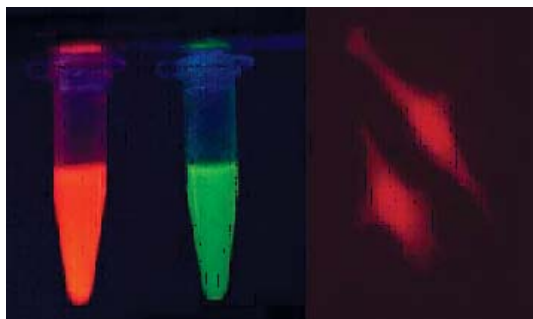


**Figura 2** Derivados da GFP com diferentes cores e fluorescência aumentada que cobrem o espectro visível foram desenvolvidos no laboratório de Roger Tsien. ("E" indica as versões com fluorescência aumentada, "m" são proteínas monoméricas e "td" é um dímero cabeça-cauda)

Foram preparadas proteínas com fluorescência azul (EBFP, EBFP2, Azurite, *mKalama1*), proteínas com fluorescência ciano (EGFP, Cerulean, CyPet) e proteínas com fluorescência amarela (YFP, Citrine, Venus, YPet). Os derivados BFP (excepto *mKalama1*) possuem a substituição Y66H. A mutação crítica nos derivados ciano é a substituição Y66W, que provoca que o cromóforo se forme com uma componente indole em vez de fenol. São necessárias várias mutações adicionais compensadoras no barril circundante para recuperar o brilho deste cromóforo modificado devido ao maior volume do grupo indole. O desvio para o vermelho dos derivados YFP resulta da mutação T203Y e deve-se a interações de empilhamento dos electrões  $\pi$  entre os resíduos de tirosina substituída e o cromóforo.

usados *pHluorins* ligados a *synaptobrevina* para visualizar a actividade sináptica de neurónios.

Finalmente, um grande desenvolvimento nas aplicações da GFP ocorreu quando Sergey Lukyanov descobriu algumas proteínas do tipo da GFP em corais não fluorescentes. Lukyanov descobriu uma nova proteína fluorescente vermelha, designada por DsRed. Foram também descobertas novas proteínas do tipo da GFP em organismos marinhos que não são bioluminescentes e muitas vezes nem sequer fluorescentes. Em Agosto de 2007 Lukyanov relatou a existência de uma proteína fluorescente de elevado brilho que emite no infra-vermelho próximo. A forma monomérica desta proteína foi designada por *mKate*.



**Figura 3** DsRed e GFP (cortesia da Clontech); Dsred é normalmente tetramérica, mas estão actualmente disponíveis formas monoméricas (a figura da direita apresenta DsRed monomérica, cortesia da Clontech)

Estas variantes espectrais são muitas vezes usadas em experiências de transferência de energia de ressonância (*fluorescence resonance energy transfer*, FRET). A utilização de indicadores FRET geneticamente codificados sensíveis a moléculas sinalizadoras de células tem permitido seguir opticamente a actividade celular em tempo real.

Há também mutantes da GFP sensíveis ao pH, conhecidos como *pHluorins*. Explorando a alteração brusca de pH que ocorre quando se dá a fusão de vesículas sinápticas, têm sido

## REFERÊNCIAS

- <http://www.conncoll.edu/ccacad/zimmer/GFP-ww/shimomura.html>
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Green\\_Fluorescent\\_Protein](http://en.wikipedia.org/wiki/Green_Fluorescent_Protein)

Melinda C. Noronha  
CQE-IST



# Inovação em Espectroscopia

Incluindo 3 anos de garantia em todos os espectrometros

## Jaz - Revolucionário

Análises Científicas  
Aplicações OEM  
Controlo de Processo Remoto



## Maya-Alta sensibilidade no UV

Medidas de UV  
Luminescência  
Fluorescência



## USB - Aplicação geral

Transmissão  
Absorvância  
Reflectância



## QE - Gama Científica

Diagnóstico Médico  
Estudos de Corrosão  
Bio-análises



## HR - Alta Resolução

Análise de Lasers  
Análise de Plasmas  
Irradiância Solar



## NIR - Espectrometria de Infravermelho Próximo

Indústria Farmacêutica  
Aplicações Forenses  
Indústria Alimentar



# Ligue-nos para o 22 466 4320

para todas suas necessidades de detecção ópticas

PARALAB

| [info@paralab.pt](mailto:info@paralab.pt)

| [www.paralab.pt](http://www.paralab.pt)

# NOVOS COMPOSTOS TERMOELÉCTRICOS: UMA POTENCIAL FONTE DE ENERGIA “VERDE”

A.P. GONÇALVES<sup>1</sup>, E.B. LOPES<sup>1</sup>, C. GODART<sup>2</sup>

A utilização dos efeitos termoelétricos, quer para a geração de energia quer para o arrefecimento, apresenta-se como uma alternativa aos métodos convencionais. Contudo, o seu uso mais generalizado está dependente essencialmente do aumento da eficiência dos sistemas termoelétricos, o que passa pela maximização do factor de mérito,  $ZT$ , dos compostos ou materiais constituintes. Durante muitos anos não se verificaram aumentos significativos de  $ZT$ , mas a apresentação de novos conceitos levou recentemente a um desenvolvimento sem precedentes no tipo e no número de compostos com boas propriedades termoelétricas. Neste artigo são apresentadas algumas das ideias orientadoras para o desenvolvimento de novos materiais termoelétricos, bem como das famílias de compostos mais promissoras.

## INTRODUÇÃO

As alterações climáticas que actualmente se observam em todo o mundo têm vindo a alertar as populações para a urgência de uma maior optimização da utilização dos recursos naturais existentes, bem como a de promover um desenvolvimento menos poluente e mais sustentável. Além disso, o recente aumento do preço do petróleo, com o consequente aumento do preço dos combustíveis e das matérias-primas, levou a uma maior tomada de consciência por parte do público em geral de que este é um bem escasso, sendo necessário encontrar alternativas credíveis para a sua substituição a médio e longo prazo.

A União Europeia estabeleceu nos últimos anos uma estratégia de combate às alterações climáticas, que tem como objectivo a limitação do aumento global da temperatura do planeta a 2º Celsius, quando comparado com os níveis pré-industriais.

Esta estratégia de combate, já formalmente adoptada pela União Europeia, passa pela diminuição em pelo menos 20% da emissão de gases de estufa (comparada com os níveis de 1990), um incremento da eficiência energética em 20% e pelo aumento

da proporção da geração de energia renovável para 20%, a realizar até ao ano de 2020.

Por tudo isto, a procura de novas fontes de energia não poluentes e uma melhor utilização das energias convencionais são uma prioridade de todas as sociedades modernas actuais em geral e, em particular, dos estados da União Europeia.

Um campo praticamente inexplorado como fonte de energia “verde” é o aproveitamento de energia calorífica desperdiçada utilizando materiais termoelétricos (a título de exemplo refira-se a perda de ~70% da energia gerada num motor de combustão de um automóvel).

O efeito termoelétrico consiste na conversão directa de diferenças de temperatura numa tensão eléctrica e vice-versa. Este efeito é actualmente usado em aplicações tão distintas como a medição de temperatura, a geração de electricidade e o aquecimento ou o arrefecimento de objectos. Na realidade, o efeito termoelétrico engloba três efeitos que estão intimamente ligados, os de Seebeck, Peltier e Thomson, que foram descobertos ainda durante a primeira metade do século XIX.

O primeiro foi descoberto por Seebeck em 1821 e consiste no aparecimento de uma tensão eléctrica (ou diferença de potencial eléctrico,  $\Delta V$ ), quando

um circuito eléctrico constituído por dois materiais diferentes é submetido a uma diferença de temperatura (gradiente de temperatura,  $\Delta T$ ). O coeficiente de Seebeck é definido como  $S = \Delta V / \Delta T$ .

O segundo efeito foi descoberto em 1834 por Peltier, que verificou que quando se aplica uma corrente eléctrica,  $I$ , num circuito eléctrico há um arrefecimento (absorção de calor,  $Q$ ), num dos lados (uma das junções), e o aquecimento no outro (a sua libertação na outra junção). O coeficiente de Peltier é definido por  $\Pi = Q/I$ .

O terceiro efeito, de Thomson, descreve a capacidade de um condutor eléctrico produzir frio ou calor quando existe nele uma diferença de temperatura e passa uma corrente eléctrica. Quando estão presentes simultaneamente num circuito eléctrico uma diferença de temperatura e uma corrente eléctrica há a libertação ou absorção de calor em cada segmento individual do circuito, sendo o gradiente de fluxo térmico dado por  $dQ/dx = \tau I dT/dx$ , onde  $x$  representa a coordenada espacial e  $\tau$  é o coeficiente de Thomson do material. William Thomson (Lord Kelvin) demonstrou ainda que os efeitos de Seebeck e de Peltier estão ligados através da expressão  $\Pi = S \cdot T = Q/I$ . Os sistemas termoelétricos utilizados actualmente permitem quer a geração de electricidade, através do efeito de Seebeck (por exemplo os geradores de energia para sondas espaciais),

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico e Nuclear/CFMC-UL, Estrada Nacional 10, P2686-952 Sacavém, Portugal

<sup>2</sup> ICMPE - CNRS UMR 7182-CMTR, 2 Rue Henri Dunant 94320 Thiais, França

quer a refrigeração termoelétrica, usando o efeito de Peltier (como os pequenos refrigeradores para automóveis). A possibilidade de se gerar energia elétrica aproveitando calor desperdiçado, a completa ausência de partes móveis e o facto de não envolverem gases de efeito de estufa, são vantagens competitivas importantes deste tipo de sistemas em relação aos convencionais. Contudo, actualmente a eficiência destes sistemas ainda é baixa (<10%). Uma utilização mais generalizada dos sistemas termoelétricos, com a consequente possibilidade de um melhor aproveitamento da energia desperdiçada, depende principalmente dos progressos realizados com vista ao aumento da sua eficiência.

A optimização de um composto ou material para a utilização na geração de energia eléctrica ou refrigeração por efeitos termoelétricos passa pela maximização do seu factor de mérito adimensional,  $ZT$ , que é dado por

$$(ZT) = S^2 T \sigma / \lambda$$

onde  $T$  representa a temperatura absoluta,  $S$  o coeficiente de Seebeck, e  $\sigma$  e  $\lambda$  representam, respectivamente, as condutividades eléctrica e térmica. A maximização do factor de mérito pode passar quer pela maximização do numerador,  $S^2 \sigma$  (também denominado de factor de potência), ou pela minimização do denominador, ou seja, da condutividade térmica.

Na figura 1 apresenta-se a variação do coeficiente de Seebeck, da condutividade eléctrica e do factor de potência em função do logaritmo da densidade de portadores de carga dos compostos. O coeficiente de Seebeck diminui enquanto a condutividade eléctrica aumenta com o aumento da densidade dos portadores. Em consequência disso, observa-se um máximo no factor de potência para densidades entre  $\sim 10^{18}$ - $10^{21}$  portadores/cm<sup>3</sup>, o que corresponde a compostos semicondutores com pequeno hiato de energia ou a semimetais. Foi com base neste pressuposto que foram realizados durante a primeira metade do século XX estudos com vista à obtenção de compostos com boas propriedades termoelétricas. Estes trabalhos permitiram identificar o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , que tem um  $ZT \sim 1$  e é ainda hoje o composto mais utilizado nos sistemas termoelétricos comerciais.

O segundo factor importante na expressão do factor de mérito  $ZT$  é a condutividade térmica: um composto terá tanto melhores propriedades termoelétricas quando menor for a sua condutividade térmica. Com efeito, é fácil de compreender de uma maneira intuitiva que a condutividade térmica de um material tem de ser baixa de modo a ser possível manter um gradiente de temperatura elevado. A condutividade térmica pode ser dividida em duas contribuições

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L$$

onde  $\lambda_e$  representa a contribuição electrónica e  $\lambda_L$  a contribuição da rede cristalina. A contribuição da rede cristalina está relacionada com o facto de os átomos não serem estacionários, mas vibrarem continuamente em torno da posição de equilíbrio devido à agitação térmica. Esta energia de vibração da rede cristalina está quantificada, sendo um quantum de vibração chamado fonão (por analogia com o quantum de ondas electromagnéticas, o fóton). A condutividade térmica electrónica está directamente relacionada com a condutividade eléctrica através da lei de Wiedemann-Franz

$$\lambda_e = L T \sigma$$

sendo  $L$  o factor de Lorentz. Aplicando estas expressões, o factor de mérito vem dado por

$$ZT = \frac{S^2}{L} \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_L}$$

sendo evidente que a sua maximização implica a minimização da contribuição dos fonões para a condutividade térmica.

No início dos anos noventa do século passado Slack apresentou o conceito de "Phonon Glass Electron Crystal" (PGEC) [1], que propunha a investigação de compostos que conduzissem a electricidade como um material cristalino e o calor como um vidro. Foi com base neste conceito que foram recentemente identificados novos compostos com propriedades termoelétricas melhoradas.

## NOVOS COMPOSTOS TERMOELÉTRICOS

A procura de novos compostos termoelétricos com base no conceito PGEC apresentado por Slack levou a que se investigassem os mecanismos que afectam a propagação das vibrações na rede cristalina (fonões) sem alterar significativamente a propagação dos portadores de carga eléctrica. Deste trabalho resultou a identificação de alguns princípios gerais, dos quais se destacam:

- inserção de átomos pesados em grandes cavidades vazias da rede cristalina ("gaiolas"), que os permitam vibrar independentemente da

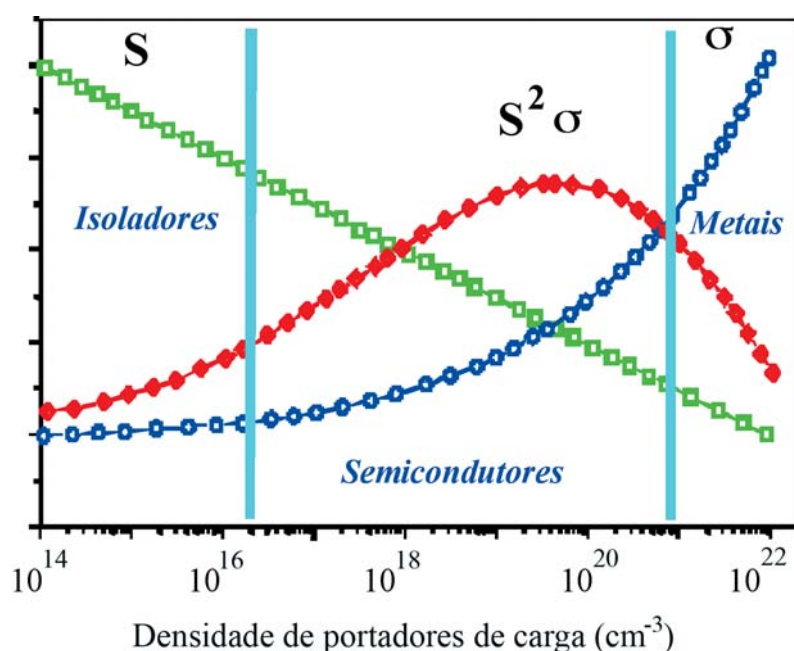


Figura 1 Variação do coeficiente de Seebeck,  $S$ , da condutividade eléctrica,  $\sigma$ , e do factor de potência,  $S^2 \sigma$ , em função do logaritmo da densidade de portadores de carga



rede e desse modo criar novos modos de vibração;

- estruturas cristalinas complexas, que favorecem o número de modos dos fonões ópticos (o calor é transmitido principalmente pelos três modos acústicos<sup>1</sup>);
- formação de soluções sólidas com vista ao aumento da desordem, o que perturba a propagação dos fonões;
- aumento do número de impurezas, de defeitos pontuais e de lacunas, também com vista ao aumento da desordem.

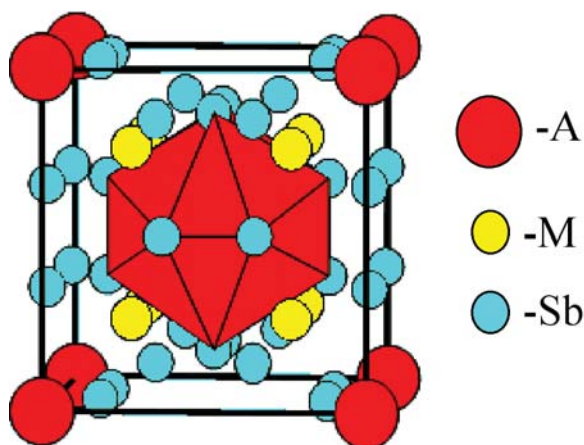


Figura 2 Estrutura da skutterudite ternária

É de salientar que estes princípios não são exclusivos, podendo existir vários simultaneamente num mesmo composto. Estes princípios permitiram descobrir novas famílias de compostos com um factor de mérito melhorado. As mais importantes são apresentadas em seguida.

### COMPOSTOS DO TIPO “GAIOLA”

Os compostos termoelétricos do tipo “gaiola” têm uma estrutura rígida, responsável pela condutividade eléctrica, e possuem grandes cavidades vazias, as “gaiolas”. Quando essas “gaiolas” são preenchidas por átomos pesados e pouco ligados à estrutura estes podem vibrar de modo incoerente em relação à rede cristalina e introduzir novos modos de vibração dos fonões, que vão perturbar a propagação dos fonões.

As duas famílias de compostos do tipo “gaiola” onde foram obtidos melhores resultados em termos de propriedades termoelétricas foram as *skutterudites* do tipo  $A_yM_4X_{12}$  (A = elemento electropositivo; M = metal *d*; X = P, As, Sb) e os clatratos intermetálicos do tipo  $A_8Y_{16}X_{30}$  (X = Ga, Y = Ge).

### SKUTTERUDITES

Esta série de novos compostos, a mais estudada nos últimos dez anos, obtém-se a partir da inserção de um átomo electropositivo, A, na grande cavidade existente na estrutura da *skutterudite* binária do tipo  $CoSb_3$  e conduz a uma estrutura cúbica ternária do tipo  $A_yM_4X_{12}$ , onde M e X representam, respectivamente, um metal de transição e um elemento *p* (Figura 2).

Podem ser inseridos átomos A com diferentes estados de oxidação, tais como o K, Na (estado de oxidação +1), Ca, Sr, Ba (+2), La, Ce, Pr, Nd, Th, U (+3) e Yb (valência mista, +2 e +3).

Tabela 1 Limites de ocupação de A em  $A_yCo_4Sb_{12}$

A	Ba	La	Yb
$y_{max}$	0,44	0,23	0,25
Ref.:	[2]	[3]	[4]

A taxa de ocupação da “gaiola” pelo átomo A depende não só da sua natureza como também da do metal M (por exemplo, em  $Ce_yCo_4Sb_{12}$   $y \sim 0,1$ , enquanto em  $Ce_yFe_4Sb_{12}$   $y \sim 0,9$ ).

A condutividade térmica deste tipo de compostos é muito inferior à observada nos compostos binários. Com as substituições adequadas é possível conservar o carácter semiconductor do composto binário e aumentar o factor de mérito de 0,4 a 700 K, no caso de  $CoSb_3$ , para valores superiores a 1 ( $ZT = 1,4$  em  $Ce_yFe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$  a 870 K [5]).

### CLATRATOS DO TIPO $A_8Ga_{16}Ge_{30}$ (A=Ba, Eu)

Os clatratos são compostos formados por inclusões de átomos ou moléculas de uma espécie em cavidades de uma rede cristalina duma outra espécie.

A família dos clatratos intermetálicos derivados do binário  $A_8X_{46}$  (X = Si, Ge) comporta numerosas estruturas formadas a partir de poliedros complexos: os átomos X formam nano-“gaiolas” (poliedros do tipo  $XE_{20}$ ,  $XE_{24}$ , ...), que são preenchidas pelo

elemento electropositivo A (Figura 3). Os compostos desta família possuem frequentemente condutividades térmicas muito baixas, inferiores à da sílica, e são estáveis até 800 K.

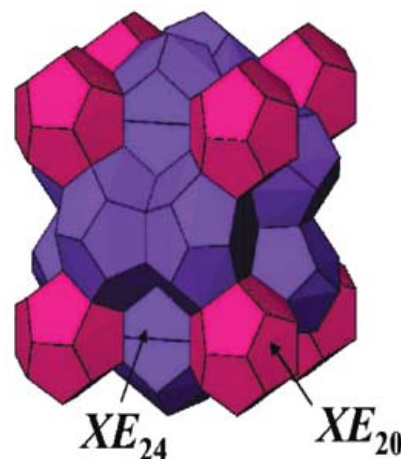


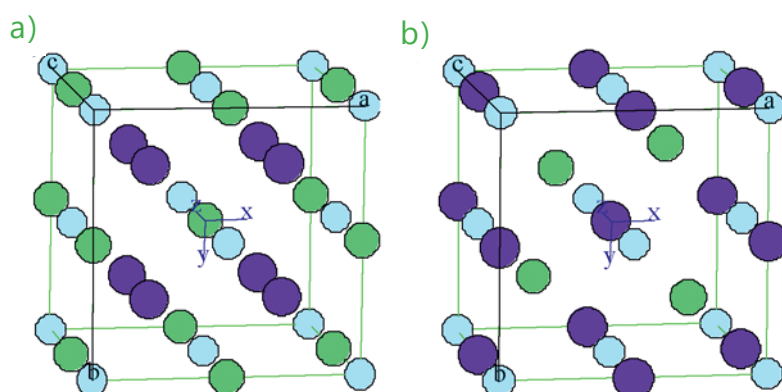
Figura 3 Estrutura do clatrato intermetálico do tipo I, onde se põem em evidência os dois tipos de poliedros  $XE_{20}$  e  $XE_{24}$

Existem vários tipos de estrutura de clatratos intermetálicos, sendo a do tipo I aquela onde foram observadas as melhores propriedades termoelétricas. A estrutura de clatrato de tipo I é formada por dois poliedros  $XE_{20}$  e seis  $XE_{24}$  e tem uma condução eléctrica metálica.

Para obter um estado semiconductor é necessário substituir o elemento X (Si ou Ge) por um elemento aceitador dos electrões do metal A. Se A for um elemento divalente é necessário substituir 16Ge por um Ga, de modo a obter o composto semiconductor  $A_8Ga_{16}Ge_{30}$ . Valores de  $ZT = 1,35$  a 900 K já foram observados em monocristais de  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  [6].

## COMPOSTOS COM LACUNAS SEMI-HEUSLER

Os compostos da família dos *semi-Heusler* têm uma fórmula geral  $MNiSn$  ( $M = Zr, Hf, Ti$ ) e cristalizam na estrutura cúbica do tipo  $MgAgAs$ . Esta estrutura está relacionada com a dos compostos *Heusler*,  $MNi_2Sn$ , que são metálicos. A estrutura dos compostos *Heusler* é formada por quatro sub-redes cúbicas de faces centradas interpenetradas (Figura 4a). Substituindo um átomo de Ni por uma rede ordenada de lacunas obtêm-se os compostos da família dos *semi-Heusler* (Figura 4b).



**Figura 4** Estruturas das fases *Heusler* contendo M (●), Ni (●) e Sn (●): a) compostos *Heusler* e b) *semi-Heusler*

Os compostos da família dos *semi-Heusler* têm um comportamento semicondutor com um pequeno hiato, apresentando uma alta condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck e, conseqüentemente, um factor de potência elevado. Contudo, têm uma condutividade térmica alta, e dado não serem compostos do tipo “gaiola”, é necessário proceder a substituições complexas com vista a perturbar a propagação dos fonões. Por exemplo, o  $Ti_{0,5}(Zr_{0,5}Hf_{0,5})NiSn_{0,998}Sb_{0,002}$  apresenta um  $ZT > 1,5$  a 700 K [7], muito superior ao observado no  $TiNiSn$  ( $ZT < 0,4$  a 750K).

### $Zn_4Sb_3$

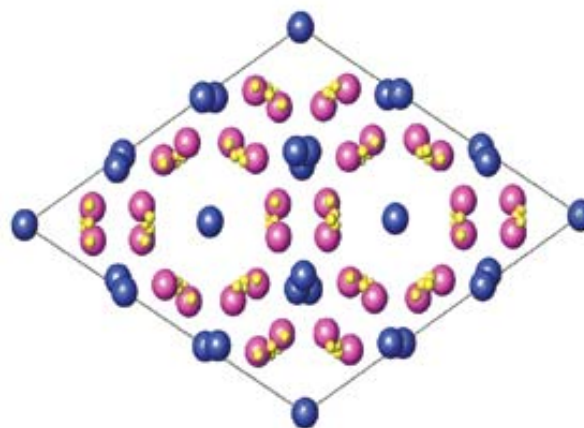
O  $Zn_4Sb_3$  existe em três formas polimórficas distintas:  $\alpha$ , estável abaixo de 263 K;  $\beta$ , de 263 K a 765 K; e  $\gamma$ , de 765 K até ao ponto de fusão, a 839 K. A fase  $\beta$  tem uma estrutura cristalina romboédrica relativamente complexa, com a presença de lacunas (Figura 5).

As propriedades eléctricas são típicas de um semimetal, apresentando contudo um coeficiente de Seebeck alto e, conseqüentemente, um factor de potência elevado. A condutividade térmica é muito baixa, o que é atribuído à presença de lacunas, com a presença e difusão rápida dos átomos de Zn entre três posições cristalográficas distintas, bem como à existência de dois tipos diferentes de átomos de Sb (iões esféricos  $Sb^{3-}$  e dímeros  $Sb_2^{4-}$ ), o que contribui para uma desordem elevada. Valores de  $ZT = 1,4$  foram observados a 675 K em amostras policristalinas de  $\beta-Zn_4Sb_3$  [8].

## OUTROS PNICTETOS E CALCOGENETOS COMPLEXOS

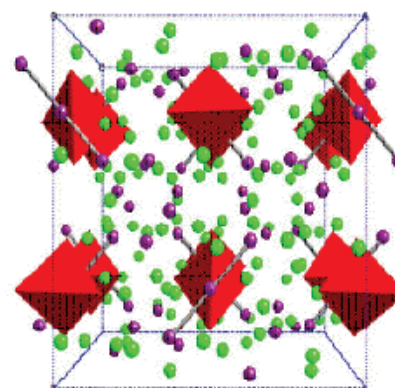
### $Yb_{14}MnSb_{11}$

O composto *Zintl* (composto onde os catiões fornecem electrões aos aniões, que se encontram interligados por ligações covalentes)  $Yb_{14}MnSb_{11}$



**Figura 5** Vista da estrutura do  $Zn_4Sb_3$ , onde são realçadas as posições do antimonio (a azul), do zinco (a violeta) e do zinco intersticial (a amarelo)

tem uma estrutura tetragonal complexa, que resulta da combinação dos diferentes tipos de ligações químicas. Esta estrutura é formada por diversas sub-unidades estruturais, como tetraedros  $[MnSb_4]^{9-}$  e aniões poliatômicos  $[Sb_3]^{7-}$  (Figura 6).



**Figura 6** Estrutura do  $Yb_{14}MnSb_{11}$ , onde são realçados os poliedros  $[MnSb_4]^{9-}$  (a vermelho) e os aniões poliatômicos  $[Sb_3]^{7-}$  (a violeta)

A complexidade estrutural permite acomodar diferentes elementos químicos (o que deixa em aberto a possibilidade de optimização futura das suas propriedades), e conduz a uma condutividade térmica baixa, o que conjugado com os altos valores de coeficiente de Seebeck e condutividade eléctrica resulta em valores do factor de mérito elevados ( $ZT > 1$  a 1173 K) [9].

### $CsBi_4Te_6$

Um dos novos teluretos mais promissores é o  $CsBi_4Te_6$ . Este composto tem uma estrutura lamelar, com os iões de Cs localizados entre as ca-

madras de  $[\text{Bi}_4\text{Te}_6]$ . A condutividade térmica do  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ , medida ao longo do eixo de crescimento de pequenos monocristais em forma de agulha, é baixa e mantém-se aproximadamente constante entre 300 K e 100 K, o que sugere que a vibração dos iões de Cs provoca uma dispersão significativa dos fonões. A baixa temperatura, as propriedades termoeléctricas do  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$  dopado com 0,05% de  $\text{SbI}_3$  equivalem às dos materiais baseados no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , com um  $ZT \sim 0,8$  a 225 K [10].

### $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$

O composto  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , com características duma fase *Zintl*, tem um factor de potência elevado e uma baixa condutividade térmica, que resultam numa figura de mérito razoavelmente elevada. Este composto cristaliza num arranjo tridimensional complexo, formando cadeias infinitas nas três direcções, e contendo dímeros de Sb e cubos vazios de  $\text{Sb}_3$ , que permitem a inserção de átomos intersticiais. Em soluções sólidas baseadas no  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  foi obtido um  $ZT$  máximo de  $\sim 0,8$  a 1050 K [11].

### ÓXIDOS

A principal vantagem dos óxidos reside na sua estabilidade química sob atmosferas oxidantes e a alta temperatura. Embora muitos óxidos apresentem elevados coeficientes de Seebeck, a sua aplicação está fortemente limitada pelos valores baixos da condutividade eléctrica e valores altos da condutividade térmica da rede, quando comparados com os dos compostos anteriormente descritos. Estas características são devidas, respectivamente, à grande electronegatividade do oxigénio e às fortes ligações entre os átomos leves.

### COBALTITES

Entre os óxidos mais prometedores encontram-se as cobaltites à base de camadas condutoras de  $\text{CoO}_2$  (do tipo  $\text{CdI}_2$ ), das quais se destaca o  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , um óxido metálico com um elevado coeficiente de Seebeck. As camadas metálicas Co-O estão separadas por camadas isolantes, desordenadas e parcialmente ocupadas por Na.

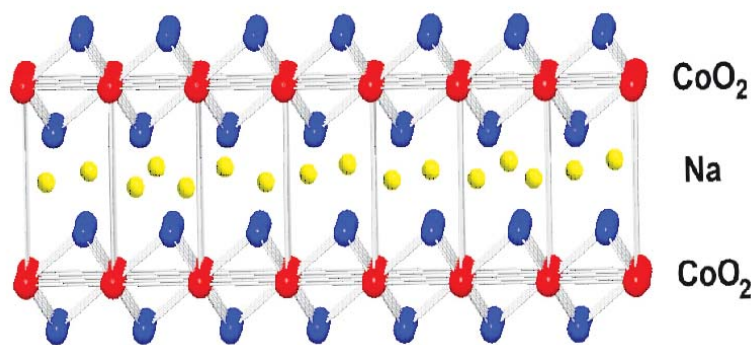


Figura 7 Estrutura do  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , pondo em evidência a separação entre as camadas de  $\text{CoO}_2$  e de Na

A condução eléctrica deriva da valência mista dos átomos de Co, que resulta da quantidade não estiquiométrica dos iões de  $\text{Na}^+$ . O maior valor de  $ZT$  de um óxido foi obtido num pequeno monocristal de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , com um valor estimado de  $\sim 1,2$  a 800 K [12].

### CONCLUSÕES

O recente desenvolvimento de novos princípios para a identificação de compostos termoeléctricos levou a um progresso notável no valor do factor de mérito: tendo o valor máximo permanecido inalterável em  $ZT \sim 1$  entre as décadas de 60 e 90 do século passado, progrediu recentemente mais de 30%. Contudo há ainda muito para fazer, quer no que diz respeito à optimização das propriedades dos compostos termoeléctricos já identificados, quer na optimização da respectiva síntese e na procura de novos compostos com valores de  $ZT$  ainda mais elevados. Além disso, ainda é necessário efectuar estudos de estabilidade, corrosão e difusão nos compostos já reconhecidos, antes que eles possam ser utilizados comercialmente.

Uma característica comum de quase todos os compostos com boas propriedades termoeléctricas é a complexidade da sua estrutura cristalina. A melhor compreensão da interacção entre as ligações químicas e as propriedades eléctricas e de transporte térmico nestes compostos é fundamental para um trabalho mais racional com vista à optimização e identificação de novos materiais. Outra área de investigação, actualmente muito dinâmica, onde já foram produzidos materiais com boas características é a dos sistemas nanoestruturados, onde

valores de  $ZT$  superiores a dois já foram reportados [13].

### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente suportado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, através do contrato número PTDC/QUI/65369/2006.

### NOTA

<sup>1</sup> Quando existe um número  $p$  átomos por célula unitária superior a 1 há o desdobramento dos fonões em dois tipos, 3 fonões acústicos e  $3p-3$  fonões ópticos, estando os primeiros relacionados com as vibrações da rede com o centro de massa fixo, e que por isso podem ser excitados pela radiação electromagnética, e os segundos relacionados com as vibrações com o centro de massa em movimento, como as ondas de vibração acústicas.

### REFERÊNCIAS

- [1] G. A. Slack, *Thermoelectric Handbook*-Ed. Rowe DM- Chemical Rubber, Boca Raton FL, (1995), p. 407.
- [2] L. D. Chen, T. Kawahara, X. F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 1864.
- [3] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 164.
- [4] H. Anno, Y. Nagamoto, K. Ashida, E. Taniguchi, T. Koyanagi, K. Matsubara, *19th International Conference on Thermoelectrics- 20-24 August- Cardiff- Wales, UK*, (2000), p. 90.
- [5] J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, T. Caillet, D. T. Morelli, G. P. Meisner, *15th International Conference on Thermoelectrics. 26-29 March 1996 Pasadena, CA, USA*, (1996), p. 91.
- [6] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C.

- Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, G. D. Stucky, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 023708.
- [7] N. Shutoh, S. Sakurada, *J. Alloys Compd.* **389** (2005) 204.
- [8] T. Caillat, J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 1119.

- [9] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **18** (2006) 1873.
- [10] D. Y. Chung, T. P. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Science* **287** (2000) 1024.
- [11] F. Gascoin, J. Rasmussen, G. J. Sny-

- der, *J. Alloys Compd.* **427** (2007) 324.
- [12] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56** (1997) R82685.
- [13] R. Venkatasubramanian, E. Sivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **413** (2001) 597.

## CURIOSIDADE CIENTÍFICA

### AS CORES DA ÁGUA



Uma das ideias mais populares sobre a cor da água é que esta é devida à reflexão da cor do céu. Mas esta explicação não justifica a imagem da Terra vista do espaço e o facto de continuarmos a ver azul a água numa piscina interior ou o mar em dias nublados em que o céu está branco ou acinzentado. Por outro lado, debaixo do mesmo céu azul, a cor da água tem tons diferentes consoante a profundidade, o que não pode ser explicado por reflexão. Outras explicações pretendem que as cores da água são devidas ao mesmo fenómeno de dispersão que nos faz ver o céu azul ou devido a impurezas dissolvidas, por exemplo iões  $\text{Cu}^{2+}$ . Embora quer a dispersão quer a presença de impurezas sejam importantes, o factor determinante da cor da água tem a ver com mais uma anomalia desta.

A superfície da água reflecte muito pouca luz (cerca de 7%) o que ajuda a contribuir para o azul da água mas o mais relevante é o que acontece aos restantes 93% de luz incidente. Se existirem muitas partículas em suspensão ou bolhas de ar (como numa queda de água), a luz é dispersa em todas as direcções por partículas que não absorvam no visível ou pelas bo-

lhas e nós vemos a água branca. Se as partículas absorverem radiação visível, nós vemos a cor dessas partículas (como acontece, por exemplo, no rio Colorado no fundo do *Grand Canyon* que lembra café com leite). Nalguns casos, podem existir de facto «corantes» na água, como fitoplâncton, que podem conferir em alguns casos colorações esverdeadas ou avermelhadas.

Mas o azul é intrínseco à água que é o único composto corado (com a excepção possível da amónia) devido a transições vibracionais que se deslocam para os limites do visível. Já vimos que uma espécie absorve radiação quando esta está em ressonância com essa espécie, isto é, a energia da radiação é igual à diferença de energia entre dois estados possíveis dessa espécie química. Mas estes estados não se restringem a estados electrónicos porque não é apenas a energia electrónica que está quantificada. As moléculas vibram, isto é, os átomos não estão fixos nas posições de equilíbrio em que normalmente os representamos em figuras estáticas. Podemos decompor a vibração das moléculas como um todo nos chamados modos normais de vibração e a energia dessas vibrações está quantificada e podemos excitá-las fazendo incidir sobre as moléculas luz que esteja em ressonância com essas vibrações, ou seja, luz cuja energia corresponda a um incremento de energia vibracional.



Para todas as moléculas, com excepção da água, essa radiação cai exclusivamente na gama dos infra-vermelhos. As características únicas da água fazem com que esta exiba igualmente transições vibracionais na região do visível. Se substituirmos o hidrogénio por deutério (um isótopo do hidrogénio, isto é, um hidrogénio com o dobro da massa) o espectro vibracional é deslocado para maiores comprimentos de onda e a água deuterada é incolor. Assim, a água absorve radiação no vermelho embora absorva pouco e seja necessário uma grande quantidade de água para lhe vermos a cor (um pouco como um vidro que parece incolor se tiver uma espessura pequena mas é corado quando numa placa de espessura maior). A uma profundidade de cerca de 8 metros já praticamente toda a luz vermelha foi absorvida. Nós olhamos para a água do mar e não através dela e vêmo-la azul e por isso a dispersão da luz nas moléculas de água e em partículas em suspensão tem de facto um papel importante. Mas se a água é azul, porque razão é branca a neve? Bem a neve é branca pela mesma razão que a água que cai nas cataratas do Niagara é branca, devido à dispersão da luz, no caso da neve devido não só a dispersão no ar retido no interior mas igualmente nas miríades de cristais com diferentes orientações que a constituem. Quando temos uma massa de gelo muito grande, como a da fotografia abaixo do lago Huron, a cor azul da água no estado sólido vê-se muito claramente.

PS

# MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS DE ALCANOTIÓIS – – DAS SUPERFÍCIES PLANAS À ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO

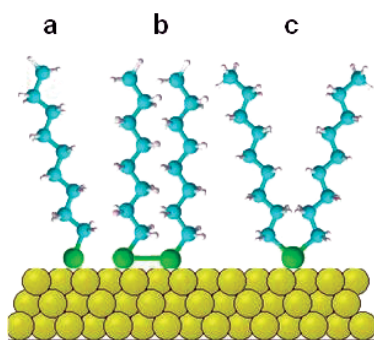
V.C. FERREIRA<sup>1,2</sup>, F. SILVA<sup>2</sup>, L.M. ABRANTES<sup>1,\*</sup>

Neste trabalho abordam-se alguns dos aspectos importantes da preparação, caracterização e propriedades de monocamadas auto-montadas de alcanotióis em superfícies de ouro, focando diversos factores que afectam a sua estrutura, organização e estabilidade. Releva-se o caso específico dos  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis e ainda a possibilidade de utilização de superfícies com formas e tamanhos diversos, o que constitui um método geral e altamente flexível de modificação de interfaces, importante no controle da síntese, propriedades e estabilização de suspensões coloidais de nanopartículas de ouro.

## INTRODUÇÃO

A organização de montagens moleculares em superfícies sólidas constitui uma forma viável de obter interfaces que, pelo controle das suas propriedades químicas e físicas (nomeadamente, composição, estrutura e espessuras) [1], são aplicáveis em diversos processos heterogéneos como a catálise, corrosão, lubrificação e adesão [1,2].

Em superfícies de ouro, as moléculas mais usadas são os alcanotióis, dialquidissulfuretos e dialquilsulfuretos, figura 1.



**Figura 1** Representação esquemática de compostos orgânicos de enxofre usados na formação de monocamadas em superfícies de ouro: (a) alcanotiol, (b) dialquidissulfureto e (c) dialquilsulfureto

A auto-montagem de monocamadas de tióis em ouro deve-se à forte inte-

racção química entre o átomo de S e a superfície [3]. A relativa simplicidade processual oculta a complexidade das interacções intermoleculares e interfaciais (tiol-substrato, grupo terminal-substrato, cadeia-cadeia e grupo terminal-grupo terminal) cujo balanço global determina a formação das monocamadas, quer cineticamente quer a nível estrutural [4,5].

O processo de formação e a caracterização das monocamadas auto-montadas (MC) em ouro têm sido amplamente estudados por diversas técnicas, incluindo espectroscópicas (infra-vermelho (IV) [1,6-16], Raman [17-20], fotoelectrões de raios-X (XPS) [10-13,16,21-31], de difracção (raios-X (DRX) [21,32,33], electrões [34] e átomos de hélio [5,31,35-37]), electroquímicas (voltametria cíclica (CV) [1,6-8, 10,15,21,28,38-49], espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) [15,47-50], microbalança electroquímica de cristal de quartzo (EQCM) [46,51,52]), microscópicas (força atómica (AFM) [20,23,29,49,53-56], varrimento por efeito de túnel (STM) [3,5,21,38,47,48,53,57-65]), medidas de ângulo de contacto [6,23-25,50] e elipsometria [1,19,22,23,25,34].

Em resultado dos desenvolvimentos verificados e conhecimento adquirido surge a possibilidade de estabilizar nanopartículas de ouro (Au-NPs) com tióis, adicionando estes no passo de síntese ou por reacção de substituição de ligandos após a preparação das

suspensões coloidais, o que permite a obtenção de estruturas complexas funcionalizadas com interesse e aplicabilidade no domínio das nanociências e nanotecnologias.

## ORGANIZAÇÃO E ESTABILIDADE DAS MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS

Em geral, um filme cristalino só pode ser obtido à temperatura ambiente se as interacções atractivas entre as cadeias alquilo, devido às forças de van der Waals, forem suficientemente fortes para as alinhar de modo paralelo [3]. Assim, dependendo do comprimento das cadeias, as MC podem variar de altamente densas e de fase tipo-cristalina (para cadeias longas,  $n \geq 10$ ) a pouco densas e parcialmente desordenadas (com cadeias curtas) [1,3,41]. Com a diminuição do comprimento da cadeia alquilo decresce a energia total das interacções atractivas entre cadeias, a cobertura superficial e a ordem intra- e intercadeia; neste caso, as moléculas adsorvidas em locais da superfície menos energéticos são mais susceptíveis de apresentarem desordem térmica [1].

Os  $n$ -alcanotióis ( $C_n$ -SH, grupo terminal  $-CH_3$ ) formam monocamadas com distintas periodicidades em diferentes superfícies de ouro. Diversas técnicas, como difracção de átomos de He, electrões e raios-X, têm permitido assumir que o S do tiol se liga à superfície de ouro, formando um tiolato, RS-Au(I) [26,32,33,45], numa camada

<sup>1</sup> CQB, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> CIQ-UP, Linha 4, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal

\* e-mail: luisa.abrantes@fc.ul.pt  
Tel.: +351 21 7500890; Fax: +351 21 7500088

com arranjo comensurável com uma estrutura  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  [3,6,9,34]<sup>1</sup>; crê-se que ocorre adsorção nos locais em que o átomo de S (com hibridização  $sp^3$ ) coordena com 3 de Au (*triple hollow sites*) da superfície Au(111) e removem a reconstrução  $(\sqrt{3}\times 22)$  [66]<sup>2</sup>. Nesta superfície, os grupos metilo terminais formam domínios com um arranjo hexagonal e uma periodicidade constante de  $5,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$  [3,6,9,34]. Simulações moleculares [67], espectroscopia de IV [1,6,11], difracção de raios-X [32,33] e de electrões [34] sugerem que as cadeias das moléculas estão inclinadas cerca de  $28-40^\circ$  em relação à normal com a superfície. Na figura 2 encontra-se uma representação esquemática da coordenação dos átomos de S nas superfícies Au(111), Au(110) e Au(100). Os parâmetros da célula unitária para o *n*-alcanotiol adsorvido em Au(110) sugerem que os átomos de S quimicamente adsorvidos removem a reconstrução ( $1\times 2$ ) da superfície Au(110) (*missing row reconstruction*) e formam um arranjo comensurável com uma estrutura  $c(2\times 2)^3$  coordenando com 4 átomos de Au da superfície. A adsorção em Au(100) apresenta um padrão mais complexo com 4 tipos de domínios equivalentes, devido à sua simetria (*fourfold symmetry*), e incomensurável com a estrutura da superfície [36]. Este facto confirma a elevada importância que as interacções substrato-enxofre têm na determinação da periodicidade e densidade de empacotamento das moléculas na monocamada.

tivamente, reflectindo as diferentes energias de ligação ao substrato. No entanto, outros autores obtiveram em superfícies Au(111), valores entre 5,0-15 nm (para HS- $C_n$  com  $6 \leq n \leq 10$ ) [59] e de  $\approx 32 \text{ nm}$  ( $n = 18$ ) [68] e fronteiras com largura de cerca de 0,2 a 0,3 nm [41], confirmando o aumento esperado do tamanho dos domínios com o comprimento da cadeia alquilo. Depressões típicas nas MC de *n*-alcanotióis (e ditióis - HS- $C_n$ -SH), analisadas por STM, apresentam uma profundidade de cerca de 0,24 nm, diâmetro médio de 2-5 nm e embora sejam observadas para diferentes comprimentos de cadeia ( $n = 3-18$ ), são mais numerosas em monocamadas de *n*-alcanotióis de cadeia longa [3,53,60]. Imagens de STM de escala atómica revelam a presença de uma camada ordenada nesses locais [3,53]. McDermott *et al.* [53] e Esplandiu *et al.* [48] sugerem que estas têm origem na superfície do substrato de ouro e não na estrutura da MC e que têm por base processos de reconstrução, com compressão na superfície de ouro devido à nucleação e agregação de moléculas [53] e à mobilidade dos átomos de ouro da superfície sob a monocamada, aumentada pela formação do tiolato RS-Au(I) [48,57]. Este efeito é ainda corroborado pela detecção de ouro na solução de formação da MC [57,60]; depressões nas fronteiras de domínio e ausência delas em superfícies com terraços de pequenas dimensões suportam o mecanismo proposto [53].

ção, com baixo grau de recobrimento [59] e após tratamento térmico [35].

Estudos por EQCM sugerem a possibilidade de formação de mono- e multi-camadas de HS- $C_n$ , dependendo do tempo de imersão e solvente usado. Kim *et al.* [70] verificaram que em solução etanólica, para  $t > 24 \text{ h}$ , ocorre a formação de multicamadas de 1-octadecanotiol e Schneider *et al.* [51] reportaram que, sob um potencial de adsorção aplicado e em acetonitrilo (ACN), ocorre a formação de multicamadas ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$  e  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ), com uma cinética de adsorção rápida; em dimetilformamida (DMF) a cinética de adsorção é lenta, não tendo sido observada a formação de multicamadas. A informação obtida por EQCM encontra-se em concordância com outros estudos cinéticos realizados por Bain *et al.* [25], usando elipsometria e medidas de ângulo de contacto. Estes autores verificaram que a formação de MC de HS- $C_n$ , sem aplicação de potencial, em solução etanólica é sensível ao comprimento da cadeia alquilo (aumenta com  $n$ ), concentração de tiol, tipo de solvente e exibe uma cinética bifásica (adsorção rápida de uma camada imperfeita seguida por um processo de adsorção adicional e consolidação), envolvendo possivelmente o deslocamento de contaminantes, expulsão de solvente e difusão lateral na superfície para reduzir os defeitos e aumentar o empacotamento.

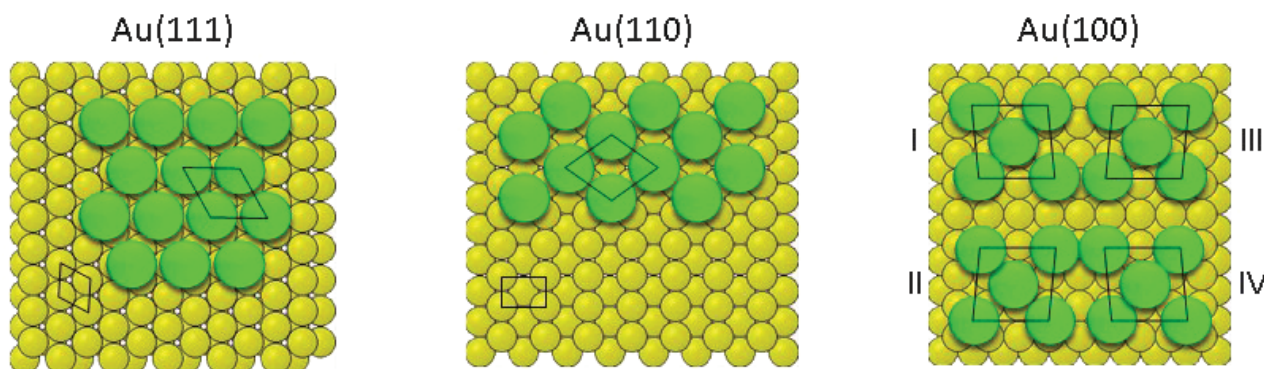


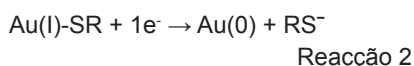
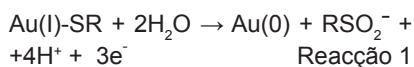
Figura 2 Representação esquemática da coordenação dos átomos de S nas superfícies Au(111), Au(110) e Au(100). Adaptada com permissão da referência [36]. Copyright 1993, American Institute of Physics.

Camillone *et al.* [36] estimaram o tamanho médio dos domínios formados pelos grupos metílicos terminais de  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{SH}$  auto-montado nas faces Au(111), Au(110) e Au(100) em cerca de 22,8, 38,6 e 23,4 Å, respec-

De salientar que podem ser obtidas diferentes estruturas quando as monocamadas são depositadas por feixes moleculares [36], deposição em fase de vapor [69], MC de alcanotióis de cadeia curta, preparadas em solu-

Técnicas electroquímicas, como voltametria cíclica [45] e EQCM [46,51,52], permitem determinar a cobertura superficial de MC formadas pela adsorção química de tióis em Au. De acordo com o reportado por Porter e co-auto-

res [9,45] a desadsorção de tióis deve ocorrer em meio alcalino ( $\text{pH} > 11$ ), por um processo oxidativo envolvendo 3 electrões (reacção 1) ou redutivo envolvendo 1 electrão (reacção 2).



A carga eléctrica envolvida na desadsorção redutiva,  $Q_{\text{RS-Au(I)}}$ , de uma monocamada de alcanotiolato (depois de considerada a rugosidade superficial e de acordo com as descrições estruturais - cadeias densamente empacotadas com uma inclinação média de  $30^\circ$  em relação à normal com a superfície) com recobrimento de saturação numa estrutura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$  em Au(111) é de  $\approx 70\text{-}85 \mu\text{C cm}^{-2}$  [9,28,34,37,41,45,47,48,58].

O recobrimento superficial,  $\Gamma_{\text{RS-Au(I)}}$ , é determinado através da carga ( $Q_{\text{RS-Au(I)}}$ ) envolvida na reacção 2, usando a relação 1:

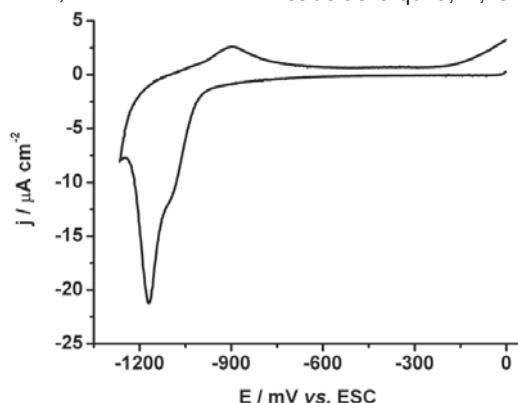
$$\Gamma_{\text{RS-Au(I)}} = Q_{\text{RS-Au(I)}} / nFA \quad (1)$$

onde  $n$  é o número de electrões envolvidos na reacção 2,  $F$  a constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $A$  a área geométrica do eléctrodo de ouro. Valores típicos de  $\Gamma_{\text{RS-Au(I)}} = 7,6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  têm sido reportados para HS- $\text{C}_n$  ( $n > 10$ ) [7-9,21,34,37,47,48,62,65]. MC formadas a partir de alcanotióis de cadeia mais curta ( $n \leq 10$ ) podem apresentar valores de recobrimento superficial ligeiramente inferiores, provavelmente em consequência da menor organização da MC, como se ilustra na figura 3 para o 1-decanotiol, com valores de  $\Gamma \approx 6,8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ .

Embora, a partir de resultados de EQCM, Schneider *et al.* [51] tenham sugerido que o número de electrões envolvidos na desadsorção redutiva de MC de HS- $\text{C}_n$  é  $n \neq 1$ , outros autores [9,71] verificaram a relação estequiométrica apresentada na reacção 2 ( $n = 1$ ) por comparação entre as cargas envolvidas na desadsorção redutiva e na conversão redox em monocamadas auto-montadas de tióis contendo grupos terminais electroactivos (como os ferrocenos,  $\text{FcC}_n\text{S}$ ;  $n = 6, 8$  e  $10$ , que apresentam um comportamento típico de um par redox ligado à superfície,  $j_p \propto v$ ) ou através da variação de massa observada por EQCM e a carga envolvida na desadsorção redutiva de MC de alcanotióis [46,51]. Discrepâncias entre os valores de recobrimento superficial obtidos a partir da carga envolvida na desadsorção redutiva ( $\Gamma_Q$ ) e da variação de massa registada por EQCM ( $\Gamma_{\Delta m}$ ) foram observadas por diversos autores [46,51] ( $\Gamma_Q > \Gamma_{\Delta m}$ ). Schneider *et al.* [51] sugerem que essas diferenças possam estar relacionadas com factores que afectam a carga da dupla camada,  $Q_{dl}$  (por ex.  $Q_{dl}$  aumenta com a densidade de defeitos e diminui com o comprimento da cadeia alquilo do tiol), e com a complexidade da ligação Au-S, nomeadamente com o número de electrões ( $n \neq 1$ ) requeridos para a desadsorção redutiva de tióis de superfícies de Au. No entanto, será também necessário ter em conta processos de transporte de massa, nomeadamente a adsorção de catiões do electrólito após desadsorção do tiol, como reportado por Kawaguchi *et al.* [46].

Os perfis voltamétricos são fortemente influenciados pelo comprimento das cadeias alquilo,  $n$ , e pela orientação

cristalográfica do substrato. Por desadsorção redutiva, para além da quantidade de tiol adsorvido, é também possível inferir sobre a estabilidade, energia de adsorção, orientação molecular, densidade e homogeneidade do empacotamento. Idealmente, é observado um pico de redução único - reacção 2 - e no varrimento anódico um pico de readsorção (reoxidação parcial do tiolato desadsorvido). Num segundo varrimento catódico, a desadsorção desta camada, geralmente a um valor de potencial mais positivo, indica menor organização e maior permeabilidade aos iões da solução (induzida pelo potencial) [9,47,48]. Assim, é de esperar que monocamadas menos densamente empacotadas desadsorvam a valores de potencial mais positivos. Tal como observado por STM, a desadsorção é acompanhada pelo aumento da desordem estrutural da MC a partir das depressões e degraus, o que corrobora resultados obtidos por cronoamperometria [72] e a consequente perda de domínios ordenados de tiol; a diminuição do número de depressões ocorrerá com o aumento da mobilidade superficial do tiolato [48]. A forma assimétrica das curvas de desadsorção e readsorção e a dependência dos potenciais de picos de corrente de  $n$ , resultam da irreversibilidade electroquímica, consequência dos processos de desadsorção/readsorção e das interações coesivas entre cadeias alquilo [41,45,73]. A relação entre as cargas de desadsorção redutiva e readsorção ( $n \leq 12$ :  $Q_{\text{reads.}} < Q_{\text{desad.}}$  e para  $n \geq 12$ :  $Q_{\text{reads.}} \approx Q_{\text{desad.}}$ ) traduzem a diferente solubilidade e velocidade de difusão dos alcanotiolatos em função de  $n$  [41]. Os de cadeia mais longa têm grande tendência para permanecer nas imediações da superfície do eléctrodo e portanto readsorvem mais facilmente [41]. Zhong *et al.* [41] sugerem que na desadsorção de alcanotiolatos de cadeia longa ocorre a formação de micelas ou agregados nas proximidades da superfície do eléctrodo (ou mesmo na superfície, como observado em imagens de STM por Esplandiu *et al.* [48]). De uma maneira geral, os  $n$ -alcanotióis em superfícies monocristalinas puras Au(110), Au(111) e em Au/mica (tratado termicamente) e  $n$ -alcanotióis de cadeia curta ( $n < 11$ ) em superfícies atomi-



**Figura 3** Voltamograma cíclico obtido durante a desadsorção redutiva de uma monocamada formada a partir de 1-decanotiol (solução etanólica) em Au(111); NaOH 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, velocidade de varrimento  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

camente planas Au(111), apresentam um único pico de desadsorção redutiva. Este é deslocado para valores de potencial mais negativos nas superfícies de Au monocristalinas na ordem (110) > (111) em cerca de 200-300 mV [10] (reflectindo a diferença de energia de ligação do tiol - com igual  $n$  - nos substratos de Au) e com o aumento do comprimento das cadeias alquilo em cerca de 20 mV/grupo  $\text{CH}_2$  (devido ao aumento das interacções coesivas entre as cadeias) [1,41,45,73]. Um desdobramento do pico de desadsorção é, ainda, frequentemente observado. Em superfícies com características morfológicas distintas a nível microscópico, como a densidade de degraus (Au/Si  $\approx$  Au/vidro > Au/mica), a separação dos picos (200-300 mV) reflecte as dissemelhantes energias de ligação do S ao substrato [10,21]. Em  $n$ -alcanotióis de cadeia longa, a separação de cerca de 20-100 mV [41], revela diferenças de empacotamento das cadeias alquilo com domínios moleculares de distintas ordens estruturais e tamanhos e transições de fase ordem-desordem (por analogia com o observado na redissolução de Pb a sub-potencial em Au(111), seriam de esperar separações entre os picos na ordem de 30-50 mV [21]). Imagens de STM, onde se observaram domínios ordenados entre 2-20 nm e fronteiras com largura de cerca de 0,2 a 0,3 nm (dimensões médias dos domínios devem aumentar com o comprimento das cadeias alquilo), corroboram esta possibilidade [3,30,53,59].

### TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA ATRAVÉS DE MONOCAMADAS

Tem sido sugerido que a transferência electrónica (TE) através de monoca-

madras de alcanotióis pode ocorrer de três modos [1,6,38,74]: (i) através do filme por efeito de túnel, (ii) devido à permeabilidade da MC a iões e espécies em solução e (iii) em locais de defeito (onde a MC tem menor espessura) ou poros.

Segundo Oevering *et al.* [74] há evidência de TE, por efeito de túnel, numa escala de tempo de ns, em monocamadas (20 a 30 Å de espessura) de ácidos gordos (fosfolípidos) em filmes de Langmuir-Blodgett. Estudos electroquímicos demonstram que MC de  $n$ -alcanotióis de cadeia longa são consideravelmente impermeáveis a iões [6]. Em superfícies policristalinas de ouro onde aquelas são bem organizadas [49], constituem-se como barreiras de alta qualidade aos processos de TE e iónica. No entanto, podem existir defeitos nestas estruturas, nomeadamente devidos a facetamento cristalográfico, rugosidade superficial, complexidade da ligação S-Au e desvios dos parâmetros de malha ideais para o empacotamento das cadeias alquilo e grupos ligados ao substrato. As cadeias mais curtas promovem a perda de organização dos filmes, do que resulta uma diminuição da densidade de empacotamento e o início de permeabilidade a iões da solução [1].

### $\omega$ -ALCANOTIÓIS E MONOCAMADAS FUNCIONALIZADAS

A elevada força de ligação dos tióis ao Au, acima referida, permite a construção de monocamadas com propriedades específicas, seleccionando  $\omega$ -alcanotióis com diferentes grupos terminais ( $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ , X = OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ , SH, etc.) [6,11,25] ou formando MC mistas de diferentes tióis [12,26,75,76], figura 4.

As MC de tióis funcionalizados são relevantes no estudo de processos interfaciais tais como adesão, humedecimento, reconhecimento molecular e em dispositivos electrónicos moleculares. Questões relacionadas com a perturbação do empacotamento denso das cadeias de polimetileno pelos grupos terminais grandes (cujo tamanho afecta o espaçamento entre cadeias, podendo inclusivamente inserir desordem) ou com a natureza das interacções direccionais mais fortes do que o grupo  $-\text{CH}_3$  (por ex. ligações de hidrogénio) são de fundamental importância [6].

As monocamadas mistas podem ser preparadas por deposição simultânea [12,24,26,43,44,75-77] ou sequencial [24,57] dos seus componentes. No primeiro caso, a composição da MC é determinada pelas propriedades das moléculas, como comprimento da cadeia, grupo terminal e solubilidade (o tiol menos solúvel é depositado preferencialmente; comprimentos de cadeia semelhantes permitem obter uma MC mista mais homogénea), fracção molar de cada componente e concentração, identidade e temperatura do solvente e tempo de deposição [12,24,26,43,75-77]. Por exemplo, na preparação de MC mistas de tióis contendo os grupos terminais  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{OH}$ , a adsorção do primeiro é favorecida em relação ao segundo, o que pode estar relacionado com a formação de ligações de hidrogénio fracas entre os grupos  $-\text{OH}$  numa superfície rica em grupos metilo [26]. Alguns estudos sugerem que pode ocorrer a segregação de componentes da MC em domínios discretos [12,44,75,77], especialmente quando o comprimento das cadeias é muito diferente ou os

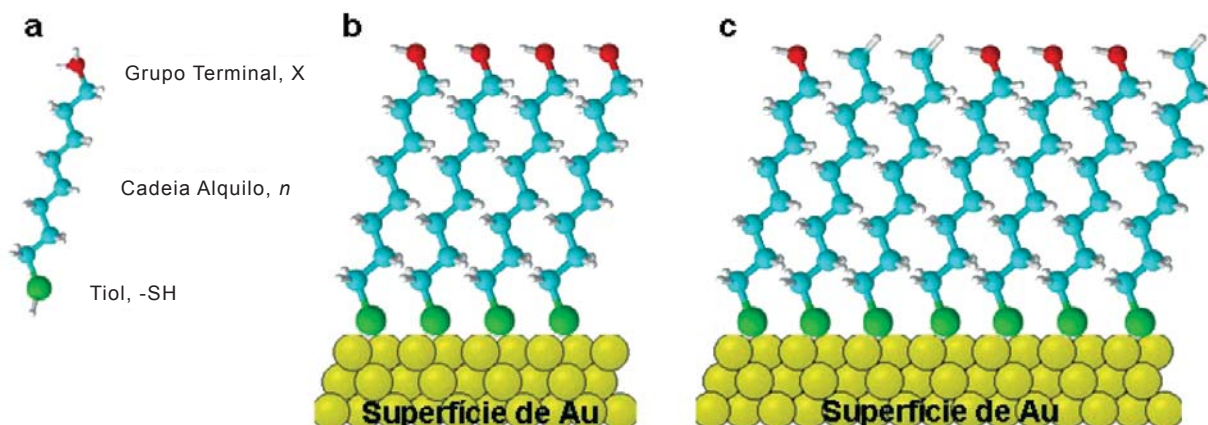
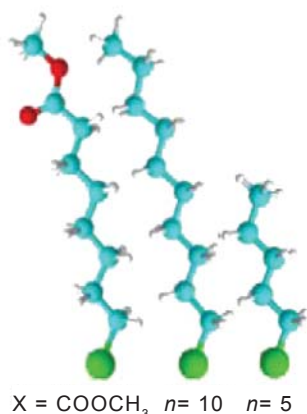


Figura 4 Esquema de monocamadas de (a)  $\omega$ -alcanotiol e (b) mista ( $n$ -alcanotiol /  $\omega$ -alcanotiol) em superfícies de Au



tióis apresentam características distintas, como exemplificado na figura 5.



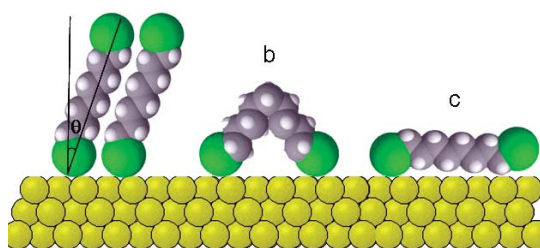
**Figura 5** Alcanoditióis com diferentes grupos funcionais (-COOCH<sub>3</sub> e -CH<sub>3</sub>) e comprimentos de cadeia alquílo (5, 7 e 10)

Phong *et al.* [77] reportaram a formação de monocamadas auto-montadas constituídas por 3 componentes, exibindo domínios distintos constituídos por zonas de composição mista contendo AET-MES (AET = 2-amino-etanotiol; MES = ácido 2-mercapto-etano-sulfônico, hidrofílicos e cujas interações electrostáticas parecem favorecer a sua formação) e outras compostas de 1-dodecanotiol (hidrofóbico); verificaram que a formação, composição e predominância de cada um dos domínios depende da concentração inicial de cada tiol na solução de formação e do tempo de imersão. Esta abordagem constitui um modo simples de preparação de superfícies modificadas padronizadas, em alternativa à padronização por microcontacto [77]. Na deposição sequencial, o segundo componente é incorporado numa MC pré-existente, por imersão do substrato noutra solução de deposição [24,57].

#### O CASO PARTICULAR DOS $\alpha,\omega$ -ALCANODITIÓIS

De entre os alcanoditióis  $\omega$ -substituídos, os alcanoditióis com um grupo termi-

nal -SH ( $\alpha,\omega$ -alcanoditióis, HS-C<sub>n</sub>-SH) têm vindo a ganhar considerável interesse, devido à sua potencialidade na construção de nanodispositivos. Com efeito, os grupos -SH no topo de cadeias hidrocarbonadas oferecem a possibilidade de ligação com outras unidades funcionais [56] para o desenvolvimento de estruturas complexas (por exemplo, metal/isolador/metal, multicamadas com cátions metálicos [22,23] ou nanopartículas incorporadas entre camadas [13,48,78]). Na última década, muito se tem publicado acerca da estrutura de monocamadas auto-montadas de  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis [56,79]. No entanto, não tem havido consenso quanto ao modo de ligação dos ditióis à superfície [56]; devido à existência de um grupo tiol em cada extremidade, ela pode ocorrer por apenas um ou ambos os grupos -SH [14], como se ilustra na figura 6-a e b.



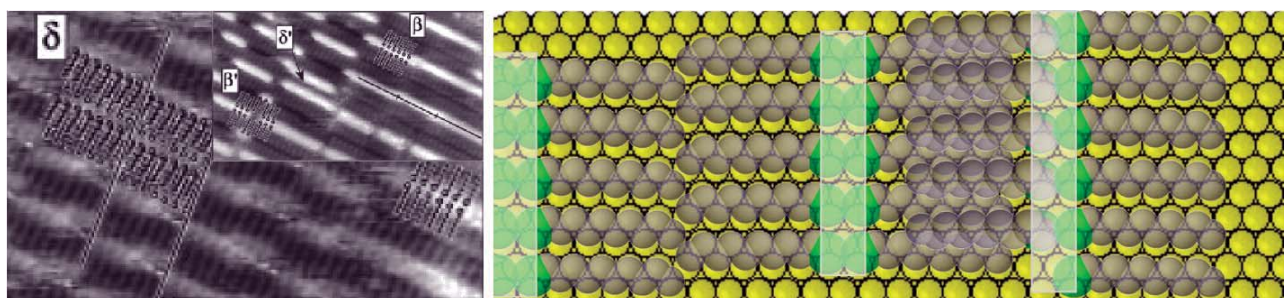
**Figura 6** Representação esquemática de possíveis orientações das moléculas de ditiol na superfície de Au; (a) perpendicular ou formando um ângulo  $\theta$  em relação à normal com a superfície (ligação por apenas um grupo -SH), (b) formação de aselha e (c) estendida e paralela à superfície (ligação por ambos os grupos -SH, b e c)

Brust *et al.* [22] verificaram por elipsometria que tanto o 1,6-hexanoditiol como o 1,9-nonanoditiol formam MC com a espessura esperada para este tipo de moléculas, em solução de 2-propanol. Os resultados sugerem que a ligação de ambos os grupos tiol à superfície não ocorre, à semelhança do reportado por Nakamura *et al.* [63] para o 1,12-dodecanoditiol e outros  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis, embora simulações moleculares indiciem que a probabilidade de formação de aselhas (*loops*) aumenta para alcanoditióis com  $n > 8$

[79]. Diversos estudos mostram que a formação de MC de ditióis não origina camadas ordenadas, enquanto outros indicam o contrário [5,56,79]. As condições experimentais de auto-montagem parecem ser determinantes da estrutura das monocamadas de ditiol; estas poderão adoptar desde uma configuração (i) estendida e paralela à superfície [5], a (ii) uma orientação vertical com diferentes ângulos de inclinação em relação à normal com a superfície [16-18,27], figura 6-a e c. A obtenção de estruturas organizadas tem sido possível apenas para MC preparadas a partir de fase gasosa [5,80], de solução após aquecimento [5], sob potencial aplicado [47,48] ou para  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis de cadeia longa após longos períodos de imersão [80]. A partir de fase gasosa e para baixos graus de recobrimento é geralmente obtida uma fase pouco densa,

com configuração paralela à superfície, conferindo um aspecto listrado às imagens de STM [81], como se ilustra na figura 7.

Tem sido geralmente aceite que a auto-montagem é composta por dois passos consecutivos, adsorção rápida e não orientada, seguida de ordenamento e empacotamento conformacional das moléculas em MC bem organizadas [25,47,48].



**Figura 7** (a) Imagem de STM de MC de decanotiol em Au e (b) representação esquemática do arranjo e orientação das moléculas adsorvidas na superfície Au(111). Reproduzida com permissão da referência [81]. Copyright (1999), American Chemical Society

Também tem sido demonstrado que, durante a exposição prolongada de *n*-alcanotióis com diferentes grupos funcionais terminais (por ex. –OH), ocorre uma transição entre uma fase com as moléculas paralelas à superfície e outra com as cadeias alquilo orientadas perpendicularmente a esta [5,82]. No caso dos  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis, estudos por CV e STM *in situ* mostram efectivamente que a desadsorção redutiva do 1,8-octanoditiol é caracterizada pela transição entre uma MC compacta, com configuração molecular perpendicular à superfície, e outra, menos densa, com as moléculas de ditiol orientadas paralelamente, enquanto que no processo de readsorção oxidativa a superfície é inicialmente recoberta pela fase menos densa até que a transição para uma fase compacta ocorre [47,48]. No método mais comum de preparação de MC (montagem em solução) ambas as conformações (perpendicular e paralela à superfície) são possíveis [56]. Apesar da dificuldade em obter imagens por STM das monocamadas de  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis, em que vários processos podem concorrer para a falta de estrutura [22,47,48,55] (interacções ponta-amostra, responsáveis pela alteração local da MC na sua proximidade, distribuição aleatória de ligações dissulfureto na interface MC/electrólito ou a ausência efectiva de ordem), depressões típicas do substrato de Au induzidas pelo tiol são visíveis em imagens de monocamadas, recém preparadas, de 1,8-octanoditiol em superfície de Au(111), obtidas a partir de solução etanólica [47,48]. A falta de domínios com estrutura bem definida, também observada para o 1,6-hexanoditiol em Au(111) [5,48] indica que, para estes tamanhos de cadeia, não é possível obter fases cristalinas (apenas após aquecimento [5]); e que em geral, as MC de alcanoditióis, preparadas por imersão, não apresentam estruturas bem definidas. Embora os  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis nem sempre permitam obter MC organizadas, a possibilidade de formar ligações dissulfureto (intracamada ou intercadas) [16-19,56], multicamadas de ditióis ou com iões metálicos, nanopartículas e filmes finos metálicos [22,23,28,29,55,78,83-87] ou sofrer oxidação [27,88], sugere uma forte tendência para as moléculas de

ditiol manterem um dos seus grupos tiol livre. Evidência da formação de ligações dissulfureto pode ser obtida de resultados da desadsorção redutiva; o deslocamento do potencial de desadsorção do ditiol no sentido dos potenciais mais negativos, em relação ao monotiol, indica que a monocamada do primeiro apresenta maior estabilidade do que a de monotiol. Esse aumento tem sido atribuído à presença de ligações dissulfureto na MC entre átomos de S terminais [47,48]. Para além do deslocamento de potencial, cargas envolvidas nos picos de desadsorção redutiva e readsorção do ditiol ( $109 \mu\text{C cm}^{-2}$  e  $55 \mu\text{C cm}^{-2}$ , respectivamente) superiores às reportadas para os *n*-alcanotióis ( $Q_{\text{desad.}} = 85 \mu\text{C cm}^{-2}$  para  $4 \leq n \leq 16$ , e  $Q_{\text{reads.}} = 25 \mu\text{C cm}^{-2}$  para  $4 \leq n \leq 11$ , para um recobrimento superficial de 0,33 no caso de um electrão transferido por molécula de tiolato) têm sido atribuídas à redução de ligações dissulfureto, em simultâneo com o processo de desadsorção redutiva [47]. Se as moléculas de ditiol (por ex. 1,8-octanoditiol) estivessem orientadas paralelamente à superfície, o recobrimento seria 0,10 e a carga de redução deveria ser cerca de  $50 \mu\text{C cm}^{-2}$ , considerando que estão envolvidos dois electrões por molécula de ditiol [47].

Quanto às multicamadas de ditióis, estas podem formar-se em ouro, tanto a partir de compostos alifáticos como aromáticos, através de ligações S-S intermoleculares [16,17,19]. Kohli *et al.* [16] e Joo *et al.* [18] reportaram, com base em estudos por elipsometria, que  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis em ouro se organizam em estruturas até 8 a 9 camadas ligadas covalentemente (através de uma reacção oxidativa com a formação de uma ligação dissulfureto). No entanto, Rieley *et al.* [27] e Nakanishi *et al.* [13], usando solução etanólica e baseando-se em resultados de XPS, sugerem que ditióis ( $\text{HS-C}_n\text{-SH}$ ,  $n = 6, 8$  e  $10$ ) formam MC em ouro. Assim, a formação de multicamadas e a consequente espessura da camada adsorvida é dependente do tipo de solvente. Joo *et al.* [18] verificaram, por elipsometria, que em superfícies de ouro o 1,3-propanoditiol forma 1 a 1,5 camadas em solventes polares e próticos (metanol) enquanto que em *n*-hexano forma 3 multicamadas. Por

outro lado, embora as ligações dissulfureto não ocorram rapidamente em solução, podem formar-se facilmente uma vez que o ditiol se ligue à superfície sólida devido, presumivelmente, a uma diminuição da barreira de activação do processo.

Brust *et al.* [22] verificaram que após formação da monocamada os grupos tiol livres na interface MC/solução sofrem oxidação a dissulfureto; esta oxidação pode permitir a redução de iões Cu(II) a Cu(I) que, ficando ligados à superfície, possibilitam a auto-montagem de camadas sucessivas de ditiol e iões cobre [22]. O mesmo também se verifica para a prata [23], reforçando que a ligação do ditiol à superfície se dá apenas através de um dos grupos tiol da molécula.

Monocamadas de ditióis têm também sido usadas para imobilizar partículas metálicas na superfície, tanto a partir de suspensões [78,83-86] ou por deposição por vapor [28,29,55,87], como através da redução de iões metálicos pré-adsorvidos no topo de MCs (que apresentem grupos funcionais terminais adequados), originando camadas metálicas ou partículas submicron na interface MC/solução [22,23,28]. Enquanto que Au ou Ag, depositados por vapor, penetram nas monocamadas de alcanotióis e ficam inseridos na interface substrato (Au)/MC [55,89-92], a deposição daqueles metais em monocamadas de alcanoditióis (com o grupo terminal tiol orientado para a interface MC/ar), origina nanopartículas metálicas no topo da monocamada [28,29,55,87] devido à forte interacção com os grupos tiol disponíveis. A forte interacção de ouro com o átomo de S de moléculas de ditiol em Au(111) parece suprimir efectivamente a penetração de átomos de Au depositados, através da camada de ditiol e resulta na formação de nanoagregados homogéneos de Au [29].

A electrodeposição metálica sobre as monocamadas é outra abordagem possível. Tem-se verificado que os locais de defeito da MC actuam como pontos preferenciais de nucleação e que a existência de iões metálicos em solução permite a sua penetração na MC e deposição directa na superfície do substrato [28,48].

Estudos por XPS mostraram de forma inequívoca o alinhamento do 1,8-octanoditiol adsorvido na superfície de ouro. Foi detectada a presença de dois tipos de átomos de S não equivalentes, consistentes com a estrutura em que um dos átomos está ligado directamente ao substrato na interface Au/MC e o outro numa posição afastada da superfície, na interface MC/ar [27]. No que respeita à oxidação dos grupos tiol afastados da superfície, tem também sido referido [93,94] que, quando expostas à luz ambiente do laboratório ( $\lambda > 400$  nm) e na presença de oxigénio, ocorre a foto-oxidação do S(II) a S(VI), embora após 3h de exposição não se detecte oxidação na interface Au/MC [27]. Estas observações estão de acordo com o modelo de Laibinis e Whitesides [2], em que a monocamada bloqueia o acesso de oxigénio à superfície metálica. A foto-oxidação é selectiva e deve envolver a transferência de electrões do metal para o grupo tiol (afastado da superfície) seguida pela reacção com oxigénio (com formação de grupos sulfonato  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) [27].

Registam-se diversas abordagens para obter MC de alcanoditióis ligados à superfície por apenas um dos seus grupos tiol. (i) A imersão simples de substrato de Au em solução etanólica contendo o ditiol, sob ambiente de  $\text{N}_2$  e por longos períodos (36 h), permite, segundo Yang *et al.* [86], obter monocamadas de 1,6-hexanoditiol e 1,9-nonanoditiol compactas e organizadas, onde a transferência electrónica para uma espécie electroactiva ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) em solução é totalmente bloqueada. A disponibilidade dos grupos tiol terminais nestas monocamadas, permitiu imobilizar com sucesso Au-NPs (através da interacção entre o -SH livre da MC e a superfície de Au da partícula). (ii) A adsorção a uma temperatura mais elevada do que a ambiente ( $55^\circ\text{C}$ ), utilizada por Ohgi *et al.* [55] na obtenção de MC de alcanoditióis ( $n = 6, 8$  e  $10$ ) organizadas e com um dos grupos tiol livre orientado para a solução, mostrou que se formam maiores áreas densamente empacotadas do que as observadas no processo conduzido à temperatura ambiente em que, na maior parte da superfície, são observadas estruturas com as moléculas orientadas parale-

lamente à superfície. (iii) O método desenvolvido por Meshulam *et al.* [14], que consiste na substituição de moléculas de amoníaco fracamente adsorvidas na superfície de ouro por alcanoditióis; a presença de amoníaco desfavorecendo a adsorção do segundo grupo tiol e consequentemente a formação de aselhas, facilita a formação de MC de alcanoditióis organizadas [14]. (iv) A co-adsorção de ditióis e monitióis, para conseguir mono camadas auto-montadas densamente empacotadas e orientadas mais verticalmente do que as obtidas apenas a partir dos ditióis [64]. (v) A inserção de ditióis após formação de uma MC de tiol, permitindo que aquela ocorra preferencialmente em locais de defeito da monocamada original, tal como para o 1,10-decanoditiol [57]. (vi) A utilização de ditióis com um dos grupos protegidos, seguida da remoção dessa protecção; no entanto, a disponibilidade comercial de tais ditióis é limitada. (vii) A adição de antioxidantes à solução (por ex. tris-*n*-butilfosfina [56,95]), para impedir a formação de multicamadas

magnéticas, electrónicas e químicas singulares que diferem significativamente das dos materiais macroscópicos [98,99]. Suspensões coloidais de Au-NPs absorvem luz na região do visível, devido à ressonância de plasmão de superfície (*surface plasmon resonance*, SPR). Esta absorção ocorre a cerca de 520 nm (vermelho) [100-102], como se ilustra na figura 8; a sua intensidade aumenta com o tamanho das Au-NPs (para partículas com  $\varnothing \geq 2-3$  nm), sem grande deslocamento do pico de absorção para partículas com diâmetro até cerca de 20 nm [103]; para partículas com  $\varnothing < \approx 2$  nm, a banda de ressonância de plasmão de superfície não é identificável [101,104]. O aumento do tamanho das partículas ou a sua agregação leva a um alargamento e deslocamento do pico de absorção para valores de comprimento de onda ( $\lambda$ ) superiores; este deslocamento pode ser detectado por espectrofotometria de UV-visível ou inclusivamente observado à vista desarmada.

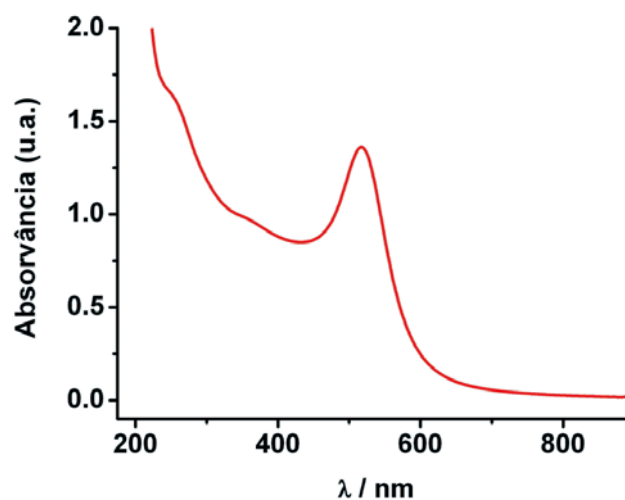


Figura 8 Espectro de absorvância obtido por espectrofotometria de UV-visível para uma suspensão coloidal de citrato/Au-NPs com diâmetro de cerca de 14 nm;  $\lambda_{\text{max}} \approx 516,5$  nm

que, presumivelmente, resultam do acoplamento oxidativo da ligação S-S.

## ESTRUTURAS AUTO-MONTADAS ENVOLVENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO

### PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIS DE AU-NPS

Nanopartículas são pequenos agregados de átomos cujas dimensões se encontram entre 1 e 100 nm [96,97]. Apresentam propriedades ópticas,

Devido à elevada estabilidade, as Au-NPs têm atraído considerável interesse. O tamanho e propriedades são altamente dependentes das condições de preparação, encontrando-se descritos na literatura diversos métodos. Em geral, as nanopartículas de ouro são sintetizadas por redução química em solução de um sal de Au(III) (por ex.  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{HAuCl}_4$  ou  $\text{AuCl}_3$ ) por um agente redutor (como citrato de sódio, borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) ou de potássio ( $\text{KBH}_4$ )). A síntese pode ser efectuada tanto em fase homogénea,

pelos métodos introduzidos por Turkevich (meio aquoso) [105] e refinado por outros autores [106,107] e Kimura *et al.* [101] (meio orgânico), ou duas fases líquidas [108-111], inicialmente descrita por Brust *et al.* [112]. Neste caso, a transferência do  $\text{AuCl}_4^-$  da fase aquosa para a orgânica usa, por exemplo, halogenetos de tetralquilamónio; a redução do Au(III) ocorre na fase orgânica por adição do redutor.

A acção de um estabilizador na solução de síntese é factor importante tanto na protecção (prevenindo a agregação) como no controle das propriedades das NPs. A interacção estabilizador/Au-NPs, pode ser diversa, desde simples adsorção física a interacções químicas mais fortes (adsorção química). As Au-NPs podem ser estabilizadas por íões citrato [86,99,103,106,113,114], polímeros [102,115], dendrímeros [116], tióis [100-102,104,107-114,117-119] e surfactantes [120]. Em certos casos, a espécie estabilizadora, que se adsorve na superfície das Au-NPs, pode ser o próprio redutor (como citrato de sódio) ou outra adicionada no passo de síntese (por ex. tióis). É ainda possível modificar a superfície das Au-NPs por reacções de substituição da espécie adsorvida num passo subsequente à síntese.

De uma maneira geral, a redução do  $\text{HAuCl}_4$  por citrato de sódio em água (reductor mais fraco e estabilizador fracamente adsorvido) leva à formação de partículas de maiores dimensões ( $\varnothing \geq \approx 16$  nm) [86,103,105,106,114] do que as obtidas em metanol usando  $\text{NaBH}_4$  (reductor mais forte) e com adição de estabilizador - tiol ( $\varnothing \geq 1$  nm) [101,104,107,117]. No entanto, o tamanho das Au-NPs pode ser controlado pela variação da razão agente reductor/Au ou estabilizador/Au [103,104], especialmente quando a interacção estabilizador/Au-NPs é forte, como no caso dos tióis. Shiraishi *et al.* [102] e Yonezawa *et al.* [100] reportaram a síntese de Au-NPs por um método de redução por citrato de sódio modificado, em que o tiol (MPA = ácido 3-mercaptopropiónico) foi adicionado durante a síntese, permitindo a obtenção de MPA/Au-NPs de dimensões reduzidas (8,8-2,2 nm), através da variação da razão MPA/

/Au (entre 0,1-3,0), à semelhança do reportado na redução por  $\text{NaBH}_4$  [101,104,107,117], tabela 1.

**Tabela 1** Parâmetros experimentais e dimensões das NPs, obtidas por redução por citrato de sódio [100]

Razão S / Au	$\varnothing$ / nm	n ( $\text{HAuCl}_4$ ) / mmol	n (MPA) <sup>£</sup> / mmol	n (Citrato Sódio)* / mmol
0,1	8,8	5,8	0,58	1,7 §
1,0	3,9		5,8	1,7 §
2,0	3,3		11,6	1,7 §
3,0	2,2		17,4	1,7 §

£ - 250 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ; § - 25 mL; \* - 2% (m/v)  $\text{H}_2\text{O}$

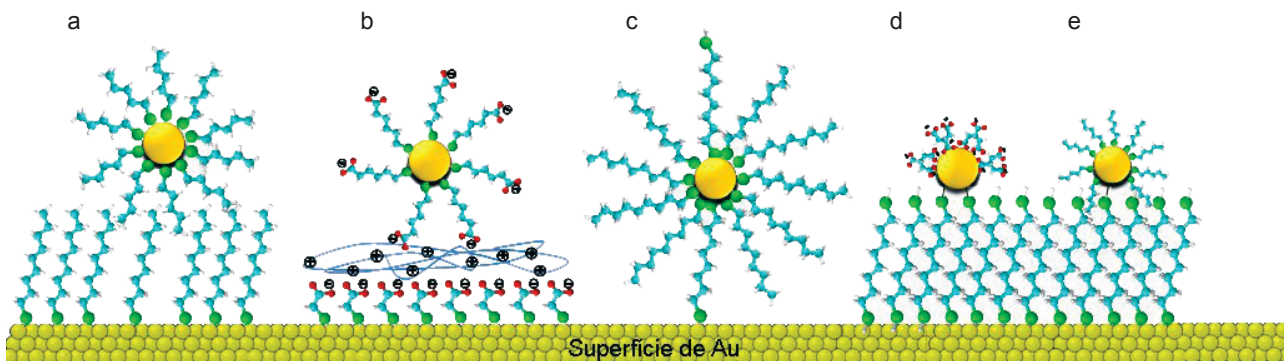
De uma maneira geral, o tamanho das partículas diminui com o aumento da razão estabilizador/Au, tabela 1, com adição rápida do reductor a baixa temperatura ou pelo uso de estabilizadores estericamente volumosos [116,121].

### PROPRIEDADES DE AU-NPs PROTEGIDAS POR MONOCAMADAS

Em sequência do desenvolvimento da auto-montagem de monocamadas em superfícies de ouro, surge a possibilidade de estabilização de Au-NPs por MC de alcanotióis. Em analogia com as superfícies de ouro, esta abordagem permite controlar propriedades que dependem das características do tiol [96], nomeadamente a reactividade e a dispersão das Au-NPs. Enquanto que Au-NPs sintetizadas em duas fases (tolueno/água) e modificadas com *n*-alcanotióis, e.g. o 1-butanotiol-BT/Au-NPs (BT = 1-butanotiol), apenas são dispersáveis em solventes não polares, como tolueno, pentano e clorofórmio [84]; NPs obtidas por redução com  $\text{NaBH}_4$  e estabilizadas por MSA (ácido mercaptosuccínico) não podem ser suspensas em solventes orgânicos, sendo-o facilmente em água [101]; Au-NPs estabilizadas por *p*-mercaptopfenol, podem ser dispersas em alcóois, acetato de etilo e soluções fortemente alcalinas (pH  $\geq 13$ ) [107]. Shiraishi *et al.* [102] também reportaram que Au-NPs, obtidas por redução por citrato e estabilizadas por MPA num único passo, podem ser suspensas em meio aquoso e reversivelmente agregadas/dispersas pela variação do pH da solução. Esta possibilidade, resultante da combinação entre as forças atractivas de van der Waals (ligações de hidrogénio entre grupos carboxílicos protonados em MPA/Au-NPs adjacentes, quando pH

<  $\text{pK}_a^{\text{MPA}}$ ) e as repulsões electrostáticas entre partículas carregadas (grupo carboxílico do MPA desprotonado,

pH >  $\text{pK}_a^{\text{MPA}}$ , que confere carga negativa às MPA/Au-NPs), pode ser usada como indicador da efectiva modificação da superfície das Au-NPs. Permite a separação e purificação das NPs por simples variação do pH [101] e a sua montagem em estruturas através de interacções com outros substratos [84-86,99,108,109,113]. As Au-NPs estabilizadas por monocamadas (MC/Au-NPs) têm sido aplicadas na construção de estruturas bi- e tridimensionais (2D e 3D), em diferentes superfícies [84,108,118,119,122,123]. Diversas interacções são consideradas responsáveis pela imobilização selectiva, como forças de van der Waals [84], electrostáticas [104,117,118] e ligações covalentes [84,86,108,119,122,123]. Na figura 9 ilustram-se algumas vias para a formação de tais estruturas: (a) interacção de  $\text{C}_n\text{-SH/Au-NPs}$  com MC de *n*-alcanotiol através de forças de van der Waals [84]; (b) Au-NPs, estabilizadas por tióis contendo grupos funcionais terminais aniónicos/catiónicos, imobilizadas em superfícies modificadas por camadas de polielectrólitos ou MC contendo grupos catiónicos/aniónicos livres [104,117,118]; (c-e) imobilização em substratos de Au, quando as Au-NPs [119,124] ou as superfícies [78,86] são modificadas por MC contendo  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis e (f) superfícies modificadas (por ex. vidro) contendo grupos -SH livres [122,125,126]. Stolarczyk *et al.* [84] reportaram que BT/Au-NPs ligadas ao eléctrodo através de monocamadas de 1,9-nonanoditiol (figura 9e), para além de originarem maior densidade de partículas e mais uniformemente distribuídas do que em MC de 1-decanotiol (adsorção simples através de interacções fracas de van der Waals), figura 9a, apresentam maior eficiência na transferência electrónica entre o eléctrodo e espécies electroactivas em solução.



**Figura 9** Representação esquemática de diferentes abordagens usadas para imobilização de Au-NPs em superfícies modificadas por MC auto-montadas (a,b,d-f) ou não modificadas (c)

Stolarczyk *et al.* [84] reportaram que BT/Au-NPs ligadas ao eléctrodo através de monocamadas de 1,9-nonanoditiol (figura 9e), para além de originarem maior densidade de partículas e mais uniformemente distribuídas do que em MC de 1-decanotiol (adsorção simples através de interações fracas de van der Waals), figura 9a, apresentam maior eficiência na transferência electrónica entre o eléctrodo e espécies electroactivas em solução.

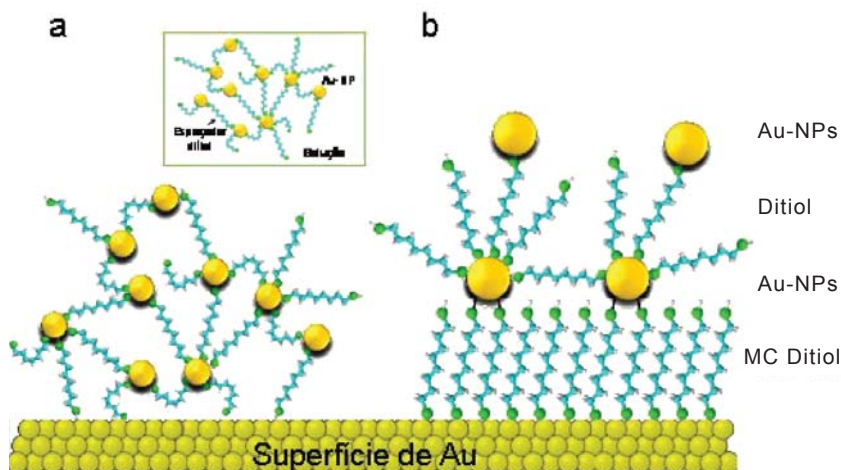
É também possível a formação de estruturas 3D por adição de um  $\alpha,\omega$ -alcanoditiol à suspensão coloidal de Au-NPs ou à solução de síntese das partículas. Verifica-se a interligação de Au-NPs através da formação de ligações Au-S entre os grupos tiol da molécula (espaçador ditiol) e partículas de Au [122], posteriormente imobilizáveis em superfícies de Au [122,124]. O mesmo objectivo é conseguido montando camadas sucessivas de ditiol e Au-NPs - substrato/((ditiol/Au-NPs) $_m$ ) [78,122], figura 10.

### A TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA EM SISTEMAS SUBSTRATO/((MC/Au-NPs) $_m$ )

Neste tipo de sistemas, a transferência electrónica (TE) entre as Au-NPs e o substrato, para além de ser influenciada pela compactidade, organização da MC na superfície do eléctrodo e características do seu grupo terminal, depende da distribuição das NPs, da distância entre estes centros condutores e o substrato e da natureza da espécie electroactiva em solução [84,86,122,127]. A presença sobre as MCs ou em multicamadas ( $m$  camadas), facilita a TE entre espécies electroactivas em solução (por ex.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ) e a superfície do eléctrodo, relativamente à MC simples [78,84,86,122]. Quando Au-NPs são imobilizadas em MC de ditiol em Au, a TE entre o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em solução e a superfície do eléctrodo é afectada: aumenta, para Au-NPs  $\approx 4$  nm (densidade superficial de BT/Au-NPs  $\approx 50\%$  sobre MC de 1,9-nonanoditiol;  $t = 1$  min.) [84] e não varia signifi-

cativamente para Au-NPs de  $\approx 17$  nm (densidade superficial citrato/Au-NPs  $\approx 2,56\%$  sobre MCs de HS-C $_n$ -SH,  $n = 6$  e  $9$ ;  $t \approx 8$  min.) [86]. Estruturas 3D (por ex. sobre Au, vidro) envolvendo nanopartículas e ditióis podem apresentar comportamentos distintos desde (i) uma matriz de microeléctrodos onde ocorre difusão radial (forma sigmoideal dos voltamogramas cíclicos; camadas de difusão não sobrepostas) a (ii) um comportamento característico de difusão linear, em que duas situações são possíveis: existência de uma superfície metálica contínua ou uma matriz de microeléctrodos, com camadas de difusão sobrepostas, devido à elevada densidade de partículas metálicas na superfície do eléctrodo. Eléctrodos modificados por (1) Au-NPs ( $\approx 5$  nm) estabilizadas por  $n$ -alcanotiol e interligadas via reacção de substituição com 1,9-nonanoditiol (imobilizadas em superfícies de Au num arranjo 3D com espessura  $\approx 100$  nm) [127], (2) estruturas formadas por citrato/Au-NPs ( $\approx 12$  nm) e 2-mercaptoetilamina - MEA (até  $m = 7$ , sobre vidro modificado, com grupos tiol livres na interface com a solução) ou 1,6-hexanoditiol ( $m = 3$ , em Au) [78,126], comportam-se como uma matriz de microeléctrodos com camadas de difusão não sobrepostas. No caso de multicamadas, com MEA para  $m \geq 8$  e com 1,6-hexanoditiol para  $m > 3$ , ocorre difusão linear [78,126].

Estruturas formadas por Au-NPs e ditióis (quando a camada exposta à solução é a de Au-NPs) sobre vidro modificado por grupos -SH não apresentam condutividade metálica (esperada para este tipo de materiais) [122]. Neste caso, a resistividade aumenta com o comprimento da cadeia



**Figura 10** Formação de estruturas 3D contendo (a) Au-NPs interligadas via  $\alpha,\omega$ -alcanoditiol, em solução e imobilização em superfície de Au e (b) multicamadas de Au-NPs e  $\alpha,\omega$ -alcanoditiol em Au (substrato (Au)/((ditiol/Au-NPs) $_m$ ))

alquilo do espaçador ditiol (de 6-7 para 1400-1600  $\Omega$  cm com HS-C<sub>n</sub>-SH,  $n = 6,12$ ) e diminui com o aumento da temperatura, comportamento que sugere a ocorrência de transporte de cargas individuais entre partículas adjacentes nestes filmes metálicos (com ilhas metálicas) descontínuos [122]. Au-NPs agregadas com ditiol em solução e depositadas, por compressão, em superfícies, como se ilustra na figura 10a, apresentam um comportamento típico de semicondutores. A condutividade decresce com o aumento de  $n$  no ditiol (entre  $6,7 \times 10^{-6}$  para 1,5-pentanoditiol e  $3,6 \times 10^{-7}$  S cm<sup>-1</sup> para 1,6-hexanoditiol;  $\varnothing_{\text{Au-NPs}} \approx 2$  nm) e aumenta com o tamanho das partículas ( $1,3 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> para 1,12-dodecanoditiol;  $\varnothing_{\text{Au-NPs}} \approx 8$  nm) [122]. Nas estruturas Au/(ditiol/Au-NPs)<sub>m</sub>, embora a TE possa ocorrer entre as Au-NPs, a que respeita às espécies electroactivas em solução apenas acontece na interface exposta Au-NPs/solução; a velocidade de TE aumenta após imobilização de Au-NPs (Au/(ditiol/Au-NPs)<sub>m</sub>) e diminui para a camada exposta de ditiol (Au/(ditiol/Au-NPs)<sub>m</sub>/ditiol) [78].

## COMENTÁRIO FINAL

Com rigor, adequado detalhe e vasto suporte bibliográfico procurou caracterizar-se o estado actual do conhecimento sobre o tema em apreço. Relevando o significativo avanço científico atingido, tem de admitir-se que diversos aspectos fundamentais permanecem pouco claros, nomeadamente o mecanismo de adsorção dos alcanotóis em superfícies metálicas a partir de solução, o destino do hidrogénio do tiol durante a adsorção e a mobilidade superficial das moléculas adsorvidas. Métodos para o controle de defeitos nas MC e manipulação da composição à escala molecular, que incluem, nomeadamente, a adsorção sob um potencial aplicado e a formação de filmes finos orgânicos mistos (diferente comprimento de cadeia alquilo e grupos terminais), carecem de mais desenvolvimento. Mais investigação, relativa ao processo de deposição, como o efeito do potencial aplicado, dependência do tempo, da concentração de tiol (ou fracção molar dos componentes), estado do substrato, para além da reprodutibilidade (das suas

propriedades, estrutura e composição), são necessários para um mais amplo esclarecimento e compreensão fenomenológica. O controle da composição de MCs mistas permite a modelação das propriedades das superfícies modificadas, por exemplo para interacção com biomoléculas (muito relevantes na compreensão de sistemas biológicos e biocompatibilidade) e deposição selectiva de metais em domínios específicos. Embora a preparação de MC mistas por adsorção, a partir de solução, com composição previsível e reprodutível seja difícil, se não impossível, uma abordagem aparentemente promissora é a formação de MC mistas sob potencial aplicado. O desenvolvimento de novos modelos compatíveis com a formação de MC complexas (tióis contendo grupos funcionais volumosos e geometrias complexas, substratos com geometrias não-planas), importantes para aplicações tanto em biologia como nas nanociências, é também desejável. O alargamento das classes de moléculas para a formação de MC e os materiais do substrato poderão constituir novas abordagens. A aproximação da complexidade das MC aos sistemas dinâmicos é outro desafio que se coloca.

A síntese de Au-NPs estabilizadas por monocamadas ampliou a disponibilidade de materiais funcionalizados. No entanto, o efeito complexo da dimensão das NPs, distribuição de tamanho, topologia, constituição, natureza das moléculas estabilizadoras, estado de carga das partículas, meio envolvente e ambiente dieléctrico não está ainda suficientemente compreendido, requerendo estudos mais extensivos e sistemáticos permitindo evoluir para a aplicação em electrónica, óptica, catálise, reconhecimento químico e em biologia. A formação de estruturas contendo MC e Au-NPs em superfícies modificadas ou não, apresenta também algumas fragilidades, nomeadamente, a dificuldade de obter camadas de NPs organizadas e uniformemente distribuídas, o controle da distância e interacção entre partículas e entre estas e o substrato, a modelação das propriedades condutoras e do mecanismo de transferência electrónica nessas estruturas; constitui, assim, mais uma vasta área de investigação prioritária.

## AGRADECIMENTOS

V.C. Ferreira expressa o seu agradecimento à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo apoio financeiro (SFRH/BD/30585/2006).

## NOTAS

<sup>1</sup> A estrutura ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° refere-se ao alinhamento dos átomos adsorvidos em Au(111) com uma rotação de 30° relativamente à célula unitária da superfície de Au(111), apresentando um espaçamento entre o átomo mais próximo e o imediatamente a seguir de 0,49 e 0,89 nm, respectivamente.

<sup>2</sup> A reconstrução ( $\sqrt{3} \times 2$ ) do Au(111) consiste num arranjo dos átomos da superfície que conduz a que a cada 23° um átomo esteja sobreposto com o da camada subjacente.

<sup>3</sup> Na superfície Au(110), a estrutura c(2x2) indica que o espaçamento entre os átomos adsorvidos é 2 vezes a distância entre os de Au na célula unitária da superfície.

## REFERÊNCIAS

- [1] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987) 3559-3568.
- [2] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **114** (1992) 9022-9028.
- [3] C. Schonberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokink, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 3259-3271.
- [4] N. Camillone III, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberg, G. Scoles, *Langmuir* **12** (1996) 2737-2746.
- [5] T.Y.B. Leung, M.C. Gerstenberg, D.J. Lavrich, G. Scoles, *Langmuir* **16** (2000) 549-561 (e referências aí citadas).
- [6] C.E.D. Chidsey, D.N. Loiacono, *Langmuir* **6** (1990) 682-691.
- [7] D.-F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, *Langmuir* **13** (1997) 243-249.
- [8] D.-F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, *Langmuir* **12** (1996) 6570-6577.
- [9] M.M. Walczak, D.D. Popenoe, R.S. Deinhammer, B.D. Lamp, C. Chung, M.D. Porter, *Langmuir* **7** (1991) 2687-2693.
- [10] C.-J. Zhong, J. Zak, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **421** (1997) 9-13.

- [11] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, *Journal of the American Chemical Society* **112** (1990) 558-569.
- [12] S.J. Stranik, A.N. Parikh, Y.-T. Tao, D.L. Allara, P.S. Weiss, *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 7636-7646.
- [13] T. Nakanishi, B. Ohtani, K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998) 1571-1577.
- [14] G. Meshulam, N. Rosenberg, A. Caster, L. Burstein, M. Gozin, S. Richter, *Small* **1** (2005) 848-851.
- [15] U.K. Sur, R. Subramanian, V. Lahshminayanan, *Journal of Colloid and Interface Science* **266** (2003) 175-182.
- [16] P. Kohli, K.K. Taylor, J.J. Harris, G.J. Blanchard, *Journal of the American Chemical Society* **120** (1998) 11962-11968.
- [17] S.W. Joo, S.W. Han, K. Kim, *Langmuir* **16** (2000) 5391-5396.
- [18] S.W. Joo, S.W. Han, K. Kim, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 6218-6224.
- [19] S.W. Joo, S.W. Han, K. Kim, *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 10831-10837.
- [20] T. Wadayama, M. Oishi, *Surface Science* **600** (2006) 4352-4356.
- [21] M.M. Walczak, C.A. Alves, B.D. Lamp, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **396** (1995) 103-114.
- [22] M. Brust, P.M. Blass, A.J. Bard, *Langmuir* **13** (1997) 5602-5607.
- [23] W. Deng, L. Yang, D. Fujita, H. Nejh, C. Bai, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **71** (2000) 639-642.
- [24] P.E. Laibinis, M.A. Fox, J.P. Folkers, G.M. Whitesides, *Langmuir* **7** (1991) 3167-3173.
- [25] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *Journal of the American Chemical Society* **111** (1989) 321-335.
- [26] C.D. Bain, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Langmuir* **5** (1989) 723-727.
- [27] H. Rieley, G.K. Kendall, F.W. Zemacael, T.L. Smith, S. Yang, *Langmuir* **14** (1998) 5147-5153.
- [28] D. Qu, K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 17570-17577.
- [29] T. Ohgi, H.-Y. Sheng, Z.-C. Dong, H. Nejh, D. Fujita, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 2453-2455.
- [30] E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber, *Langmuir* **10** (1994) 4103-4108.
- [31] F. Schreiber, A. Eberhardt, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, S.M. Wetterer, D.J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger, G. Scoles, *Physical Review B* **57** (1998) 12474-12481.
- [32] M.G. Samant, C.A. Brown, J.G. Gordon II, *Langmuir* **7** (1991) 437-439.
- [33] P. Fenter, P. Eisenberger, K.S. Liang, *Physical Review Letters* **70** (1993) 2447-2450.
- [34] L. Strong, G.M. Whitesides, *Langmuir* **4** (1988) 546-558.
- [35] N. Camillone III, P. Eisenberg, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, *Journal of Chemical Physics* **101** (1994) 11031-11036.
- [36] N. Camillone III, C.E.D. Chidsey, G.-Y. Liu, G. Scoles, *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 4234-4245.
- [37] C.E.D. Chidsey, G.-Y. Liu, P. Rowntree, G. Scoles, *Journal of Chemical Physics* **91** (1989) 4421-4423.
- [38] H.O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, *Langmuir* **3** (1987) 409-413.
- [39] M.J. Esplandiu, H. Hagenstrom, *Solid State Ionics* **150** (2002) 39-52.
- [40] T. Sumi, K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 6422-6428.
- [41] C.-J. Zhong, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **425** (1997) 147-153.
- [42] T. Sumi, H. Wano, K. Uosaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **550-551** (2003) 321-325.
- [43] T. Arakawa, D. Hobara, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *Electrochemistry Communications* **7** (2007) 848-852.
- [44] S.-I. Imabayachi, D. Hobara, T. Kakiuchi, *Langmuir* **13** (1997) 4502-4504.
- [45] C.A. Widrig, C. Chung, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **310** (1991) 335-359.
- [46] T. Kawaguchi, H. Yasuda, K. Shimazu, *Langmuir* **16** (2000) 9830-9840.
- [47] M.L. Carot, M.J. Esplandiu, F.P. Cometto, E.M. Patrito, V.A. Macagno, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **579** (2005) 13-23.
- [48] M.J. Esplandiu, M.L. Carot, F. Cometto, V. Macagno, E.M. Patrito, *Surface Science* **600** (2006) 155-172.
- [49] J.M. Campina, A. Martins, F. Silva, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 5351-5362.
- [50] J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *Langmuir* **11** (1995) 2237-2241.
- [51] T.W. Schneider, D.A. Buttry, *Journal of the American Chemical Society* **115** (1993) 12391-12397.
- [52] D. Qu, M. Morin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **517** (2001) 45-53.
- [53] C.A. McDermott, M.T. McDermott, J.-B. Green, M.D. Porter, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 13257-13267.
- [54] N. Vandamme, J. Snauwaert, E. Janssens, E. Vandeweert, P. Lievens, C.V. Haesendonck, *Surface Science* **558** (2004) 57-64.
- [55] T. Ohgi, H.-Y. Sheng, H. Nejh, *Applied Surface Science* **130-132** (1998) 919-924.
- [56] J. Liang, L.G. Rosa, G. Scoles, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 17275-17284.
- [57] R.L. McCarley, Y.-T. Kim, A.J. Bard, *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 211-215.
- [58] G.E. Poirier, M.J. Tarlov, H.E. Rushmeier, *Langmuir* **10** (1994) 3383-3386.
- [59] G.E. Poirier, M.J. Tarlov, *Langmuir* **10** (1994) 2853-2856.
- [60] C. Schonenberger, J.A.M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L.G.J. Fokkink, *Langmuir* **10** (1994) 611-614.
- [61] D.J. Fuchs, P.S. Weiss, *Nanotechnology* **18**(2007)044021 (doi:10.1088/0957-4484/18/4/044021).
- [62] C.A. Widrig, C.A. Alves, M.D. Porter, *Journal of the American Chemical Society* **113** (1991) 2805-2810.
- [63] T. Nakamura, H. Kondoh, M. Matsmoto, H. Nozoye, *Langmuir* **12** (1996) 5977-5979.
- [64] W. Jiang, N. Zhitenev, Z. Bao, H. Meng, D. Abusch-Magder, D. Tennant, E. Garfunkel, *Langmuir* **21** (2005) 8751-8757.
- [65] S.-S. Wong, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **485** (2000) 135-143.
- [66] D.M. Kolb, *Progress in Surface Science* **51** (1996) 109-173.
- [67] W. Mar, M.L. Klein, *Langmuir* **10** (1994) 188-196.
- [68] A.-S. Duwez, L.M. Yu, J. Ruga, J.-J. Pireaux, J. Delhalle, *Thin Solid Films* **327-329** (1998) 156-160.
- [69] L.H. Dubois, B.R. Zegarski, R.G. Nuzzo, *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 678-688.
- [70] Y.-T. Kim, R.L. McCarley, A.J. Bard, *Langmuir* **9** (1993) 1941-1944.
- [71] A.S. Viana, L.M. Abrantes, G. Jin, S. Floate, R.J. Nichols, M. Kalaji, *Physical Chemistry Chemical Physics* **3** (2001) 3411-3419.
- [72] W.H. Mulder, J.J. Calvente, R. Andreu, *Langmuir* **17** (2001) 3273-3280.
- [73] C. Schulz, B. Speiser, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **354** (1993) 255-271.
- [74] H. Oevering, M.N. Paddon-Row, M. Heppener, A.M. Oliver, E. Cotsaris, J.W. Verhoeven, N.S. Hush, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987) 3258-3269.

- [75] S.J. Stranick, S.V. Atre, A.N. Parikh, M.C. Wood, D.L. Allara, N. Winograd, P.S. Weiss, *Nanotechnology* **7** (1996) 438-442.
- [76] J.P. Folkers, P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 563-571.
- [77] P.H. Phong, V.V. Sokolov, N. Nishi, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **600** (2007) 35-44.
- [78] M. Lu, X.H. Li, B.Z. Yu, H.L. Li, *Journal of Colloid and Interface Science* **248** (2002) 376-382.
- [79] S. Kohale, S.M. Molina, B.L. Weeks, R. Khare, L.J. Hope-Weeks, *Langmuir* **23** (2007) 1258-1263.
- [80] K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige, *Thin Solid Films* **331** (1998) 210-215.
- [81] G.E. Poirier, *Langmuir* **15** (1999) 1167-1175.
- [82] G.E. Poirier, *Chemical Reviews* **97** (1997) 1117-1127.
- [83] J. Zheng, Y. Zhou, X. Li, Y. Ji, T. Lu, R. Gu, *Langmuir* **19** (2003) 632-636.
- [84] K. Stolarczyk, R. Bilewicz, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 2358-2365.
- [85] Y. Sakotsubo, T. Ohgi, D. Fujita, Y. Ootuka, *Physica E* **29** (2005) 601-605.
- [86] M. Yang, Z. Zhang, *Electrochimica Acta* **49** (2004) 5089-5095.
- [87] B. Boer, M.M. Frank, W. Jiang, E. Garfunkel, Z. Bao, *Langmuir* **20** (2004) 1539-1542.
- [88] T. Aqua, H. Cohen, A. Vilan, R. Naaman, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 16313-16318.
- [89] T. Ohgi, H.-Y. Sheng, Z.-C. Dong, H. Nejjoh, *Surface Science* **442** (1999) 277-282.
- [90] T. Ohgi, D. Fujita, W. Deng, Z.-C. Dong, H. Nejjoh, *Surface Science* **493** (2001) 453-459.
- [91] M.J. Tarlov, *Langmuir* **8** (1992) 80-89.
- [92] M.J. Esplandiu, P.-L. Noeske, *Applied Surface Science* **199** (2002) 166-182.
- [93] H. Rieley, N.J. Price, R.G. White, R.I.R. Blyth, A.W. Robinson, *Surface Science* **331-333** (1995) 189-195.
- [94] Y. Li, J. Huang, R.T. McIver, J.C. Hemminger, *Journal of the American Chemical Society* **114** (1992) 2428-2432.
- [95] U. Weckernmann, S. Mittler, K. Naumann, R.A. Fischer, *Langmuir* **18** (2002) 5479-5486.
- [96] Y.-S. Shon, "Metal Nanoparticles Protected with Monolayers: Synthetic Methods", in J.A. Schwarz; C.I. Contescu; K. Putyera (ed.), *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker: New York (2004) 1-11.
- [97] J.H. Fendler, *Chemistry of Materials* **8** (1996) 1616-1624.
- [98] C.M. Welch, R.G. Compton, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **384** (2006) 601-619.
- [99] I.-I.S. Lim, C.-J. Zhong, *Gold Bulletin* **40** (2006) 59-66.
- [100] T. Yonezawa, T. Kunitake, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **149** (1999) 193-199.
- [101] S. Chen, K. Kimura, *Langmuir* **15** (1999) 1075-1082.
- [102] Y. Shiraishi, D. Arakawa, N. Toshima, *European Physical Journal E* **8** (2002) 377-383.
- [103] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 15700-15707.
- [104] M. Chirea, V. Garcia-Morales, J.A. Manzanares, C. Pereira, R. Gulaboski, F. Silva, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 21808-21817.
- [105] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hiller, *Discussions of the Faraday Society* **11** (1951) 55-74.
- [106] B.V. Enustun, J. Turkevich, *Journal of the American Chemical Society* **85** (1963) 3317-3328.
- [107] M. Brust, J. Fink, D.J. Schiffrin, C. Kiely, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 1655-1656.
- [108] K. Stolarczyk, R. Bilewicz, *Electroanalysis* **16** (2004) 1609-1615.
- [109] M.J. Hostettler, J.J. Stokes, R.W. Murray, *Langmuir* **12** (1996) 3604-3612.
- [110] D.V. Leff, P.C. Ohara, J.R. Heath, W.M. Gelbart, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 7036-7041.
- [111] S.Y. Heriot, J.-M. Pedrosa, L. Camacho, T.H. Richardson, *Materials Science and Engineering C* **26** (2006) 154-162.
- [112] M. Brust, M. Walker, D. Bethel, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 801-802.
- [113] Z.P. Li, X.R. Duan, C.H. Liu, B.A. Du, *Analytical Biochemistry* **351** (2006) 18-25.
- [114] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **9** (1993) 3408-3413.
- [115] A. Mayer, M. Antonietti, *Colloid and Polymer Science* **276** (1998) 769-779.
- [116] C.S. Love, V. Chechik, D.K. Smith, C. Brennan, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 919-923.
- [117] M. Chirea, C.M. Pereira, F. Silva, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 9255-9266.
- [118] H.A. Santos, M. Chirea, V. Garcia-Morales, F. Silva, J.A. Manzanares, K. Kontturi, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 20105-20114.
- [119] S. Chen, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 663-667 (e referências aí citadas).
- [120] N. Zheng, J. Fan, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 6550-6551.
- [121] D. Bethel, M. Brust, D.J. Schiffrin, C. Kiely, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **409** (1996) 137-143.
- [122] E.W.L. Chan, L. Yu, *Langmuir* **18** (2002) 311-313.
- [123] B. Su, H.H. Girault, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 23925-23929.
- [124] K.C. Grabar, P.C. Smith, M.D. Musick, J.A. Davis, D.G. Walter, M.A. Jackson, A.P. Guthrie, M.J. Natan, *Journal of the American Chemical Society* **118** (1996) 1148-1153.
- [125] M.D. Musick, D.J. Peña, S.L. Botsko, T.M. McEvoy, J.N. Richardson, M.J. Natan, *Langmuir* **15** (1999) 844-850.
- [126] C.J. Zhong, W.X. Zheng, F.L. Leibowitz, *Electrochemistry Communications* **1** (1999) 72-77.



## A FÍSICA NAS UNIVERSIDADES PORTUGUESAS

JOSÉ FERREIRA GOMES<sup>1</sup>, ELISABETH S. VIEIRA

A avaliação comparativa da produção científica das instituições portuguesas em determinada disciplina pode ser feita recorrendo às grandes bases de dados de referência que são hoje usadas em investigação científica. A mais conhecida é a *Web of Science* (WoS) da Thomson Reuters [1] que foi desenvolvida ao longo da segunda metade do Séc. XX nos Estados Unidos. Em 2004, a Elsevier B.V apresentou a *Scopus* [2] com a aspiração de oferecer uma alternativa, o que parece ter já conseguido. Na WoS é feita a classificação das revistas a um nível bastante específico constituído por mais de 250 categorias e, a um nível superior, em 22 áreas de conhecimento. A pesquisa pelas mais de 250 categorias é possível através do WoS [3], enquanto que a pesquisa pelas 22 áreas de conhecimento apenas é possível no *Essential Science Indicators* [4] (recurso adicional disponibilizado no portal da WoS e que se refere apenas às publicações, investigadores, instituições, países e revistas mais citadas). A *Scopus* apresenta a classificação das revistas num primeiro nível bastante específico em 295 catego-

rias, a um nível intermédio constituído por 27 áreas de conhecimento e a um nível superior em 4 grandes áreas. A pesquisa na *Scopus* pelos diferentes níveis de classificação das revistas apenas é possível para o nível intermédio e para o nível superior.

Para compararmos a produção científica das instituições portuguesas é mais cómodo o uso da *Scopus*, mas há indicações na literatura de que se podem obter resultados similares na WoS embora a classificação das revistas científicas não coincida. Na Figura 1 é apresentado o número de documentos originados por cada uma das universidades membros do CRUP em percentagem do total de documentos classificados na área da Física & Astronomia para Portugal nos dois últimos quinquénios, 1998-2002 e 2003-07. O levantamento da produção científica foi efectuado associando a cada universidade todos os documentos onde pelo menos um dos endereços indicados pelos autores contém uma referência clara a essa instituição, a uma das suas unidades orgânicas ou dos seus grupos de investigação [5].

quinquénio anterior. A Universidade de Aveiro com 834 documentos ocupa a segunda posição, ultrapassando neste quinquénio as Universidades de Lisboa e de Coimbra. Para o último quinquénio verifica-se um aumento superior a 60% do número de documentos referenciados no *Scopus* para Portugal na área da Física & Astronomia em relação ao quinquénio anterior. Estes resultados são discutidos em mais detalhe na Nota Técnica *Research Metrics* nº 7, “A especialização das universidades portuguesas – produção por área científica”[6].

Para além destes aspectos quantitativos, interessa também conhecer o impacto relativo das publicações originadas em cada uma das universidades. Para isso calculamos o número médio de citações de cada publicação com um endereço português dentro da área aqui considerada. Repete-se este cálculo para cada universidade e apresenta-se o rácio do impacto médio das publicações de cada universidade para o impacto médio nacional. A este indicador chamamos impacto relativo ao país.

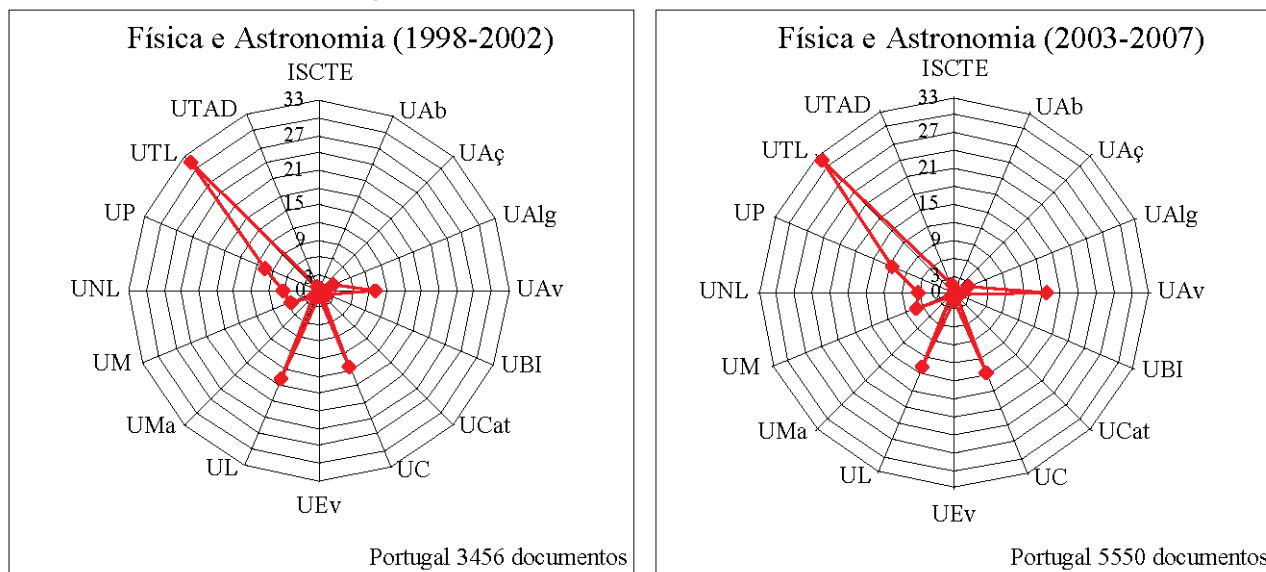


Figura 1 Percentagem de documentos da área de Física & Astronomia originados pelas universidades membros do CRUP em relação ao número total de documentos com um endereço português nos quinquénios 1998-2002 e 2003-07

Com 1677 documentos em 2003-07, a Universidade Técnica de Lisboa tem uma posição muito destacada, confirmando a posição já assumida no

O impacto relativo e a especialização de cada uma das universidades para a área da Física nos quinquénios 1998-2002 e 2003-07 são representados

<sup>1</sup> Centro de Química da Universidade do Porto, Requi-me, Laboratório Associado para a Química Verde, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Porto  
<http://www.fc.up.pt/pessoas/jfgomes>

nas Figuras 2 e 3. A área dos círculos representa o número de documentos originados por cada uma das universidades, sendo a especialização definida pelo rácio entre o número de documentos classificados na área de Física & Astronomia e o número total de documentos dessa instituição no mesmo período. Esta mesma especialização calculada para o país é representada por uma linha vertical.

Os resultados apresentados nas Figuras 2 e 3 demonstram que o grau de especialização relativa ao país sofreu um decréscimo no último quinquénio.

O mesmo pode ser verificado para a maioria das universidades, registando-se um aumento do valor da especialização apenas para o ISCTE, Universidade Aberta, Universidade Católica, Universidade Técnica de Lisboa e UTAD (9%, 15%, 6%, 28% e 9%, respectivamente).

As Universidade dos Açores e do Algarve apresentam os impactos mais elevados, (mas o pequeno número de documentos pode ser relevante na formação desta média), 1,97 e 1,61 respectivamente, destacando-se significativamente das restantes universidades.

Considerando apenas as universidades de maiores dimensões verifica-se que a Técnica de Lisboa, a Nova de Lisboa e a de Lisboa apresentam valores de impacto superiores à média nacional, 1,21; 1,16 e 1,08, respectivamente. Neste conjunto a Universidade Técnica de Lisboa é a que se encontra numa posição cimeira com valores de especialização e impacto relativo mais elevado (28% e 1,21).

Para compreender qual é a nossa posição na paisagem internacional, foi efectuado o mesmo estudo para a UE-15 e para alguns países individualmente, estando os resultados na Figura 4.

A área dos círculos representa o número de documentos referenciados na *Scopus* para cada país por milhão de habitantes [7], sendo agora usado o impacto relativo à média da UE-15 e a especialização deste agregado de

15 países é representada pela linha vertical. Relativamente ao número de documentos por milhão de habitantes, a Suécia apresenta o valor mais elevado enquanto Portugal, com a Grécia e a Espanha, apresentam os valores mais baixos (65, 72 e 76 documentos/milhão de habitantes, respectivamente).

Os restantes países apresentam valores superiores ao conjunto UE-15 (92

documentos/milhão de habitantes). Quanto à especialização, Portugal é um dos que apresenta valores de especialização mais elevada (15 %) sendo superado apenas pela França e Itália (18% e 16% respectivamente).

O impacto das publicações portuguesas (0,81) é ligeiramente inferior à média, tal como a Grécia, a Irlanda, a Espanha e a Itália (0,70, 0,83, 0,92 e 0,93, respectivamente).

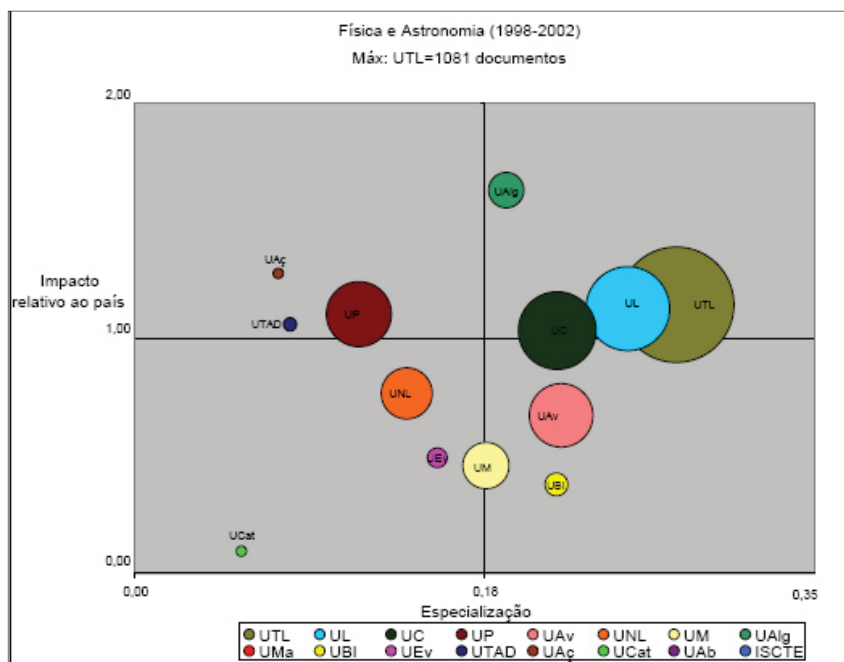


Figura 2 Impacto das universidades membro do CRUP relativamente ao país e especialização das mesmas na área da Física & Astronomia no quinquénio 1998-2002

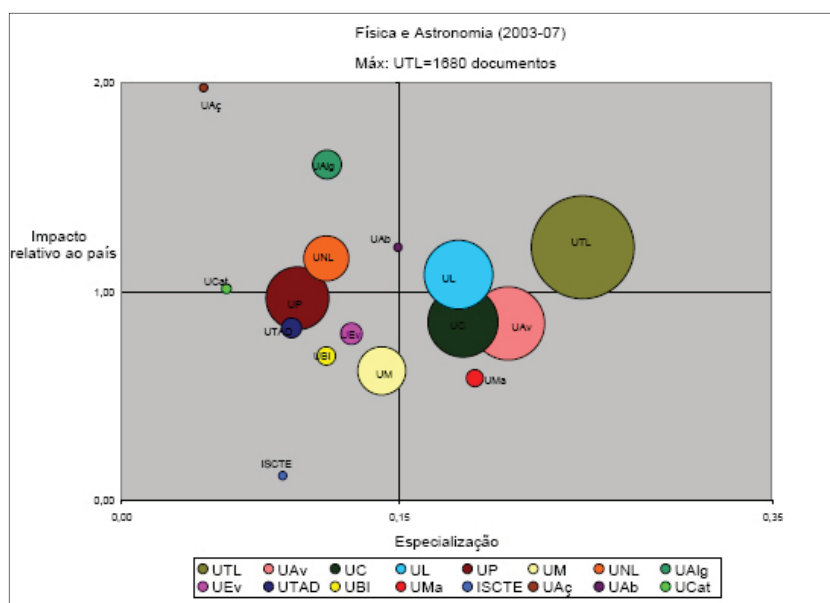
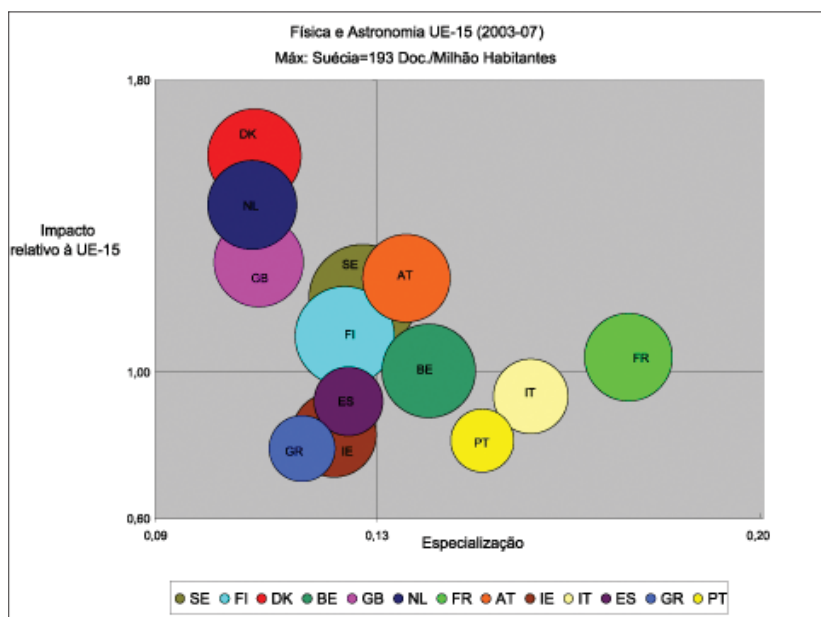


Figura 3 Impacto das universidades membro do CRUP relativamente ao país e especialização das mesmas na área de Física & Astronomia no quinquénio 2003-07



**Figura 4** Impacto de alguns países pertencentes à UE-15 relativamente à média da UE-15 e sua especialização na área de Física & Astronomia no quinquênio 2003-07

Engenharia com um maior número de documentos originados no quinquênio 2003 e 2007 por milhão de habitantes (75 documentos/milhão de habitantes) ao passo que no conjunto UE-15 esta área ocupa o terceiro lugar sendo os primeiros lugares ocupados pela *Medicine* e pela *Biochemistry, Genetics and Molecular Biology*. Verifica-se na Tabela 1 que as áreas da *Medicine*, *Neuroscience*, *Energy*, *Business, Management and Accounting*, *Veterinary*, *Nursing*, *Arts and Humanities* e *Dentistry* são aquelas que apresentam um número de documentos por milhão de habitantes bastante inferior à UE-15 estando todos os valores abaixo dos 50% dos relativos à UE-15. Para as áreas como *Materials Science* e *Chemical Engineering*, Portugal tem uma produtividade superior à da UE-15. Para a *Agricultural and Biological Sciences*, *Chemistry* e *Environmental Science* os valores encontram-se muito próximos dos obtidos para o agregado UE-15.

Comparando Portugal com a UE-15 e com alguns países pertencentes a este conjunto para as 26 áreas definidas

pela *Scopus* (a área Multidisciplinar foi excluída neste ponto), verifica-se que a área predominante em Portugal é a

**Tabela 1** Número de documentos por milhão de habitantes (representado na tabela pela coluna Prod.) classificados em cada uma das áreas definidas pela *Scopus* para Portugal, UE-15 e alguns membros da UE-15 no quinquênio 2003-07

Portugal			UE-15		Espanha	França	Itália	Holanda	Reino Unido	Irlanda	Grécia
Ordem	Subcategorias	Prod.	Ordem	Prod.	Prod.	Prod.	Prod.	Prod.	Prod.	Prod.	Prod.
1	Engineering	75	3	95	71	102	84	147	142	156	105
2	Medicine	70	1	228	186	192	190	425	402	282	213
3	Biochemistry, Genetics and Molecular Biology	70	2	114	99	114	104	191	177	149	86
4	Physics and Astronomy	65	4	92	76	123	92	122	118	116	72
5	Agricultural and Biological Sciences	53	6	55	67	53	39	91	87	97	46
6	Chemistry	52	7	55	68	64	47	62	66	63	41
7	Materials Science	51	9	46	40	59	32	53	56	51	39
8	Computer Science	40	5	45	45	47	39	67	63	82	66
9	Mathematics	37	8	41	46	51	39	52	49	58	45
10	Environmental Science	29	12	32	31	26	20	63	54	38	32
11	Chemical Engineering	27	16	22	22	25	15	34	27	24	21
12	Earth and Planetary Sciences	23	10	36	30	47	36	69	61	43	29
13	Immunology and Microbiology	20	13	34	31	36	25	70	59	56	24
14	Pharmacology, Toxicology and Pharmaceutics	14	15	27	26	23	25	46	44	29	20
15	Social Sciences	12	11	29	14	16	10	61	88	50	21
16	Neuroscience	10	14	29	19	26	27	59	55	34	14
17	Energy	8	19	9	7	9	7	14	13	9	11
18	Economics, Econometrics and Finance	5	22	8	7	6	5	21	20	14	7
19	Decision Sciences	5	24	5	5	5	3	10	8	6	8
20	Psychology	5	17	17	10	10	8	48	39	24	8
21	Business, Management and Accounting	4	21	8	5	4	3	19	23	13	7
22	Health Professions	4	18	13	5	10	8	27	22	16	12
23	Veterinary	3	23	8	6	7	5	15	17	21	4
24	Nursing	1	20	8	5	5	3	13	25	17	4
25	Arts and Humanities	1	26	4	2	3	1	7	10	4	2
26	Dentistry	1	25	4	3	1	3	8	7	6	5
	Todas áreas	444	---	731	628	731	602	1215	1203	987	629

## REFERÊNCIAS

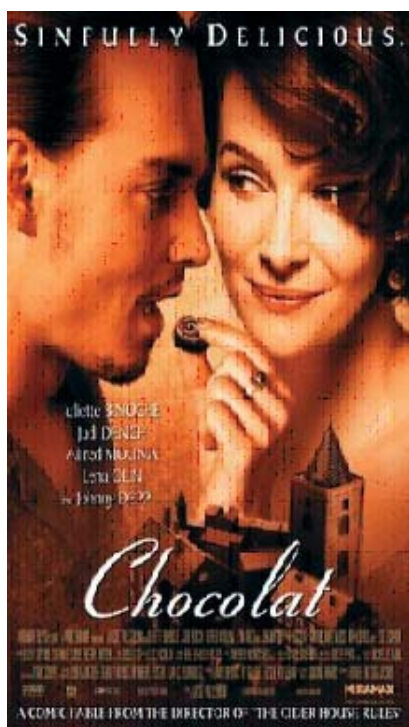
- [1] Thomson Reuters, <http://www.thomsonreuters.com/>  
[2] Scopus, [www.scopus.com/](http://www.scopus.com/)  
[3] ISI Web of Knowledge, [http://apps.isiknowledge.com/WOS\\_GeneralSearch\\_input.do?highlighted\\_tab=WOS&product=WOS&last\\_prod=](http://apps.isiknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?highlighted_tab=WOS&product=WOS&last_prod=)

- WOS&SID=U1Jn3Adoln5P8PJ47Cf&search\_mode=GeneralSearch  
[4] ISI Web of Knowledge, <http://esi.isiknowledge.com/home.cgi>  
[5] H. Nouws, J. T. Albergaria, E. S. Vieira, C. Delerue-Matos, J. A. N. F. Gomes, "Documentos Indexados no ISI, Web of Knowledge, 2000-2007", Nota Técnica Research Metrics nº 1, 14.Jan.2008, em <http://www.requimte.pt/metrics>

- [6] E.S. Vieira, H. Nouws, J. T. Albergaria, C. Delerue-Matos, J. A. N. F. Gomes, Nota Técnica Research Metrics nº 7 em <http://www.fc.up.pt/pessoas/jfgomes> ou <http://www.requimte.pt/researchmetrics>  
[7] Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD, <http://stats.oecd.org>, consultado em Novembro de 2008.

## CURIOSIDADES CIENTÍFICAS

### A QUÍMICA DA FELICIDADE SUPREMA



Ciência e mito fundem-se no néctar que, reza a lenda, dava alento e vigor a Montezuma, o último soberano asteca que o consumia em grandes quantidades antes das suas sortidas nocturnas a um bem fornecido harém. Estes rumores auspiciosos alimentaram a mitologia amorosa do *chocolatl*, a bebida dos deuses, até hoje, ou antes, a comida dos deuses, pelo menos no nome da planta que a fornece, *Theobroma cacao* como foi baptizada por Lineu.

Foi Montezuma quem introduziu Fernando Cortez às delícias da sua bebida favorita. Segundo William Hickling na sua «History of the Conquest of Mexico» (1838), o conquistador escreveu ao rei Carlos I de Espanha sobre a bebida amarga, uma «bebida divina

que aumenta a resistência e combate a fadiga. Uma chávena desta bebida preciosa permite que um homem ande durante um dia inteiro sem comida».

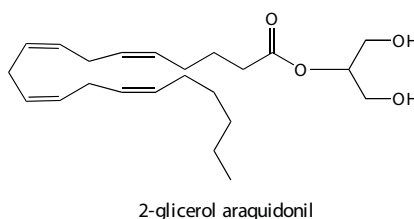
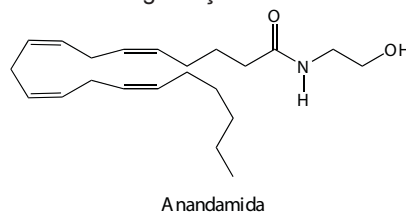
Embora haja muitas dúvidas a quem atribuir o mérito pela divulgação na Europa da bebida divina, é certo que em finais do século XVI pelo menos a nobreza e o clero ibéricos tinham acesso ao chocolate que temperavam com açúcar e especiarias sortidas. O primeiro de muitos livros dedicados ao chocolate foi escrito em 1631, o «Curioso tratado de la naturaleza y calidad del chocolate» de Antonio Colmenero de Ledesma, um médico andaluz que não esquece menção às virtudes afrodisíacas da bebida que afirmava ser saudável, tornar corpulentos, afáveis e mais belos os seus apreciadores e férteis as mulheres que a bebessem.

Os médicos da época devotaram-se a fazer esquecer esta aura proibida com sabor a pecado - embora permanecessem divididos no que respeita ao temperamento do grão e não acertassem nos humores da bebida. De facto, o chocolate tinha toda a aprovação da classe médica que considerava a bebida quasi uma panaceia. Foram famílias *quaker* na Inglaterra do século XIX que deram uma contribuição preciosa para a sua democratização e acessibilidade na forma de barras. Os Cadburys, Terrys, Rowntrees e Frys acreditavam que o chocolate poderia ser uma arma poderosa no movimento que pretendia moderação no consumo ou mesmo abstinência total de bebidas intoxicantes - e que culminou na famosa Lei Seca nos Estados Unidos. Nas suas lojas forneciam chocolate (e café e chá) às classes trabalhadoras britânicas como alternativa

ao álcool que consideravam culpado pelas condições miseráveis de vida em que estas viviam.

Mas será que há algo que justifique todo o imaginário que rodeia o chocolate? A resposta, afirmativa, encontra-se na (boa) química do chocolate. A semente de cacau contém mais de 400 compostos, alguns dos quais antioxidantes já nossos conhecidos, polifenóis como o ácido gálico e a epicatequina que combatem os radicais livres. Contém ainda compostos como o triptofano e a teobromina, um alcalóide da família das metilxantinas a que pertence também a cafeína, substâncias estimulantes e desencadeadoras de sensações de prazer.

No chocolate encontramos ainda feniletilamina, um químico que se concentra em pessoas apaixonadas e daí a sensação de felicidade que sentimos quando um pedaço de chocolate se derrete na boca. Mas a existência de chocólatras talvez seja justificada por uma série de compostos detectados no chocolate há apenas 12 anos, canabinóides muito semelhantes à anandamida e N-aciletanolamidas que inibem a degradação da anandamida.



A anandamida, que deve o nome ao termo sânscrito que significa prazer ou felicidade suprema, ananda, foi a primeira molécula a ser descoberta (em 1992 na Universidade de Jerusalém) que respondeu à pergunta que intrigava a comunidade científica desde a década de 80 do século XX, altura em que foram descobertos os receptores canabinóides, CB1 e CB2, considerados os responsáveis por muitos efeitos bioquímicos e farmacológicos produzidos por canabinóides exógenos como os encontrados na marijuana ou haxixe. Era quase inconcebível para a maioria dos neurologistas que o cérebro animal fosse gastar energia e recursos simplesmente para produzir um receptor para uma substância oriunda de uma planta. Tinha de existir uma molécula natural que se ligasse a estes receptores e, tal como tinha acontecido para os opióides, a descoberta de receptores biológicos para canabinóides exógenos lançou a busca de canabinóides endógenos. A anandamida foi o primeiro endocannabinóide encontrado (e

o mais interessante até hoje) mas já se conhecem outros de que se destaca o glicerol araquidonil (2-AG).

A etanolamida do ácido araquidónico ou anandamida é também um agonista do receptor vanilóide VR1. (Os vanilóides são nociceptores - receptores associados à dor). Dentre os vanilóides naturais exógenos mais conhecidos estão a capsaicina da pimenta, o seu análogo ultrapotente, a resiniferatoxina - isolada da planta *Euphorbia resinifera* - e a piperina da pimenta do reino, moléculas muito interessantes *de per se* mas que no contexto do chocolate tornam ainda mais curiosa a escolha de especiarias com que temperavam a oferta dos deuses os antigos maias e astecas.

Fora do cérebro, a anandamida funciona como um mensageiro químico entre o embrião e o útero durante a implantação do embrião na parede uterina. Isto é, a anandamida é uma das nossas formas de comunicação mais primárias.

Estas descobertas químicas no chocolate confirmam as palavras prescrites de Geronimo Piperni que nos idos de 1796 se lhe referiu nos seguintes termos: «O chocolate é comida celestial, a transpiração das estrelas, a semente vital, néctar divino, bebida dos deuses, panaceia e medicamento universal».

Assim, o chocolate é uma substância estranhamente paradoxal, quimicamente associada ao prazer e à temperança, historicamente ligada ao luxo aristocrata e à democracia, disponível para todos mas no entanto peculiarmente exclusiva. Nesta época do ano em que o chocolate tem um papel proeminente, sigamos pois o conselho de Fernando Pessoa e deleitemo-nos com esta ambrósia para o corpo e elixir para a mente.

PS

## A QUÍMICA DO UÍSQUE

Será o uísque a bebida quimicamente mais complicada? Desvendam-se aqui alguns dos segredos do uísque de malte escocês.

Haverá uma razão objectiva para a “libertação de sabores” conseguida por diluição do uísque, por exemplo por adição de água (à temperatura indicada!)? Haverá um modo adequado para fazer essa diluição e uma razão para tal? Não há uma composição química única que descreva um uísque. Não há, por isso, uma maneira única de explicar o que se passa num copo de uísque quando se adiciona água, gelo ou mesmo (que o céu não o permita !) cola.

### FABRICANDO SABORES E AROMAS

O uísque contém centenas de compostos, incluindo ácidos gordos, ésteres, álcoois e aldeídos, numa vasta gama de concentrações. Segundo Paul Hughes, director do *International Centre for Brewing and Distilling (ICBD)* na *Heriot-Watt University* em Edimburgo, os sabores e aromas mais importan-

tes do uísque provêm das “matérias-primas, do processo de destilação e da maturação”. Ou seja, dependem da globalidade do processo de fabrico. Começando pelas matérias-primas, ou seja, 10, 12, 16 ou mais anos antes de se verter um uísque escocês num copo, segundo o *Scotch Whisky Act* [1], o uísque de malte escocês é feito a partir de 100% de malte de cevada - grão que foi muito brevemente germinado, libertando as enzimas que convertem amido em açúcar que posteriormente se transformará em álcool.

Os produtores de uísque começam com uma massa de malte e água (segundo o *Scotch Whisky Act*, as destilarias devem usar água como lhes chega, sem qualquer tipo de tratamento). Pretende-se maximizar a transformação do amido do grão em açúcar, para obter o máximo teor de álcool. A solução de açúcar é retirada da massa e adiciona-se-lhe levedura para fermentar. A fermentação demora cerca de 72 horas. No final a solução alcoólica vai para destilação.

É nesta fase que entram os impressionantes e volumosos alambiques de cobre.



*Barris de maturação ou envelhecimento – onde a química decorre durante um período que pode atingir 16 anos*

A destilação é essencialmente muito simples: aquece-se a mistura para a separar em fracções de diferentes volatilidades, embora o cobre actue também como catalisador de importantes reacções, como as que removem os compostos sulfurados. Existe uma investigação continuada para garantir que existe uma continuidade do processo de fabrico. Se algo começa a desviar-se, é importante que nas destilarias se identifiquem as causas de forma a repor o processo no seu percurso normal. Na destilação são isoladas três fracções: uma primeira fracção que contém os componentes altamente voláteis (como acetaldeído e acetato de etilo); a fracção do álcool (*spirit*) que seguirá para ser amadurecida para se obter o *Scotch*; e a frac-

ção que contém os compostos de baixa volatilidade, que inclui os fenóis e muitos compostos azotados. A primeira e terceira frações são recicladas e redestiladas porque contêm álcool.

A maioria do uísque escocês é duplamente destilado, o que constitui uma diferença chave entre os uísques escocês e irlandês. O uísque irlandês é triplamente destilado, o que constitui um aspecto importante na sua comercialização – a pureza. Pode dizer-se que na produção do uísque escocês o objectivo é destilá-lo apenas o suficiente.

## A ESPECIARIA DA VIDA

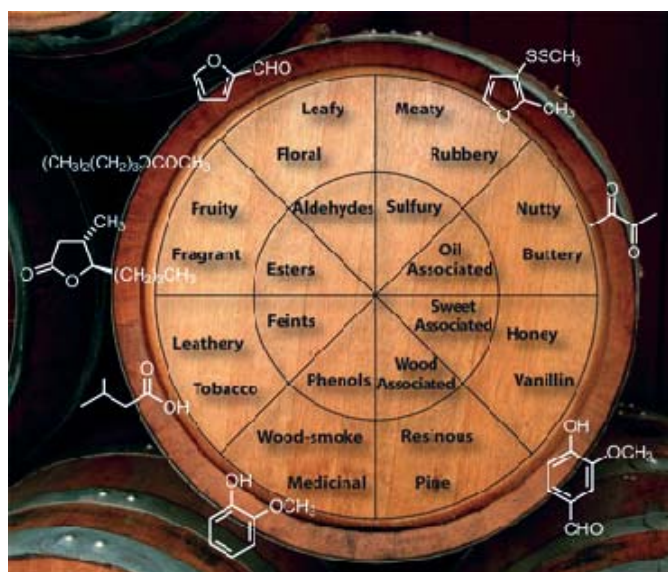
Há 92 destilarias de malte na Escócia, todas únicas. Cada uma recolhe uma fração ligeiramente diferente durante a destilação, o que torna os uísques quimicamente diferentes mesmo antes de colocados nos barris para maturação/envelhecimento. Este líquido incolor contém já alguns dos compostos que estarão presentes no sabor final – fenóis, ésteres, lactonas, aldeídos e alguns compostos contendo enxofre e azoto. Mas o barril é o local onde ocorrem de facto as coisas importantes – com o processo de maturação finamente ajustado para cada uísque individual. O tempo de maturação é longo (de 12 a 16 anos) para se obter o equilíbrio correcto. A maioria dos barris são fabricados em carvalho branco Americano e foram já previamente usados no fabrico de *bourbon*. A indústria Americana de *bourbon* usa barris novos de cada vez o que, além de os tornar mais baratos para o fabrico de uísque, lhes confere um pré-tratamento. O carvalho branco contém muita baunilha que é removida durante o fabrico de *bourbon*, tornando-os então bons para a maturação do *Scotch*. Os barris devem ter uma capacidade inferior a 700 litros, dado que a maior parte da química de maturação depende de um bom contacto com a madeira. Ocorrem três tipos de reacções nos barris: aditivas, subtractivas e interactivas. Nas reacções subtractivas, há compostos que se perdem para a madeira, incluindo os sulfurados como o dimetilsulfureto. Além disso ocorre difusão de oxigénio através do barril e ocorrem reacções entre as moléculas da bebida espirituosa e entre esta e a madeira. São

oxidados álcoois e aldeídos, e ácidos reagem com etanol para formarem ésteres – os quais constituem a maioria dos compostos aromáticos presentes no uísque. Os barris são muitas vezes queimados no seu interior. A camada de carvão activo que se forma remove alguns dos compostos indesejados e a queima começa a quebra da lenhina da madeira. O etanol reage com a lenhina para a quebrar dando origem a alguns dos compostos que conferem sabor e aroma ao uísque, tais como os aldeídos aromáticos. A queima da madeira dos barris de carvalho promove a produção de lactonas do uísque, compostos que dão aroma e sabor frutado, muitas vezes descritos como dando um cheiro de côco [2]. É a maturação nos barris de madeira que dá ao uísque a cor dourada. O único aditivo permitido, para além da água, é o caramelo, que pode ser adicionado para dar ao uísque uma cor standard.

## A IDADE É TUDO

O *Scotch Whisky Act* determina que um uísque só é *Scotch whisky* se tiver sofrido uma maturação de pelo menos três anos, tendo esta que ocorrer na Escócia. Tal determinação está associada ao clima frio e húmido, que afecta a maturação. Nos EUA a concentração de etanol nos barris cresce durante a maturação porque o clima é quente e seco enquanto que na Escócia essa concentração diminui. Após a maturação, um uísque é misturado

e diluído para ser engarrafado – o uísque que sai dos barris pode conter mais de 60% de etanol mas o uísque é engarrafado a 40%. Cada destilaria tem um mestre “misturador” (*blender*) – uma pessoa capaz de detectar centenas de aromas com o olfacto. Este é ainda um talento que nenhum equipamento analítico pode equiparar. Os uísques de malte *single* (ou *single malt*) são habitualmente obtidos misturando o conteúdo de vários barris, todos da mesma destilaria, para obter o sabor e aroma pretendidos. A idade indicada na garrafa corresponde ao mais novo dos uísques da mistura. A crença de que os uísques de malte *single* são superiores aos uísques de malte de mistura é, por vezes, uma opinião errada. No período de 1890 a 1960 toda a gente bebia uísque de mistura, devido a uma peste que dizimou a maioria dos vinhedos na França e no resto da Europa. No Reino Unido, as pessoas que bebiam *brandy* não podiam obtê-lo e por isso viraram-se para a Escócia onde se produzia o uísque de malte. Contudo, este era demasiado forte para a maioria das pessoas. Por isso, começaram a produzir uísque de grão – destilado a partir de uma mistura de grãos de cereais, usualmente trigo ou milho, e malte de cevada (cevada que imediatamente após germinação se faz secar) que produz as enzimas necessárias. O uísque de grão é destilado para obter uma maior concentração alcoólica e é suave. Misturando o uísque de grão com o



Os provadores de uísque podem usar “rodas de aromas e sabores” para determinar a mistura complexa de compostos que compõem cada uísque

uísque de malte, obtinha-se uma bebida alcoólica que era aceitável para substituir o *brandy* como digestivo. Só quando o primeiro uísque de malte *single* foi comercializado pela Glenfiddich nos anos 1960s é que esta bebida se tornou facilmente acessível, representando cerca de 5% do mercado de uísque. Num uísque de malte *single* obtém-se um espectro estreito de sabores e aromas. Um *blender* pode usar 35 maltes diferentes e dois ou três uísques de grão e misturá-los todos para obter um uísque com todas as características combinadas.

### COMO BEBER O UÍSQUE

As formas de consumir o uísque são variadas e complexas. Os puristas do uísque de malte *single* dizem por vezes que se deve adicionar um pouco de água à temperatura ambiente. Mas, qual a forma correcta de beber o uísque? Quando os *blenders* cheiram os uísques, estes são previamente diluídos para uma concentração de etanol de 20% porque usando a concentração de 40%, após alguns ensaios de cheiro, deixa de ser possível identificar os aromas. Como os produtores de uísque dependem muito de equipas de “cheiradores” para efectuarem o controlo de qualidade é importante preservar os seus narizes! Com as bebidas espirituosas há uma diluição mágica de 17% à qual se forma uma fase contínua de água e etanol. Caso contrário, formam-se *clusters* de etanol nos quais se concentram os compostos solúveis em etanol. Talvez seja necessária uma quantidade adequada de água para obter esta fase contínua. Contudo, com

o *Scotch* a situação é mais complicada porque o uísque não é apenas etanol e água, pelo que é mais complicado estabelecer uma diluição crítica. Foi testada a influência da diluição sobre o impacto sensorial de um uísque[3].

A diluição parece libertar alguns compostos que dão aroma e sabor e mascarar outros.



A diluição afecta os aromas dos uísques de maneira diferente

Aumentando o teor de água reduz-se a solubilidade de alguns compostos de cadeia longa, tais como ésteres, e aumenta-se a volatilidade de compostos hidrofóbicos, enquanto se reduz a volatilidade de fenóis e de compostos azotados (associados a aromas e sabores de cereal e de noz tostada). Em conclusão, gostando dos aromas de cereais é preferível beber o uísque puro. A adição de gelo ou de água fria reduz a volatilidade de muitos compostos aromáticos, pelo que se perdem os aromas mas mantém-se o sabor. Um efeito garantido da diluição é a redução da concentração de etanol. Pode ainda reduzir a agurra do uísque. Este efeito é muito pronunciado nos uísques novos, mas é menos pronunciado do que esperado para os

uísques envelhecidos. Daqui deriva a ideia de que os uísques de malte bem amadurecidos devem ser bebidos puros. Nas provas de gosto na *Scottish Malt Whisky Society* os uísques fortalecidos nos barris são diluídos ao gosto. Quando se adiciona água a um uísque ele sabe melhor mas a adição de água a outro pode piorar o sabor (como acontece, por exemplo, com uísques pesados com fortes notas de enxofre – estes compostos são libertados quando se dilui o uísque e muitas pessoas acham-no desagradável). Queijo azul e chocolate combinam habitualmente bem com uísque, mas tal depende do gosto pessoal. Na China é muitas vezes misturado com chá verde. Em Espanha muitas pessoas bebem-no com um aditivo, como a cola. E, segundo uma piada Escocesa bem conhecida, esta é de facto a melhor forma de beber tal coisa: a cola, claro!

### REFERÊNCIAS

- [1] The Scotch Whisky Act: [www.opsi.gov.uk/Acts/acts1988/ukpga\\_19880022\\_en\\_1](http://www.opsi.gov.uk/Acts/acts1988/ukpga_19880022_en_1)
- [2] J. M. Conner, A. Paterson, J. R. Piggott, *J. Sci. Food and Agric.*, **62**(2006) 169.
- [3] J. M. Conner, A. Paterson, J. R. Piggott, *J. Sci. Food and Agric.*, **79** (1999) 1015.

Texto e figuras adaptados de “A whisky tour”, de Victoria Gill, *Chemistry World*, Dezembro de 2008.

JM

### A QUÍMICA DO CHÁ



De acordo com a mitologia chinesa, há cerca de 4700 anos, por volta do ano 2737 a.C., o lendário segundo imperador da China, Shen Nong ou Chen-nong, que segundo a lenda teria inventado nada menos que a roda e a charrua, teria igualmente «inventado» a bebida nacional da China num manifestação de serendipidade em tudo semelhante à maçã de Newton.

Conta a lenda que o chá nasceu quando Shen Nong esperava debaixo de uma árvore pela ebulição da água - que reza a lenda o monarca teria igualmente introduzido como forma de prevenir epidemias - e o acaso teria

causado a queda de duas folhas e um rebento de *Camellia sinensis* dentro da água fervente.

O aroma que se desprende, devido entre outros compostos a metabolitos de carotenóides como teaspirano e iononas, despertou a atenção do monarca que terá assim introduzido um hábito que se tornaria indissociável da cultura chinesa.

Os japoneses - entre os quais se desenvolveu o cha-no-yu, um complexo ritual envolvendo a preparação e consumo desta bebida -, têm igualmente uma lenda que atribui a Boddhidharma a invenção do chá, mas é aceite que o chá foi introduzido no Japão no início do século IX pelo monge Saicho (mais tarde Dengyo Daishi).

Em 804, o imperador Kammu - que tinha transferido a capital de Nara para Heian (Kyoto) devido a lutas de poder entre a aristocracia e a elite clerical budista - enviou para a China duas figuras que, ironicamente, viriam a tornar-se incontornáveis no budismo japonês, Saicho, que para além do chá introduziu o budismo Tendai (ou Tien-t'ai no original chinês) e Kukai que introduziu o budismo Shingon.

As formas diferentes de preparação das folhas de chá, dando origem ao que hoje classificamos como chá verde (e branco), preto e oolong, foram introduzidas na China durante a dinastia Ming (1368-1644 d.C) e basicamente têm a ver com o estágio em que as folhas são processadas com calor.

Depois de colhidas as folhas, inicia-se um processo designado no léxico do quotidiano por fermentação embora o termo seja incorrecto porque com excepção do chá pu-erh não há qualquer micro-organismo envolvido no processo e a dita fermentação do chá é simplesmente a oxidação, mais concretamente a oligomerização oxidativa, de polifenóis existentes no chá.

Os polifenóis constituem um grupo muito diversificado de compostos químicos ubíquos no mundo vegetal e omnipresentes na dieta dos homínidos ao longo da evolução do homem, que têm merecido a atenção do público em geral nas últimas décadas

devido à descoberta das suas propriedades anti-oxidantes - são sequestradores (*scavengers*) de radicais livres, o que inibe inúmeras doenças mediadas por estas espécies.

Os polifenóis presentes no chá, que representam cerca de 30% da matéria seca das folhas frescas, incluem flavonóides, flavonas, isoflavonas e ácidos fenólicos, mas são constituídos principalmente por flavonóis (3-hidroxiflavonas ou catequinas), os compostos oxidados durante a «fermentação». O chá e o chocolate são as fontes de catequinas mais importantes da nossa dieta. Nos chás verde e branco o processo de oxidação é inibido com calor (que desactiva as enzimas polifenol oxidases) logo após a colheita e a sua composição é semelhante à encontrada nas folhas acabadas de colher. No chá preto a desactivação térmica da enzima é efectuada após oxidação extensiva dos flavonóis dando origem a dímeros e oligómeros sortidos, como bisflavonóis, teorubigenos (*thearubigins*) e teoflavinas (*theaflavins*) que dão conta de aproximadamente 25% do peso seco do chá preto.

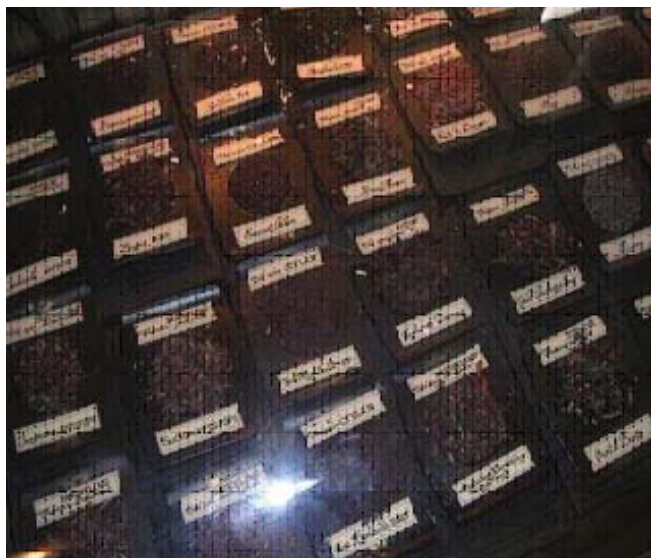
O chá oolong sofre uma oxidação muito curta pelo que este chá apresenta catequinas mono e oligoméricas. As referências ao chá mais antigas na Europa datam do século XVI encontram-se no *Delle Navigazioni et Viaggi*, escrito em 1559 por Gian Battista Ramusio e em textos de frei Gaspar da Cruz, um padre jesuíta português, o primeiro ocidental a escrever sobre o chá. Portugal foi igualmente o primeiro país europeu

a estabelecer rotas comerciais com a China, por volta de 1515, e tudo indica que terão sido os padres jesuítas nacionais que evangelizavam nessas terras longínquas os introduzidores na Europa do consumo do chá.

Mas Portugal, entretanto sob domínio espanhol, conheceu uma extensão nos seus entrepostos no Oriente da Guerra dos Oitenta Anos. Foram assim os holandeses, dotados de uma poderosa frota no início do século XVII e posteriormente os ingleses que dominaram o comércio do chá. Embora muitos ingleses considerem que o chá foi introduzido em Inglaterra em 1579 por Christopher Borough, o seu consumo só se generalizou após o casamento da infanta Catarina de Bragança com Carlos II de Inglaterra. A futura rainha levava no dote, para além das possessões portuguesas de Bombaim e Tânger, não uma arca de chá como é muitas vezes referido, mas o conhecimento da bebida.

Catarina introduziu várias inovações na corte inglesa, muito provavelmente o hábito do consumo de chá, mas igualmente o uso de baixela de porcelana, comum na corte nacional mas desconhecida em Inglaterra, onde se utilizavam pratos de ouro e prata - as primeiras fábricas de porcelana inglesa foram fundadas em meados do século XVIII, em Chelsea (1743) e Worcester em 1751. As origens do emblemático ritual britânico de consumo de chá em delicadas chávenas de porcelana pode assim ser traçado a Portugal.

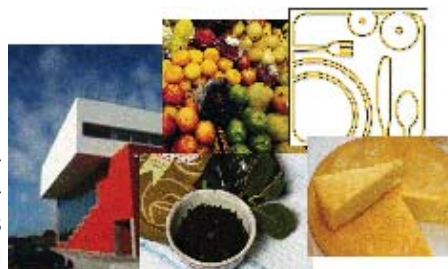
PS





## 9º ENCONTRO DE QUÍMICA DOS ALIMENTOS 29 ABRIL-2 MAIO 2009 EM ANGRA DO HEROÍSMO

A Divisão de Química Alimentar da Sociedade Portuguesa de Química, em colaboração com a Universidade dos Açores através do Departamento de Ciências Agrárias e do Centro de Investigação em Tecnologias Agrárias dos Açores (CITAA), organiza o 9º Encontro de Química dos Alimentos, que terá lugar em Angra do Heroísmo, Açores.



O 9º Encontro de Química dos Alimentos tem como tema a Qualidade e Sustentabilidade. Além de sessões plenárias com oradores convidados, o programa científico incluirá comunicações orais e em poster em torno das seguintes áreas temáticas: (i) produção de alimentos e sustentabilidade, (ii) qualidade dos alimentos, (iii) nutrição e saúde, (iv) segurança e toxicologia, (v) alimentos tradicionais e (vi) processamento e tecnologias de produção.

No 1º dia de trabalhos será proferida uma palestra inaugural pelo Professor Tiny van Boekel da Universidade de Wageningen e uma lição plenária pelo Professor José Matos da Universidade dos Açores. O 2º dia será marcado pelas lições plenárias do Professor José Mestre Prates da Universidade Técnica de Lisboa e do Professor Pedro Moreira da Universidade do Porto. O 3º dia, dedicado em grande parte ao programa social, contará com a lição plenária do Professor José Baptista da Universidade dos Açores. O 4º e último dia do Encontro terá as lições plenárias da Professora Catherine N. Cutter da Universidade do Estado da Pensilvânia e do Professor José Teixeira da Universidade do Minho.

E: [9eqa2009@uac.pt](mailto:9eqa2009@uac.pt) URL: [www.angra.uac.pt/9eqa2009](http://www.angra.uac.pt/9eqa2009)

## 7º ENCONTRO NACIONAL DA DIVISÃO DE QUÍMICA FÍSICA (9ENQF) 1ST IBERIAN MEETING ON IONIC LIQUIDS 11-12 JUNHO 2009 EM AVEIRO

O próximo Encontro Nacional de Química Física (9ENQF) terá lugar em Aveiro nos dias 11 e 12 de Junho de 2009. Para este encontro a organização escolheu duas áreas temáticas principais: Química Computacional e Líquidos Iónicos, com palestras plenárias de Francesc Illas da Universidade de Barcelona, Benedito C. Cabral da Faculdade de Ciências de Lisboa, Robin Rogers de Quill, Belfast e Andrew P. Abbott da Universidade de Leicester.

São esperadas no entanto contribuições de todas as áreas da Química Física, havendo lugar no programa para 20 comunicações orais. No seguimento da colaboração com a Real Sociedade Espanhola de Química decidida no último Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, decorrerá em simultâneo com o 9ENQF o 1st Iberian Meeting on Ionic Liquids.

O 1º Encontro Ibérico sobre Líquidos Iónicos irá focar técnicas experimentais relevantes, assim como métodos e aplicações teóricas e computacionais de suporte. Vários tópicos serão abordados em detalhe pelos oradores convidados, nomeadamente, a química-física dos líquidos iónicos, propriedades termofísicas, equilíbrio de fases, separações, espectroscopia e electroquímica.

E: [enqf@dq.ua.pt](mailto:enqf@dq.ua.pt) URL: [path.web.ua.pt/9enqf](http://path.web.ua.pt/9enqf)



dos líquidos iónicos, propriedades termofísicas, equilíbrio de fases,

**III REUNIÃO IBÉRICA DE COLÓIDES E INTERFACES (RICI)**  
**VIII REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE COLOIDES E INTERFASES DE LAS REALES SOCIEDADES DE QUÍMICA Y FÍSICA (GECI)**  
**13-15 JULHO 2009 EM GRANADA, ESPANHA**



A III Reunião Ibérica de Colóides e Interfaces, que se realiza simultaneamente com a “VIII Reunión del Grupo especializado de Coloides e Interfases de las Reales Sociedades de Química y Física” irá decorrer entre os dias 13 e 15 de Julho de 2009, no Palácio de Exposições e Congressos de Granada, Espanha. O evento é organizado pelas Sociedades Reais Espanholas de Química e Física e pela Sociedade Portuguesa de Química e incluirá plenárias, contribuições orais e posters, seguidos de discussões. O encontro terá apontamentos nas principais áreas de colóides e interfaces, focando nomeadamente os seguintes tópicos: (i) polímeros e polieletrólitos, (ii) sistemas biológicos e biomiméticos, (iii) superfícies e interfaces, (iv) nanopartículas, (v) colóides, (vi) teoria e métodos de simulação, (vii) aplicações industriais de colóides e interfaces e (viii) interfaces e colóides exóticos. Estão previstas as seguintes lições

plenárias: “Theoretical studies on polymers and polyelectrolytes in solution”, Prof. Alberto Canelas Pais, Departamento de Química da Universidade de Coimbra; “Colloidal tools for studying the effect of amyloids on biological membranes”, Prof. Joan Estelrich Latrás, Departamento de Físico-Química da Faculdade de Farmácia da Universidade de Barcelona; “Role of interfaces in polymer-based electronic devices”, Prof. Jorge Manuel Ferreira Morgado, Instituto de Telecomunicações do Instituto Superior Técnico de Lisboa; “Plenty of room in the world of neglected dimensions”, Prof. Luis M. Liz-Marzan, Departamento de Química-Física da Unidade Associada CSIC-Universidade de Vigo; “Applications on magnetic colloids”, Prof. Sonia Melle, Departamento de Óptica da Escola de Óptica da Universidade Complutense de Madrid; “Ion-specific effects in the electrokinetic behavior of model Colloids: A Monte Carlo simulation study”, Prof. Manuel Quesada Pérez, Departamento de Física da Escola Universitária Politécnica de Linares da Universidad de Jaén; “Charge transport across hybrid structures comprising nanoparticles and polyelectrolytes”, Prof. António Fernando Sousa da Silva, Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto; “Colloidal particles in immunodiagnostics: signal amplification & colloidal stability”, Dr. Manuel Villacampa, Departamento de Investigación e Desenvolvimento da Operon S.A. Immunodiagnostics, Zaragoza. Até à data limite de 1 de Maio de 2009 são aceites resumos para contribuições na Reunião. Os sócios da Sociedade Portuguesa de Química beneficiam da taxa de inscrição mais baixa, se o fizerem até 15 de Maio de 2009.

E: [rici3@ugr.es](mailto:rici3@ugr.es) URL: [rici3.ugr.es](http://rici3.ugr.es)



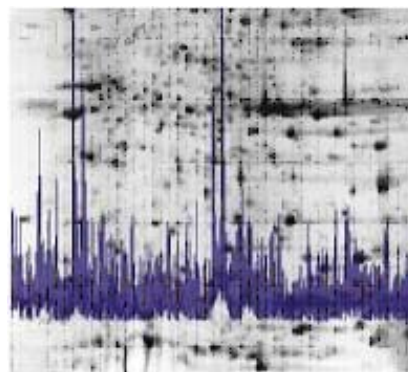
**EUROPACAT IX - CATALYSIS FOR A SUSTAINABLE WORLD**  
**30 AGOSTO- 4 SETEMBRO 2009 EM SALAMANCA, ESPANHA**

A Sociedade Portuguesa de Química, através da Divisão de Catálise e Materiais Porosos, co-organiza, com a Sociedade Espanhola de Catálise, a EuropaCat IX, que se realiza em Salamanca, Espanha, entre 30 de Agosto e 4 de Setembro de 2009. Este evento pretende continuar a ser um fórum de referência de divulgação dos avanços na investigação sobre catálise e tecnologias catalíticas necessários ao desenvolvimento sustentável da Federação Europeia das Sociedades de Catálise (EFCATS). O conceito científico, Catálise para um Mundo Sustentável, foi escolhido com a percepção de que um número considerável de contribuições científicas estão enquadradas nas seguintes categorias: novos processos mais limpos e novos catalisadores mais selectivos conducentes à minimização de subprodutos, incluindo catálise homogénea e enzimática; eliminação de poluentes e/ou produtos indesejados; novos vectores energéticos e o uso racional de energia; e síntese, caracterização e recuperação de catalisadores. Estão previstas as seguintes contribuições científicas: 6 lições plenárias, 28 lições *keynote*, 188 apresentações orais e 3 sessões de posters. Estão confirmadas as lições plenárias proferidas pelos seguintes oradores: M. S. Rigutto, *Shell Research and Technology Centre*, Amesterdão, Holanda (Tópico: Present and future challenges in refining and petrochemistry); P. T. Anastas, *Yale University*, EUA (Tópico: Green chemistry); E. Iglesia, *University of California at Berkeley*, EUA (Tópico: Kinetics, reaction mechanisms and active sites); J. Lercher, *Technical University of Munich*, Alemanha (Tópico: Activation of alkanes); e P. Gallezot, *IRCELYON*, França (Tópico: Biomass to chemicals). Informações adicionais e detalhadas sobre o evento podem ser obtidas na respectiva página Web.

E: [europacat.secretariat@universitas.usal.es](mailto:europacat.secretariat@universitas.usal.es)  
URL: [www.europacat2009.eu](http://www.europacat2009.eu)

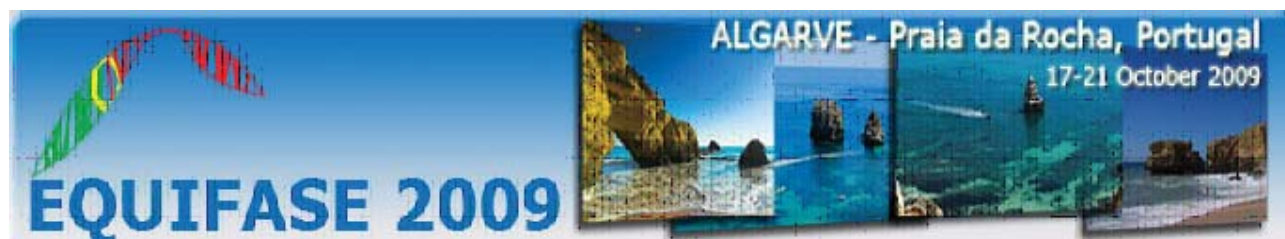
**5TH CONGRESS OF THE PORTUGUESE PROTEOMICS NETWORK (ProCURA)  
1ST INTERNATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL PROTEOMICS (ICAP)  
30 SETEMBRO-3 OUTUBRO 2009 NA CAPARICA**

O 5º Congresso da Rede Portuguesa de Proteómica (ProCura) e o 1º Congresso Internacional de Proteómica Analítica (ICAP) irão decorrer em simultâneo na Caparica entre 30 de Setembro e 3 de Outubro de 2009. O campo de aplicação da proteómica está a crescer constantemente. Actualmente, a proteómica está-se a tornar um instrumento de suporte para novas áreas emergentes como Biologia de Sistemas e Química Médica. A contribuir para este crescimento, os avanços conseguidos pela Química Analítica com Espectrometria de Massas são rapidamente implementados em Proteómica, pelo que esses avanços são incorporados também em Biologia de Sistemas e Química Médica através da Proteómica. Pelas razões apontadas, surge o 1º Congresso Internacional de Proteómica Analítica com o objectivo de partilhar no mesmo encontro o conhecimento adquirido pelos investigadores que desenvolvem as Técnicas Analíticas para a Proteómica do século XXI e aqueles que fazem uso delas.



Algumas das contribuições apresentadas no congresso serão seleccionadas para publicação, após um processo de revisão normal, num número especial do *Journal of Proteomics* dedicado ao 1º ICAP.

E: [procura.icap@dq.fct.unl.pt](mailto:procura.icap@dq.fct.unl.pt) URL: [www.cqfb.fct.unl.pt/Procura\\_ICAP](http://www.cqfb.fct.unl.pt/Procura_ICAP)



**VIII IBEROAMERICAN CONFERENCE ON PHASE EQUILIBRIA AND FLUID PROPERTIES FOR PROCESS DESIGN (EQUIFASE 2009)  
17-21 OUTUBRO 2009 NA PRAIA DA ROCHA**

O principal objectivo das conferências EQUIFASE é a promoção da troca de conhecimento científico e tecnológico, entre investigadores e profissionais do meio académico e da indústria dos continentes Europeu e Americano, sobre Equilíbrio de Fases e Propriedades Termodinâmicas para o Projecto de Processos Químicos. Os tópicos principais incluem a medição, modelação, previsão e simulação de propriedades físico-químicas relativas ao projecto de produtos e processos envolvendo petróleo e gás, produtos da petroquímica, materiais poliméricos, bioproductos e nanoproduitos. Serão também abordadas questões sobre a sustentabilidade de processos químicos e produção e armazenamento de energia.

E: [equifase@fe.up.pt](mailto:equifase@fe.up.pt) URL: [www.fe.up.pt/~equifase](http://www.fe.up.pt/~equifase)

**6º ENCONTRO NACIONAL DE CROMATOGRAFIA  
7-9 DEZEMBRO 2009 NO FUNCHAL**

O 6º Encontro Nacional de Cromatografia realizar-se-á nos dias 7, 8 e 9 de Dezembro de 2009, na cidade do Funchal. O programa inclui conferências plenárias e sessões de apresentação de comunicações orais e painéis, sobre aspectos nas seguintes áreas com aplicações no ambiente, aromas, fragrâncias e alimentos, aplicações biomédicas e farmacêuticas, forenses, na indústria petroquímica e energia e em produtos naturais: (i) preparação de amostras, (ii) sistemas de amostragem, (iii) tecnologia de colunas, (iv) cromatografia gasosa e líquida, (v) cromatografia multidimensional, (vi) cromatografia enantioselectiva, (vii) electromigração, (viii) sistemas de detecção, (ix) técnicas hífenadas – GC-MS, LC-MS, GCxGC, (x) análise vestigial (xi) validação de métodos. A Comissão Científica aceitará para apreciação resumos de comunicações focando aspectos científicos e tecnológicos em temas actuais relacionados com técnicas cromatográficas e electroforéticas.

Mais informações serão disponibilizadas no *site* do Encontro em preparação.

E: [jsc@uma.pt](mailto:jsc@uma.pt)

Secção compilada por Helder Gomes

## 1-3 Abril 2009 em Lisboa

HYdrogen POWer - THEoretical and Engineering Solutions - International Symposium (HYPOTHESIS VIII)  
E: hypothesisregistration@leading.pt  
URL: www.hypothesis.ws

## 5-8 Abril 2009 em Lisboa

Fifth International Materials Symposium (MATERIAIS 2009)  
E: materiais2009@ist.utl.pt  
URL: www.demat.ist.utl.pt/materiais2009

## 29 Abril-2 Maio em Angra do Heroísmo

9º Encontro de Química dos Alimentos  
E: 9eqa2009@uac.pt  
URL: www.angra.uac.pt/9eqa2009

## 17-22 Maio em Brunnen, Suíça

EUCHEM Conference on Stereochemistry  
E: b.l.feringa@rug.nl  
URL: www.stereochemistry-buergenstock.ch

## 11-12 Junho 2009 em Aveiro

7º Encontro Nacional da Divisão de Química Física (9ENQF)  
1st Iberian Meeting on Ionic Liquids  
E: enqf@dq.ua.pt  
URL: path.web.ua.pt/9enqf

## 14-17 Junho 2009 em Estocolmo, Suécia

12th International Conference on Chemistry and the Environment  
E: ulrika@chemsoc.se  
URL: www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm

## 14-19 Junho 2009 em Biarritz, França

CARBON 2009 - The Annual World Conference on Carbon  
E: marc.monthioux@cemes.fr  
URL: www.carbon2009.org

## 22-25 Junho 2009 em Gotemburgo, Suécia

XVIII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry  
E: eucomc18@chemsoc.se  
URL: www.chemsoc.se/sidor/KK/comc18/index.htm

## 5-9 Julho 2009 em Montréal, Canadá

13th International IUPAC Conference on Polymers & Organic Chemistry (POC-'09)  
E: wskene@umontreal.ca  
URL: www.poc09.com

## 13-15 Julho 2009 em Granada, Espanha

III Reunión Ibérica de Colóides e Interfaces (RICI)  
VIII Reunión del Grupo especializado de Coloides e Interfases de las Reales Sociedades de Química y Física (GECI)  
E: rici3@ugr.es  
URL: rici3.ugr.es

## 26-31 Julho 2009 em Glasgow, Escócia

15th International IUPAC Conference on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-15)  
E: pavelk@chem.gla.ac.uk  
URL: www.omcos15.com

## 26-31 Julho 2009 em Cracóvia, Polónia

19th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP '09)  
E: ip09@bilbo.cbmm.lodz.pl  
URL: www.ip09.cbmm.lodz.pl

## 2-7 Agosto 2009 em Glasgow, Escócia

IUPAC 42nd Congress: Chemistry Solutions  
E: iupac2009@rsc.org  
URL: www.iupac2009.org

## 30 Agosto-4 Setembro 2009 em Salamanca, Espanha

EuropaCat IX - Catalysis for a Sustainable World  
E: europacat.secretariat@universitas.usal.es  
URL: www.europacat2009.eu

## 3-5 Setembro 2009 em Frankfurt, Alemanha

3rd European Conference on Chemistry in Life Sciences  
E: joachim.engels@chemie.uni-frankfurt.de  
URL: www.gdch.de/3ecclsc

## 6-10 Setembro 2009 em Innsbruck, Áustria

Euroanalysis 2009  
E: se2009@come-innsbruck.at  
URL: www.euroanalysis2009.at

## 9-11 Setembro 2009 em Nicosia, Chipre

2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP2)  
E: eaaop2@topkinisis.com  
URL: www.eaaop2.com

## 17-18 Setembro 2009 em Bragança

III Conferência Nacional em Mecânica dos Fluidos, Termodinâmica e Energia (MEFTE – BRAGANÇA 09)  
E: elizabeth@ipb.pt  
URL: www.mefte09.ipb.pt

## 30 Setembro-3 Outubro 2009 na Caparica

5th Congress of the Portuguese Proteomics Network (ProCura)  
1st International Congress on Analytical Proteomics (ICAP)  
E: procura.icap@dq.fct.unl.pt  
URL: www.cqfb.fct.unl.pt/Procura\_ICAP

## 17-21 Outubro 2009 na Praia da Rocha

VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design (EQUIFASE 2009)  
E: equifase@fe.up.pt  
URL: www.fe.up.pt/~equifase

## 25-28 Outubro 2009 em Delft, Holanda

11th International Symposium on Catalyst Deactivation  
E: www.catdeact2009.com  
URL: www.ti.kviv.be/conf/Catdeact2009

## 7-9 Dezembro 2009 no Funchal

6º Encontro Nacional de Cromatografia  
E: jsc@uma.pt

Secção compilada por Helder Gomes