

ÍNDICE

EDITORIAL	2
NOTICIÁRIO SPQ	3
OUTRA QUÍMICA	9
<i>Maria Helena Garcia</i>	
ARTIGO DE OPINIÃO	
A Química e as Outras Artes – Provas Locais de Seleção para as Olimpíadas de Química	11
<i>Teresa Paiva</i>	
ARTIGOS	
Produtos Naturais ou Farmácia Verde? Mitos e Factos	15
<i>Maria Eduarda Araújo</i>	
Um Breve Olhar Sobre Algumas Plantas Medicinais Angolanas	23
<i>Dina I.M.D. de Mendonça, Rosalina C.S. Mata, N'Soki N. Sebastião, Cristina M.P. Borges</i>	
Coca-Cola® – Uma imagem de marca	31
<i>Ana Paula Esteves</i>	
Avaliação da Verdura de Atividades Laboratoriais de Síntese – Química no Ensino Superior em Portugal	35
<i>Rita C.C. Duarte, M. Gabriela T.C. Ribeiro, Adélio A.S.C. Machado</i>	
Nova Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos: Regulamento CLP	47
<i>Cristina Galacho</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
Separação de Carotenóides, Clorofilas e Flavonóides em Folhas de Plantas: uma abordagem simples e ecológica..	57
<i>Alice M. Dias, M. La Salette Ferreira</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS	63
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES	69
AGENDA	71



Este número do QUÍMICA, dedicado aos produtos naturais, teve como ponto de partida o facto de a forma actual da garrafa do refrigerante mais conhecido em todo o mundo fazer este ano 100 anos. Por isso, esta edição inclui um artigo que nos dá conta da história e da química do refrigerante castanho com bolhinhas.

Refrigerantes e produtos naturais à parte, gostaria de aproveitar esta coluna para mencionar uma figura brilhante do século XVIII: o escritor inglês Samuel Johnson (1709-1784) - conhecido como Dr. Johnson - cujas contribuições para a literatura como poeta, ensaísta, moralista, crítico literário, biógrafo, editor e lexicógrafo deixaram marca indelével. Personalidade brilhante das letras, adquiriu grande notoriedade logo no seu tempo, sendo hoje sobretudo recordado pela edição comentada das obras de Shakespeare, publicada em 1765, e pelo notável *A Dictionary of the English Language* (1755). A sua biografia, da autoria do contemporâneo James Howell, não só lhe faz justiça como é considerada por muitos a melhor obra do género jamais escrita na língua inglesa.

Johnson, detentor de um espírito fino e sagaz (ficou também célebre pelas suas tiradas!), sofria da síndrome de Tourette, um transtorno neuropsiquiátrico caracterizado por diversos tiques físicos e vocais. Um dia uma criança perguntou-lhe porque fazia aqueles gestos estranhos, ao que respondeu laconicamente que se tratava de maus hábitos.

A medicina e a filosofia natural também se encontravam entre os interesses de Samuel Johnson, mas era pela química que nutria uma grande paixão (gostava em particular de preparar o éter a partir do etanol e ácido sulfúrico, experiência que fazia em casa), tendo diversas vezes recorrido aos conhecimentos que tinha desta ciência para ilustrar as suas criações literárias. Acresce que recomendava o estudo da química a quem sofresse de depressão(!). Sempre ávido por termos químicos, incluiu 175 no seu dicionário (num total de 40 mil entradas). Não renegou no entanto a alquimia, que definiu como “a mais sublime e oculta parte da química, que propõe para seu objecto a transmutação dos metais e outras operações importantes”.

Escrevo este texto quando acabo de conhecer os resultados da primeira fase das candidaturas ao ensino superior. Mais uma vez a procura das licenciaturas em química ficou aquém das expectativas e, atrevo-me a dizer, das necessidades futuras do país. Será caso para dizer que o problema da química em Portugal é também uma questão de maus hábitos?

João Paulo André

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 138, Julho – Setembro 2015

Redacção e Administração

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

Editor

João Paulo André

Editores-Adjuntos

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

Comissão Editorial

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

Publicidade

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

Design Gráfico e Paginação

Paula Martins

Impressão e Acabamento

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

Tiragem

1 500 exemplares

Preço avulso

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

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

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

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

Publicação subsidiada pela

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

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

OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR 2015 – FEUP

No passado 11 de abril decorreu na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) mais uma edição das semifinais regionais das Olimpíadas de Química Júnior. A sessão de abertura contou com a presença da Senhora Diretora do Departamento de Engenharia Química, a Professora Doutora Arminda Alves, e do Senhor Diretor da FEUP, o Professor Doutor João Falcão e Cunha, que dirigiram palavras entusiastas aos alunos, lembrando sobretudo que a competição saudável é uma boa base de convívio e camaradagem. O Diretor da FEUP fez ainda questão de colocar a tônica na paixão que deve acompanhar o percurso de todos os estudantes, independentemente de prosseguirem ou não uma carreira em Química.

Estiveram em prova 16 equipas (das 17 inscritas na FEUP) num total de 48 alunos participantes provenientes de 11 concelhos do distrito do Porto. As provas tiveram início pelas 10h15 e enquanto os alunos se dedicavam a resolver as questões no laboratório e na sessão multimédia, os professores acompanhantes puderam assistir a uma sessão de divulgação com o título ‘A Luz no Ambiente da Sala de Aula’, pelo Professor Luís Miguel Bernardo (Professor Catedrático do Departamento de Física e Astronomia - FCUP), especialmente dedicada a demonstrações relacionadas com a física e química da luz, capazes de ser levadas a cabo na sala de aula.

Seguiu-se o almoço na cantina dos serviços sociais da Faculdade de Economia (polo da Asprela), oferecido pelo Departamento de Engenharia Química da FEUP.

À tarde, o programa continuou com uma sessão de âmbito demonstrativo-pedagógico para professores e alunos, intitulada ‘A Luz, as Plantas e os Animais’, novamente pelo Professor Luís Miguel Bernardo. De referir que ambas as sessões constavam do programa internacional do Ano Internacional da Luz, 2015.

Ao mesmo tempo o júri das provas apurava os resultados, que foram particularmente disputados e com um nível muito elevado. A todos os alunos foram atribuídos Certificados de Participação e este ano foram entregues prémios às 9 melhores equipas com o apoio dos patrocinadores Editora DEVIR, MESABOARDGAMES e SCIENCE4YOU a quem agradecemos reconhecidamente. Cada elemento da equipa com a Medalha de Ouro recebeu o jogo de tabuleiro Alquimistas (DEVIR). Para os elementos das Medalhas de Prata e de Bronze foram entregues os jogos de tabuleiro Caravelas (MESABOARDGAMES). Para o quarto lugar (4 equipas) foram distribuídos kits de QUÍMICA 200 (SCIENCE4YOU) e para o quinto lugar (2 equipas) CDs educativos (O Mocho). As equipas medalhadas com Ouro e Prata seguem rumo à final desta competição que terá lugar na Universidade do Minho, em Braga.

O dia terminou com um lanche servido a todos os alunos participantes. Aos colegas do DEQ, aos elementos do Nú-

cleo de Estudantes de Engenharia Química (NEEQ) da FEUP, aos investigadores e bolsheiros dos vários Laboratórios e Unidades e de Investigação envolvidos, bem como a todos os convidados e participantes, agradecemos o envolvimento desinteressado e apaixonado. Aos vencedores acrescentamos um voto sentido de sucesso para a final.

Medalha de Ouro

Alunos: Ana Alexandre Lopes Apolónio Leal, Armando Luís Monterroso Gomes Teixeira, Gabriel Rocha Leal

Nome da Equipa: NANO-LUSOS

Escola: Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Ermesinde

Professora acompanhante: Carla Sofia Esteves



Medalha de Ouro (Na foto, da esquerda para a direita: Prof. Luís M. Bernardo, Prof. Joaquim L. Faria, os NANO-LUSOS com a professora acompanhante, a Prof.ª Margarida Bastos, Dra. Rita Marques)

Medalha de Prata

Alunos: Afonso Bernardo de Sousa Teixeira F. Augusto, Catarina Morais Couto Mota e Pereira, Pedro Miguel Teixeira dos Santos

Nome da Equipa: Os Frâncios

Escola: Academia de Música de Costa Cabral

Professora acompanhante: Raquel Ferreira



Medalha de Prata (Na foto, da esquerda para a direita: o Prof. Luís M. Bernardo, a Dra. Rita Marques, o Prof. Joaquim L. Faria, Os Frâncios com a professora acompanhante e a Prof.ª Margarida Bastos)

Medalha de Bronze

Alunos: Ana Rita Oliveira Vilas Boas, Inês Magalhães Capela Pimenta, João Raposo Rangel da Gama Lobo

Nome da Equipa: INA

Escola: Instituto Nun'Álvares

Professora acompanhante: Maria Adelaide Moreira da Costa



Medalha de Bronze (Na foto, da esquerda para a direita: o Prof. Luís M. Bernardo, os INA; atrás a Prof.^a Margarida Bastos e o Prof. Joaquim L. Faria)

Rita R.M. Marques e Joaquim L. Faria

SEMIFINAL DAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR DA UBI – 2015

Pelo décimo primeiro ano consecutivo decorreu no Departamento de Química da Universidade da Beira Interior a semifinal regional das Olimpíadas de Química Júnior. Nesta edição das OQJ participaram 78 alunos, integrados em 26 equipas, provenientes de 10 escolas dos distritos de Castelo Branco e Guarda.

A cerimónia de entrega dos prémios contou com a presença do Sr. Vice-Reitor Prof. Dr. João Manuel Messias Canavilhas e a Presidente do Departamento de Química Prof.^a Isabel Ismael que entregaram as medalhas da SPQ e os prémios. A Medalha de Ouro foi atribuída à equipa "Os Quarks", constituída pelos alunos Catarina Afonso Antunes Roque Silva, Duarte Garrido Mesquita e Bruna Raquel Garrido da Costa, da Escola Básica Integrada Cidade de Castelo Branco, acompanhada pelas Prof.^a Maria Florinda Carrega e Prof.^a Rosa Maria Ribeiro. A Medalha de Prata foi atribuída à equipa "Os precipitados", constituída pelos alunos João Pedro Freire, André Pimparel e José Pedro Carrapato, da Escola Secundária do 3.º Ciclo do Ensino Básico Quinta das Palmeiras, acompanhada pela Prof.^a Cristina Petrucci. A Medalha de Bronze foi atribuída à equipa "Európios", constituída pelos alunos Beatriz Pires Cardoso, Mariana Gonçalves Matias e Pedro Alberto Oliveira Paiva, da Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Serra da Gardunha, acompanhada pela Prof.^a Maria Júlia Gil. Foi atribuída uma Menção Honrosa à equipa classificada em 4.º lugar, os "Promécios", constituída pelas alunas Lídia



Faustino Rebelo, Laura Martins Almeida e Beatriz Barata Pereira, também da Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Serra da Gardunha, acompanhada pela Prof.^a Maria Júlia Gil.

O evento encerrou com uma magnífica atuação da "Desertuna", Tuna Académica da Universidade da Beira Interior, que entusiasmou e conquistou todos os presentes, seguindo-se-lhe um lanche-convívio.

Organização da semifinal das Olimpíadas da Química Júnior 2015 da UBI

Maria de Lurdes Franco Ciríaco e Maria José Alvelos Pacheco

OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR 2015 – FINAL NACIONAL

Pela primeira vez o Departamento de Química da Universidade do Minho, em colaboração com a Sociedade Portuguesa de Química, organizou no dia 9 de maio de 2015 as "Olimpíadas de Química Júnior 2015 – Final Nacional" que envolveu a participação das equipas vencedoras das OQJ – Semifinal (1.º e 2.º classificados) provenientes de escolas de norte a sul do país. As "Olimpíadas de Química Júnior 2015 – Final Nacional" constituíram um concurso entre 20 equipas de três alunos que efetuaram uma prova teórica e uma prova laboratorial com questões baseadas na observação de montagens experimentais. Este evento iniciou-se com a sessão de abertura pelas 10h30 em que estiveram presentes o Professor Doutor Sérgio Seixas de Melo, Secretário-geral da Sociedade Portuguesa de Química e a comissão organizadora.



Sessão de abertura - Os membros da comissão organizadora e o Professor Doutor Sérgio Seixas de Melo, Secretário-geral da Sociedade Portuguesa de Química

Enquanto decorreram as provas no anfiteatro de Escola de Ciências e nos laboratórios do Departamento de Química os professores acompanhantes foram convidados a conhecer o Santuário do Bom Jesus considerado o *ex libris* da cidade de Braga. Terminadas as provas decorreu um almoço convívio entre todos os participantes na cantina do *Campus* de Gualtar. Durante a tarde os participantes tiveram oportunidade de assistir a uma palestra intitulada “Materiais óticos – aplicações no quotidiano” que foi proferida pela Professora Doutora Manuela Raposo.

Após a palestra ocorreu a tão aguardada divulgação de resultados e atribuição dos prémios tendo a classificação sido:

Medalha de Ouro – Beatriz Lisboa, Beatriz Azevedo e Marco António Ribeiro do Externato Delfim Ferreira, Riba D’Ave do Concelho de Vila Nova de Famalicão, acompanhados pelos professores Carlos Folhadela Simões e José Leão. O prémio foi entregue pela Professora Doutora Gabriela Botelho como membro da Comissão organizadora do Departamento de Química da Universidade do Minho.



Medalha de Ouro

Medalha de Prata – Beatriz Moreira e Afonso Magalhães da Escola Secundária com 3.º ciclo do Ensino Básico Camilo Castelo Branco do concelho de Vila Nova de Famalicão, acompanhados pelas professoras Fátima Ferreira e Paula Portela. O prémio foi entregue pelo presidente do Conselho Pedagógico da Escola de Ciências da Universidade do Minho, Professor Doutor José Manuel Meijome.



Medalha de Prata

Medalha de Bronze – Gabriel Leal, Armando Gomes e Ana Leal da Escola Secundária com 3.º ciclo do Ensino Básico Ermesinde do concelho do Porto, acompanhados pela professora Sofia Esteves. O prémio foi entregue pelo Presidente da Delegação de Braga da Sociedade Portuguesa de Química, Professor Doutor João Paulo André.



Medalha de Bronze

Este evento terminou com um lanche convívio entre todos os participantes e foi possível concluir que neste ano os prémios ficaram no norte do País.

A comissão organizadora

Maria Manuela Raposo, Maria Gabriela Botelho, Maria Manuela Silva, Susana Costa e Sílvia Lima

3RD EUChEMS INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE

A conferência de Química Inorgânica das Sociedades Europeias de Química (EuCheMS) decorreu entre 28 de Junho e 2 de Julho em Wrocław, na Polónia, tendo a participação de cerca de 250 conferencistas, de diversas áreas. Durante este encontro fez-se a reunião dos delegados das diversas sociedades de química que integram a EuCheMS e discutiram-se assuntos relacionados com a organização da próxima conferência – EICC-4, que terá lugar em Copenhaga de 2 a 5 de Julho de 2017. Os tópicos incluídos serão:

- Química de Coordenação
- Catálise
- Nanopartículas e Nanocatálise
- Magnetoquímica
- Energia e Fotoquímica
- Bioinorgânica e Metaloenzimas
- Materiais Inorgânicos
- Infraestruturas experimentais de grande dimensão

Mais informações poderão ser obtidas em www.eicc-4.dk

Ana Margarida Martins

Delegada da SPQ à divisão de Química Inorgânica da EuCheMS

REUNIÃO DAS SOCIEDADES DE QUÍMICA DO GRUPO CHEMPUBSOC

A reunião das sociedades de Química participantes no grupo ChemPubSoc Europe (CPSE), a quem pertence uma coleção de revistas (*Chemistry – A European Journal*, *European Journal of Organic Chemistry*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *CemXChem* ($X = Phys, Bio, Med, Sus, Cat, Plus, Electro$) e *Chemistry Open*), publicadas pela Wiley-VCH, teve lugar em Scheveningen, Holanda, nos dias 5 e 6 de Junho de 2015, sendo anfitriã a Real Sociedade Química Holandesa (KNCV). A origem da CPSE remonta a 2005, ano em que se iniciou a publicação de *Chemistry – A European Journal*, comemorando-se agora os 20 anos. A SPQ entrou em 1999, tendo abdicado da *Revista Portuguesa de Química*, de acordo com as regras definidas.



Este grupo de revistas tem tido um aumento de circulação e de factor de impacto, que se traduz também numa retribuição financeira que permite alargar o âmbito de intervenção da SPQ e noutros benefícios para os seus membros. Têm sido implementadas novas iniciativas, como o programa Fellows e o *ChemViews Magazine* (<http://www.chemistryviews.org/view/ezine.html>). O tempo entre a submissão e o aparecimento do artigo tem diminuído de ano para ano e a política de “free color” está mais alargada.

Portugal publicou 40,50 artigos nas revistas CPSE em 2011; 47,50 em 2012; 62,50 em 2013 e 48,00 em 2014 (a contagem é feita pela afiliação do autor correspondente e distribuída se for mais do que um). O número total de artigos (países CPSE) foi de 2267,95; 2394,97; 2590,95 e 2567,48 entre 2011 e 2014, mais de um terço da Alemanha. Submetemos 1% dos artigos em 2014.

Quando forem publicar os vossos artigos, lembrem-se das nossas revistas!

Maria José Calhorda
Presidente da SPQ

FELLOWS DA CHEMPUBSOC EUROPE

A Revista Portuguesa de Química foi publicada pela SPQ até 1997. Em 1995 nasceu a *Chemistry – a European Jour-*

nal e em 1997-1998 foi fundado o consórcio (com o nome *ChemPubSoc Europe* desde 2007), reunindo a SPQ e várias sociedades europeias. Foram lançadas as duas revistas *European Journal of Inorganic Chemistry* e *European Journal of Organic Chemistry*, com o primeiro número de 1998, acompanhando o desaparecimento das revistas das sociedades envolvidas no grupo. Desde então, passaram a ser publicadas muitas outras revistas, de elevada qualidade científica reflectida nos seus factores de impacto. No entanto, a visibilidade destas revistas, as nossas revistas, não é ainda a que todos desejaríamos.



O programa *Fellows of ChemPubSoc Europe* tem como objectivo reconhecer resultados e contribuições excepcionais para a ChemPubSoc Europe e serviço exemplar a, no mínimo, uma das sociedades, premiando o desempenho por serviços que em geral não são reconhecidos. Com isso, pretende-se reforçar a identidade do grupo. Este programa premeia, para toda a vida, membros actuais das sociedades e obedece a um regulamento. Os primeiros *Fellows*, seis deles honorários, devido ao carácter especial dos serviços prestados, foram escolhidos recentemente, tendo sido atribuído o certificado a João Rocha da Universidade de Aveiro, membro da SPQ, no dia 3 de Julho de 2015, durante o XXIV Encontro da SPQ.



Maria José Calhorda
Presidente da SPQ

7th EUChEMS ORGANIC DIVISION YOUNG INVESTIGATORS WORKSHOP

Realizou-se de 9 a 11 de Julho na Universidade de Aveiro o 7th Young Investigators Workshop (YIW) da Divisão de Química Orgânica da EuCheMS (*European Association for Chemical and Molecular Sciences*), organizado pelo Prof. Artur Silva sob os auspícios da SPQ e da EuCheMS. O YIW, realizado com periodicidade anual desde 2009, conta com a participação de Jovens Investigadores em início de carreira, selecionados pelas sociedades químicas membros da EuCheMS, que se têm destacado na área da Química Orgânica. O objectivo destes encontros é promover e estimular a excelência na investigação em Química Orgânica na Europa bem como fomentar o estabelecimento de colaborações entre os jovens investigadores, como referiu o Presidente da Divisão de Química Orgânica da EuCheMS, Prof. Ilan Marek, na abertura do *Workshop*. O evento teve um número limitado de cerca de 30 participantes, com oradores de instituições académicas de 22 países europeus, de Israel e dos EUA bem como de duas empresas farmacêuticas (Lundbeck e Janssen) e uma representante da Thieme Chemistry, editora que patrocinou o encontro e que a ele dedicará uma edição especial da revista *Synlett*. O *Workshop* incluiu palestras abrangendo vários tópicos da área da Química Orgânica, nomeadamente novas metodologias de síntese, organocatálise, síntese de produtos naturais e análogos e aplicações em Química Medicinal.

Gostaria de expressar os meus agradecimentos à SPQ pela oportunidade de participar neste encontro, aos organizadores pelo programa de alta qualidade e pela hospitalidade com que nos receberam e a todos os participantes pelas discussões científicas e partilha de conhecimentos numa atmosfera amigável e descontraída.



Nuno Manuel Xavier

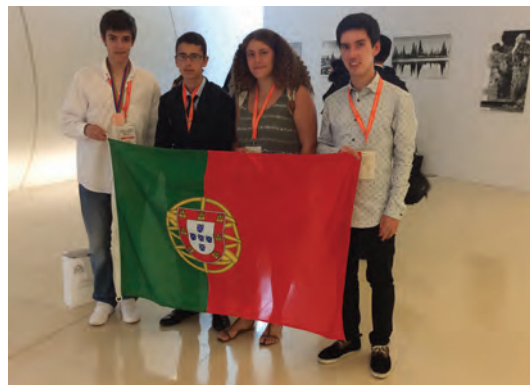
Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências

MEDALHA DE BRONZE NA 47.^a OLIMPIÁDA INTERNACIONAL DE QUÍMICA (47IChO)

Os estudantes portugueses do ensino secundário, que participaram na 47.^a Olimpíada Internacional de Química (47IChO) que decorreu em Baku, no Azerbaijão, de 20 a 29 de julho, conseguiram pela primeira vez, uma medalha, nesta prova internacional extremamente exigente e com-

petitiva. O medalhado foi Alexandre Santos, aluno da ES Mário Sacramento.

A delegação portuguesa foi constituída pelos estudantes Ricardo Alexandre Santos da Escola Secundaria Mário Sacramento, Aveiro; Maria Neves Carmona do Colégio Luso-Francês, Porto; Henrique Rui Aguiar da Escola Secundaria José Estevão, Aveiro, e Francisco Manuel Marques de Escola Secundaria José Falcão, Coimbra, e pelas docentes do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (UA), Amparo Faustino e Diana Pinto, também responsáveis pela preparação da equipa.



O medalhado foi o Ricardo Alexandre Santos que fica para a história como o primeiro medalhado português nas IChO graças à **medalha de bronze** que recebeu esta terça-feira, 29 de julho de 2015 em Baku, Azerbaijão.

A 47.^a Olimpíada Internacional de Química contou com 292 estudantes finalistas do ensino secundário provenientes de 75 países.

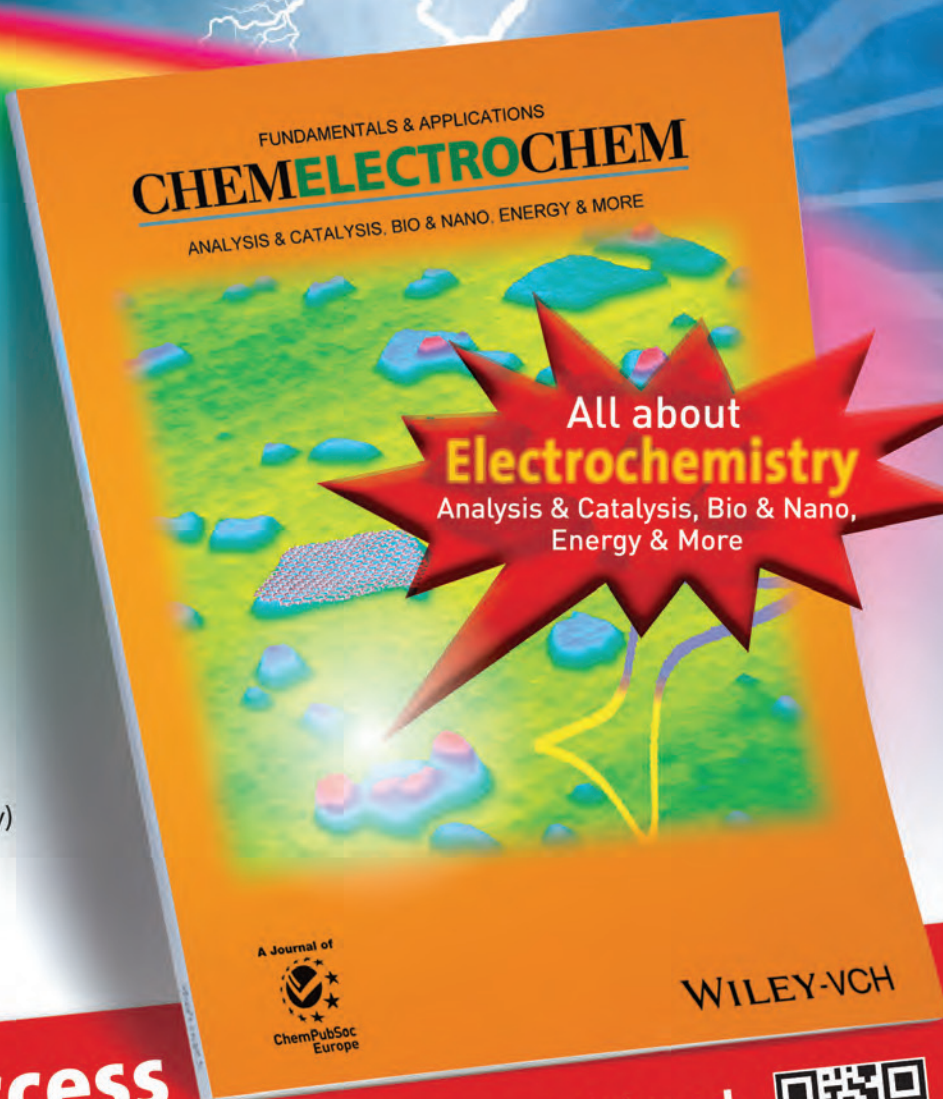
As Olimpíadas de Química são uma atividade promovida pela Sociedade Portuguesa de Química com o patrocínio do Ministério da Educação, Fundação Calouste Gulbenkian e a UA, e que visa dinamizar o estudo e ensino da química nas escolas básicas e secundárias, proporcionar a aproximação entre as escolas básicas e secundárias e as universidades e despertar o interesse pela química, cativando vocações para carreiras científico-tecnológicas entre os estudantes.

A preparação da equipa de estudantes que representam o país na Olimpíada Internacional de Química está sediada no Departamento de Química da UA desde 2002 e conta com a colaboração de uma equipa de docentes de diferentes áreas da química. Neste ano letivo, a preparação, estendeu-se de novembro de 2014 a junho de 2015 – e que incluiu a estada dos estudantes na UA nas interrupções letivas de Natal, Carnaval e Páscoa. Nesta preparação participaram os docentes do Departamento de Química Maria Clara Magalhães, Diana Pinto, Amparo Faustino, Francisco Avelino Freitas e Rita Ferreira, Teresa Margarida Santos e ainda o ex olímpico e finalista do curso de Química da UA João Pereira. Esta equipa contou ainda com a colaboração de Alzira Rebelo, docente do Colégio dos Carvalhos. Nesta instituição e sob supervisão da Prof.^a Alzira Rebelo os estudantes tiveram a possibilidade de se prepararem em técnicas laboratoriais básicas.

Diana Pinto e Maria do Amparo Faustino

New Journal

ChemElectroChem
is a sister journal of:



All about
Electrochemistry

Analysis & Catalysis, Bio & Nano,
Energy & More

**Co-Chairs of the
Editorial Advisory Board:**



Bing-Wei Mao
(Xiamen University, China)



Wolfgang Schuhmann
(Ruhr-Universität Bochum, Germany)



Jean-Marie Tarascon
(Université de Picardie, France)



WILEY-VCH

Free Online Access

In 2014 for all users from institutions that have registered

Ask your librarian to register for complimentary online access TODAY
www.wileyonlinelibrary.com/newjournals-optin



ChemElectroChem

is a journal of ChemPubSoc Europe –
an organization comprising
16 European chemical societies.

www.chempubsoc.eu



www.chemelectrochem.org

WILEY-VCH

ALÉM DA ÓBVIA, EXISTIRÁ OUTRA QUÍMICA QUE A COMPLEMENTA, NEM QUE SEJA PELA ATRACÇÃO OU PELA REACÇÃO ÀS COISAS MAIS PROSAICAS E MUNDANAS DA VIDA



Maria Helena Garcia

Maria Helena Garcia é Professora Associada com Agregação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e Investigadora do Centro de Química Estrutural – Pólo da Faculdade de Ciências, recentemente criado. É licenciada em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e Mestre em Química Inorgânica Física pela Universidade Nova de Lisboa. O seu trabalho de doutoramento na área da química organometálica foi orientado pelo Professor Alberto Romão Dias do Instituto Superior Técnico e apresentado em 1984 na Universidade de Lisboa. Em situação pós doutoral realizou estudos por vários meses na Universidade de Oxford (síntese organometálica), Escola Normal Superior de Paris (estudos de electroquímica) e Universidade Técnica de Munique (técnicas bidimensionais de ressonância magnética nuclear).

Os seus interesses científicos situam-se na área da química organometálica aplicada à óptica não linear e mais recentemente também à área dos metalofármacos anticancerígenos para aplicação em quimioterapia. Supervisionou mais de cinquenta teses (Mestrado e Doutoramento) e pós-doutoramentos. Foi também coordenadora de treze projectos de investigação financiados pela Fundação para a Ciência e Tecnologia ou pela União Europeia. É co-autora de cerca de uma centena de artigos científicos e capítulos de livros, três patentes e mais de duas centenas de comunicações orais e em painel em Conferências internacionais.

É co-autora da tradução em português da Nomenclatura de Química Inorgânica segundo as recomendações da IUPAC de 2005, a ser publicado brevemente. É coordenadora Institucional do Programa Erasmus + da Faculdade de Ciências. É membro da “Division of Organometallic Chemistry” da “European Association for Chemical and Molecular Sciences” como representante da Sociedade Portuguesa de Química, desde 1992.

Qual o filme, o livro e a peça de teatro que mais a marcaram até hoje? E um lugar de eleição em Portugal e no estrangeiro que todos deveriam visitar.

Talvez os filmes “O Cinema Paraíso” e “O Carteiro de Pablo Neruda” estejam em primeiro lugar entre muitos outros, pela beleza das imagens e pelo conteúdo do argumento, a grande dimensão humana dos personagens, a sensibilidade e os pequenos detalhes a provocar profundas emoções... No âmbito do teatro vi belíssimas peças mas a que selecciono é “O Círculo de Giz Caucásico” de Bertolt Brecht, representado pela companhia do Teatro Aberto há já uns bons anos. Guardo a lembrança de diversas emoções, os detalhes já se esfumaram... No domínio das leituras a selecção é mais difícil e respondendo com a espontaneidade do momento selecciono o “O Evangelho segundo Jesus Cristo” de José Saramago cuja leitura me deliciou até à última página, pela beleza da escrita. Quanto a lugares de eleição em Portugal, pela beleza da natureza, elejo a ria Formosa e as suas ilhas barreira que ocupam um lugar muito especial nas minhas preferências. Isto porque sou muito ligada ao mar e às nossas praias, talvez por ter sido embaçada pelo arrulhar das ondas, no berço da minha primeira infância. No estrangeiro, fica sem qualquer dúvida à frente Paris pela sua beleza monumental, cultura multifacetada, os seus museus e pracinhas reveladas no dobrar de uma rua, pela beleza das margens do Sena e da “rive gauche”, enfim, também pelas emoções... Depois seguem-se Praga e Veneza e muitos outros lugares por esse mundo fora.

Qual a sua relação com música? Toca ou já tocou algum instrumento? O banco de piano não a atraiu para este instrumento?

A música é para ser ouvida. Cantá-la, é uma missão impossível para mim. Tocá-la, nem num *banco de piano* de ferro... Adoro ouvir jazz nos locais destinados para tal, em particular nos pequenos *caveaux* de Paris sempre que surge a oportunidade ou que faço para que surja.

Cozinha? Segue a receita à risca ou gosta de improvisar? Que receita gostaria de partilhar?

Seguir uma receita à risca nem pensar, aí o improviso é mestre. Mas a nossa cozinha tradicional convida à tentação do improviso pois há sempre uma erva aromática que faz a diferença no sabor. Contudo para partilhar iria para um doce, a minha divinal lampreia de ovos, melhorada por mim ao longo dos anos tal síntese química em que as quantidades dos reagentes foram adaptadas e os passos da reacção simplificados de modo a obter com eficiência finos fios de ovos deliciosamente cristalizados em açúcar, sem ficarem muito doces.

Na sua óptica, se pudesse duplicar a frequência dos momentos de lazer, quais escolheria?

Duplicaria a frequência das viagens para ter uma vida o mais não-linear possível. Duplicava muitas viagens para visitar sítios que adorei. Gostava de interiorizá-los com calma depois da sofreguidão da descoberta.

A vida deverá ser, preferencialmente, linear ou não-linear? Neste contexto, prefere a acção ou a reacção?

A vida deverá ser sempre não linear, com efeitos de segunda e terceira ordem para evitar a monotonia da cor da radiação fundamental.

Como é que uma pessoa que lida diariamente com o ruténio, nomeadamente para fins terapêuticos, olha para a expressão “ter saúde de ferro”?

Aqui está um trocadilho muito interessante a que respondo com outro: espero também que o “ferro venha a dar saúde

de ferro”. Para esclarecer um pouco este assunto, embora o ruténio esteja entre os metais mais interessantes para a pesquisa de metalofármacos há já resultados muito promissores para o ferro.

Para lá da actividade científica, a que situações da vida é que gostaria de aplicar os seguintes termos: interagir, coordenar, estabilizar, avaliar.

Interagir mais com a natureza. Coordenar um espaço de lazer. Estabilizar a economia do nosso país. Avaliar se valeu a pena o enorme esforço a que o povo português foi sujeito nos últimos anos.

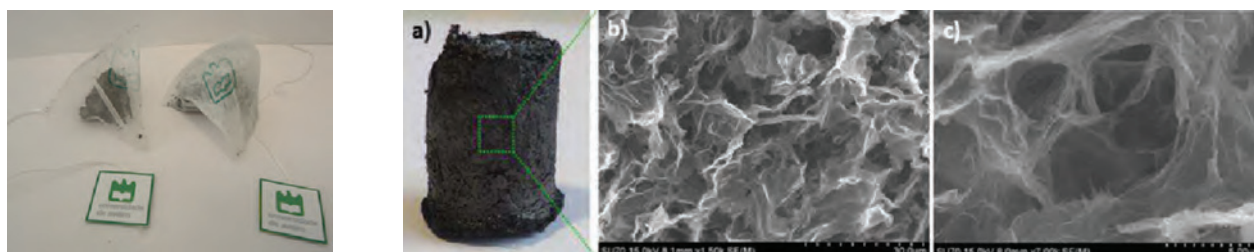
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

ÓXIDO DE GRAFENO EM “SACOS DE CHÁ” PARA DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUA

Um conjunto de investigadores da Universidade de Aveiro usou uma forma altamente porosa de óxido de grafeno, contida em vulgares sacos de chá, capaz de remover mercúrio dissolvido em água.

Paula Marques e colegas da Universidade de Aveiro sintetizaram espumas de óxido de grafeno com elevada área superficial. Após a triagem dos materiais em função da sua capacidade de adsorção para vários poluentes tóxicos, a equipa concentrou-se no mercúrio, um metal altamente perigoso para o sistema nervoso central, e um dos três primeiros na lista de prioridades da UE de substâncias perigosas na água.

Os estudos realizados pelos investigadores do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) e do Departamento de Química (DQ) da Universidade de Aveiro demonstraram que os protótipos de “sacos de chá” com o óxido de grafeno conseguem remover 96% do mercúrio dissolvido em água ao fim de 24 horas. Foi feito um estudo comparativo com carvão activado, usado habitualmente para este efeito, tendo o material estudado mostrado uma eficiência bastante superior. A eficiência do óxido de grafeno na remoção de mercúrio em amostras de água de rios contaminados, contendo outros poluentes, diminuiu para 82% e ainda mais em água do mar (42%) devido à competição de outros cations pela superfície do material. No entanto, as espumas de óxido de grafeno têm algumas vantagens significativas relativamente aos sistemas de purificação de água existentes: são reutilizáveis, simples de sintetizar e deverão ser fáceis de produzir em grande escala a um custo relativamente baixo.



A ideia dos sacos de chá surgiu como forma simples, barata e eficaz para suportar a espuma de óxido de grafeno uma vez que facilita o processo de introdução e remoção do material na água a descontaminar, evitando a dispersão de partículas de óxido de grafeno que têm tendência a desagregar-se na água durante o processo. Esta ideia foi já patenteada e a equipa procura agora parceiros industriais para a comercialização da tecnologia. O trabalho desenvolvido foi apresentado durante a conferência internacional *Graphene Week 2015* em Manchester (Reino Unido) entre 23 e 26 de junho, organizada no âmbito do projecto europeu *Graphene Flagship*.

(adaptado de “Graphene oxide ‘teabags’ make a mercury-free brew”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/06/graphene-oxide-teabags-make-mercury-free-brew>”; Chá de grafeno descontamina água com metais tóxicos, http://www.rtp.pt/noticias/pais/cha-de-grafeno-descontamina-agua-com-metais-toxicos_n844204)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)



ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2015 - CALL FOR PAPERS

(envie os seus manuscritos para bquimica@quimica.uminho.pt)

A QUÍMICA E AS OUTRAS ARTES

PROVAS LOCAIS DE SELEÇÃO PARA AS OLIMPÍADAS DE QUÍMICA

Teresa Paiva

Salesianos de Lisboa – Colégio Oficinas de S. José
teresa.paiva@salesianos.pt

Chemistry and the other Arts: Selecting Students for the National Olympiads of Chemistry – *The Portuguese Society of Chemistry, SPQ, organizes every year de National Olympiads of Chemistry in two categories: Junior, for students of 8th and 9th grades, and + (plus), for students of 10th and 11th grades. Each school wishing to participate chooses three students for its team, sometimes applying Local Tests to select them. Two examples of those Local Tests are given, showing that it is desirable to relate science and arts to develop creativity in the students.*

A SPQ organiza as Olimpíadas Nacionais de Química em dois escalões, Júnior (8.º e 9.º anos) e + (10.º e 11.º anos). Cada escola participante seleciona os três elementos da sua equipa realizando, se assim o entender, Provas Locais. Transcrevem-se dois enunciados dessas provas que pretendem mostrar que relacionando ciência e arte se desenvolve a criatividade nos alunos.

INTRODUÇÃO

Desde há muito tempo que oriento e levo alunos às Olimpíadas de Química (e Física...), sendo responsável pela elaboração, aplicação e correção de Provas Locais. Não estive presente na recente Lição Convidada sobre Olimpíadas, do XXIV Encontro Nacional da SPQ – Divisão de Ensino e Divulgação da Química, mas foi-me transmitido informalmente que os alunos oradores ex-medalhados referiram que a tipologia de Prova a que eram sujeitos internacionalmente tinha características semelhantes às que tenho produzido – tópicos nunca abordados em aula mas com informação suficiente para o raciocínio mais elaborado dos alunos mais capazes.

No ano letivo transato, por múltiplas razões, escolhi a temática astronómica para o grupo “Olímpicos Espaciais Especiais” que fui preparando, em sessões semanais de quarenta e cinco minutos, abertas a alunos voluntários dos 8.º e 9.º anos. Mesmo depois das provas regionais, em que a equipa “Pirilampas” ficou medalhada com prata, *ex aequo* com outras duas equipas da zona sul, estas sessões mantiveram-se com a discussão de diferentes tópicos, muitas vezes sugeridos pelos alunos, a realização de trabalhos experimentais e a participação no Concurso ChemRus, do Grupo de Químicos Jovens da SPQ. O trabalho apresentado ao Concurso, “Maravilhas Físicas e Químicas 1 e 2” [1], foi feito na sequência de uma das temáticas motivadoras da prova de seleção local, a Poesia, e contemplou a criação de pequenas “obras” musicais originais pelo aluno Edoardo Contente, do 8.º ano. Aliás, é esta abordagem STEAM (“Science, Technology, Engineering, Arts and Maths”), de inclusão de todas as áreas do saber para o desenvolvimento da criatividade, que pretendo inculcar nos alunos. Ao jeito de Ada Lovelace, matemática criadora da primeira linguagem de programação, pianista e amiga de Charles Dickens e do grande Faraday, também Jorge Calado, que me “apresentou” a filha de Lord Byron, no seu fabuloso “Haja Luz!” [2], é talvez o expoente máximo português desta interligação de todas as Artes com a Química.

Seguem-se dois exemplos de provas locais: A) a de 2015, para os alunos candidatos às Olimpíadas Júnior, e B) a de 2014, para os alunos candidatos às Olimpíadas da Química +.

A) PROVA LOCAL DE SELEÇÃO – OLIMPÍADAS DA QUÍMICA JÚNIOR – 2015

A RTP exhibe ao domingo de manhã, no Bom dia Portugal, uma rubrica de astronomia, “A Última Fronteira”, da responsabilidade de Miguel Gonçalves. Foi um desses episódios (podes vê-lo em <http://www.rtp.pt/play/p1396/e176517/bom-dia-portugal/400305>) fonte de inspiração para esta prova que se espera te mostre que não há fronteiras para a imaginação, isto é, a ciência e a arte!

A partir de dados da sonda Cassini, da ESA, descobriu-se recentemente que os “mares” de Titã, uma lua de Saturno, têm cerca de 90 % de metano. Já se sabia que estes “lagos” não eram aquosos, mas não se imaginava tamanha abundância desta substância! É que a luz ultravioleta do sol normalmente transforma o metano em etano e noutro gás que é substância elementar.

O metano e o etano são alcanos, cujas moléculas são constituídas exclusivamente por átomos de carbono e hidrogénio, de fórmula química geral C_nH_{2n+2} , em que n representa o número de átomos de carbono da molécula. O metano e o etano são os alcanos em que as moléculas têm menos átomos.

- 1) Escreve a equação química que traduz a reação fotoquímica descrita no texto.
- 2) Por que razão se chamará a essa reação reação fotoquímica?

A partir de dados da sonda Messenger, da NASA, suspeita-se que os níveis de cálcio detetados na exosfera de Mercúrio sejam provenientes de meteoros com origem no cometa Encke.

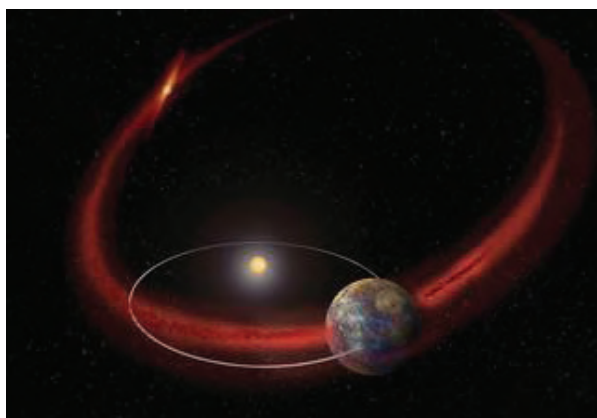


Figura 1 – Impressão artística da passagem da órbita de Mercúrio pelas poeiras do cometa Encke (fonte: <http://www.nasa.gov/press/goddard/2014/december/messenger-data-suggest-recurring-meteor-shower-on-mercury/#.VI6zttWsV8E>)

- 3) Qual o símbolo químico do cálcio?
- 4) O cálcio puro é um metal pouco abundante na Terra já que oxida facilmente em contacto com o oxigénio do ar. Indica as fórmulas químicas dos iões constituintes do óxido de cálcio e escreve a fórmula química deste sólido branco.

Os “mares” de Titã são reservas de derivados de petróleo superiores às da Terra. No nosso planeta, os mares estão cheios de animais protegidos por “carapaças” principalmente constituídas por carbonato de cálcio – os bivalves e os gastrópodes.

Os bivalves protegem-se dentro de duas conchas e os gastrópodes marítimos têm os pés logo a seguir ao estômago!

No centro de Arte Moderna da Fundação Gulbenkian (Gulbenkian doou a Portugal grande parte da sua fortuna, conseguida na exploração do petróleo terreno), está patente (até 25 de janeiro) uma exposição – Poesia Espacial - de Salette Tavares, uma artista portuguesa que, com os filhos, construiu objetos feitos de conchas e búzios, como o da figura seguinte:



Figura 2 – Obra de Salette Tavares (fonte: <http://po-ex.net/taxonomia/materialidades/tridimensionais/salette-tavares-objects-brincar>)

Em cima da tua mesa tens um dos lados de uma vieira, as famosas conchas em leque de onde nasceu a Deusa Vénus,

e que os peregrinos a Santiago de Compostela costumam transportar (em versão maior...). Tens também um tubo de ensaio com um pouco de solução aquosa de ácido clorídrico, HCl (aq). Pede à professora o indicador universal para deitares uma gota no tubo... regista o pH da solução inicial...

Coloca a conchinha no tubo e observa com atenção o que acontece...

- 5) Quando o carbonato de cálcio reage com o ácido clorídrico liberta-se dióxido de carbono, forma-se água e um sal.
- 5.1) Por que razão só se deteta o gás produzido e não a água e o sal que se formam simultaneamente?
- 5.2) Escreve a equação química que traduz a reação entre o carbonato de cálcio e o ácido clorídrico.
- 5.3) O carbonato de cálcio puro é um sólido branco. Por que razão será que a tua vieirinha tinha diferentes cores?
- 5.4) Que valor de pH obtiveste para a solução contida no tubo inicialmente? Como justificas esse valor? O pH mudou durante a reação? Porquê?
- 5.5) Admite que o ácido clorídrico que estava no tubo de ensaio tinha uma concentração mássica de 3,7 g/dm³. Se tivesses uma solução obtida à custa da dissolução de 0,74 g de HCl em 400 cm³ de água, ela teria maior ou menor pH do que o que obtiveste em 5.4)? Justifica.

A escala de pH foi inventada pelo químico dinamarquês Søren Peter Sørensen, contemporâneo do compositor Gustav Holst, inglês, também de origem escandinava (sueco), cuja obra *Planetas* ficou muito famosa. Durante a Prova, pudeste ouvir esta sua sinfonia, começando por “Vénus, o mensageiro da Paz”.

Que ao fazê-la te tenhas encantado pela beleza da Química que é, no fundo, semelhante à beleza da Pintura, ou da Música, ou da Astronomia, ou da Poesia...

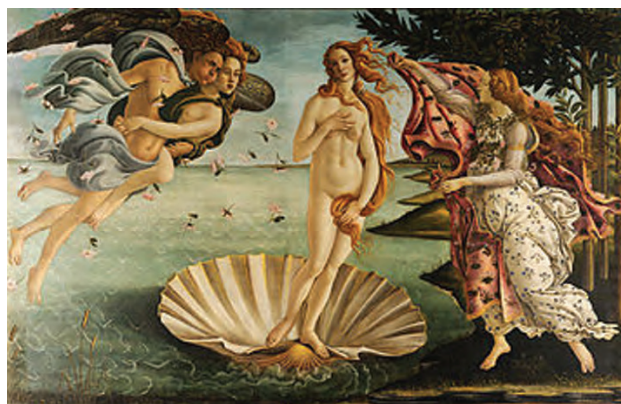


Figura 3 – O nascimento de Vénus, de Sandro Botticelli, séc. XV (fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/O_Nascimento_de_V%C3%AAnus)

O COPO

Como a palavra o diz
o copo é a concha translúcida da luz
onde mergulha a água
onde se acolhe o vinho
no vidro.

No copo pousado repousa o líquido forma
Do copo encostado aos lábios passa o fluido
e enche a boca de forma.

O movimento do copo voa líquido
que na boca se entorna

A boca e o copo entendem-se através da mão
voo aterrissagem
um lento de comunhão.

(Poema de Salette Tavares)

B) PROVA DE SELEÇÃO LOCAL – OLIMPIADAS DA QUÍMICA + – 2014

“... a igreja estava habitada por Bach. (...) E a Thurid tocava e outra vez murmurava (...) Dizia: azul, azul, negro, branco. A Thurid achava que pintava. Achava que as teclas eram pincéis e via, certamente nas costas dos olhos, telas grandes de caleidoscópios maravilhosos. Quando ouvimos claramente as cores que enumerava, vimos também. (...) fundimos a cor e o som num arpejo de grandeza (...). A Thurid perguntou se podia tocar uma coisa bonita. A minha tia disse que sim. Que tocasse um arco-íris inteiro.”

In “A Desumanização” de Valter Hugo Mãe, Porto Editora, Setembro 2013

A ação deste romance desenrola-se na Islândia, uma bela ilha no Oceano Atlântico.

A natureza e as leis da natureza estavam imersas em trevas; Deus disse "Haja Newton" e tudo se iluminou!

(Epitáfio de Alexander Pope)



Figura 4 – Selos dedicados a Isaac Newton (fonte: http://www.bfdc.co.uk/1987/sir_isaac_newton/woolsthorpe_manor_museum.html)

Bach é tão grande que se deveria chamar Oceano!

Citação de Beethoven (*bach*, em alemão, significa riacho)



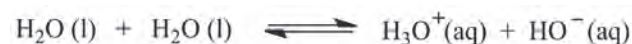
Figura 5 – Selo de homenagem a Bach

(fonte: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stamps_of_Germany_\(DDR\)_1985,_MiNr_Block_081_\(cropped\)_Bach-Handel.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stamps_of_Germany_(DDR)_1985,_MiNr_Block_081_(cropped)_Bach-Handel.jpg))

INFORMAÇÕES:

Newton, contemporâneo de Bach, talvez o último dos grandes alquimistas, que conheces da Mecânica Clássica, estudou também ótica. Porque grande apreciador de música, decidi atribuir ao arco-íris, resultante da dispersão da luz branca, sete cores, tal como são sete as notas musicais.

Da interação da luz (visível e invisível) com a matéria confirma-se a ideia de que todas as substâncias são feitas de átomos. Na água, os átomos agregam-se em moléculas. Mas, num copo de água, as moléculas de H₂O podem chocar umas com as outras e originar iões H₃O⁺ e HO⁻ numa importante reação – a autoprotólise da água:



Por isso, a água pura, para além de moléculas de água tem também iões H₃O⁺ e HO⁻, embora em muito menor quantidade! A água é neutra, química e eletricamente, precisamente porque a concentração de iões H₃O⁺ é igual à de iões HO⁻. Já as soluções aquosas ácidas têm concentração de iões H₃O⁺ superior à de HO⁻!

O indicador universal, reage com iões H₃O⁺ e iões HO⁻, numa sinfonia de cores, ilustrada na Tabela 1.

A água dos oceanos tem muitos sais minerais dissolvidos. Há sais muito solúveis em água, por exemplo todos os nitratos (NO₃⁻), todos os sais de sódio (Na⁺) e quase todos os cloretos (Cl⁻). Mas há outros, como o carbonato (CO₃²⁻) de cálcio (Ca²⁺), principal constituinte das conchas, muito pouco solúveis na água do mar.

Tabela 1 – Cores que indicam o pH de uma solução, após adicionar-se o indicador universal (fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Indicador_universal)

Intervalo de pH (a 25 °C)	Descrição	Cor
0 - 2	Ácido forte	Vermelho
2 - 4,8	Ácido	Laranja
4,8 - 7	Ácido fraco	Amarelo
7	Neutro	Esverdeado
7 - 7,5	Base fraca	Verde
7,5 - 11	Base	Azul
11 - 14	Base forte	Lilás

INSTRUÇÕES PARA A ATIVIDADE EXPERIMENTAL (USA LUVAS!)

Tens na tua bancada três tubos de ensaio com três soluções aquosas incolores. Uma de carbonato de sódio, outra de cloreto de cálcio e outra de ácido clorídrico (HCl (aq)).

A Professora deitará umas gotas de indicador universal em cada um dos tubos. (Regista, desde logo, a cor adquirida por cada uma das soluções.)

- 1) No tubo que contém a solução de carbonato de sódio com indicador, adiciona, gota a gota, a solução de cloreto de cálcio com indicador. (Regista as tuas observações)
- 2) Ao tubo que contém a mistura obtida em 1) adiciona, gota a gota, a solução aquosa de ácido clorídrico com indicador. (Regista as tuas observações)

QUESTÕES:

- 1) Indica o carácter químico, ácido, alcalino ou neutro, de cada uma das soluções contidas nos tubos de ensaio antes de procederes a misturas.
- 2) Que relação existe entre o número de iões H_3O^+ e OH^- na solução de carbonato de sódio?
- 3) Indica o nome e a fórmula química do precipitado que se formou quando misturaste cloreto de cálcio aquoso e carbonato de sódio aquoso.

- 4) De que cor será o sal precipitado quando puro?
- 5) Os iões carbonato reagem com os iões H_3O^+ originando água e um gás.
 - a) Que gás será esse? Justifica escrevendo a equação que traduz a reação.
 - b) Por que se observam bolhas quando se mistura ácido clorídrico à mistura que contém o precipitado?
- 6) O que aconteceu ao sal precipitado quando se juntou o ácido clorídrico? Porquê? Tenta explicar escrevendo a equação que traduz a reação ocorrida.
- 7) A água do mar é ácida, neutra ou alcalina? Tem mais iões H_3O^+ ou HO^- ? Justifica.
- 8) O que acontece a uma molécula de água quando ganha um protão? E quando perde um protão?
- 9) Admite que uma concha de 20,00 g tem 80 % de carbonato de cálcio. Determina quantos iões carbonato existem na concha. ($M(C) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$; $M(Ca) = 40 \text{ g mol}^{-1}$.)

A literatura, a música, as artes plásticas, o teatro (síntese da arte) e a ciência são as atividades mais criativas, ou seja, mais humanas!

Parabéns por teres participado nesta pré-seleção para as Olimpíadas da Química – que te tenhas divertido e, sobretudo, aprendido!

“O que sabemos é uma gota de água, o que ignoramos é um Oceano!”

Isaac Newton

REFERÊNCIAS

- [1] “ChemRus - Trabalhos que concorreram” em <http://gqj.spq.pt/> e <https://www.youtube.com/watch?v=QXdfKBsGjvQ&feature=youtu.be> (acedido a 09-07-2015)
- [2] J. Calado, “Haja Luz!”, IST Press, Lisboa, 2011



PRODUTOS NATURAIS OU FARMÁCIA VERDE? MITOS E FACTOS

Maria Eduarda Araújo

CQB e Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa
eduaraujo@fc.ul.pt

Natural products or green pharmacy? Myths and facts – *Natural products are mainly products of vegetable origin used for the treatment of multiple disorders. Because they are not obtained in the laboratory people believes that its use will only have advantages without any negative consequences. But is this correct? This text aims to destroy some myths on this subject using simple examples.*

Os produtos naturais são produtos principalmente de origem vegetal usados para o tratamento de múltiplas afecções. Pelo facto de não serem obtidos em laboratório, existe a crença de que o seu uso só terá vantagens, sem consequências negativas. Mas será que esta crença está correcta? Neste texto procura-se, com diversos exemplos, apresentar alguns factos e desmontar alguns mitos relativamente a este tema.

O QUE SÃO OS PRODUTOS NATURAIS?

Como o nome indica, Produtos Naturais são substâncias extraídas de plantas, fungos, animais ou ainda microrganismos. Uma substância obtida por síntese química, desde que seja quimicamente idêntica àquela obtida por extracção, embora o cidadão comum a considere um produto artificial, para o investigador em química é um Produto Natural.

No entanto, com o desenvolvimento da biotecnologia e o aparecimento e utilização de organismos geneticamente modificados, o conceito de “natural” tornou-se mais difícil de definir. Será “natural” uma molécula produzida por um microrganismo resultante da engenharia genética, o qual foi criado artificialmente? Se essa substância for produzida por organismos modificados poderá ser considerada “natural”? Certamente que não. O desenvolvimento da bioquímica, da biologia e da biotecnologia fez surgir questões relativamente a assuntos que se consideravam já encerrados [1].

Há milhares de anos que o Homem conhece os Produtos Naturais e os utiliza para os mais diversos fins. Eles raramente eram usados puros, sendo mais comum a utilização de extractos, de origem vegetal ou animal, de composição complexa, formados por misturas de vários compostos e portanto difíceis de conhecer na totalidade.

O QUE SIGNIFICA A EXPRESSÃO “FARMÁCIA VERDE”?

Este termo é pouco utilizado em português mas muito usado em inglês e provém de um livro da autoria do botânico James A. Duke [2]. Este autor, com extenso trabalho no campo dos produtos naturais medicinais é o autor de uma base de dados *on-line* de acesso livre onde estão listados vários milhares de plantas medicinais e a respectiva composição [3].

A utilização das plantas medicinais não é uma moda da sociedade actual. Baseia-se no conhecimento empírico que as várias populações, por todo o mundo, ao longo de milénios, foram acumulando e transmitindo às gerações seguintes, ao descobrir e utilizar os recursos disponíveis, ou seja, as plantas que existiam nos seus *habitats*, para curar ou minorar as enfermidades que as afligiam. A própria Organização Mundial de Saúde (OMS) reconhece a importância e o mérito deste conhecimento etnobotânico e possui na sua página da *Internet* quatro extensos volumes que cobrem 119 monografias sobre plantas medicinais, todas elas também de acesso livre [4].

ALGUNS MITOS

Mito 1: Tudo o que é natural é bom!

Existe o mito de que o uso de tudo o que é de origem natural, ou seja, dos metabolitos secundários principalmente de origem vegetal, será sempre benéfica.

Ora, bastam dois exemplos para destruir este mito:

- 1) Um glicósido: a amigdalina. A amendoeira-amarga (*Prunus dulcis* var. *amara* syn. *Prunus amygdalus*) é uma variedade da amendoeira. O fruto da amendoeira-amarga, a amêndoa amarga, apresenta um aspecto semelhante ao da amêndoa doce, só se distinguindo pelo sabor, que é muito acre. Ora, esta variedade possui na sua constituição um glicósido cianogénico, a amigdalina (Figura 1) que, no tubo digestivo, liberta ácido cianídrico, o qual é altamente tóxico.

Apesar deste composto existir em pequena concentração nos frutos, se for ingerida uma quantidade significativa de amêndoas amargas isso pode tornar-se letal. Estima-se que a

ingestão de 20 a 30 amêndoas amargas, comidas de uma só vez, sejam suficientes para causar a morte de um adulto.

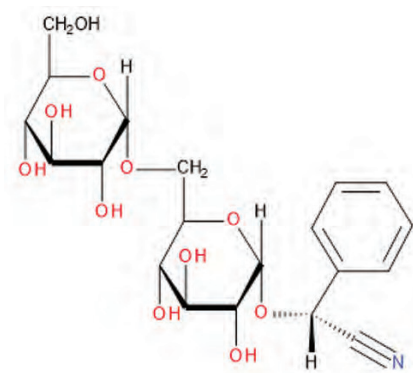


Figura 1 – Fórmula de estrutura da amígdalina

A amígdalina é uma substância conhecida desde a Antiguidade, embora só em 1830 tenha sido isolada por dois químicos franceses, Pierre-Jean Robiquet (1780-1840) e Boutron-Charlard (1796-1879), a partir do miolo das sementes da amêndoeira-amarga. O conhecimento total da estrutura da molécula só foi conseguido por Haworth e Wylam, em 1923 [5]. Nos anos setenta do século XX, nos Estados Unidos da América, este composto ganhou a fama de ser um medicamento universal contra todos os tipos de cancro. O facto de ser de “origem natural” ajudou à disseminação desta ideia junto de certos sectores da população dos EUA. Analisando a fórmula molecular deste composto verifica-se que, em massa, a amígdalina contém seis por cento de cianeto. Se todo o cianeto de uma dose única de 500 mg fosse libertado, esta seria uma quantidade letal. Felizmente, a enzima necessária para que tal acontecesse é a beta-glucosidase, que não existe nos seres humanos. Quando a amígdalina é ministrada por via intravenosa, não sofre qualquer alteração metabólica significativa e é excretada pela urina. No entanto, quando a administração é realizada por via oral, a situação pode já não ser a mesma. A enzima beta-glucosidase está presente em vários alimentos comuns, inclusive em organismos probióticos comerciais que contêm *Lactobacillus acidophilus*, o *Bifidobacterium lactis* ou o *Lactobacillus casei*, utilizados na fermentação do leite e das bebidas de soja. A toxicidade da amígdalina, portanto, depende inteiramente da disponibilidade, no tracto gastrointestinal, de beta-glucosidase. Sucede ainda que a ingestão próxima de vitamina C acelera a libertação de cianeto a partir da amígdalina, havendo relatos de envenenamento accidental por cianeto a partir da ingestão próxima de amígdalina e vitamina C [6]. Embora possa ser excretado sem provocar danos, a ingestão de um composto com este tipo de imprevisibilidade absoluta e havendo sempre a possibilidade de toxicidade extrema, deve ser considerada extremamente perigosa. Para além do mais, a sua actividade anticancerígena é controversa, nunca tendo ficado bem estabelecida.

2) Uma planta, a purgueira. A purgueira, ou pinhão-manso, como é conhecida no Brasil, de nome científico *Jatropha curcas*, é uma planta nativa da América do Sul e da América Central, mas que se espalhou por toda a zona tropical e subtropical de África e da Ásia. No pas-

sado, o arquipélago de Cabo Verde foi um importante produtor/exportador das sementes desta espécie para Portugal. Cresce bem em solos marginais e é muito utilizada para fazer cercas vivas. Na medicina popular dos países onde se cultiva é usada para o tratamento de diversas afecções, sendo-lhe atribuídas as seguintes propriedades: abortivas, anti-sépticas, cicatrizantes, depurativas, diuréticas, hemostáticas, ou seja, com a capacidade de parar as hemorragias, lactogogas, ou seja, facilita a produção de leite materno, narcóticas, purgativas e vermífugas. Neste mesmo tipo de medicina é ainda recomendada para o tratamento do cancro e como remédio para queimaduras, carbúnculo, dermatites, incontinência, reumatismo, dor ciática, entre outras. Esta planta recebeu nos últimos anos uma atenção particular pois as sementes são ricas num óleo usado como matéria-prima na produção de biodiesel. Contudo, esta é uma planta perigosa que produz sementes com sabor adocicado e potencialmente atractivas para as crianças, mas que são venenosas. Representa igualmente um risco para os animais que, em geral, não as comem mas que, numa situação de escassez, podem a isso ser levados.

A ingestão das sementes é irritante, aparecendo dores abdominais agudas e náusea cerca de meia-hora depois. Ocorre em seguida a diarreia, com manutenção da sensação de náusea. Nas intoxicações severas pode ocorrer desidratação e gastroenterite hemorrágica. Pode em seguida ocorrer depressão cardiovascular e colapso, sobretudo em crianças. A ingestão de duas sementes tem uma acção purgante poderosa e foi descrito que a ingestão de quatro a cinco sementes provocou a morte [7]. Os componentes tóxicos conhecidos são: a curcina, uma fitotoxina que se encontra principalmente nas sementes, mas também no fruto e na seiva. É uma molécula proteica, grande e complexa, de estrutura e acção fisiológica comparável à das toxinas de origem bacteriana e é semelhante ao rícino, a proteína tóxica das sementes do rícino; um óleo purgante, que contém uma pequena quantidade de um ácido irritante, o ácido curcanoleico; e forbóis, compostos diterpénicos que podem promover o aparecimento de tumores [8].

Mito 2: Se não fizer bem, mal também não faz!

E o que dizer deste segundo mito? Será que os “chás” que tomamos quando temos uma indisposição de estômago, ou insónias, são totalmente inócuos ou também devem ser olhados com atenção?

Um exemplo simples, o aloés, também conhecida por babosa, muito recomendado para tratar o cancro, e que é inclusive adicionado a iogurtes, possui várias contra-indicações que estão descritas na monografia da Organização Mundial da Saúde [9]: “*Tal como acontece com outros laxantes estimulantes, produtos contendo aloés não devem ser utilizados em pacientes com estenose ou obstrução intestinal, atonia, desidratação grave com depleção de electrólitos, ou prisão de ventre crónica. O aloés não deve ser usado durante a gravidez ou lactação, excepto sob supervisão médica depois de avaliar os benefícios e riscos.*”

E até uma planta tão vulgar como a camomila suscita algumas precauções: “A camomila é contra-indicada em pacientes com sensibilidade conhecida ou alergia a plantas da família das Asteraceae (Compositae), como o áster ou os crisântemos” [10].

E relativamente às interações existentes entre os produtos naturais e outros medicamentos? Mesmo entre os doentes que seguem uma terapêutica, especialmente nos mais idosos, é corrente a utilização de suplementos à base de plantas ou de extractos de plantas.

O desejo de recuperar a saúde e o bem-estar, o aumento do custo de certos medicamentos e a crença arraigada de que os produtos de origem natural são inócuos, leva a que estas pessoas consumam regularmente este tipo de produtos. No entanto, devido a essa mesma crença, a maior parte dos doentes não informa o seu médico dos suplementos que toma. Como resultado, os profissionais de saúde não são alertados para a possibilidade de perigosas interações entre os produtos naturais e os medicamentos tomados pelo doente. No entanto, o perigo de interação entre um produto natural e um dado medicamento é bem real. Vejamos, a título de exemplo, dois casos de plantas medicinais e outros dois de produtos alimentares dos quais são produzidos extractos concentrados que são consumidos com fins terapêuticos [11-12]:

- i) Hipericão, erva de S. João ou milfurada – o hipericão pode ser preparado como infusão ou ingerido na forma de comprimidos obtidos à base da planta triturada ou ainda de extractos desta. É um dos produtos mais conhecidos e encontra-se entre os dez mais vendidos nos EUA. É tipicamente utilizado para o tratamento da depressão, ansiedade, insónia e mesmo para as constipações fortes e para o herpes. A utilização desta planta pode provocar reacções adversas, pois provoca a activação do sistema enzimático hepático envolvido na degradação de cerca de 50% dos princípios activos usados nos medicamentos, diminuindo a sua biodisponibilidade, e portanto eficácia. Há casos comprovados de redução no organismo de etinilestradiol, um contraceptivo oral, e de imunossuppressores, originando em indivíduos que sofreram transplantes uma maior taxa de rejeição. Em doentes medicados com varfarina que tomem hipericão a biodisponibilidade do fármaco diminui e consequentemente aumenta o risco de trombo-embolismo. Situação similar ocorre com a toma simultânea de hipericão e de estatinas, em que se verifica um aumento do risco de acidentes cardiovasculares. Em doentes que tomam antidiabéticos e hipericão pode ocorrer hipoglicemia;
- ii) Ginseng – A raiz de ginseng é recomendada como estimulante do sistema imunitário, para aumentar o vigor, a potência sexual e a longevidade. A proveniência do

ginseng e o modo como é extraído dão origem a uma grande variabilidade nos produtos comercializados. O ginseng pode ter um efeito quer hipotensivo quer hipertensivo. Quando administrado em conjunto com a varfarina diminui o efeito desta. O ginseng de origem siberiana interfere com o doseamento da digoxina no sangue, levando à prescrição incorrecta deste fármaco;

- iii) Extractos de alho – As propriedades medicinais do alho são conhecidas desde a Antiguidade. Tem sido usado no tratamento de doenças infecciosas devido às suas propriedades antimicrobianas e estimuladoras do sistema imunitário. O princípio activo existente no alho, o ajoeno, é utilizado para evitar a agregação das plaquetas em doentes com problemas cardiovasculares. Por isso, a utilização de suplementos de alho em doentes já medicados para estes problemas pode originar hemorragias e deve ser evitado. Pela mesma razão, a toma destes suplementos deve ser descontinuada pelo menos dez dias antes de uma cirurgia, principalmente em doentes que tomam aspirina ou varfarina;
- iv) Sumo concentrado de toranja – A toranja é usada nas dietas de emagrecimento e para melhorar a saúde cardiovascular. Os seus principais componentes, dois flavonóides, naringenina e bergotamina, são inibidores das enzimas que degradam as ciclosporinas, estatinas, estrogénios e outros fármacos, pelo que a acção desses medicamentos é potenciada pelo aumento da sua biodisponibilidade. Como resultado, pode suceder hipotensão, miopatia e toxicidade para o fígado. No caso de mulheres em situação de pós-menopausa que fazem terapia hormonal de substituição, a ingestão de sumo concentrado de toranja pode aumentar o risco de cancro da mama por inibição do metabolismo dos estrogénios.

Mito 3: Só os produtos de síntese são eficazes

Como reacção à crença da inocuidade dos produtos naturais surge o mito oposto de que a acção dos mesmos não passa de efeito placebo. No entanto, os factos contrariam este mito, pois basta constatar que penicilinas, antibióticos e esteróides, compostos químicos autorizados pelas autoridades que superintendem na saúde em Portugal, são de origem natural ou obtidos por hemissíntese. Mas existem muitos mais produtos naturais obtidos por extracção ou por síntese de análogos, como se pode constatar pela lista (incompleta) apresentada na Tabela 1. Estes são produtos puros descritos no Prontuário Terapêutico [13] e comercializados em Portugal.

Para além dos compostos puros, existem ainda numerosas especialidades farmacêuticas constituídas por extractos ou misturas, descritas no Prontuário Terapêutico [13] e comercializadas em Portugal. Na Tabela 2 encontram-se indicadas algumas dessas especialidades.



Tabela 1 – Compostos de origem natural cuja comercialização é autorizada em Portugal

Composto	Origem e indicação terapêutica
Acarbose	Extraída da <i>Actinoplanes utahensis</i> , é um inibidor da alfa-glucosidase. É usada para o tratamento de doentes adultos com <i>diabetes mellitus</i> , não insulino-dependentes (tipo 2).
Ácido ascórbico	Presente em numerosos frutos. Actualmente é produzido por via sintética. É usado para tratamento de doenças causadas pela deficiência de vitamina C.
Ácido azelaico (ácido nonadióico)	Existente no trigo, centeio, cevada e no fungo <i>Malassezia furfur</i> . É obtido industrialmente por clivagem oxidativa do ácido oleico. É usado no tratamento da acne.
Ácido salicílico	Antipirético e anti-inflamatório.
Ácido ursodesoxicólico	Ácido biliar extraído da bÍlis do urso-preto asiático. É utilizado para a dissolução de cálculos biliares de colesterol da vesícula biliar.
Alginato de sódio	Polissacárido extraído de algas castanhas. É um protector gástrico, utilizado no tratamento dos sintomas de refluxo gastro-esofágico, tais como regurgitação ácida, azia (ardor) e indigestão relacionada com o refluxo.
Atropina	Alcalóide extraído da <i>Atropa beladonna</i> . Usado no tratamento da intoxicação digitalica e para a dilatação da pupila nos exames em que é necessário observar o fundo do olho.
Cafeína	Alcalóide extraído do café ou do chá. Usada como estimulante e em produtos tópicos de emagrecimento.
Calcitonina de salmão	Polipéptido que promove a mineralização dos ossos.
Codeína	É um dos alcalóides da papoila do ópio. A codeína é um analgésico opióide indicado para o alívio da dor moderada a intensa em adultos e crianças.
Colquicina	É um alcalóide do <i>Colchicum autumnale</i> , ou açafão-do-prado, usado na profilaxia e tratamento da gota.
Condroitina (sulfato)	O sulfato de condroitina é fabricado a partir de fontes animais, tais como a cartilagem de bovino. O sulfato de condroitina é utilizado para a osteoartrite.
Cânfora + Eucaliptol + Mentol	Monoterpenos usados no tratamento de doenças inflamatórias das vias respiratórias: tosse, situações gripais e catarros agudos ou crónicos (bronquite).
Digoxina	É um glicósido cardenólido, extraído da <i>Digitalis lanata</i> . É usado no tratamento da arritmia e insuficiência cardíaca.
Glucosamina	É uma hexosamina produzida comercialmente pela hidrólise do exo-esqueleto de alguns crustáceos. É usada no tratamento da artrose.
Melatonina	Hormona produzida pela glândula pineal. É usada para o tratamento em monoterapia e a curto prazo da insónia primária caracterizada por sono de má qualidade, em doentes com idade igual ou superior a 55 anos. O produto comercializado é de origem sintética.
Morfina	Extraída da papoila do ópio. É usada para a dor intensa; sedação pré-operatória e adjuvante da anestesia; dor associada ao enfarte do miocárdio; tratamento adjuvante do edema pulmonar agudo.
Teofilina	Alcalóide abundante nos grãos de cacau. É usada na prevenção das crises e no tratamento do ataque agudo de asma.
Paclitaxel (Taxol®)	É utilizado no tratamento do cancro do ovário e do cancro da mama avançado.

Tabela 2 – Produtos de origem natural cuja comercialização é autorizada em Portugal

Designação do princípio activo	Indicação terapêutica	Tipo de produto	Constituição química
Beladona + Fenolftaleína e outras associações	Obstipação	Extracto	A beladona contém o alcalóide atropina
Bioflavonóides	Circulação	–	Diosmina e hesperidina
Bromelaína	Substância capaz de destruir as proteínas que intervêm na inflamação e na coagulação	Extracto	Enzima proteolítica extraída do caule do ananás
<i>Cassia angustifolia</i> (fruto) + <i>Ispagula</i> (mucilagem) + <i>Plantago ovata</i> (sementes)	Laxante	Partes de plantas	Fibras vegetais
Cáscara + sene + boldo + anis verde	Laxante	Extractos e partes de plantas	Sene: derivados antraquinónicos; cáscara: C-heterósidos de antranas; boldo: alcalóides benzoquinolínicos; anis verde: anetol (fenilpropanóide)
Extracto de camomila	Feridas superficiais, dermatite das fraldas, queimaduras de 1.º grau, incluindo solares. Higiene oral e da orofaringe e gengivites. Hemorróidas. Síndrome varicosa – terapêutica adjuvante	Extracto	Monoterpenos, flavonóides, mucilagens
Ésteres etílicos de ácidos gordos poli-insaturados (ómega 3)	Diminuição dos níveis de colesterol no sangue	–	Ácidos gordos poli-insaturados
Ergotamina + paracetamol + beladona + cafeína	Tratamento da enxaqueca	Compostos puros	Ergotamina e beladona; alcalóides; cafeína, xantina
<i>Erisimo officinalis</i> (syn. <i>Sisymbrium officinale</i> , erva dos cantores)	Tratamento sintomático da afonia, rouquidão e tosses irritativas	Extracto seco aquoso	Glucosinolatos, vitamina C, mucilagem, taninos, flavonóides
<i>Aesculus hippocastanum</i> (castanheiro da Índia)	Tratamento dos sintomas associados à insuficiência venosa (dificuldades de circulação) dos membros inferiores (pernas), como sejam a sensação de pernas pesadas, doridas e inchadas ou com prurido (comichão)	Extracto	Escina (mistura de saponinas)
<i>Galium molugo</i>	Acção hepatoprotectora (actua ao nível do fígado e das vias biliares, harmonizando o seu funcionamento). Estimula o fígado a produzir bÍlis e facilita o fluxo da bÍlis da vesícula para o intestino	Extracto	Diosmina e outros flavonóides

(continua)

(continuação)

Designação do princípio activo	Indicação terapêutica	Tipo de produto	Constituição química
Ginseng (<i>Panax Ginseng</i>)	Aumenta as capacidades físicas e intelectuais em situações de fadiga, fraqueza e exaustão ou durante a convalescença. Ajuda o organismo a resistir a situações de stress e reforça as suas defesas contra doenças	Extracto das raízes	Ginsenosídeos (mistura de saponinas), polissacáridos e poliacetilenos
Gingko	Tratamento da demência ligeira a moderada	Extracto	Gingkólidos
Hipericão	Propriedades antidepressivas	Extracto alcoólico seco	Hipericina, hiperforina, flavonóides e ácidos fenólicos
<i>Plantago ovata</i> e <i>Plantago afra</i>	Laxante	Cascas das sementes	Mucilagens
<i>Serenoa repens</i>	Tratamento da hipertrofia benigna da próstata. Diurético e anti-séptico urinário	Extracto das bagas	Ácidos gordos saturados e insaturados, álcoois de cadeia longa e fitoesteróis
Valeriana (<i>Valeriana officinalis</i>)	Alívio da tensão nervosa ligeira e para a dificuldade em adormecer	Extracto seco da raiz	Óleos essenciais, sesquiterpenos pentacíclicos (ácidos valerénico e acetoxivalerénico, valerenal), iridóides bicíclicos monoterpénicos (valepotriatos)
Vinca (<i>Catharanthus roseus</i> ou vinca-de-Madagáscar)	Utilizada no tratamento de leucemias agudas, linfomas e alguns tumores sólidos (cancros da mama e do pulmão)	Extracto	Alcalóides: vinblastina, vincristina e vindesina.

CONCLUSÃO

Como conclusão geral pode afirmar-se que a mesma designação de “produto natural” é aplicada a compostos puros, os metabolitos secundários, ou a extractos cuja composição química é variável e muitas vezes pouco conhecida. A toxicidade destes produtos é muito variável sendo alguns praticamente inócuos e outros bastante tóxicos. Nalguns casos, a dose letal e a dose terapêutica são próximas, pelo que devem ser ministrados com cautela e sempre por quem conheça os seus efeitos. Há também que ter muita atenção a possíveis interacções com outros princípios activos, quer sejam também de origem natural ou medicamentos de síntese. No entanto, os chamados “produtos naturais” são um repositório enorme de compostos químicos, a maior parte deles com estruturas complicadas e nalguns casos mesmo impossíveis de reproduzir em laboratório.

Actualmente, são de origem natural as moléculas que permitem lutar contra o cancro, como é o caso do taxol e dos alcalóides da vinca, ou contra a dor, como a morfina e outros opiáceos. A bioactividade dos inúmeros compostos de origem natural não é ainda completamente conhecida, pelo que é de prever que nesse vasto conjunto de moléculas se

encontrem futuros medicamentos para as numerosas doenças que afectam o Homem.

REFERÊNCIAS

- [1] Editorial, *Nature Chemical Biology* **3** (2007) 351
- [2] J.A. Duke, “The green pharmacy”, St’s Martin Paperbacks, New York, 1998
- [3] Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases (<http://www.ars-grin.gov/duke/>, acessado em 08-07-2015)
- [4] Essential Medicines and Health Products Information Portal. A World Health Organization resource (<http://apps.who.int/medicinedocs/en/d/Js2200e/>, acessado em 08-07-2015)
- [5] A.G. Rauws, M. Olling, A. Timmerman, *Arch. Toxicol.* **49** (1982) 311-319
- [6] J. Bromley, *Ann. Pharmacother.* **39** (2005) 1566-1569
- [7] J. Martínez-Herrera, P. Siddhuraju, G. Francis, G. Dávila-Ortí, K. Becker, *Food Chem.* **96** (2006) 80-89
- [8] M. Hirota, M. Suttajit, H. Suguri, Y. Endo, K. Shudo, V. Wongchai, E. Hecker, H. Fujiki, *Cancer Res.* **48** (1988) 5800-5804

- [9] WHO monographs on selected medicinal plants, volume 1, World Health Organization, Genebra, 1999, 38-39 (Web: <http://apps.who.int/medicinedocs/pdf/s2200e/s2200e.pdf>, acedido em 09-07-2015)
- [10] WHO monographs on selected medicinal plants, volume 1, World Health Organization, Genebra, 1999, 91 (Web: <http://apps.who.int/medicinedocs/pdf/s2200e/s2200e.pdf>, acedido em 04-07-2015)
- [11] A. Tachjian, V. Maria, A. Jahangir, *J. Am. Coll. Cardiol.* **55** (2010) 515-525
- [12] A.A. Izzo, G. Carlo, F. Borrelli, E. Ernst, *Int. J. Cardiol.* **98** (2005) 1-14
- [13] Prontuário Terapêutico-11, INFARMED – Autoridade Nacional do Medicamento e Produtos de Saúde, IP / Ministério da Saúde, Lisboa, 2012

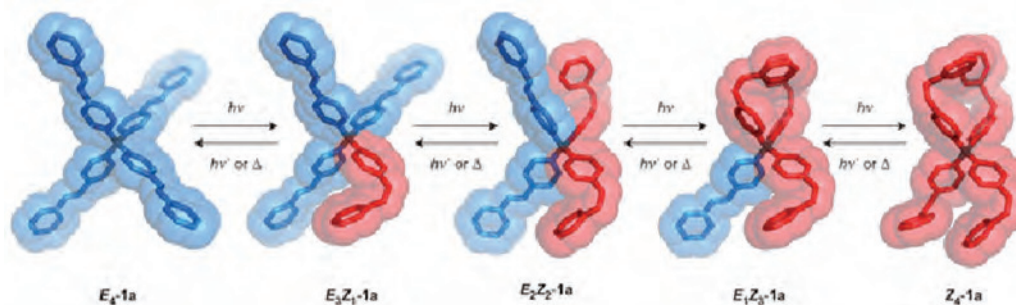
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

CONTRIBUTO DA LUZ NA CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Investigadores em Itália desenvolveram um conjunto de compostos que podem ser interconvertidos reversivelmente por acção da luz em duas formas isoméricas, uma cristalina e outra amorfa. Na forma cristalina o material é altamente poroso e tem uma selectividade muito elevada para o dióxido de carbono, podendo ter potencial utilização nas tecnologias para captura deste composto.

Os azobenzenos são uma das famílias de compostos mais extensamente estudadas como comutadores moleculares fotocromáticos devido, por um lado, à facilidade de funcionalização da unidade estrutural base e, por outro, pelo processo limpo, rápido e reversível da sua fotoisomerização entre os isómeros *E* e *Z*. As aplicações actuais e potenciais que têm sido estudadas no âmbito da fotoisomerização de azobenzenos cobrem, nomeadamente, as áreas da optoelectrónica, das nanomáquinas, da conversão de energia solar e do *design* de fármacos. No entanto, a aplicação prática desta propriedade tem constituído um grande desafio, nomeadamente no estado sólido.

Recentemente, Alberto Credi da Universidade de Bolonha (Itália) e seus colegas sintetizaram um conjunto de tetrâmeros de azobenzeno, compostos por quatro unidades do isómero *E*-azobenzeno covalentemente ligados a um átomo de carbono tetraédrico, produzindo uma estrutura cristalina cuja porosidade pôde ser ajustada alterando os substituintes da molécula. Os poros no cristal foram capazes de capturar dióxido de carbono de misturas de nitrogénio com uma relação de selectividade até 80:1. Por acção da radiação ultravioleta, promoveram a fotoisomerização *E* → *Z* no estado sólido, tendo verificado a destruição da rede cristalina. O material assumiu uma forma amorfa, tornando-se num líquido viscoso e libertando o gás aprisionado. A reversibilidade do processo foi induzida eficientemente através da irradiação com luz visível ou por aquecimento, permitindo que o material pudesse capturar novamente o dióxido de carbono.



Os autores concluíram que, além das potencialidades nas tecnologias separativas para captura de dióxido de carbono, os compostos estudados possuem também potencialidades, nomeadamente, na área da catálise, comutação fotónica, holografia e fotolitografia.

(adaptado de “Novel compounds make light work of trapping carbon dioxide”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/07/novel-azobenzene-compounds-light-work-trapping-carbon-dioxide>; M. Baroncini, S. d’Agostino, G. Bergamini, P. Ceroni, A. Comotti, P. Sozzani, I. Bassanetti, F. Grepioni, T.M. Hernandez, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi. *Nat. Chem.* (2015) DOI: 10.1038/NCHEM.2304)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

Essential reading for multidisciplinary chemists



The first genuinely multidisciplinary journal



Impact Factor:
5.831

Submit now!

www.chempluschem.org

Editorial Team

Editor: Neville Compton

Deputy Editor: Marisa Spiniello

ChemPlusChem presents multidisciplinary research in a variety of formats:

- Minireviews
- Reviews
- Full Papers
- Communications

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

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

manuscript Xpress

www.chemeurj.org

Editorial Team

Editor: Neville Compton

Deputy Editors: Anne Deveson and Elisabeth Roedern

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

ChemPlusChem succeeds the
*Collection of Czechoslovak Chemical
Communications*

A journal of:



an organization
comprising
16 European
chemical societies

Published by:

WILEY-VCH



PSJ-13-58628_gu

UM BREVE OLHAR SOBRE ALGUMAS PLANTAS MEDICINAIS ANGOLANAS

Dina I.M.D. de Mendonça*¹, Rosalina C.S. Mata², N'Soki N. Sebastião², Cristina M.P. Borges²

¹ Materiais Fibrosos e Tecnologias Ambientais – FibEnTech, Universidade da Beira Interior, Covilhã

² Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade Agostinho Neto, Luanda, Angola
disabel@ubi.pt

A glimpse of some Angolan medicinal plants – *The biodiversity of Angola and a deep-rooted traditional medicine always aroused the interest of researchers over the years. This article discusses the studies made by a group of researchers who have studied more than a dozen African medicinal plants never evaluated before. In this paper we present the studies of the four medicinal plants which showed the best results: Euphorbia conspicua, Eragrostis viscosa, Hymenodictyon floribundum and Tinnea antiscorbutica. Besides the determination of the chemical composition, the antioxidant capacity, peroxide value, molluscicidal, genotoxic, mutagenic and cytotoxic activities have been also studied.*

A biodiversidade de Angola e uma medicina tradicional bem enraizada sempre despertaram o interesse dos investigadores ao longo dos tempos. Este artigo aborda os estudos feitos por um grupo de investigadores que já estudou mais de uma dezena de plantas medicinais africanas nunca antes avaliadas. Neste caso são apresentados os estudos de quatro plantas medicinais com melhores resultados: *Euphorbia conspicua*, *Eragrostis viscosa*, *Hymenodictyon floribundum* e *Tinnea antiscorbutica*. Para além da composição química, foram estudadas: a capacidade antioxidante, valor peróxido, atividades moluscicida, genotóxica, mutagénica e citotóxica.

INTRODUÇÃO

A flora de Angola desde sempre despertou o interesse de diferentes investigadores pela sua diversidade e também por uma medicina tradicional rica e transversal a todas as etnias angolanas.

Embora no século XVII já fossem conhecidas plantas medicinais de Angola [1], a avaliação científica da flora angolana foi realizada sistematicamente desde o século XIX [2,3] até aos anos 60 do século passado, apesar da adversidade e insegurança das condições. A seguir à independência a investigação prosseguiu mas sem grande continuidade [4,5]. Hoje desenvolvem-se esforços para retomar um estudo sistemático da flora angolana e uma revitalização do Herbário de Luanda integrado na Faculdade de Ciências da Universidade Agostinho Neto, que integra a rede Regional de Biodiversidade da África Austral (SABONET - *Southern Africa Botanic Network*).

Em 1999 o nosso grupo iniciou o estudo de plantas medicinais angolanas, o qual cruza três continentes [6]. Inicialmente o estudo incidiu somente na avaliação química, mas rapidamente se juntaram novos colaboradores que nos permitiram fazer avaliação de bioatividades quer de extratos quer de compostos isolados, tendo este estudo sido apoiado por dois projetos da FCT.

Até hoje foram avaliadas pelo nosso grupo mais de uma dezena de plantas com resultados díspares. De seguida vão ser discutidas as plantas que apresentaram melhores resultados.

1. *EUPHORBIA CONSPICUA* N. E. BR.

A *Euphorbia conspicua* N.E.Br. (Euphorbiaceae) é uma árvore suculenta, endémica de Angola da qual os terapeutas tradicionais utilizam o látex para o tratamento das lesões provocadas pela lepra e na dermatite em geral, apesar das suas propriedades irritantes [6,7].

O género *Euphorbia* é o maior da família das eufórbias e é constituído por mais de 1000 espécies. Várias eufórbias foram objeto de estudo uma vez que os terapeutas tradicionais as usam para o tratamento do cancro [8-10]. Outras foram estudadas pelas suas propriedades moluscicidas contra os vetores da esquistossomose, levando ao isolamento das milliaminas da *Euphorbia milli*, que são os compostos com atividade moluscicida mais potente até hoje conhecida [11].

O látex da *Euphorbia conspicua* foi recolhido no Cacucaco, Luanda, e foi depois fracionado nas frações triterpénica, irritante I e II [6]. Partes aéreas da *E. conspicua* foram também colhidas, secas e extraídas sucessivamente em Soxhlet com hexano, tolueno e acetato de etilo. Amostras de látex em bruto e as suas frações assim como os extratos de tolueno e etanol das partes aéreas foram enviadas para os colegas brasileiros para uma avaliação da atividade moluscicida contra *Biomphalaria glabrata*, que é um vetor do *Schistosoma mansoni* responsável pela esquistossomose [7].

Os extratos da parte aérea mostraram-se inativos contra o molusco *Biomphalaria glabrata* a concentrações de 100 µg/mL. No entanto, tanto o látex como as suas frações apre-

sentaram atividades médias a fortes a uma concentração de 10 $\mu\text{g/mL}$ [7]. Todavia o látex era inativo contra as ovas de *B. glabrata*, mas tanto o látex como as duas frações irritantes apresentaram uma toxicidade mediana contra a cercaria do *B. glabrata* a uma concentração de 100 $\mu\text{g/mL}$, em que numa exposição ao fim de 1 a 2h 50-90% de cercarias estavam no fundo ou imóveis no copo de precipitação [7]. Contudo o efeito do látex da *Euphorbia milli* à mesma concentração e com uma exposição de 4h era fraco. O látex da *E. conspicua* apresentou uma CL_{90} de 4,87 $\mu\text{g/mL}$ contra o *B. glabrata* sendo, assim, o látex com menos atividade do género *Euphorbia* [7 e refs. indicadas], no entanto as fases irritantes I e II apresentam uma CL_{90} de 0,642 e 0,102 $\mu\text{g/mL}$ enquanto o CL_{90} da *Euphorbia milli* era de 0,99 $\mu\text{g/mL}$ [12,13].

A avaliação da toxicidade contra a *Artemia salina* foi realizada para determinar a toxicidade noutras espécies aquáticas. A fração triterpénica não era muito tóxica (CL_{90} 104,469 $\mu\text{g/mL}$), mas as frações irritantes I e II eram altamente tóxicas com CL_{90} de 1,850 e 0,315 $\mu\text{g/mL}$, respetivamente, o que obriga a uma avaliação da toxicidade de todos os potenciais moluscicidas isolados [7].

Uma vez que o látex e as suas frações apresentavam uma forte atividade moluscicida foi realizada a avaliação química das frações triterpénica e irritante II. Foram assim isolados dezasseis compostos: na fração triterpénica, eufol (**1**), 3 β -acetoxieufa-8,24-dieno (**2**), o novo composto 3 β -(*E*)-cinamoileuforbol (**3**), cembreno-A (**4**), germacreno-B (**5**), 3 β -acetoxieuforbol (**6**), 3 β -acetoxicicloart-24-eno (**7**), β -amirina (**8**), 3 β -(*E*)-cinamoil- β -amirina (**9**), 3 β -(*E*)-cinamoiloxieufa-8,24-dieno (**10**), cicloart-24-en-3 β -ol (**11**), 24-metilenocicloartan-3 β -ol (**12**), boeticol (**13**), 3 β -acetoxi-lofenol (**14**), colesterol (**15**) e na fração irritante II o 20-*O*-acetil-3-*O*-angeloilingenol (**16**) (Figura 1) que foram identificados por comparação de dados experimentais de RMN de ^1H e ^{13}C [6 e refs. indicadas]. O composto novo foi caracterizado por RMN 1D e 2D assim como por IV e espetrometria de massa de alta resolução [6].

Para os compostos **1-3** e **16** foi avaliada a atividade moluscicida contra o *B. glabrata*. Os compostos **1-3** apresentaram fraca atividade, **1** e **3** provocaram uma mortalidade de 20% enquanto o **2** apresentou uma mortalidade de 40% a uma concentração de 100 $\mu\text{g/mL}$. O composto **16** apresentou uma CL_{100} de 1 $\mu\text{g/mL}$, que é equivalente à do

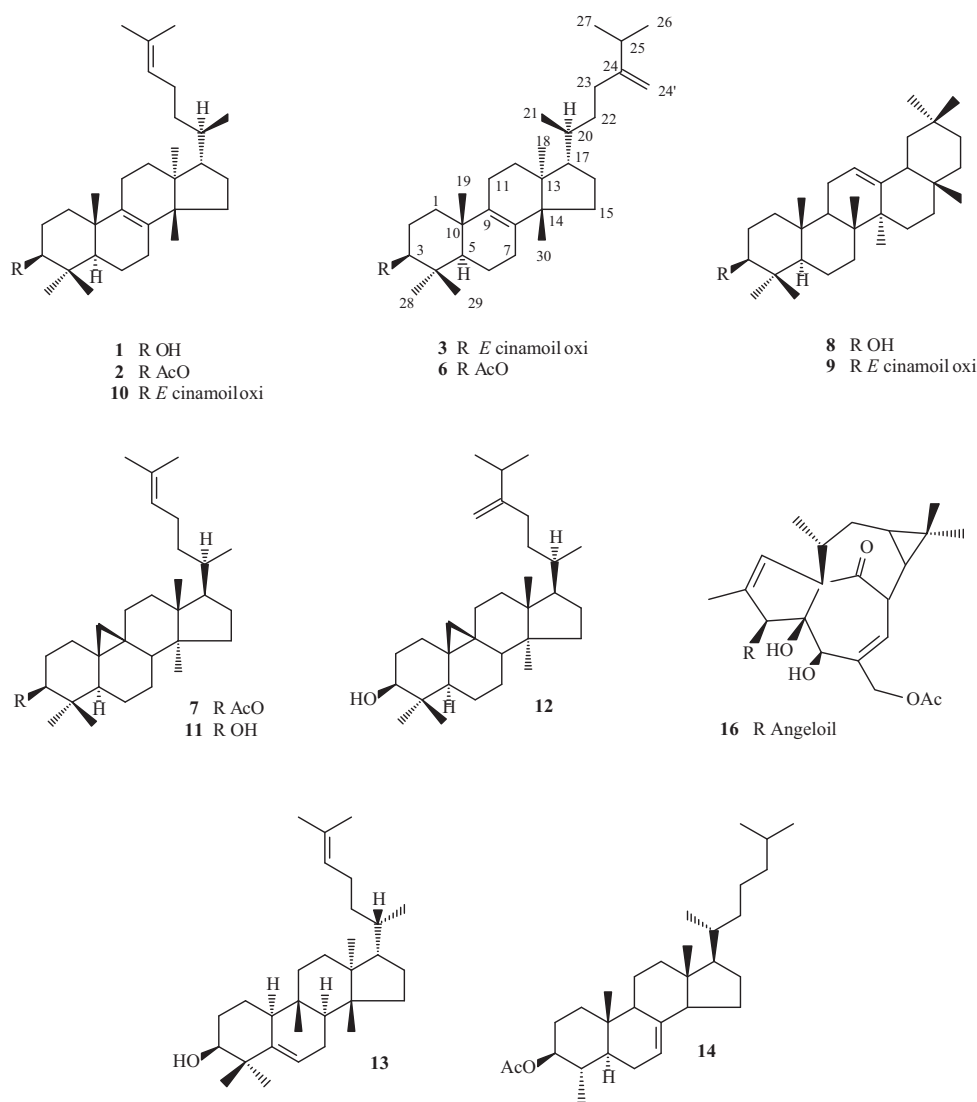


Figura 1 – Estruturas químicas de vários compostos isolados na *Euphorbia conspicua*

composto sintético comercial niclosamida (CL₁₀₀ 1,5 µg/mL) usado comercialmente para o controlo dos moluscos. O composto **16** apresentou uma atividade dependente da dose e um efeito contínuo nos moluscos adultos depois de uma exposição durante 24h. Apesar de apresentar esta atividade o composto **16** era completamente inativo contra os ovos do *B. glabrata* [6].

O novo composto **3** 3β-(*E*)-cinamoileuforbol foi submetido a testes de mutagenicidade (teste de Ames com as estirpes de *Salmonella typhimurium* TA 98, 100 e 102) na presença e ausência de ativação metabólica (mistura S9). Foram também realizados os ensaios de citotoxicidade (teste do MTT) e genotoxicidade (teste dos micronúcleos, CBMN) com e sem mistura S9, em células V79 de hamster chinês. O teste de Ames revelou que o composto não é mutagénico para as estirpes testadas até uma dose de 250 µg por placa [6]. A indução de micronúcleos em células de hamster chinês (V79) foi realizada até concentrações de 100 µg/mL e não relevou um aumento significativo comparado com o controlo negativo (dose zero) na presença ou ausência de S9. Quanto à viabilidade das células de hamster chinês (V79) os testes apenas apresentaram uma ligeira diminuição a 250 µg por placa [6]. Pode-se assim concluir que o composto **3** não apresenta atividade mutagénica ou genotóxica e uma fraca a nula citotoxicidade o que permite afirmar que este composto não apresenta riscos quanto a um futuro uso como composto bioativo [6].

2. *ERAGROSTIS VISCOSA* (RETZ.) TRIN

O género *Eragrostis* pertence à tribo Eragrostoideae da família Poaceae. Este género é maioritariamente constituído por ervas com valor nutritivo que as populações locais usam geralmente como forragem fresca para alimentar o gado [14,15]. No entanto a *Eragrostis viscosa* (Retz.) Trin. é considerada venenosa e o gado recusa-se a comê-la e na medicina tradicional é utilizada para envenenar cobras [16]. Dentro do género *Eragrostis* existem espécies importantes que são utilizadas como forragem tal como a *E. nigra*, *E. tef* e *E. curvula*. Os estudos realizados sobre estas espécies concentram-se no valor nutritivo da forragem não se debruçando sobre a composição química das mesmas, existindo apenas dois artigos que abordam a composição química da *E. ferrugínea* [17,18].

A singularidade da *E. viscosa* dentro do seu género despertou a atenção do nosso grupo pelo que a planta foi recolhida no sopé da Serra do Cristo Rei, Huíla, tendo sido seca e extraída, num Soxhlet, com hexano. O extrato de hexano descerado foi fracionado levando ao isolamento de quatro labdanos com um novo anel 8α,15-epoxi: ácido 8α,15-epoxilabdan-16β-oico (**17**), 8α,15-epoxi-16-norlabdan-13-ona (**18**); 8α,15-epoxi-16-norlabdan-13-ona (**19**) e 16-acetoxi-8α,15-epoxilabdano (**20**) assim como um composto já conhecido, a ambreinolida (**21**) (Figura 2) [16]. Os compostos novos foram caracterizados usando IV, RMN de ¹H e ¹³C,

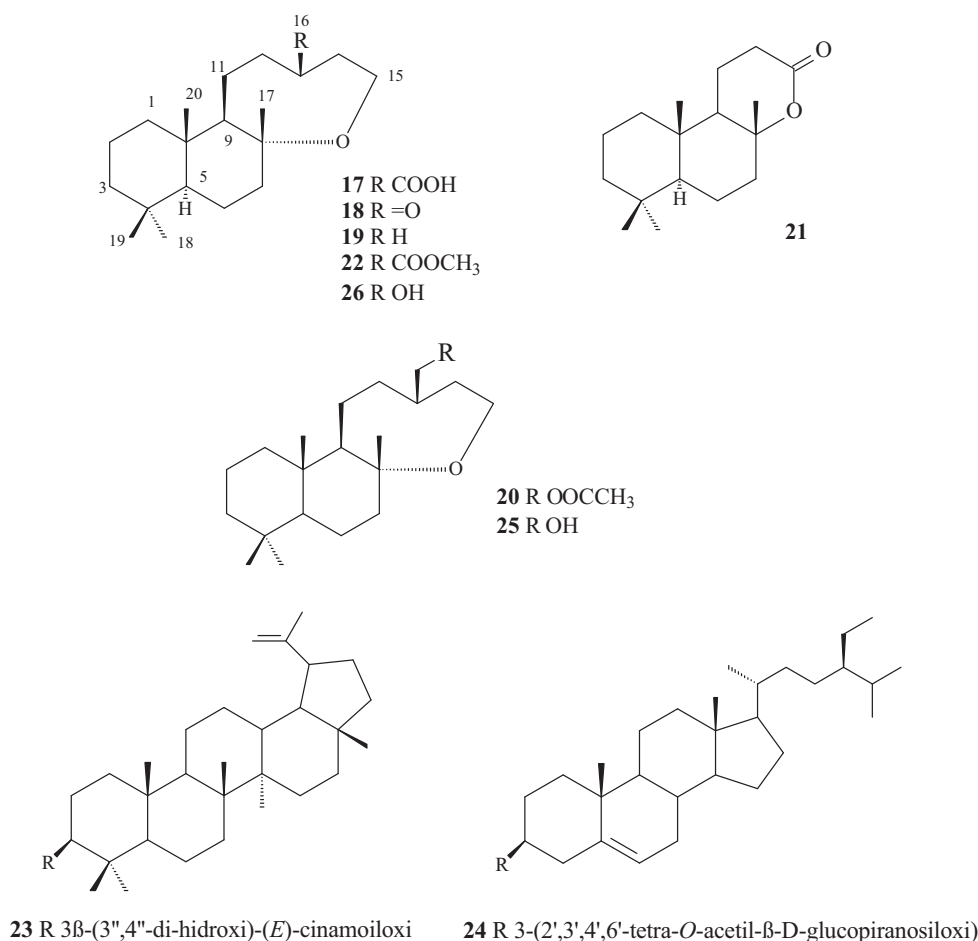


Figura 2 – Estruturas químicas dos compostos isolados na *Eragrostis viscosa*

RMN 2D, espectrometria de massa de alta resolução e análise de raios X do composto (**18**) (Figura 3), sendo a ambreinolida identificada por comparação com a literatura [16 e refs. indicadas]. Esta foi a primeira vez que foi isolado um anel epóxido com oito membros e, geralmente, a ligação epóxido encontra-se entre C-8 e C-13 ou C-9 e C13 [19-23].

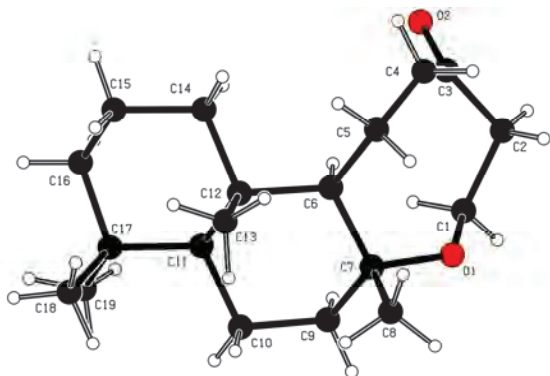


Figura 3 – Estrutura molecular gerada por análise de raios X do composto **18** (numeração de raios X)

O extrato descerado de hexano foi testado em relação à sua atividade moluscicida contra o *Biomphalaria glabrata* tendo apresentado uma atividade moderada, 51,6% de mortalidade a 100 µg/mL. A toxicidade contra a *Artemia salina* é menor que 50% a 1000 µg/mL pelo qual se pode considerar o extrato não tóxico [16]. O composto **17** foi testado em relação à sua mutagenicidade e os resultados demonstram que até doses de 1000 µg por placa o composto não é mutagênico para as estirpes de *Salmonella typhimurium* TA 98, TA 100, TA 102 e TA 104 na presença ou ausência de ativação metabólica. Foi também testada a genotoxicidade do composto **17** (teste das aberrações cromossômicas), em células V79 de hamster chinês, não apresentando o composto qualquer atividade clastogênica até doses de 100 µg/mL, o que aponta para um uso relativamente seguro como composto bioativo [16].

O trabalho anterior sobre *E. conspicua* foi realizado a partir de um extrato obtido a quente. Sabe-se que a extração a quente pode criar artefactos de extração pelo que se levantou a questão se o anel 8α,15-epoxi não seria um artefacto da extração. Por esta razão foi realizada uma nova recolha nos arredores do Lubango, Huíla. Desta vez as partes aéreas secas da *E. conspicua* foram divididas em duas amostras que sofreram tratamento diferente. A primeira amostra foi extraída, num Soxhlet, sucessivamente com hexano, tolueno e acetato de etilo obtendo os correspondentes extratos; a segunda amostra foi colocada em maceração em diclorometano obtendo-se o extrato bruto de diclorometano que foi posteriormente descerado com metanol [24].

No extrato de tolueno foram isolados os seguintes compostos: 8α,15-epoxilabdan-16β-oato de metilo (**22**), 8α,15-epoxi-16-norlabdan-13-ona (**18**), ácido 8α,15-epoxilabdan-16β-oico (**17**), 3β-(3'',4''-di-hidroxi)-(E)-cinamoiloxilup-20(29)-eno (**23**), 3-(2',3',4',6'-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosiloxi)-β-sitosterol (**24**). Do extrato descerado de diclorometano foram obtidos o

16-acetoxi-8α,15-epoxilabdan (**20**), 8α,15-epoxi-16-norlabdan-13-ona (**18**), ácido 8α,15-epoxilabdan-16β-oico (**17**), 8α,15-epoxilabdan-16β-ol (**25**) e o 8α,15-epoxi-16-norlabdan-13β-ol (**26**) (Figura 2). Os compostos novos (**22**, **25** e **26**) foram caracterizados usando IV, RMN de ¹H e ¹³C, RMN 2D, espectrometria de massa de alta resolução e análise de raios X do composto (**25**) (Figura 4). Os compostos conhecidos foram identificados por comparação com a literatura [24 e refs. indicadas]. O isolamento em extratos obtidos a quente e a frio de 8α,15-epoxilabdano prova que este tipo de esqueleto não é um artefacto da extração [24].

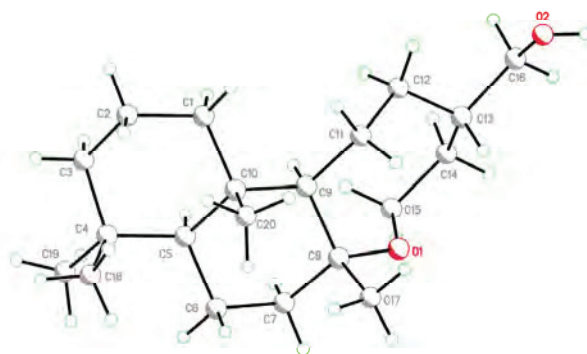


Figura 4 – Estrutura molecular gerada por análise de raios X do composto **25**

A genotoxicidade da *E. viscosa*, particularmente dos compostos **18**, **20** e **25** foi realizada usando como marcador de citotoxicidade o teste do MTT (brometo de [3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio]), a avaliação dos danos citogenéticos foi realizada através do teste dos micronúcleos em células V79 de hamster chinês e realizou-se o teste de Ames para investigar a potencial mutagenicidade. Em alguns extratos da *E. viscosa* foi aferida a capacidade antioxidante, o valor peróxido e a quantidade de fenóis totais [24].

A análise da genotoxicidade, determinada pela indução de micronúcleos, destes compostos não apresentou um aumento estatisticamente significativo da sua genotoxicidade. Não foi detetada atividade mutagénica, pelo teste de Ames, em todas as estirpes testadas (TA 98, TA 100 e TA 102) e na presença ou ausência de mistura S9. A citotoxicidade foi testada pelo ensaio do MTT em células V79 e, à concentração mais baixa, o composto mais citotóxico era o **25** com menos 50% de viabilidade celular a 25 µg por poço. À concentração mais alta testada (250 µg por poço), a viabilidade celular de todos os compostos encontrava-se abaixo de 9% sendo o composto **20** o mais citotóxico de todos. Contudo, no teste dos micronúcleos, nenhum dos compostos testados, em células V79, era genotóxico às concentrações testadas, indicando que aparentemente não é a genotoxicidade a responsável pela sua citotoxicidade [24].

Os extratos de hexano obtidos a partir das duas recolhas diferentes, o extrato de diclorometano e o de acetato de etilo da *E. viscosa* foram testados pelos métodos do DPPH (radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazil) e do ABTS (ácido 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico)) para determinar as suas capacidades antioxidantes. Os valores

peróxido e a quantidade de fenóis totais foram também determinados. Os extratos apresentaram uma capacidade antioxidante muito baixa em relação ao padrão (solução de Trolox® 0,05 mg/mL). O extrato de acetato de etilo apresentou a maior quantidade de fenóis totais $138,66 \pm 0,01$ equivalentes de ácido gálico, em mg/g de extrato seco. O valor peróxido foi obtido utilizando óleo de girassol que foi submetido a aquecimento. Depois do oitavo dia o valor peróxido do óleo de girassol era de $105,13 \pm 6,07$ meq O_2 /kg de óleo. Todavia, na presença dos extratos de diclorometano e acetato de etilo este valor diminuiu para $83,70 \pm 0,12$ meq O_2 /kg de óleo e $74,13 \pm 0,09$ meq O_2 /kg de óleo, respetivamente, demonstrando que estes extratos são efetivos na proteção do óleo de girassol da oxidação [24].

Os resultados da atividade citotóxica dos compostos **18**, **20** e **25** indicam que todos os $8\alpha,15$ -epoxilabdanos isolados devem ser avaliados. Devem ser feitos testes com diferentes linhas celulares tumorais para determinar se serão ativos em relação a essas linhas.

3. *HYMENODICTYON FLORIBUNDUM* B.L. ROB

O género *Hymenodictyon* é composto por vinte e duas espécies. Destas, onze são endêmicas de Madagáscar, quatro da Ásia e sete da África tropical [25]. O *Hymenodictyon floribundum* B.L. Rob. (Rubiaceae), endêmico da África tropical, é uma árvore pequena que cresce nas montanhas da província da Huíla e o seu nome tradicional é NDambi Yov`olwi, (omu)Lia-tyimeme. A casca desta árvore é usada na medicina tradicional angolana para tratar a febre [5]. A casca da *H. floribundum* já tinha sido estudada tendo sido isolado como composto maioritário a escopoletina assim como himeselsina, escopolina e 3-*O*- β -D-glucopiranosil- β -sitosterol [26]. Depois de uma cuidada revisão bibliográfica verificou-se que não tinham sido estudadas outras partes do *H. floribundum*.

Perante este resultado de pesquisa foi considerado que seria importante investigar exemplares da *H. floribundum* de Angola, pois as plantas reportadas na literatura [26] foram recolhidas nos Camarões, sendo por isso interessante a comparação da composição química entre espécies recolhidas em regiões diferentes. Assim, foram recolhidas folhas e casca da *H. floribundum* na cascata da Comuna da Huíla, província da Huíla. As folhas foram secas e a casca foi triturada, sendo ambas maceradas em metanol. Os extratos de metanol foram extraídos sucessivamente com hexano e clorofórmio. A lupenona (**27**) foi isolada do extrato de hexano das cascas e, por sua vez, o extrato de clorofórmio continha escopoletina (**28**). Do extrato de clorofórmio das folhas foram isolados os seguintes compostos: floribundano A (**29**), 4,5-di-hidroblumenol A (**30**) e o floribundano B (**31**) (Figura 5). Os compostos novos (**29**, **31**) foram caracterizados usando IV, RMN de 1H e ^{13}C , RMN 2D e espectrometria de massa de alta resolução. Os compostos conhecidos foram identificados por comparação com a literatura [27 e refs. indicadas].

A composição da casca revelou-se idêntica à da espécie dos Camarões, com o isolamento de uma grande quanti-

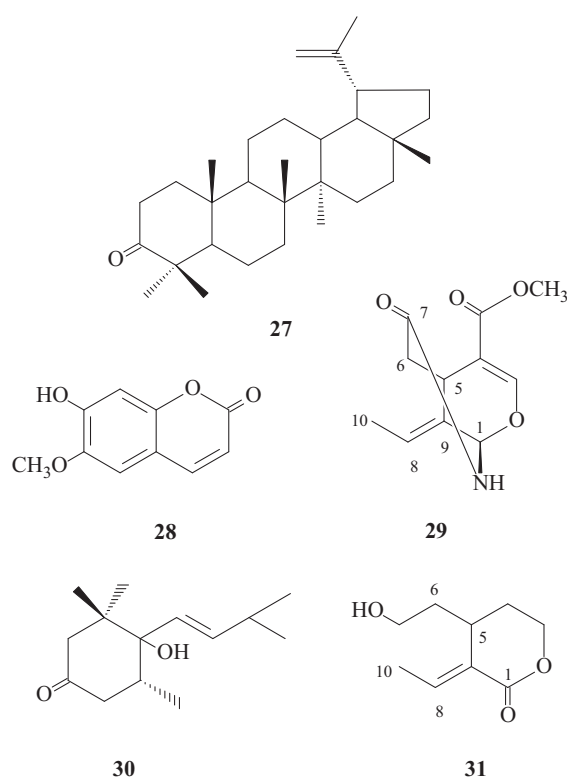


Figura 5 – Estruturas químicas dos compostos isolados na *Hymenodictyon floribundum*

dade de escopoletina (30 g). Em relação às folhas, como já foi referido, não existe qualquer estudo da composição química. Uma revisão da literatura permitiu-nos concluir que é a primeira vez que são isolados iridoides no género *Hymenodictyon* [27e refs. indicadas]. Os dois compostos novos são seco-iridoides embora com uma estrutura relativamente diferente. O floribundano A é um alcaloide iridoide¹ e também o primeiro destes alcaloides com uma substituição C-1(N)O-2 em que o nitrogénio é um substituinte do carbono 1 do esqueleto, e não a conhecida dos outros alcaloides iridoides isolados que é uma substituição (N-2), apresentando também um anel 1,7- δ -lactama *trans*-fundido [27]. Este tipo de anel foi unicamente isolado sob a forma de um hemiacetal chamado isoswerosido, nas raízes da *Sambucus ebulus* L [32].

O floribundano B tem algumas semelhanças com o floribundano A, apresentando ambos o anel A aberto como 7,8-secoiridoide. As diferenças encontram-se no anel B e na ausência de nitrogénio na molécula. As alterações no anel B estão de acordo com um anel δ -lactona de derivados de iridoides C-9 [33,34] e seco-iridoides, mas tanto quanto se sabe é a primeira vez que é isolado um derivado C-9 7,8-secoiridoide [33-38].

4. *TINNEA ANTISCORBUTICA* WELW

O género *Tinnea* pertence à família Labiatea Juss. [5] e é composta por dezanove espécies existentes unicamente

¹ São conhecidos muito poucos alcaloides iridoides, compostos com esqueleto iridoide que contém um átomo de nitrogénio no esqueleto carbonado, isolados de fontes naturais [28-31].

em África. Originalmente presente no norte de Angola, na província do Kuanza Norte (região de Dembos) a *Tinnea antiscorbutica* Welw., que é tradicionalmente chamada “Tete-Mbula”, é um pequeno arbusto que pode ser recolhido em várias regiões de Angola e é usado na medicina tradicional para tratar o escorbuto [5]. Na literatura não se encontra descrito nenhum estudo químico do género *Tinnea*, encontrando-se apenas a indicação de que a *T. barbata* é utilizada como arbusto para jardins [39].

A ausência de estudos químicos dentro do género despertou a atenção do nosso grupo pelo que as partes aéreas da *T. antiscorbutica* foram recolhidas na estrada da Chibia na Comuna da Huíla, província da Huíla. As partes aéreas foram secas e maceradas em metanol obtendo-se o extrato de metanol. De seguida esse extrato foi extraído sucessivamente com hexano, clorofórmio e acetato de etilo. Na fração de hexano foram isolados o glutinol (**32**), friedelina (**33**) e antiscorbuticano A (**34**). O fracionamento da fração de clorofórmio permitiu obter 5,7-di-hidroxi-flavonona (**35**) e 5-hidroxi-3,6,7,4'-tetrametoxiflavona (**36**) 5-hidroxi-3,6,7,3',4'-pentametoxiflavona (**37**), 5,4'-di-hidroxi-3,6,7,3'-tetrametoxiflavona (**38**), antiscorbuticano B (**39**) e 5,3',4'-tri-hidroxi-3,6,7-trimetoxiflavona (**40**). Da fração de acetato de etilo foi isolado o antiscorbuticano C (**41**) (Figura 6). Os compostos **34**, **39** e **41** são compostos novos com esqueleto *neo*-clerodano substituído (Figura 6) [40] e foram caracterizados usando IV, RMN de ^1H e ^{13}C , RMN 2D e espectrometria de massa de alta resolução. Os compostos conhecidos foram identificados por comparação com a literatura [40 e refs. indicadas].

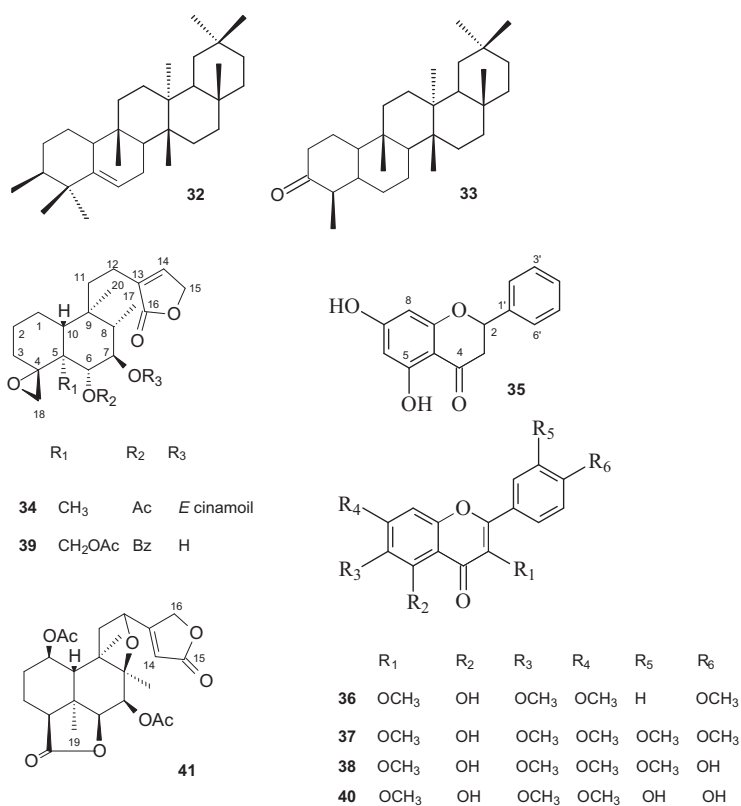


Figura 6 – Estruturas químicas dos compostos isolados na *Tinnea antiscorbutica*

Devido às quantidades de compostos obtidas, só ao antiscorbuticano B (**39**) foi possível realizar testes de atividade biológica, nomeadamente o teste do MTT usando-o como marcador de citotoxicidade. A avaliação dos danos citogénéticos foi realizada através do teste dos micronúcleos em células V79 de hamster chinês. Realizou-se, ainda, o teste de Ames para investigar a potencial mutagenicidade do composto [40]. Em relação aos potenciais danos genéticos induzidos pelo composto **39**, não se encontrou evidência de atividade mutagénica até doses de 250 µg por placa (teste de Ames); este composto também não induz micronúcleos na linha de células V79 até doses de 100 µg/mL [40]. Além disso o composto **39** não apresenta citotoxicidade às doses testadas. Estes resultados permitem esperar que este composto possa ser usado como composto bioativo com segurança.

Este estudo permite concluir que ainda só foi aflorado o potencial das plantas medicinais angolanas e que muito há para investigar quer ao nível da composição química, quer na avaliação das atividades biológicas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pelos projetos POCTI/QUI/39380/2001 e FCOMP-01-0124-FEDER-007430 da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) com financiamento FEDER e o Centro de Investigação Materiais Fibrosos e Tecnologias Ambientais – FibEnTech.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Belo, *Jornal do médico*, **9** (1947) 383-385.
- [2] F. Welwitsch, “Apontamentos Fito-geográficos sobre a Flora da Província de Angola na Africa Equinocial”, *In Anais do Conselho Ultramarino*, Lisboa, 1858
- [3] J.A.O Anchieta, “Relações de Botânica (1877-1882)”, *In A.A.B. de Andrade*, “O Naturalista José de Anchieta”, Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisboa, 1985
- [4] M.B. Van-Dúnem, “Medicamentos ao Alcance de Todos: Plantas Medicinais Angolanas”, *Cooperação Portuguesa*, Embaixada de Portugal, Luanda, 1994
- [5] E. Bossard, “La Medicine Traditionnelle au Centre et a L’Ouest de L’Angola”, Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisboa, 1996
- [6] R.C.S. Mata, D.I.M.D. de Mendonça, L. Vieira, A.F. dos Santos, L.A. da Silva, J.F. Gaspar, C. Martins, J. Rueff, A.E.G. Sant’Ana, *J. Braz. Chem. Soc.* **22** (2011) 1880-1887
- [7] A.F. dos Santos, L.A. Lopes, R.C.S. Mata, D.I.M.D. de Mendonça, A.E.G. Sant’Ana, *Bioresour. Technol.* **98** (2007) 135-139

LISTA DE ABREVIATURAS

ABTS	ácido 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico)
CBMN	<i>Cytokinesis-block micronucleus assay</i> – Teste dos micronúcleos
CL ₉₀	Concentração letal que permite matar 90% de uma população teste
CL ₁₀₀	Concentração letal que permite matar 100% de uma população teste
DPPH	Radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazil
IV	Espectroscopia de infravermelho
MTT	Brometo de [3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio]
RMN de ¹ H	Ressonância magnética nuclear de próton
RMN de ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
RMN 1D	Ressonância magnética nuclear a uma dimensão
RMN 2D	Ressonância magnética nuclear a duas dimensões
S9	Fração de fígado de rato
SABONET	<i>Southern Africa Botanic Network</i>
V79	Fibroblastos de pulmão de hamster chinês

- [8] B. Uemura, C. Katayama, E. Luno, K. Sasaki, Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.* **21** (1975) 1703-1706
- [9] G. Appendino, S. Jakupovic, C.G. Tron, J. Jakupovic, V. Milon, M. Ballero, *J. Nat. Prod.* **61** (1998) 749-759
- [10] J.M. Alberto, J.F. Sanz-Cervera, Y. Alberto, J. Jakupovic *J. Nat. Prod.* **62** (1999) 110-113
- [11] E. Hecker, *Pure Appl. Chem.* **49** (1977) 1423-1431
- [12] M.C. Vasconcellos, V.T. Schall, *Mem. Inst. Oswaldo Cruz* **81** (1986) 475-476
- [13] D.F. Baptista, M.C. Vasconcellos, F.E. Lopes, I.P. Silva, V.T. Schall, *SE Asian J. Trop. Med. Public Health* **25** (1994) 419-424
- [14] A.P. Tulloch, *Phytochemistry* **21** (1982) 661-664
- [15] C.S. Pant, K.S. Dhami, *Asian J. Chem.* **15** (2003) 225-228
- [16] N'S.N. Sebastião, I.J.S. Cordeiro, A.F. dos Santos, J. F. Gaspar, C. Martins, J. Rueff, C. Diakanamwa, A.E.G. Sant'Ana, D.I.M.D. de Mendonça, *Phytochemistry* **71** (2010) 798-803
- [17] K. Nishiya, T. Kimura, K. Takeya, H. Itokawa, S.R. Lee, *Phytochemistry* **30** (1991) 2410-2411
- [18] C.S. Na, S.S. Hong, Y-H. Choi, Y.H. Lee, S.H. Hong, J-Y. Lim, B.H. Kang, S-Y. Park, D. Lee, *Arch. Pharm. Res.* **33** (2010) 999-1003
- [19] G. Ziegler, G. Spiteller, *Flavour Fragr. J.* **7** (1992) 141-145
- [20] C.R. Carreras, J. Rodriguez, H.J. Silva, P. Rassomandi, O.S. Giordano, E. Guerreiro, *Phytochemistry* **41** (1996) 473-475
- [21] P.P. Mebe, *Phytochemistry* **57** (2001) 537-541
- [22] M.I. Ybarra, S. Popich, S.A. Borkosky, Y. Asakawa, A. Bardón, *J. Nat. Prod.* **68** (2005) 554-558
- [23] C. Argyropoulou, A. Karioti, H. Skaltsa, *Phytochemistry* **70** (2009) 635-640
- [24] N'S.N. Sebastião, N. Fernandes, L. Vieira, A.J.G. Mendonça, J.F. Gaspar, C. Martins, J. Rueff, C. Diakanamwa, D.I.M.D. de Mendonça, *J. Braz. Chem. Soc.* **23** (2012) 1940-1950
- [25] S.G. Razafimandimbison, B. Bremer, *Bot. J. Linn. Soc.* **152** (2006) 331-386
- [26] A.C. Mitaine-Offer, L.A.; Tapondjou, J.D. Djoukeng, H. Bouda, M.A.; Lacaille-Dubois, *Biochem. Syst. Ecol.* **31** (2003) 227-228
- [27] C.M.P. Borges, C. Diakanamwa, D.I.M.D. de Mendonça, *J. Braz. Chem. Soc.* **21** (2010) 1121-1125
- [28] K. Machida, R. Onodera, K. Furuta, M. Kikuchi, *Chem. Pharm. Bull.* **46** (1998) 1295-1300
- [29] G. Bringmann, A. Hamm, J. Kraus, M. Ochse, A. Noureldeen, D.N. Jumbam, *Eur. J. Org. Chem.* (2001) 1983-1987
- [30] B.F. Juma, R.R.T. Majinda, *Nat. Prod. Res.* **21** (2007) 121-125
- [31] M. Ono, N. Ishimatsu, C. Masouka, H. Yoshimitsu, R. Tsuchihashi, M. Okawa, J. Kinjo, T. Ikeda, T. Nohara, *Chem. Pharm. Bull.* **55** (2007) 632-634
- [32] G.A. Gross, O. Sticher, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1113-1119
- [33] M. Ono, Y. Ito, S. Kubo, T. Nohara, *Chem. Pharm. Bull.* **45** (1997) 1094-1096

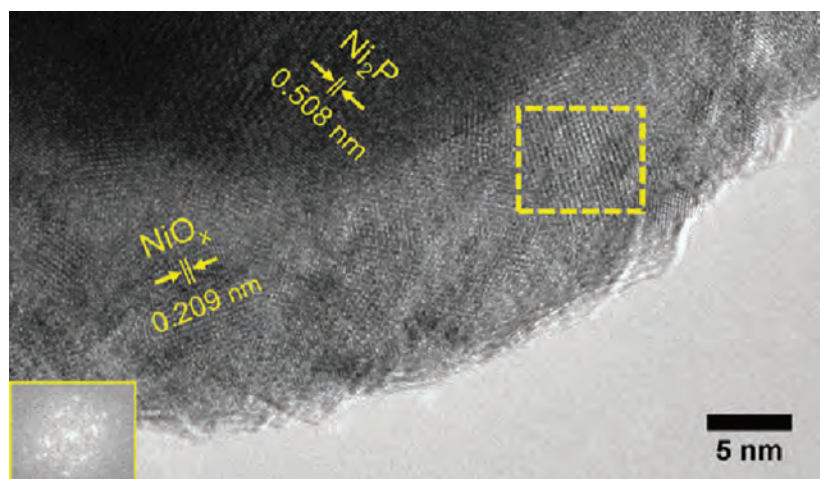
- [34] T.C. dos Santos, J. Schripsema, F.D. Monache, S.G. Leitão, *J. Braz. Chem. Soc.* **12** (2001) 763-766
- [35] Y.G. Gouda, A.M. Abdel-baky, F.M. Darwish, K.M. Mohamed, R. Kasai, K. Yamasaki, *Phytochemistry* **63** (2003) 887-892
- [36] K. Machida, M. Ando, Y. Yaoita, R. Kakuda, M. Kikuchi, *Chem. Pharm. Bull.* **49** (2001) 732-736
- [37] G.B. Marini-Bettolo, M. Nicoletti, I. Messana, M. Patamia, G. Galeffi, J.U. Oguakwa, G. Portalone, A. Vaciago, *Tetrahedron* **39** (1983) 323-329
- [38] M.G. Valladares, M.Y. Rios, *J. Nat. Prod.* **70** (2007) 100-102
- [39] <http://www.plantzafrica.com/planttuv/tinneabar.htm> (South African National Biodiversity Institute, acessado a 05-07-2015)
- [40] C.M.P. Borges, D.I.M.D. de Mendonça, S.C.S. Pinheiro, L. Vieira, A.J.G. Mendonça, J.F. Gaspar, C. Martins, C. Diakanawma, J. Rueff, *J. Braz. Chem. Soc.* **24** (2013) 1950-1956

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

CATALISADOR EFICIENTE PARA A ELECTRÓLISE DA ÁGUA

Investigadores na Suíça mostraram que um catalisador de níquel, capaz de promover a libertação de hidrogénio a partir da água, pode gerar também oxigénio a baixos sobrepotenciais em solução alcalina. Este comportamento bifuncional pode ser importante na demanda por tecnologias que permitam o uso de combustíveis baratos e sustentáveis para as necessidades futuras de energia.

A electrólise da água, com libertação de hidrogénio e oxigénio, tem sido estudada como potencial fonte eficiente de energia renovável. No entanto, ambos os processos redox necessitam de catalisadores para que os processos ocorram a velocidades consentâneas com uma aplicação prática. Daí que o desenvolvimento de electrocatalisadores eficientes para a electrólise da água continua a atrair grande atenção na comunidade científica. Geralmente, é necessário um catalisador para a redução e outro diferente para a oxidação, o que aumenta a complexidade de um sistema para aplicação prática uma vez que ambos os processos necessitam de ser otimizados e convenientemente integrados num dispositivo. Apesar de existirem catalisadores dedicados capazes de promover, separadamente, as reacções envolvidas, são raros os catalisadores que conseguem catalisar simultaneamente e de forma eficiente ambos os processos redox.

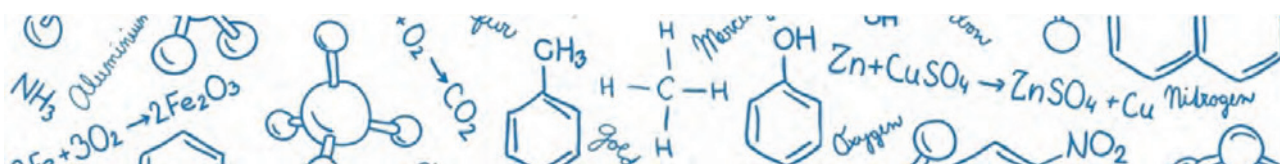


Recentemente, o grupo do investigador Xile Hu, do Instituto Federal Suíço de Tecnologia de Lausanne, mostrou que o catalisador Ni_2P , conhecido por promover eficientemente a redução da água, pode funcionar também como um catalisador eficiente para a reacção de oxidação. Foram obtidas densidades de corrente de 10 mA/cm^2 a um sobrepotencial de apenas 290 mV numa solução de KOH 1M, cujos resultados são melhores aos mostrados por outros catalisadores já conhecidos. Segundo os autores, a elevada actividade é atribuída à formação *in situ*, nas condições usadas, de um sistema catalítico de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NiO}_x$.

Charles Dismukes e Anders Laursen, especialistas na área da electrólise catalítica da água, referiram que “a facilidade de síntese e as propriedades catalíticas bifuncionais demonstradas pelo catalisador estudado são promissores para uma futura aplicação desta tecnologia para obtenção de combustível sustentável.

(adaptado de “Single catalyst simplifies water splitting”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/06/single-catalyst-simplifies-water-splitting-nickel-phosphide>; L.-A. Stern, L. Feng, F. Song, X. Hu, *Energy Environ. Sci.* (2015) DOI: 10.1039/c5ee01155h)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)



COCA-COLA® — UMA IMAGEM DE MARCA

Ana Paula Esteves

Departamento de Química, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, Braga
aesteves@quimica.uminho.pt

Coca-Cola™ – a brand image – *In this paper a short overview of the chemical composition of *Erythroxylum coca* and *Cola acuminata*, one of the most common varieties of Kola tree, is presented. Both are related to the history of Coca-Cola™, the most well-known refreshment beverage all over the world. It was invented in the late nineteenth century as a patented medicine whose original formulation was based on coca leaves and kola nuts. Some aspects of the history of the beverage are also mentioned.*

Neste artigo faz-se uma apresentação breve da composição química das plantas *Erythroxylum coca* e *Cola acuminata*, uma das variedades mais comuns da planta da Cola. Ambas estão associadas à história da Coca-Cola® da qual se faz uma abordagem sucinta neste artigo. Sendo este o refrigerante mais famoso em todo o Mundo, foi inicialmente patenteado como um medicamento, cuja formulação original incluía folha de coca e noz de cola.

A Coca-Cola® - bebida gaseificada produzida pela *The Coca-Cola Company*, Atlanta, EUA - é comercializada em todo o mundo, sendo apreciada pela maior parte das pessoas. A sua história remonta às duas últimas décadas do século XIX, tendo sido inventada, em 1886, por John Stith Pemberton (Figura 1), um farmacêutico que morreu pobre e sem ter testemunhado a fama e o enorme impacto que a sua nova bebida, um “tónico cerebral”, teria no mundo [1].



Figura 1 – John Stith Pemberton (1831-1888) [2]

Pemberton era viciado em morfina, como consequência de ferimentos sofridos durante a guerra civil americana, e procurava um substituto para este analgésico narcótico. Em 1885 tinha conseguido algum sucesso com uma “bebida intelectual” e “estimulante do sistema nervoso”, o *French Wine Coca* de Pemberton – um vinho de coca europeu, criado por Angelo Mariani em 1871 e inspirado no Vinho Mariani (*Vin Mariani*). Tratava-se de uma mistura de açúcar, vinho tinto, folha de coca e noz de cola (contendo cafeína), famosa pelas suas propriedades medicinais [1,3]. Este

produto foi anunciado como sendo capaz de curar “tudo”, desde a prisão de ventre a doenças crónicas, actuando também como afrodisíaco [4] (Figura 2). A Coca-Cola é essencialmente uma versão não alcoólica do *French Wine Coca*, como consequência da proibição de consumo de álcool, tendo mantido a cocaína na sua composição até ao início da década de 1900 [2].

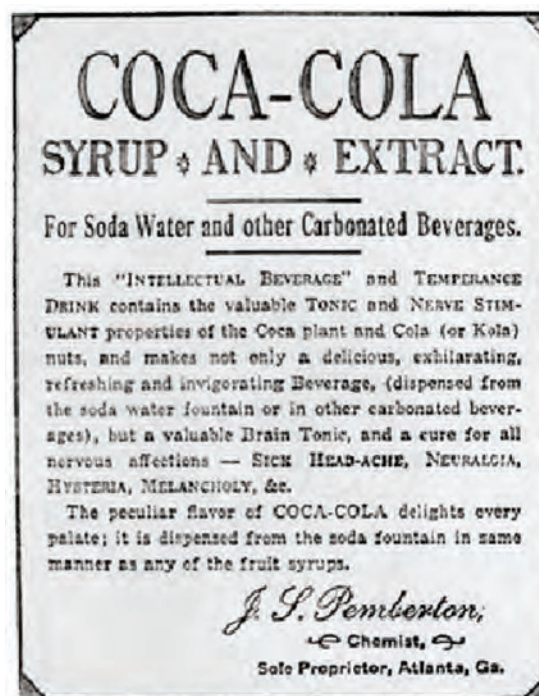


Figura 2 – Um dos primeiros anúncios da Coca-Cola [5]

As primeiras vendas da Coca-Cola tiveram lugar na Farmácia Jacob (Figura 3), em Atlanta, sendo o produto (patenteado) vendido a copo pelo preço de cinco centavos de dólar [6].



Figura 3 – Farmácia Jacob, onde a Coca-Cola foi vendida pela primeira vez como medicamento [6]

Entre 1888 e 1891, Asa Candler, um homem de negócios de Atlanta que veio a ser o primeiro presidente da *Coca-Cola Company*, assegurou os direitos sobre este produto e transformou-o num negócio de sucesso fazendo uso de técnicas de *marketing* agressivas à época: deu cupões para primeiras provas desta nova bebida refrescante e distribuiu brindes diversos pelos farmacêuticos, com a marca Coca-Cola [6]. Estas técnicas de *marketing* estiveram na génese do domínio que a Coca-Cola conquistou no mercado mundial de refrigerantes ao longo do século XX.

A popularidade crescente desta bebida aumentou a procura e, face às vendas realizadas na sua loja, em 1894 Joseph Biedenharn procedeu ao primeiro engarrafamento da Coca-Cola [6]. Contudo, Candler não terá dado grande importância a este facto provavelmente por não se ter apercebido que o futuro da Coca-Cola passaria pelo seu engarrafamento, tornando possível o consumo desta bebida em qualquer local. Cinco anos mais tarde, em 1899, dois advogados, Benjamin Thomas e Joseph Whitehead, adquiriram os direitos de engarrafamento e venda da Coca-Cola por apenas um dólar [6], mais uma vez sem Candler ter entendido a vantagem deste processo. Desde então foram desenvolvidos diversos modelos de garrafa (Figura 4), tendo começado com a “tradicional” garrafa de linhas direitas. A popu-



Figura 4 – Evolução da garrafa de Coca-Cola [7]

laridade crescente da Coca-Cola originou o aparecimento de imitações pelo que se tornou importante criar um factor distintivo deste produto e da marca, o qual não parecia ser

compatível com esse tipo de garrafas. Assim, em 1915 foi criada a garrafa tal como ainda hoje se conhece, tendo sido introduzida no mercado em 1916 [6,7].

INGREDIENTES DA COCA-COLA

A mistura exacta de ingredientes e extractos vegetais que entram na composição da Coca-Cola constitui, muito provavelmente, a fórmula secreta mais famosa do mundo. Pode chegar-se perto da sua decifração, mas nunca se saberá ao certo. A fórmula da Coca-Cola contém uma combinação de ingredientes específicos. Esses ingredientes são [1,8]:

- i) água;
- ii) açúcar para conferir sabor doce: uma porção de 250 mL contém cerca de 27 g de açúcar (sensivelmente a mesma quantidade de açúcar presente num volume igual de sumo de laranja);
- iii) adoçantes zero calorias ou de baixas calorias tais como, acessulfame de potássio (Ace-K), aspartame, sacarina, ciclamato e sucralose, os quais proporcionam um sabor doce com poucas ou nenhuma calorias;
- iv) caramelo para dar cor. O caramelo é uma das cores mais antigas utilizadas mundialmente em alimentos e bebidas e tem sido usado como corante na Coca-Cola desde 1886. O caramelo não existe na natureza e na União Europeia a cor de caramelo não é classificada como “natural” porque é criado a partir de outros ingredientes. O caramelo E150d (caramelo de sulfito de amónio, classe IV) é uma das quatro categorias de caramelo que são aprovadas para uso como corantes alimentares na União Europeia;
- v) aromas naturais: a Coca-Cola contém aromas naturais obtidos de uma mistura complexa de plantas. Embora os ingredientes básicos da Coca-Cola sejam bem conhecidos, o que a torna especial é a mistura única de sabores;
- vi) cafeína para dar gosto: o sabor amargo da cafeína presente na Coca-Cola é responsável pelo gosto característico de que as pessoas gostam;
- vii) ácido fosfórico para o sabor: o ácido fosfórico, que contém fósforo, é usado para introduzir um sabor picante. Um copo de 250 mL de Coca-Cola fornece 43 mg de fósforo enquanto que a mesma quantidade de leite tem cerca de 208 mg deste elemento;
- viii) dióxido de carbono: confere o efeito borbulhante à Coca-Cola.

ALGUNS MARCOS IMPORTANTES NA GLOBALIZAÇÃO DA COCA-COLA

- i) A chegada da Coca-Cola aos Jogos Olímpicos aconteceu em 1928, em Amsterdão, quando esta bebida “acompanhou” a equipa dos EUA por ini-

ciativa de Woodruff, à data presidente da *Coca-Cola Company* [6];

- ii) com a entrada dos EUA na Segunda Guerra Mundial, Woodruff ordenou que todos os militares tivessem acesso a garrafas de Coca-Cola a preço reduzido, independentemente de onde estivessem e do que pudessem custar à empresa [6];
- iii) a publicidade à Coca-Cola nunca foi descurada, tendo sido particularmente importante a década de setenta do século XX, a qual associava a marca à diversão, a amigos e a tempo de descontração [6];
- iv) os anos oitenta do século passado assistiram a uma preocupação cada vez maior da sociedade com a saúde e a imagem reflectida na crescente importância atribuída ao exercício físico. A Coca-Cola, acompanhando os tempos, introduziu no mercado a *Diet Coke* de baixo teor calórico [6];
- v) a primeira década do século XXI trouxe consigo um aumento nos esforços da Coca-Cola para criar um quadro sustentável para o futuro, com a assunção do compromisso público de redesenhar a maneira como trabalha com vista à sustentabilidade. A empresa continuou a construir relações existentes com os eventos desportivos globais, como o Campeonato do Mundo da FIFA e desempenhou um papel importante nos Jogos Olímpicos de Londres de 2012, os mais sustentáveis da história [6].

COCA-COLA VERSUS COCA E COLA

As folhas de coca são obtidas de espécies de *Erythroxylum* (Erythroxylaceae) (Figura 5), arbustos nativos da região



Figura 5 – *Erythroxylum coca*

dos Andes, nomeadamente da Colômbia, do Equador, do Peru e da Bolívia.

A mastigação de folha de coca tem sido praticada pelos índios sul-americanos há mais de dois mil anos e é uma parte integrante da cultura nativa. A folha é misturada com óxido de cálcio, libertando assim o principal alcalóide, a cocaína, na forma de base livre, a qual pode então ser mastigada [9]. Originalmente, esta prática estava limitada aos sumos-sacerdotes incas e pessoas de classes privilegiadas, mas generalizou-se após a conquista espanhola da América do Sul.

Pemberton estava entusiasmado com as virtudes da planta da coca, pelo que decidiu inclui-la no seu French Wine Coca. O alcalóide activo da planta da coca, a cocaína, foi isolado pela primeira vez, em 1855, das folhas de coca, por Friedrich Gaedcke. O psicanalista Sigmund Freud, que era consumidor de cocaína, no seu artigo *Über Coca*¹ recomendava-a como estimulante mental e do apetite, como afrodisíaco e como anestésico local, bem como para o tratamento de distúrbios digestivos, de adição à morfina e ao álcool e tratamento da asma [10].

A folha de coca contém 0,7-2,5% de alcalóides, sendo a (-)-cocaína **1** (40-50%), um diéster de (-)-ecgonina, o principal componente (como referido anteriormente). Cinnamoilcocaína **2**, α -truxilina **3**, β -truxilina **4** e metilecgonina **5** são constituintes minoritários e todos relacionados com a ecognina **6**, um alcalóide tropânico que é um metabolito do metabolismo da cocaína, podendo também ser um precursor da mesma (Figura 6).

A *Erythroxylum novogranatense* tem uma maior quantidade de cocaína do que *Erythroxylum coca*, mas também uma maior quantidade de cinnamoilcocaína, que impede a cristalização da cocaína, sendo por isso menos desejável para a produção de cocaína ilícita [9].

Em medicina, a cocaína (e os seus sais) foi o primeiro anestésico local moderno, porque sendo rapidamente absorvida pelas membranas das mucosas paralisa as extremidades dos nervos sensoriais. Muito usada em estomatologia, tem sido substituída por compostos mais seguros devido aos seus efeitos tóxicos e propriedades viciantes, embora seja ainda usada nas cirurgias oftálmicas, do ouvido, do nariz e da garganta [9,11].

A noz de cola é o fruto da árvore *kola*, um género (*Cola*) de árvores que são nativas das florestas tropicais da África (Figura 7).

As sementes de *Cola* contêm até 3% de cafeína **7** e cerca de 1% de teobromina **8**, parcialmente ligadas a taninos, ambas alcalóides purínicos [9].

¹ Publicado na revista *Therapie*, 2 (1884) 289-314

A secagem permite a oxidação parcial de polifenóis, com a formação de um pigmento vermelho e liberação da cafeína livre. À semelhança das folhas de coca, também as se-

mentes frescas de cola são mastigadas em países tropicais, como estimulante.

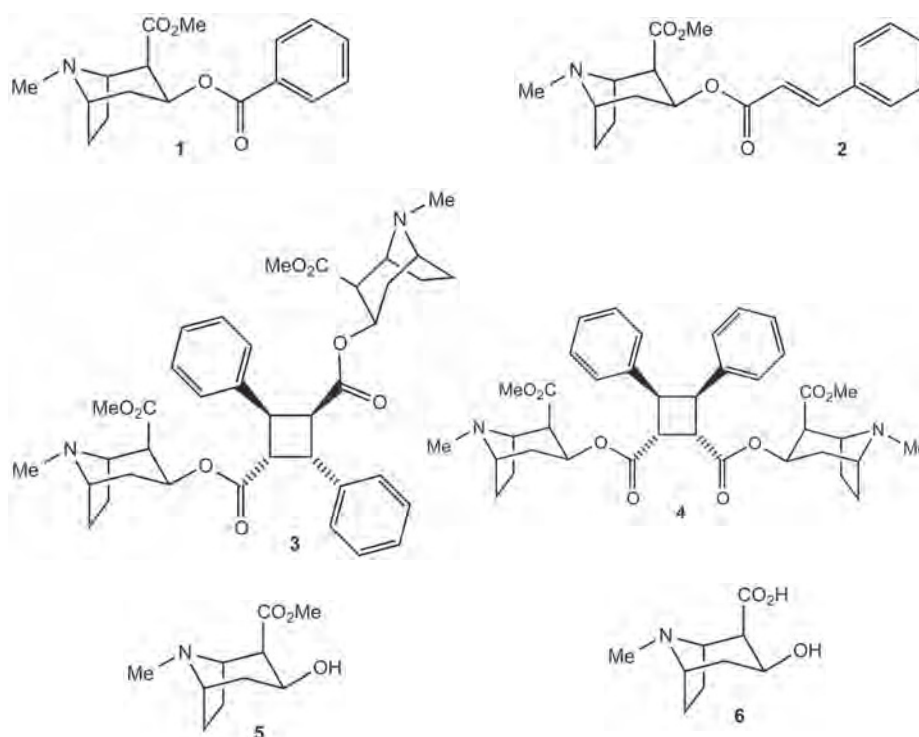


Figura 6 – Alcalóides da folha de coca



Figura 7 – *Cola acuminata*

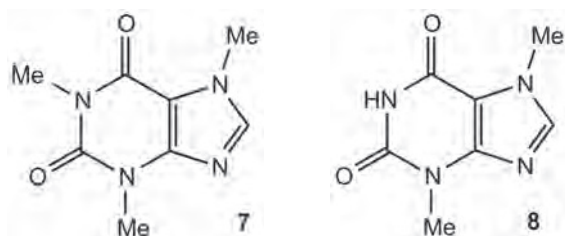


Figura 8 – Alcalóides das sementes de Cola

REFERÊNCIAS

- [1] G. Young-Witzel, M.K. Witzel, "The sparkling story of Coca-Cola", 2002, Crestline, N.Y.
- [2] <http://www.businessinsider.com/inventor-of-coca-cola-was-a-morphine-addict-2013-12#ixzz3fTu4iyif> (accedido a 10-07-2015)
- [3] <http://www.cocaine.org.uk/coca-cola/> (accedido a 10-07-2015)
- [4] <http://www.businessinsider.com/inventor-of-coca-cola-was-a-morphine-addict-2013-12> (accedido a 10-07-2015)
- [5] http://www.adbranch.com/coca-cola-advertising-1886-1899/coca-cola_syrup_and_extract_1880s/ (accedido a 10-07-2015)
- [6] <http://www.coca-cola.co.uk/packages/history/heritage/> (accedido a 10-07-2015)
- [7] <http://popsop.com/2015/02/coca-cola-contour-bottle-celebrates-its-centenary-design-story/> (accedido a 25-08-2015)
- [8] 125Year_A6Leaflet_v6 in http://www.coca-colahellenic.com/~media/Files/C/CCHBC/documents/125Year_A6Leaflet_v6.pdf (accedido a 10-07-2015)
- [9] P.M. Dewick, "Medicinal Natural Products – a biosynthetic approach", 3rd ed., Wiley, 2009, Chippenhams
- [10] <http://www.appoa.com.br/download/Revista%2026%20-%20Uber%20coca.pdf> (accedido a 27-08-2015)
- [11] Evans, 978-0-7020-2933-2 in http://www.us.elsevierhealth.com/media/us/samplechapters/9780702029332/9780702029332_2.pdf (accedido a 27-08-2015)

AVALIAÇÃO DA VERDURA DE ATIVIDADES LABORATORIAIS DE SÍNTESE QUÍMICA NO ENSINO SUPERIOR EM PORTUGAL

Rita C.C. Duarte^a, M. Gabriela T.C. Ribeiro^{*a}, Adélio A.S.C. Machado^b

^a LAQV/REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

^b Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

*gribeiro@fc.up.pt

Assessment of the greenness of teaching laboratory activities of chemical syntheses in portuguese universities – *This article presents the results of a greenness assessment of chemical syntheses commonly used in university laboratories in Portuguese BSc degrees. The evaluation was performed using the Green Star holistic metric for separate evaluation of the reaction, isolation and purification steps (for evaluation of micro-greenness) as well as the global process, and was based on synthesis protocols found in the literature (all that could be reached). The results show that the protocols followed in Portugal have limited greenness, there existing almost always greener alternatives, and that often the isolation and purification steps limit the process greenness. In favourable cases, greenness optimization can be achieved by combination of the greenest procedures for each step obtained from different protocols analyzed. The results show that a lot of efforts are required to reshape chemistry teaching towards Green Chemistry and Sustainability.*

Este artigo apresenta os resultados da avaliação de verdura de sínteses químicas propostas na bibliografia de índole pedagógica usada vulgarmente para o ensino da química experimental nos primeiros anos de cursos universitários (licenciatura) em Portugal. A avaliação foi efetuada utilizando a métrica holística Estrela Verde na análise separada das três etapas do processo de síntese, a reação, o isolamento e a purificação (para avaliação da microverdura), bem como do processo global, e teve por base protocolos de sínteses disponibilizados por docentes universitários e encontrados na literatura (todos a que se conseguiu ter acesso). Os resultados revelam que os protocolos seguidos em Portugal apresentam verdura limitada, existindo quase sempre alternativas mais verdes, e que as fases de isolamento e purificação são frequentemente limitativas da verdura do processo. Em certos casos, a otimização da verdura pode ser obtida através da combinação dos procedimentos mais verdes de cada etapa encontrados nos diferentes protocolos analisados. Os resultados revelam que ainda há muito a fazer para reformatar o ensino da Química para a Química Verde e dirigi-la para a Sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

Desde há muito tempo que se sente que a inclusão da Química Verde (QV) no processo de ensino-aprendizagem implica desafios para os professores de todos os níveis de ensino e de todas as áreas do sistema educacional [1]: os professores têm de adquirir novos conceitos/manter-se atualizados e incorporar no seu ensino “objetivos verdes”, de forma a desenvolverem nos seus alunos um novo olhar mais otimista sobre a Química do que o que tem a sociedade atual, sem comprometer a integridade do conhecimento químico. A análise de vários artigos de revistas referentes ao ensino da Química permite concluir que a introdução de experiências verdes no ensino atual tem sido lenta [2] e que a análise de verdura, quando realizada, é frequentemente vaga e subjetiva, sendo o uso de métricas escasso e quase só envolvendo métricas de massa (unidimensionais, de caráter reducionista) [3].

Um estudo anterior deste grupo de investigação sobre as atividades laboratoriais propostas nos programas de Química de 10.º e 11.º anos de escolaridade revelou que a maior parte destas apresenta uma verdura limitada, podendo também provocar problemas de segurança e de saúde dos alunos e no ambiente [4]. Além disso, os programas do

Ensino Secundário em Portugal revelam que as atividades laboratoriais propostas nas disciplinas de Física e Química / Química quase não incluem a realização de experiências de síntese: estas encontram-se ausentes no 10.º ano de escolaridade, apenas existe uma no 11.º ano [5] e cinco no 12.º ano, disciplina de opção (num conjunto de vinte e uma atividades laboratoriais) [6]. Relativamente aos programas de disciplinas de Química no Ensino Superior, tanto quanto os autores têm conhecimento, a QV merece ainda pouca atenção em Portugal. Esta situação também parece ser sentida noutros países, principalmente ao nível da Química Orgânica, onde as ideias de exemplos da QV são geralmente apresentadas como “material opcional” ou “saber mais” [7-9].

Assim, será importante implementar nos programas o estudo dos Princípios da QV e sua aplicação na síntese de compostos, exemplificando a sua necessidade, possibilidades e vantagens do seu uso, de modo a desenvolver nos estudantes novos modos de pensar e agir compatíveis com a Sustentabilidade [10-12]. Neste âmbito, é fundamental avaliar quantitativamente até que ponto as reações químicas de síntese, os processos do seu fabrico industrial, os produtos e os seus usos são realmente verdes, o que exige métricas de verdura adequadas [13-16].

A obtenção da verdura de uma reação química no quadro do ensino da QV utiliza geralmente como base os “Doze Princípios da QV”, de natureza qualitativa, formulados por Anastas & Warner [17], que se focam na redução de resíduos, na eliminação ou redução do uso de substâncias químicas tóxicas ou perigosas, etc., procurando encontrar “maneiras criativas” para minimizar o impacto ambiental e humano da atividade industrial [18], ou seja, esses princípios servem como guia para o desenvolvimento de produtos e processos ambientalmente benignos. No entanto, dado que a aferição da verdura da Química é bastante complexa, exige quantificação, na medida do possível, por meio de métricas variadas, que podem agrupar-se, em métricas de massa, métricas ambientais e métricas holísticas [14].

As considerações anteriores sugerem que o ensino da QV deve ser incentivado e implementado tão cedo quanto possível, de modo a formar os alunos como cidadãos conscientes dos problemas ambientais e capazes de criar soluções para os mesmos, bem como capazes de arranjar alternativas não prejudiciais, humana e ecologicamente, aos procedimentos vigentes. Esta afirmação é válida para todos os níveis de ensino, mas particularmente para os cursos universitários, o que levou à exploração, no âmbito da tese de doutoramento de um de nós (RCCD), agora em conclusão, da integração da QV nos laboratórios dos primeiros anos de cursos universitários de Química, Bioquímica, Química Industrial e Engenharia Química (informação detalhada na secção “Metodologia”).

Este artigo apresenta resultados de um estudo realizado neste âmbito cujos principais objetivos foram: i) avaliar a verdura de sínteses químicas propostas na bibliografia de índole pedagógica usada vulgarmente para o ensino da Química experimental nos primeiros anos de licenciaturas universitárias, através dos respetivos protocolos (disponibilizados pelos docentes universitários ou obtidos em revistas e publicados em livros de texto de experiências de química preparativa e em páginas de universidades de outros países, ver adiante a secção “Metodologia”) e utilizando a métrica Estrela Verde (EV) [19-21]; ii) analisar o uso da EV na avaliação separada da verdura das fases de síntese, isolamento e purificação do produto, a que se chama aqui avaliação da *microverdura*, bem como no processo global; e iii) otimizar, sínteses a partir de protocolos existentes, escolhendo os procedimentos mais verdes de cada uma das três fases para construir um protocolo mais verde [22,23]. Mais concretamente, o objetivo principal deste artigo é apresentar e discutir globalmente os resultados da avaliação da verdura de vinte sínteses, dez inorgânicas e dez orgânicas, realizadas em aulas de laboratório de disciplinas de química de universidades portuguesas, comparando os protocolos seguidos nestas com outros alternativos encontrados na literatura, de modo a tentar obter um panorama sobre a verdura da química ensinada, neste caso nas sínteses realizadas nos laboratórios. Adicionalmente, visou-se caracterizar melhor o alcance do processo de obter protocolos de verdura aumentada descrito anteriormente [22,23].

METODOLOGIA

SELEÇÃO DE SÍNTESES

O trabalho começou pela pesquisa de disciplinas de Química experimental constantes nos primeiros anos (licenciatura) dos planos de estudos dos cursos de Química, Bioquímica, Química Industrial e Engenharia Química das universidades portuguesas. Esta pesquisa foi realizada através da consulta das páginas web das várias faculdades nacionais, analisando as disciplinas constantes nos planos de estudos dos cursos divulgados nas mesmas e selecionando apenas as disciplinas de Química com caráter prático/experimental, referindo-se ao ano letivo de 2010/2011. A lista das instituições encontradas a fornecer disciplinas deste tipo e respetivas abreviaturas é apresentada em apêndice no fim do artigo. De seguida, foi analisado o programa de cada disciplina, através da respetiva página web, para selecionar apenas aquelas em que se realizam experiências de síntese. Recolheram-se os protocolos destas experiências nas páginas das disciplinas na internet e, quando estes não se encontravam disponíveis para consulta, enviaram-se emails para os professores responsáveis solicitando a disponibilização da bibliografia pretendida, pedido a que nem todos responderam. Por esta via, conseguiram-se 49 dos 67 protocolos encontrados. Numa fase posterior, pesquisaram-se outros protocolos relativos às mesmas sínteses, em revistas, livros de texto de experiências de química preparativa e em páginas de universidades de outros países.

A avaliação da verdura foi realizada apenas para as sínteses cujos protocolos se encontravam disponíveis online ou foram fornecidos pelos docentes das disciplinas de Química das universidades nacionais e, dentro destas, somente para as sínteses em que foram encontrados outros protocolos na literatura. Assim, a avaliação foi realizada para um total de vinte experiências de síntese, dez inorgânicas e dez orgânicas, classificadas conforme a natureza do produto sintetizado. O levantamento dos protocolos de síntese encontrados e analisados encontra-se caracterizado na Tabela 1. Embora sejam propostas 67 sínteses nos cursos considerados, sete são repetidas; a contabilização dos protocolos analisados conduziu a um valor de 24 na Tabela 1, mas três sínteses são realizadas em mais do que uma universidade, pelo que o número de sínteses estudadas foi de 20.

A ESTRELA VERDE

Esta secção apresenta brevemente a EV (GS, Green Star), resumindo informação detalhada na literatura [19-21]. A EV é uma métrica holística de verdura que capta informação sobre o grau de cumprimento de todos os princípios da Química Verde aplicáveis em cada situação sob estudo, fornecendo resultados de forma gráfica, o que permite comparações visuais. A métrica é constituída por uma estrela de tantas pontas quantos os Princípios da QV aplicáveis ao problema em análise, sendo o comprimento de cada ponta tanto maior quanto melhor for o cumprimento do respetivo princípio. Os resultados são representados num gráfico “radar” Excel, onde a cor verde de cada ponta da

Tabela 1 – Levantamento do número de sínteses químicas referidas nos programas online de licenciaturas de universidades portuguesas.^a

Universidade	Curso	N.º sínteses propostas	Protocolos disponibilizados		Protocolos nacionais avaliados	Outros protocolos avaliados		Total de protocolos avaliados
			Q.O.	Q.I.		Protocolos de outras universidades	Outros protocolos encontrados	
Univ. do Porto	Lic. Química	8	5	3	5	32	35	72
Univ. Nova de Lisboa	Lic. Química	18	7	11	7	33	32	72
	Lic. Quím. Industrial	4	4	0	3	20	25	48
Univ. de Lisboa	M.I. Eng. Química	13	0	9	3	12	16	31
Univ. de Aveiro	Lic. Química	9	5	1	4	4	23	31
	M.I. Eng. Química	3	3	0	1	1	3	5
Univ do Minho	Lic. Química	4	0	0	0	0	0	0
Univ. de Évora	Lic. Química	7	0	0	0	0	0	0
Univ da Madeira	Lic. Bioquímica	1	0	1	1	8	10	19
Univ. do Algarve	Lic. Bioquímica	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Univ. de Trás-os-Montes e Alto Douro	Lic. Bioquímica	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Univ. de Coimbra	Lic. Bioquímica/ Lic. Quím. Aplicada/ M.I. Eng. Química e Bioquímica	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Totais		67	24	25	24	110	144	278

^a Q.O. – Química Orgânica; Q.I. – Química Inorgânica; Lic. – Licenciatura; M.I. – Mestrado Integrado; Eng. – Engenharia; só foram avaliados 24 protocolos, pois dos restantes não foram encontrados outros protocolos; ND – informação não disponível.

estrela mostra o grau de cumprimento, classificado de 1 a 3, do princípio correspondente. No caso de todos os princípios serem cumpridos (grau 3), as pontas são todas verdes, se nenhum for cumprido (grau 1) são todas vermelhas; se for parcialmente cumprido (grau 2), a cor verde aparecerá sobre fundo vermelho.

No presente caso, os princípios quatro (P4) e onze (P11) não são incluídos nas EV, uma vez que nas sínteses realizadas em contexto escolar não se planifica a criação de novos produtos químicos (P4), nem se põe a questão de analisar o processo em tempo real para controlar a poluição (P11), pelo que as EV referentes à reação química propriamente dita e ao processo global de síntese envolvem apenas dez pontas. Cada uma das fases de isolamento e purificação do produto envolve uma EV ainda mais simples, com apenas seis pontas, dado que, sendo operações “não reativas” (não envolvem reações químicas), não se aplicam também os princípios P2 (economia atómica), P3 (sínteses menos perigosas), P8 (redução de derivatizações) e P9 (catalisadores) [14,22,23]. Para o cálculo das EV foram usados modelos automáticos em ficheiros Excel, para EV de 10 pontas [24] e de 6 pontas [25].

A área da estrela é tanto maior quanto maior for a verdura global do processo químico em estudo. Além do gráfico da

EV, os ficheiros de cálculo fornecem o Índice de Preenchimento da Estrela (IPE), definido como a percentagem de área verde da estrela relativamente à área de uma estrela de verdura máxima: $IPE = (100 \times \text{área verde da estrela} / \text{área verde da estrela de verdura máxima})$ [19-21,26].

ANÁLISE DE VERDURA

Após a recolha dos vários protocolos, realizou-se a avaliação e comparação da verdura das sínteses, a partir do seu estudo detalhado, utilizando a EV como instrumento de análise [19-21].

A avaliação foi efetuada separadamente para as fases de reação (R), isolamento (I) e purificação (Pu) do produto, para obter a *microverdura* da síntese,[22,23] bem como para o processo global de síntese (G). A divisão em fases foi efetuada de modo a analisar a influência de cada uma delas na verdura global do processo, isto é, avaliar em que extensão é que a utilização de reagentes/solventes/substâncias auxiliares, de condições energéticas diferentes das ambientais ou outros fatores desfavoráveis numa determinada fase pode implicar uma diminuição na verdura global da síntese. A avaliação envolveu o uso de EV de 10 pontas (reação e processo global de síntese) e de 6 pontas (isolamento e purificação do produto).

Finalmente, após a comparação dos resultados das avaliações dos protocolos referentes a cada síntese, foram combinados os procedimentos mais verdes de cada fase (reação, isolamento e purificação), de modo a tentar obter um protocolo global mais verde do que os propostos na literatura. A verdura deste novo protocolo foi também avaliada e a EV resultante foi comparada com a EV do protocolo de literatura mais verde, para confirmar se se teve sucesso na obtenção de um protocolo global alternativo otimizado. Exemplos detalhados de otimizações realizadas podem ser encontrados em documentos acessíveis para as sínteses do acetilacetato de cobalto(III) [22,27], acetilacetato de manganês(III) [23,28], acetilacetato de oxovanádio(IV) [28], acetanilida [28], acetato de etilo [23,28] e do ácido hipúrico [28].

Neste estudo não foi incluída a determinação de métricas de massa [15], dado que os protocolos não fornecem geralmente dados suficientes para as calcular.

RESULTADOS

Nas Figuras 1 e 2 apresentam-se breves resumos das avaliações realizadas para os diversos protocolos recolhidos na literatura e resultados obtidos, respetivamente para as sínteses inorgânicas e orgânicas. Informações detalhadas relativas a cada protocolo, aos perigos para a saúde, ambiente e físicos das substâncias envolvidas e à construção das EV encontram-se online, na página “Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da QV” [28]. Nestas figuras, apresentam-se à esquerda as EV obtidas e a referência, para os protocolos seguidos pelas universidades nacionais; e à direita, as EV e a referência para os protocolos mais verdes existentes na literatura e/ou de universidades estrangeiras. Os espaços sem EV significam que o protocolo nacional é o que apresenta maior verdura dos analisados, não tendo sido encontrado outro com verdura igual ou superior. Na coluna mais à direita apresenta-se a referência do catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da QV, onde se encontra toda a informação detalhada sobre a respetiva avaliação.

Nas Figuras 3 e 4, semelhantemente, apresentam-se os resultados para as sínteses otimizadas por combinação dos procedimentos mais verdes de cada fase encontrados nos protocolos analisados, quando se teve êxito na otimização. Nestas figuras apresenta-se à esquerda a EV obtida e a referência para o protocolo mais verde encontrado na literatura e/ou outras universidades, para cada síntese e à direita a EV obtida e a referência do “Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da QV” [28], para o protocolo otimizado.

DISCUSSÃO

A discussão seguinte envolve três aspetos: comparação dos protocolos, análise global dos resultados e otimização de verdura.

COMPARAÇÃO DOS PROTOCOLOS

A pesquisa de experiências de síntese realizadas em universidades portuguesas revelou que, aquando da pesquisa, eram realizadas 67 sínteses nos laboratórios de ensino, dos quais apenas 49 (73%) foram disponibilizados pelos docentes das disciplinas, quer por contacto direto quer através das páginas *web* das disciplinas. Destes 49 protocolos disponibilizados, apenas 24 (49%) foram avaliados, sendo 12 (24%) de sínteses orgânicas e 12 (24%) de sínteses inorgânicas, porque para os outros não se encontraram protocolos alternativos. Uma análise inicial dos protocolos recolhidos permitiu verificar que as sínteses mais comuns, ou seja, realizadas em mais do que uma universidade portuguesa, são: cloreto de hexaaminocobalto(III) – realizado nas universidades de Coimbra e do Porto; iodeto de estanho(IV) – universidades do Porto e Madeira; cloreto de *terc*-butilo – universidades do Porto, Coimbra e Algarve; e éster isoamílico – universidades do Porto, Algarve e Lisboa.

Para a avaliação, para além dos protocolos das universidades portuguesas fornecidos, foram recolhidos outros protocolos de universidades estrangeiras e da literatura. Verificou-se que, para as sínteses do peróxido de bário, do ácido *N*-fenilmaleâmico e do poliestireno existem poucos protocolos alternativos disponíveis (2, 3 e 3, respetivamente). Pelo contrário, as sínteses do acetilacetato de oxovanádio(IV), do cloreto de hexaaminocobalto(III), do iodeto de estanho(IV), do 1-bromobutano, da acetanilida, do acetato de etilo, do cloreto de *terc*-butilo e do éster isoamílico proporcionaram bastantes protocolos diversos para análise (17, 11, 17, 20, 15, 11, 19 e 21, respetivamente). No caso das sínteses do nitrilossulfonato de potássio, do peróxido de bário, do ácido 3-nitrobenzóico e do ácido *N*-fenilmaleâmico não foi encontrado qualquer protocolo de universidade estrangeira, só da literatura.

A análise da verdura realizada para todos os protocolos das vinte sínteses estudadas após eliminação de repetições revela que os procedimentos adotados para as sínteses avaliadas nas universidades nacionais, apresentam uma verdura muito limitada, havendo quase sempre protocolos alternativos mais verdes. As exceções são as sínteses do 1-bromobutano, ácido 3-nitrobenzóico, ácido hipúrico e ácido *N*-fenilmaleâmico, para as quais o protocolo nacional avaliado é o mais verde (sínteses SO₁, SO₄, SO₅ e SO₆, Figura 2). No entanto, para as sínteses do ácido 3-nitrobenzóico e do ácido *N*-fenilmaleâmico existem outros protocolos da literatura com verdura igual à do protocolo nacional avaliado.

Quando se foca a atenção nas universidades estrangeiras, verifica-se que, para algumas sínteses inorgânicas, a situação é idêntica à nacional no que respeita ao baixo nível de verdura praticada (ex: sínteses do acetilacetato de cobalto(III) e acetilacetato de manganês(III)). No entanto, nas sínteses do acetilacetato de cobre(II), acetilacetato de crómio(III), iodeto de estanho(IV) e tris(oxalato)aluminato de potássio, o protocolo global com maior verdura é o seguido por universidades estrangeiras (sínteses

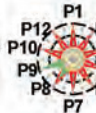
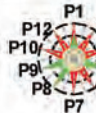
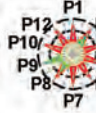
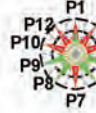
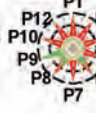
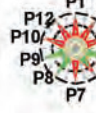


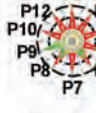
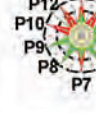
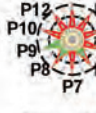
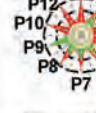
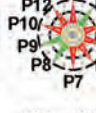
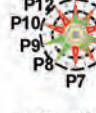

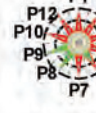
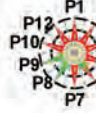
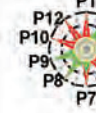
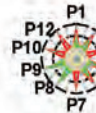
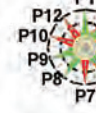

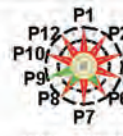
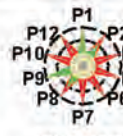

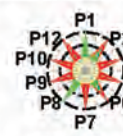
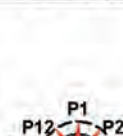
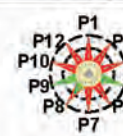
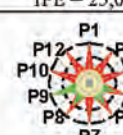
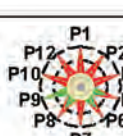
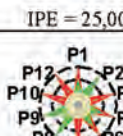
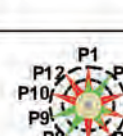
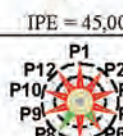
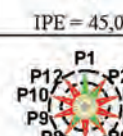
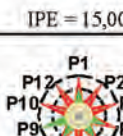
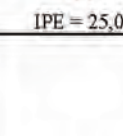
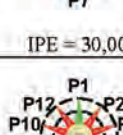
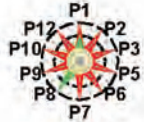
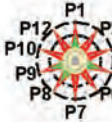
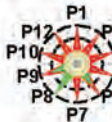
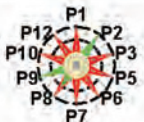
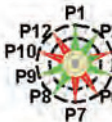
Síntese		Protocolo da faculdade nacional		Nº de protocolos alternativos	Protocolo mais verde dos analisados		Ref. Avaliação
		EV	Ref.		EV	Ref.	
SI ₁	Acetilacetonato de cobalto(III)	 IPE = 15,00	[29]	5	 IPE = 35,00	[30]	[28]
SI ₂	Acetilacetonato de cobre(II)	 IPE = 20,00	[29]	5	 IPE = 45,00	[31]	[28]
SI ₃	Acetilacetonato de crómio(III)	 IPE = 20,00	[29]	6	 IPE = 35,00	[30, 32-34]	[28]
SI ₄	Acetilacetonato de manganês(III)	 IPE = 20,00	[29]	8	 IPE = 40,00	[30]	[28]
SI ₅	Acetilacetonato de oxovanádio(IV)	 IPE = 20,00	[35]	17	 IPE = 55,00	[36]	[28]
SI ₆	Cloreto de hexaaminocobalto(III)	 IPE = 20,00	[37]	11	 IPE = 30,00	[38]	[28]
SI ₇	Iodeto de estanho(IV)	 IPE = 30,00	[39]	17	 IPE = 40,00	[40]	[28]
SI ₈	Nitrossulfonato de potássio	 IPE = 20,00	[39]	4	 IPE = 25,00	[41, 42]	[28]
SI ₉	Peróxido de bário	 IPE = 25,00	[35]	2	 IPE = 35,00	[43]	[28]
SI ₁₀	Tris(oxalato)aluminato de potássio	 IPE = 40,00	[35]	8	 IPE = 50,00	[44-48]	[28]

Figura 1 – Resumo da avaliação das sínteses inorgânicas estudadas; Ref. – referência do protocolo na literatura ou em universidades; Ref. avaliação – referência do “Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da QV”

Síntese		Protocolo da faculdade nacional		Nº de protocolos alternativos	Protocolo mais verde dos analisados		Ref. Avaliação
		EV	Ref.		EV	Ref.	
SO ₁	1-bromobutano	 IPE = 25,00	[49]	20	-	-	[28]
SO ₂	Acetanilida	 IPE = 20,00	[50]	15	 IPE = 30,00	[51]	[28]
SO ₃	Acetato de etilo	 IPE = 20,00	[52]	11	 IPE = 30,00	[53]	[28]
SO ₄	Ácido 3-nitrobenzóico	 IPE = 25,00	[49]	5	 IPE = 25,00	[54-57]	[28]
					 IPE = 25,00	[58]	
SO ₅	Ácido hipúrico	 IPE = 25,00	[59]	4	-	-	[28]
SO ₆	Ácido N-fenilmaleâmico	 IPE = 45,00	[59]	3	 IPE = 45,00	[60]	[28]
SO ₇	Benzalacetofenona	 IPE = 15,00	[59]	5	 IPE = 25,00	[54-57, 61, 62]	[28]
SO ₈	Cloreto de <i>tert</i> -butilo	 IPE = 30,00	[52]	19	 IPE = 50,00	[63]	[28]
		 IPE = 45,00	[49]				

(continua)

(continuação)

Síntese		Protocolo da faculdade nacional		Nº de protocolos alternativos	Protocolo mais verde dos analisados		Ref. Avaliação
		EV	Ref.		EV	Ref.	
SO ₉	Éster isoamílico	 IPE = 15,00	[29]	21	 IPE = 20,00	[64]	[28]
					 IPE = 20,00	[65]	
SO ₁₀	Poliestireno	 IPE = 25,00	[29]	3	 IPE = 55,00	[66]	[28]*

* A avaliação do protocolo nacional inclui uma fase preliminar de preparação de reagentes considerada nesta análise [67]; o protocolo mais verde é o protocolo D [28].

Figura 2 – Resumo da avaliação das sínteses orgânicas estudadas; Ref. – referência do protocolo na literatura ou em universidades; Ref. avaliação – referência do “Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da QV” [28]

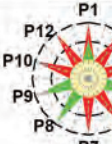



Síntese	Protocolo mais verde dos analisados		Protocolo otimizado	
	EV	Ref.	EV	Ref. Otimização
SI ₁ Acetilacetato de cobalto(III)	 IPE = 35,00	[30]	 IPE = 40,00	[28]
SI ₄ Acetilacetato de manganês(III)	 IPE = 40,00	[30]	 IPE = 50,00	[28]

Figura 3 – Otimização das sínteses inorgânicas estudadas; Ref. – referência do protocolo na literatura ou em universidades; Ref. otimização – referência do “Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da QV”

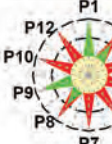
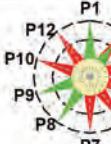


Síntese	Protocolo mais verde dos analisados		Protocolo otimizado	
	EV	Ref.	EV	Ref. Otimização
SO ₂ Acetanilida	 IPE = 30,00	[51]	 IPE = 35,00	[28]
SO ₅ Ácido hipúrico	 IPE = 25,00	[59]	 IPE = 30,00	[28]

Figura 4 – Otimização das sínteses orgânicas estudadas; Ref. – referência do protocolo na literatura ou em universidades; Ref. otimização – referência do “Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da QV”

SI₂, SI₃, SI₇ e SI₁₀, Figura 1). No caso das sínteses orgânicas verifica-se que, em muitos dos casos, os protocolos de universidades estrangeiras avaliados são os que apresentam a maior verdura (ex: sínteses do acetato de etilo, benzalacetofenona, cloreto de *tert*-butilo e éster isoamílico, SO₃, SO₇, SO₈ e SO₉, respetivamente, na Figura 2). No caso da síntese da benzalacetofenona, todos os protocolos analisados são mais verdes que o protocolo nacional avaliado. Todavia, tanto para as sínteses inorgânicas como orgânicas também se encontram protocolos de universidades estrangeiras que apresentam verdura global muito limitada.

Por outro lado, a análise e comparação dos vários protocolos recolhidos permitiu verificar que os protocolos de síntese avaliados, principalmente para a fase de reação, utilizados em universidades nacionais são, no geral, os mais comuns, ou seja, são os propostos noutras universidades, em livros de experiências de Química e/ou em revistas científicas. As únicas exceções são as sínteses do peróxido de bário, do ácido 3-nitrobenzóico e da benzalacetofenona.

A análise e respetiva comparação entre as sínteses inorgânicas e as orgânicas permitiu verificar que o work-up tem bastante influência na verdura da síntese, embora não de igual modo em todas. Nas sínteses inorgânicas, em muitos casos, é a fase de purificação que limita a verdura, devido ao uso de solventes perigosos e de temperaturas muito elevadas. Por outro lado, nas sínteses orgânicas é a fase de isolamento do produto a mais limitativa, uma vez que corresponde frequentemente a um complexo conjunto de procedimentos onde se utilizam também substâncias perigosas, realizados a temperaturas diferentes das ambientais e que originam resíduos com perigos moderados e elevados. Verifica-se ainda que, em algumas sínteses orgânicas, é proposta uma quarta fase, a preparação de reagentes, que contribui para tornar os processos de síntese menos verdes. É interessante notar que esta situação reproduz, embora de forma incipiente, o que se passa em química industrial, em particular na indústria farmacêutica, onde se tem discutido a importância crítica do ponto de partida (primeira reação) para a verdura mássica (verdura avaliada por métricas de massa) [68].

A avaliação de verdura efetuada para os vários protocolos das várias sínteses permitiu ainda tirar outras conclusões:

- algumas sínteses propostas nos cursos de universidades portuguesas envolvem a produção ou a utilização de substâncias para as quais não foram encontradas fichas de segurança, o que dificulta a avaliação dos perigos potenciais do trabalho a realizar. Este é o caso do nitrilossulfonato de potássio, do tris(oxalato)aluminato de potássio e da pentan-2,3,4-triona, usada na síntese do acetilacetato de oxovanádio(IV). No caso da nfta VMP, usada na síntese do iodeto de estanho(IV), e do hidrogenoxalato de potássio, usado na síntese do tris(oxalato)aluminato de potássio, foram encontradas fichas de segurança mas já desatualizadas, uma vez que mencionam os símbolos de perigo, mas não indicam os códigos de perigo do novo sistema de classificação "Sistema Global Harmonizado de Classificação e Ro-

tulagem de Produtos Químicos" (GHS) (a pesquisa foi efetuada em sites de fornecedores de reagentes, mas não foram encontrados na internet fornecedores com esses reagentes em catálogo);

- certos protocolos são considerados pelos autores como sendo mais verdes que outros disponíveis, muitas vezes apenas porque utilizam uma substância com menos perigos físicos (inflamabilidade, ignição, explosão, etc) ou para a saúde e o ambiente [21]. Este é o caso do protocolo U da síntese do éster isoamílico [69], onde é utilizado como reagente estequiométrico a triacetina, que não apresenta qualquer perigo; no entanto, este protocolo não é o que apresenta a maior verdura, uma vez que as condições energéticas utilizadas na fase de reação e o uso de éter de petróleo (que apresenta perigo elevado para a saúde, ambiente e físico) no isolamento do produto contribuem para que o processo de síntese do éster isoamílico apresente uma verdura muito limitada, contrariando a opinião dos autores. Estas situações de "falsa verdura" [70] não são infrequentes, sendo requerido para eliminar a sua ocorrência o uso mais intenso de métricas de verdura no laboratório para aferir globalmente quer os ganhos intentados quer as perdas colaterais inadvertidas de verdura [14].

Estes resultados permitem concluir que a avaliação da verdura dos protocolos alternativos disponíveis na literatura deve ser uma fase importante na tomada de decisão do professor, ou autores de programas e manuais, sobre o protocolo a utilizar ou propor para a síntese de um determinado composto.

ANÁLISE GLOBAL DOS RESULTADOS

Para permitir uma análise global dos resultados, as Figuras 5 e 6 resumem a informação obtida na avaliação da verdura de todas as sínteses, traduzida pelos valores dos IPEs.

A análise da Figura 5A permite concluir que a maioria das sínteses inorgânicas usadas no ensino em Portugal cuja verdura foi avaliada apresenta valores de IPE iguais ou inferiores a 20 (sete protocolos), sendo que apenas dois têm valores ligeiramente superiores (25 e 30) e um atinge 40 (tris(oxalato)aluminato de potássio). Quanto às sínteses orgânicas (Figura 6A), a situação é idêntica, tendo a maioria das sínteses valores de IPE iguais ou inferiores a 25 (oito protocolos), uma (cloreto de *tert*-butilo, cuja síntese é realizada em duas universidades portuguesas com protocolos diferentes) apresenta IPE = 30 (valor usado na Figura 6A) ou 45 e uma outra IPE = 45 (ácido *N*-fenilmaleâmico). Estes valores mostram que, na grande maioria dos casos, a verdura das sínteses usadas nas universidades portuguesas é baixa.

Para ambos os tipos de sínteses (orgânicas e inorgânicas), foram encontrados protocolos mais verdes na literatura e em universidades estrangeiras, como mostram os deslocamentos para a direita em ambas as figuras das respetivas barras, relativamente às referentes às universidades portuguesas. Os valores máximos de IPE atingidos em ambos os

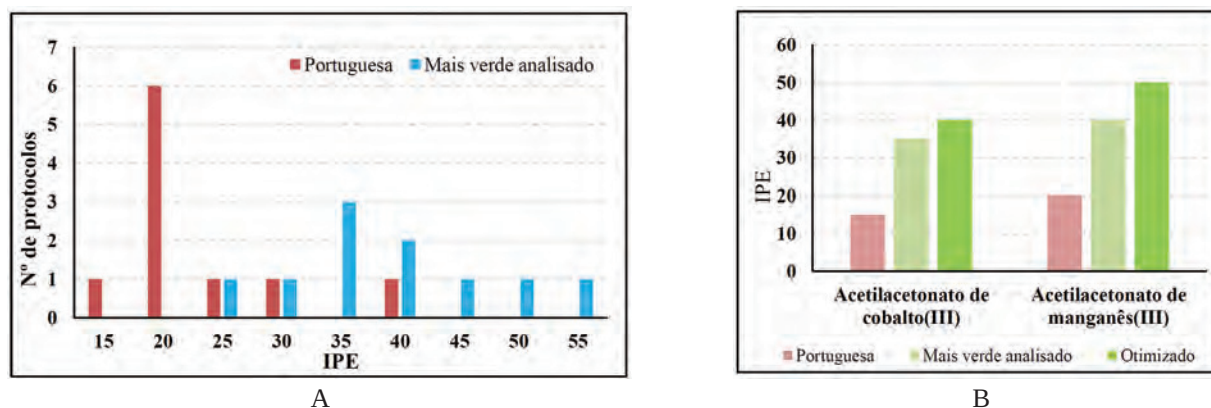


Figura 5 – Resultados obtidos para as sínteses inorgânicas analisadas: A – valores de IPE para os protocolos portugueses e para os mais verdes analisados; B – otimização de verdura quando avaliada pela EV

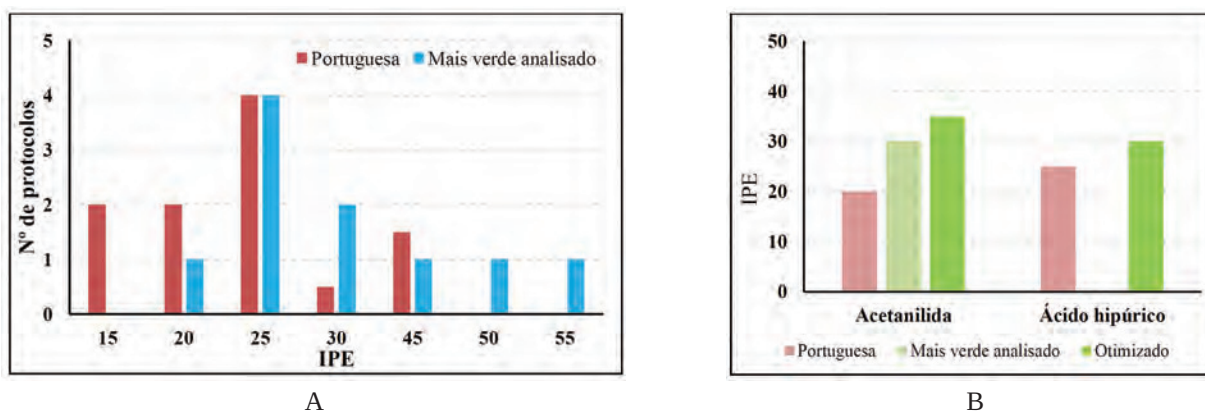


Figura 6 – Resultados obtidos para as sínteses orgânicas analisadas: A – valores de IPE para os protocolos portugueses e para os mais verdes analisados; B – otimização de verdura quando avaliada pela EV

casos foram 55 (acetilacetato de oxovanádio(IV) e poliestireno). Por outro lado, também se encontram protocolos com verdura baixa, com IPE entre 20 e 25. No caso das sínteses inorgânicas (Figura 5A), metade dos protocolos alternativos encontrados apresentam valores de IPE entre 35 e 40, enquanto para as orgânicas (Figura 6A), a maioria tem valores de IPE iguais ou inferiores a 30.

Por fim, uma visualização comparativa global dos dois gráficos das Figuras 5A e 6A não permite discernir grandes diferenças entre as distribuições das frequências das sínteses inorgânicas e orgânicas, apesar da literatura da QV referir que os problemas de falta de verdura química serem mais agudos na síntese orgânica. O facto de isto não ser observado na presente situação resulta provavelmente de se estar a considerar vias de síntese muito simples, constituídas por uma única reação.

OTIMIZAÇÃO DE VERDURA

Neste estudo, só foi conseguida otimização de verdura pelo processo descrito anteriormente [22,23], que tem por base apenas dados de literatura (protocolos acessíveis) e não envolve trabalho de otimização experimental, para quatro das vinte sínteses, duas inorgânicas (acetilacetato de cobalto(III) e acetilacetato de manganês(III), Figura 5B e Figura 3) e duas orgânicas (acetanilida e ácido hipúrico, Figura 6B e Figura 4). Para as outras, não se conseguiu

obter qualquer qualquer protocolo otimizado, por razões diversas, por exemplo: para a benzalacetofenona, o poliestireno e o tris(oxalato)aluminato de potássio o protocolo mais verde dos analisados já corresponde à junção dos procedimentos mais verdes de cada fase; para o éster isoamílico e o peróxido de bário, os procedimentos mais verdes propostos para cada fase são muito diferentes, não sendo possível sequer compará-los para criar um protocolo global otimizado; e nos outros onze casos não foi possível obter um protocolo “otimizado” com maior valor de IPE do máximo dos analisados por outras razões mais complexas, tendo possivelmente a ver com o facto de a química envolvida nos protocolos disponíveis ter verdura intrinsecamente limitada. Nestes casos, fica em aberto a possibilidade de se avançar para trabalho de otimização experimental da verdura, caso a caso, já que cada composto é um caso de síntese, podendo ser mais fácil ou difícil reformatar o processo de síntese para aumentar a verdura. Por exemplo, para alguns dos casos poderá haver reações de sínteses alternativas com maior verdura, noutros a verdura poderá ser aumentada por utilização de solventes mais benignos quer na reação quer no work-up. Assim, em certos dos casos analisados em que não se conseguiu otimizar a verdura, a falta de êxito poderá ter a ver com o facto de os protocolos obtidos na literatura não serem suficientemente diversificados quanto a reações, solventes, condições, etc., para proporcionar informação útil para obter melhoria da verdura. O inêxito não resulta do processo de otimização desenvolvido [22,23], sob discussão, mas poderá ser consequência

da informação recolhida da literatura educacional não ser suficientemente ampla.

Em suma, o estudo sugere que, para muitas das sínteses, estão disponíveis protocolos mais verdes do que os recolhidos pelas universidades portuguesas. Os resultados mostram que mais de dois terços dos protocolos estudados não foram suscetíveis de otimização e que para os restantes o acréscimo de verdura atingido com a otimização foi pequeno (ver Figuras 5B e 6B). Embora o conjunto de sínteses seja muito limitada para permitir extrapolações, possivelmente esta situação resulta de a química vigente nos laboratórios educacionais de síntese ter sido implementada antes da emergência da QV, traduzindo uma pesada herança histórica que levará tempo a corrigir (o que está de acordo com o observado por Andraos) [71]. A maior verdura encontrada para alguns protocolos de certos compostos é, provavelmente, um resultado de decisões aleatórias dos seus proponentes, não de decisões intencionalmente dirigidas a obter verdura.

Por outro lado, o estudo permitiu precisar o alcance do processo de obter protocolos de verdura aumentada descrito anteriormente [22,23], a partir de protocolos recolhidos na literatura educacional: são vulgares casos em que o processo não resulta, mas isto é uma consequência histórica de a química sintética ter sido desenvolvida e ensinada sem atender ao requisito de minimizar os seus impactos nocivos sobre o ambiente e saúde humana – ou seja, o requisito de maximizar a verdura que só emergiu com a QV.

CONCLUSÕES

Este estudo permitiu encontrar novas potencialidades da métrica holística EV para análise de verdura de sínteses realizadas em laboratórios de ensino universitário. A EV permite realizar uma avaliação detalhada da verdura das diferentes fases do processo de síntese, sendo assim útil em várias situações, nomeadamente: avaliar os protocolos por fases (reação, isolamento e purificação do produto), de modo a saber os respetivos contributos para o processo global da síntese; comparar detalhadamente protocolos alternativos propostos para uma mesma síntese; e, eventualmente, elaborar um protocolo alternativo mais verde por simples combinação de fases.

A análise dos resultados obtidos neste estudo mostra que, frequentemente, o work-up pode ser mais problemático para a verdura do processo de síntese do que a reação química. Assim, é necessário incutir nos alunos a necessidade de dar mais atenção ao papel do work-up nas sínteses e de, no contexto da QV, desenvolver/pesquisar técnicas de isolamento e purificação mais verdes.

Por outro lado, o estudo sugere que, em muitos casos, as experiências de síntese realizadas no Ensino Superior ainda não têm sido selecionadas e trabalhadas de modo a suportar a utilização dos fundamentos da QV na concretização laboratorial desta; e que, embora os esforços de otimização da verdura possam proporcionar resultados positivos, os ga-

nhos são frequentemente limitados. Isto não é inesperado porque as sínteses vigentes foram propostas num quadro em que os impactos negativos da química eram ignorados ou menosprezados, pelo que não incluíam como objetivo a minimização destes, que é afinal a perseguição da verdura – ou seja, o objetivo da QV.

AGRADECIMENTOS

O trabalho de MGTCR e RCCD recebeu apoio financeiro da União Europeia (fundo FEDER através COMPETE) e fundos nacionais (FCT, Fundação para a Ciência e a Tecnologia) através do projeto Pest-C/EQB/LA0006/2013.

REFERÊNCIAS

- [1] T.J. Collins, “Introducing Green Chemistry in Teaching and Research”, *J. Chem. Ed.* **72** (1995) 965-966
- [2] D.A. Costa, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, “Uma revisão da bibliografia sobre o ensino da Química Verde”, *Química – Bol. SPQ* **109** (2008) 47-51; D.A. Costa, *Métricas de Avaliação da Química Verde – Aplicação no Ensino Secundário*, tese de doutoramento, 2011, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
- [3] J. Andraos, A.P. Dicks, “Green chemistry teaching in higher education: a review of effective practices”, *Chem. Educ. Res. Pract.* **13** (2012) 69-79
- [4] D.A. Costa, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, “Análise da Verdura das Atividades Laboratoriais do 10º Ano do Ensino Secundário”, *Química – Bol. SPQ* **115** (2009) 41-49; idem, 11º Ano, **123** (2011) 63-72
- [5] I.P. Martins e outros, *Programa de Física e Química A – 10º Ano, Componente de Química*, Ministério da Educação: Departamento do Ensino Secundário, 2001; idem, 11º Ano, 2003
- [6] I.P. Martins e outros, *Programa de Química 12º Ano, Curso Científico – Humanístico de Ciências e Tecnologias*, Ministério da Educação, 2004
- [7] J.G. Smith, “Organic Chemistry – 3rd edition”, McGraw-Hill, New York, 2011
- [8] P. Vollhardt, N. Schore, “Organic chemistry structure and function – 6th edition”, W. H. Freeman, New York, 2011
- [9] J. McMurry, “Organic Chemistry – 8th edition”, Thomson Higher Education, Belmont, 2012
- [10] A.A.S.C. Machado, “Química e Desenvolvimento Sustentável”, *Química – Bol. SPQ* **95** (2004) 59-67
- [11] J.L. Tucker, “Green chemistry: cresting a summit toward sustainability”, *Org. Process Res. Dev.* **14** (2010) 328-331
- [12] M. Burmeister, F. Rauch, I. Eilks, “Education for Sustainable Development (ESD) and chemistry education” *Chem. Educ. Res. Pract.* **13** (2012) 59-68
- [13] A. Lapkin, D.J.C. Constable, “Green Chemistry Metrics: Measuring and Monitoring Sustainable Processes”, Wiley, Oxford, 2009
- [14] A.A.S.C. Machado, “Introdução às Métricas da Química

- Verde: Uma Visão Sistêmica”, Editora UFSC, Florianópolis, 2014
- [15] F.G. Calvo-Flores, “Sustainable Chemistry Metrics”, *ChemSusChem* **2** (2009) 905-919
- [16] C. Jimenez-Gonzalez, D.J.C. Constable, C.S. Ponder, “Evaluating the “Greenness” of chemical processes and products in the pharmaceutical industry – a green metrics primer”, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1485-1498
- [17] P.T. Anastas, J.C. Warner, “Green Chemistry: Theory and Practice”, Oxford University Press, London, 1998
- [18] S.K. Ritter, “Green Chemistry”, *Chem. Eng. News* **79** (2001) 27-34: <http://pubs.acs.org/cen/coverstory/7929/7929greenchemistry.html> (acedido em 20-06-2015)
- [19] M.G.T.C. Ribeiro, D.A. Costa, A.A.S.C. Machado, ““Green Star”: a holistic Green Chemistry metric for evaluation of teaching laboratory experiments”, *Green Chem. Lett. and Rev.* **3:2** (2010) 149-159
- [20] M.G.T.C. Ribeiro, D.A. Costa, A.A.S.C. Machado, “Uma métrica gráfica para avaliação holística da verduza de reacções laboratoriais – Estrela Verde”, *Quím. Nova* **33** (2010) 759-764
- [21] M.G.T.C. Ribeiro, S.F. Yunes, A.A.S.C. Machado, “Assessing the greenness of chemical reactions in the laboratory using updated holistic graphic metrics based on the globally harmonized system of classification and labeling of chemicals”, *J. Chem. Educ.* **91** (2014) 1901-1908
- [22] R.C.C. Duarte, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, “Avaliação da “microverdura” de sínteses com a estrela verde”, *Quím. Nova* **37** (2014) 1085-1093
- [23] R.C.C. Duarte, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, “Using green star metrics to optimize the greenness of literature protocols for syntheses”, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 1024-1034
- [24] Catálogo digital de verduza de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: educa.fc.up.pt/documentosQV/EV/Construir_EV_10_pontas.xlsx (acedido em 15-07-2015)
- [25] Catálogo digital de verduza de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: educa.fc.up.pt/documentosQV/EV/Construir_EV_6_pontas.xlsx (acedido em 15-07-2015)
- [26] Catálogo digital de verduza de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde – Construção da Estrela Verde: http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/construcao_ev (acedido em 15-07-2015)
- [27] Catálogo digital de verduza de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde – Acetilacetato de cobalto(III): <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sinteses/1> (acedido em 15-07-2015)
- [28] Catálogo digital de verduza de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sinteses/todas> (acedido em 15-07-2015)
- [29] UC web: <https://woc.uc.pt/quimica/getFile.do?tipo=2&id=1438> (*Departamento de Química da Universidade de Coimbra*, acedido em 20-06-2015)
- [30] C. Glidewell, Metal Acetylacetonate Complexes: Preparation and Characterization, in J. Woollins Ed., “Inorganic Experiments, 2nd ed.”, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Exp. 3.16
- [31] UBC web: <https://www.chem.ubc.ca/faculty/wassell/CHEM415MANUAL/Experiment8/Experiment8.htm> (University of British Columbia, acedido em 01-05-2011)
- [32] Z. Szafran, R.M. Pike, M.M. Singh, “Microscale Inorganic Chemistry – A Comprehensive Laboratory Experience”, Wiley, New York, 1991
- [33] Colby web: <http://www.colby.edu/chemistry/Grants/CH141L4CrFall2002.pdf> (Colby College, acedido em 20-06-2015)
- [34] UMASS web: <http://people.chem.umass.edu/pkhalifah/chem242/242-S2007-EP/2007-5-CrCF-EP.pdf> (University of Massachusetts Amherst, acedido em 20-06-2015)
- [35] IST web: <https://fenix.ist.utl.pt/disciplinas/lq-i/2010-2011/1-semester> (*Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa*, acedido em 01-02-2011)
- [36] V.K.L. Osorio, M. Ferreira, “The Synthesis of Oxobis(2,4-pentanedionato)vanadium(IV) Revisited”, *Quím. Nova* **14** (1991) 162-164
- [37] UC web: <https://woc.uc.pt/quimica/class/getmaterial.do?idclass=206&idyear=6> (*Departamento de Química da Universidade de Coimbra*, acedido em 01-02-2011)
- [38] B.E. Douglas, “Inorganic Syntheses – Vol. XVIII”, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1978
- [39] FCUP web: https://sigarra.up.pt/fcup/disciplinas_geral.FormView?P_CAD_CODIGO=Q213&P_ANO_LECTIVO=2010/2011&P_PERIODO=1S (*Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*, acedido em 01-02-2011)
- [40] Plymouth web: http://oz.plymouth.edu/~jsduncan/courses/2010_Fall/InorganicChemistry/Labs/5-MultiOxStatesTin.pdf (*Plymouth State University*, acedido em 01-07-2011)
- [41] H. Sisler, L.F. Audrieth, “Potassium nitrilosulfonate”, *J. Am. Chem Soc.* **60** (1938) 1947-1948
- [42] J.R. Hall, R.A. Johnson, “Hydrolysis of Potassium Nitrilosulfonate Dihydrate”, *Phosphorous Sulfur Relat. Elem.* **3:2** (1977) 175-178
- [43] G. Pass, H. Sutcliffe, “Practical Inorganic Chemistry – 2nd edition”, Chapman and Hall, London, 1974
- [44] UAM web: http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/jpn/Q_Inorganica/LABORATORIO/PREPARACION_DEL_TRIOXALATO_ALUMINATO_DE_POTASIO.pdf (Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, acedido em 20-06-2015)
- [45] D.M. Adams, J.B. Raynor, “Advanced Practical Inorganic Chemistry”, John Wiley & Sons, Ltd, London, 1965
- [46] W.G. Palmer, “Experimental Inorganic Chemistry”, Cambridge University Press, London, 1965
- [47] UNAV web: <http://www.unav.es/adi/servlet/Web2?course=80979912&action=verWeb&pagina=71384> (*Universidad de Navarra*, acedido em 01-12-2011)
- [48] G. Marr, B.W. Rockett, “Practical Inorganic Chemistry”, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1972

- [49] UC web: <https://woc.uc.pt/quimica/class/getmaterial.do?idclass=252&idyear=6> (*Departamento de Química da Universidade de Coimbra*, acessado em 01-02-2011)
- [50] UA web: <http://www.ua.pt/ensino/PageDisc.aspx?id=2524> (*Universidade de Aveiro*, acessado em 01-04-2011)
- [51] F.G. Mann, B.C. Saunders, "Practical Organic Chemistry - 4th edition", Longmans, Green and Co, London, 1960
- [52] FCUP web: https://sigarra.up.pt/fcup/pt/conteudos_geral.ver?pct_pag_id=1011118&pct_parametros=pv_ocorrendencia_id=175587&pct_ocorrendencia_id=175587&pct_grupo=1531#1531 (*Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*, acessado em 01-02-2011)
- [53] Goffs web: <http://www.goffs.herts.sch.uk/Subjects/MWA/A2%20CHEM/F324/CarboxylicAcids&Esters/CarboxylicAcidsWS/CarboxylicAcidsPractical2.pdf> (Goffs School, acessado em 01-04-2013)
- [54] A.H. Blatt, H. Gilman *et al.*, "Organic Syntheses, collective volume I - 2nd edition", John Wiley & Sons, Inc, New York, 1958
- [55] M.E. Fourneau *et al.*, "Synthèses Organiques", Masson et C^{ie}, Éditeurs, Paris, 1935
- [56] A.I. Vogel, "A Text-Book of Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co, Ltd, London, 1948
- [57] H.D. Durst, G.W. Gokel, "Experimental Organic Chemistry - 2nd edition", McGraw-Hill Book Company, New York, 1987
- [58] S.S. Stradling, C.L. Gage, "And the winner is... A multistep synthesis for the Introductory Organic Course", *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 1116-1117
- [59] UA web: <http://www.ua.pt/ensino/PageDisc.aspx?id=2528> (*Universidade de Aveiro*, acessado em 01-04-2011)
- [60] V.J. Belinelo *et al.* "Insignificant level of *in vitro* cytotoxicity, anti-rotavirus, antibacterial, and antifungal activities of N-alkylmaleamic acids", *J. Pharm. Negative Results* **4** (2013) 19-25
- [61] UFSM web: <http://w3.ufsm.br/lab2228/docs/Tecnicas-aulas-experimentais-pdf.pdf> (*Universidade Federal de Santa Maria*, acessado em 20-06-2015)
- [62] AMU web: <http://www.staff.amu.edu.pl/~psorg/serp.pdf> (*Adam Mickiewicz University*, acessado em 20-06-2015)
- [63] UTFPR web: <http://pessoal.utfpr.edu.br/alessandrab/arquivos/Pratica1PQ.pdf> (*Universidade Tecnológica Federal do Paraná*, acessado em 01-04-2013)
- [64] Westfield web: http://www.westfield.ma.edu/cmasi/organic_lab/organic2_lab/isoamylacetate.pdf (*Westfield State University*, acessado em 20-06-2015)
- [65] A. Wolfson, D. Saidkarimov, C. Dlugy, D. Tavor, "Green synthesis of isoamyl acetate in glycerol triacetate", *Green Chem. Lett. and Rev.* **2** (2009) 107-110
- [66] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, R.G. Engel, "A Small Scale Approach to Organic Laboratory Techniques - 3rd edition", Brooks/ Cole, Cengage Learning, Belmont, 2011
- [67] Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sinteses/26/90> (acessado em 15-07-2015)
- [68] F. Roschangar, R.A. Sheldon, C.H. Senanayake, "Overcoming barriers to green chemistry in the pharmaceutical industry - the Green Aspiration Level™ concept", *Green Chem.* **17** (2015) 752-768
- [69] Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde - Éster isoamílico, Protocolo U: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sinteses/16/35/U> (acessado em 15-07-2015)
- [70] A.A.S.C. Machado, "Das dificuldades da Química Verde aos Segundos Doze Princípios", *Química - Bol. SPQ.* **110** (2008) 33-40
- [71] J. Andraos, M. Sayed, "On the Use of "Green" Metrics in the Undergraduate Organic Chemistry Lecture and Lab To Assess the Mass Efficiency of Organic Reactions", *J. Chem. Educ.* **84** (2007) 1004-1010



Contribua para a
BOA QUÍMICA das
suas revistas!



NOVA CLASSIFICAÇÃO E ROTULAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS: REGULAMENTO CLP

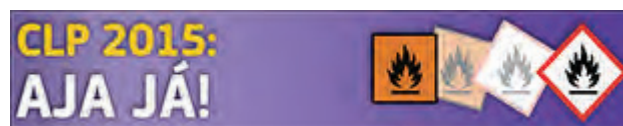
Cristina Galacho

Departamento de Química da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora e Laboratório Hercules
pcg@uevora.pt

New Classification and Labelling of Chemicals: The CLP Regulation – *As of 1st of June 2015 the regulation (EC) n° 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures named as “CLP regulation” or in short “CLP”, is the sole legislation for the classification and labelling of substances and mixtures.*

This paper presents a broad overview on the CLP, namely background, definition, main objectives, structure, scope, exemption, implementation, basic principles of classification and labelling, the new hazard pictograms, and the national authorities responsible for their implementation and enforcement.

A partir de 1 de junho de 2015 o regulamento (CE) n° 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, também designado por “regulamento CLP” ou simplesmente por “CLP”, é a única legislação aplicável à classificação e rotulagem de substâncias e misturas. Neste artigo apresenta-se uma panorâmica geral sobre o referido regulamento, nomeadamente, antecedentes, definição, principais objetivos, estrutura, âmbito de aplicação e isenção, datas de implementação, princípios básicos de classificação e rotulagem, onde se incluem os novos pictogramas de perigo, e ainda as autoridades nacionais responsáveis pela sua aplicação e cumprimento.



INTRODUÇÃO

O uso de produtos químicos visando o aumento da qualidade de vida das populações é uma prática comum em todo o mundo. Para além dos seus indiscutíveis benefícios, os produtos químicos podem envolver potenciais efeitos adversos quer para os seres humanos quer para o meio ambiente. Como tal, vários países e organizações, desenvolveram, ao longo de anos, leis ou regulamentos relativos à sua classificação e rotulagem [1].

Atualmente ainda são utilizados, à escala internacional, vários sistemas de classificação e rotulagem de produtos químicos. Apesar das similaridades apresentadas em diversos aspetos as diferenças existentes são significativas para permitirem dissemelhanças na classificação e na rotulagem. Por exemplo, o mesmo produto químico pode ser classificado como “tóxico” nos Estados Unidos, “prejudicial” na União Europeia e “não perigoso” na China [1-3]. Adicionalmente pode ainda apresentar diferentes rótulos ou fichas de dados de segurança (FDS) consoante o país ou região do qual é proveniente [1].

Para eliminar tais disparidades, facilitando o comércio mundial e protegendo simultaneamente a saúde humana e o ambiente, foi internacionalmente reconhecido na Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e Desenvolvimento, realizada no Rio de Janeiro em junho de 1992,

que seria vantajoso a existência de um Sistema Mundial Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos [2,3].

A decisão de desenvolvimento do referido sistema, sob a égide da Organização das Nações Unidas (ONU), ficou expressa, na forma de mandato internacional, na Agenda 21, capítulo 19 (Gestão ambientalmente saudável das substâncias químicas tóxicas, incluindo a prevenção do tráfico ilegal internacional de produtos tóxicos e perigosas) conforme o transcrito:

“Criar um sistema globalmente harmonizado para a classificação de perigos e um sistema compatível de rotulagem, incluindo fichas de dados de segurança e símbolos facilmente entendíveis, se exequível, até ao ano de 2000” [4].

Após anos de trabalho o Sistema Mundial Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, GHS (do inglês, *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*), foi formalmente adotado pelo Conselho Económico e Social das Nações Unidas, em dezembro de 2002, [1,2,5-7] e publicado em 2003 no denominado “Purple Book”. Desde então o GHS tem sido atualizado, revisto e melhorado de dois em dois anos encontrando-se atualmente vigente a versão de 2013 [4]. Refira-se que a revisão de 2015 já se encontra em preparação mas, até à data, ainda não foi publicada [1].

O objetivo deste sistema é melhorar a proteção da saúde humana e do meio ambiente, harmonizando:

- Os critérios de classificação de produtos químicos de acordo com os seus potenciais perigos físicos, para a saúde e para o ambiente;
- Os requisitos para a comunicação dos seus potenciais perigos através de rótulos e fichas de dados de segurança [6,8].

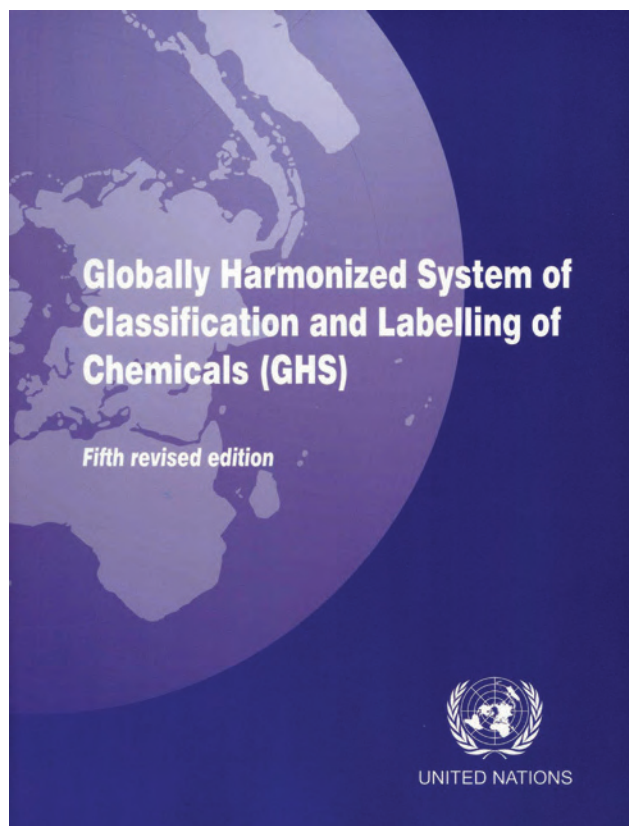


Figura 1 – Capa do “Purple Book”

(*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals: GHS Rev.5. 2013*)

O GHS é um acordo internacional não vinculativo, constituído por um conjunto de recomendações internacionais, o que implica que a sua aplicação possa ser opcional [4]. No entanto a União Europeia, que através dos Estados Membros e da Comissão Europeia participou no seu desenvolvimento, tal como a grande maioria dos países, pretendeu torná-lo obrigatório implementando-o na legislação comunitária sob a forma do Regulamento (CE) n.º 1272/2008 [2,6], o qual constituiu o âmbito deste artigo.

Referira-se que o GHS foi elaborado em blocos (*building block approach*), de forma a facilitar a aplicação nos di-

ferentes países ou regiões, sendo cada um deles livre para adotar integralmente todas as recomendações ou apenas parte delas [4].

O REGULAMENTO CLP

Tal como referido anteriormente o “regulamento CLP” ou “CLP” (do inglês, *Classification, Labelling and Packaging*) é o regulamento (CE) n.º1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro de 2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas. O presente regulamento também pode ser designado pela sigla CRE relativa à sua denominação em língua portuguesa sendo, no entanto, a CLP a de uso mais generalizado [5,9].

O regulamento CLP foi publicado no Jornal Oficial da União em 31 de dezembro de 2008 e entrou em vigor em 20 de janeiro de 2009. Altera e revoga, de forma progressiva, as Diretivas 67/548/CEE e 1999/45/CE relativas, respetivamente, à classificação, embalagem e rotulagem de substâncias e preparações perigosas, e altera, ainda, o Regulamento (CE) n.º1907/2006 relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos, REACH (do inglês de *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) [5,6].

Com o CLP a União Europeia alinha o anterior sistema de classificação de substâncias químicas e preparações perigosas, construído com base em 40 anos de experiência adquirida mediante implementação da legislação comunitária sobre produtos químicos, com a segunda revisão do GHS. Assegura, ainda, a coerência entre as regras de classificação e rotulagem aplicáveis à colocação no mercado e às aplicáveis ao transporte de mercadorias perigosas [2,5,6].

Como regulamento caracteriza-se pela sua aplicabilidade direta, isto é, pelo facto de não ter que ser transposto para o direito nacional e de conferir diretamente direitos ou impor obrigações em todos os Estados-Membros ao mesmo nível que uma lei nacional. Em Portugal é executado, na ordem jurídica interna, pelo Decreto-Lei n.º 220/2012, de 10 de outubro [6,10].

Objetivos

O CLP tem como principais objetivos garantir um nível elevado de proteção da saúde humana e do ambiente, bem como a livre circulação das substâncias, das misturas e de

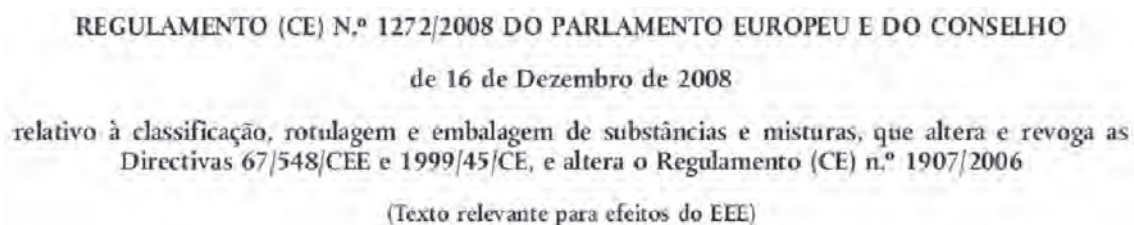


Figura 2 – Frontispício do regulamento CLP, versão portuguesa [5]

determinados artigos específicos, reforçando simultaneamente a competitividade e a inovação [5,6].

A persecução dos referidos objetivos é assegurada mediante a harmonização dos critérios de classificação de substâncias e misturas, no que respeita a perigos físicos, perigos para a saúde humana e para o ambiente, e ainda, perigos para a camada de ozono, e das regras em matéria de rotulagem e embalagem de substâncias e misturas perigosas [5].

O CLP deverá ainda permitir às empresas a determinação das propriedades das substâncias e misturas que deverão conduzir à sua classificação como perigosas, para que os potenciais perigos associados às mesmas sejam adequadamente identificados e comunicados aos utilizadores mediante rótulos e, sempre que for oportuno, fichas de dados de segurança [3,5,7,11].

Estrutura

Este regulamento encontra-se estruturado em duas partes. A primeira constitui o corpo do diploma legal com as regras gerais e os princípios condutores e a segunda é composta pelos anexos com todos os detalhes técnicos, nomeadamente:

- Anexo I: Requisitos de classificação e rotulagem para substâncias e misturas perigosas;
- Anexo II: Regras especiais aplicáveis à rotulagem e embalagem de determinadas substâncias e misturas;
- Anexo III: Lista de advertências de Perigo, informações suplementares sobre os perigos (EUH) e elementos suplementares do rótulo;
- Anexo IV: Lista das recomendações de Prudência;
- Anexo V: Pictogramas de Perigo;
- Anexo VI: Classificação e rotulagem harmonizadas de determinadas substâncias perigosas;
- Anexo VII: Quadro de correspondência entre a classificação estabelecida pela Diretiva 67/548/CEE e a classificação estabelecida pelo presente regulamento [5].

Âmbito de aplicação e isenção

Regra geral o CLP aplica-se ou deverá aplicar-se a todas as substâncias e misturas fornecidas na União Europeia, exceto se houver legislação comunitária que estabeleça regras mais específicas sobre classificação e rotulagem.

Por substância entende-se “um elemento químico e seus compostos, no estado natural ou obtidos por qualquer processo de fabrico, incluindo qualquer aditivo necessário para preservar a sua estabilidade e qualquer impureza que derive do processo utilizado, mas excluindo qualquer solvente que possa ser separado sem afetar a estabilidade da substância nem modificar a sua composição” e por mistura “uma mistura ou solução composta por duas ou mais substâncias” [5,6].

O presente regulamento não se aplica a:

- Substâncias e misturas radioativas;
- Substâncias e misturas que sejam objeto de controlo aduaneiro, desde que não sejam objeto de qualquer tratamento ou transformação, e que se encontrem em armazenagem temporária, numa zona franca ou num entreposto franco tendo em vista a sua reexportação, ou em trânsito;
- Substâncias intermédias não isoladas;
- Substâncias e misturas destinadas a atividades de investigação e desenvolvimento não colocadas no mercado, desde que sejam utilizadas em condições controladas de acordo com a legislação comunitária relativa ao ambiente e ao local de trabalho;
- Resíduos.

Também não se aplica às substâncias e misturas na forma acabada e destinadas ao utilizador final, tais como:

- Medicamentos de uso humano;
- Medicamentos de uso veterinário;
- Produtos cosméticos;
- Dispositivos médicos;
- Géneros alimentícios ou alimentos para animais.

Não é ainda aplicável ao transporte aéreo, marítimo, rodoviário, ferroviário ou fluvial de matérias perigosas, exceto nos casos de aplicação das regras específicas relativas à rotulagem das embalagens exteriores, interiores e únicas [6,7].

Datas de implementação

Tal como já foi anteriormente referido o regulamento CLP alterou e revogou, de forma progressiva, a legislação em vigor na União Europeia relativa ao assunto em causa, tal como se ilustra nas tabelas 1 e 2 - cronogramas de implementação do CLP aplicado, respetivamente, a substâncias e misturas.

A sua implementação foi faseada pelo que nem todas as disposições foram obrigatórias imediatamente após a sua entrada em vigor em 20 de janeiro de 2009. Existiram, no entanto, duas datas importantes relativas à classificação e rotulagem de substâncias e de misturas:

- 1 de dezembro de 2010: o CLP substituiu a diretiva comunitária em matéria de classificação, rotulagem e embalagem de substâncias

Refira-se que até ao dia 1 de dezembro de 2012 não era obrigatório rotular e embalar de novo, de acordo com o este regulamento, as substâncias classificadas, rotuladas e embaladas em conformidade com a Diretiva 67/548/CEE e colocadas no mercado antes de 1 de dezembro de 2010. Tal só passou a ser obrigatório a partir da referida data.

- 1 de junho de 2015: o CLP substituiu a diretiva comunitária em matéria de classificação, rotulagem e embalagem de preparações atualmente designadas por misturas.

No que diz respeito às misturas o prazo para a aplicação do regulamento é mais dilatado e, até ao dia 1 de junho de 2017, não é obrigatório rotular e embalar de novo, de acordo com o CLP, as misturas classificadas, rotuladas e embaladas em conformidade com a Diretiva 1999/45/CE e colocadas no mercado antes de 1 de junho de 2015.

Em resumo, a partir de 1 de Junho de 2015, data final do período de transição, as diretivas 67/548/CEE e 1999/45/CE foram revogadas e entraram em vigor as seguintes regras:

- As substâncias devem ser classificadas apenas em conformidade com o Regulamento CLP;
- As misturas devem ser classificadas, rotuladas e embaladas apenas em conformidade com o Regulamento CLP excetuando a situação anteriormente referida;
- As classificações de substâncias e misturas em conformidade com o Regulamento CLP devem ser indicadas na ficha de dados de segurança.

Caso as empresas pretendam aplicar as regras do Regulamento CLP antes das datas limite, deverão utilizar no rótulo apenas a informação de acordo com esse regulamento; as fichas de dados de segurança deverão ter a classificação da substância ou mistura de acordo com ambos os sistemas de classificação [6,7,12].

Princípios básicos de classificação e rotulagem de acordo com o CLP

Todos os produtos químicos colocados no mercado, independentemente da sua quantidade, devem ser classificados e rotulados.

Classificação

A classificação de uma substância ou mistura reflete o tipo e a gravidade dos perigos que a mesma comporta, ou seja, o seu potencial para causar danos aos seres humanos ou ao ambiente.

Tem por base três grandes classes de perigo, a natureza do perigo físico, para a saúde ou para o ambiente, divididas em categorias de perigo [5-7,13].

O regulamento europeu define 28 classes de perigo, nomeadamente, 16 classes de perigo físico, 10 classes de perigo para a saúde, 1 classe de perigo ambiental e mais 1 classe, suplementar da UE, de substâncias perigosas para a camada de ozono, que se listam em seguida:

Perigos físicos

- Explosivos
- Gases inflamáveis
- Aerossóis inflamáveis
- Gases comburentes
- Gases sob pressão

Tabela 1 – Cronograma de implementação do CLP para substâncias [adaptado de 6]

Substâncias	2010 < 1 dez	2011	2012* > 1 dez	...	2015 ≥ 1 junho
Classificação	Dir. 67/548/CEE ou Dir. 67/548/CEE+ CLP	Dir. 67/548/CEE + CLP	CLP		CLP
Rotulagem e Embalagem	Dir. 67/548/CEE ou CLP	CLP	CLP		CLP
FDS	Dir. 67/548/CEE ou Dir. 67/548/CEE + CLP	Dir. 67/548/CEE + CLP	CLP		CLP

* Não é obrigatório rotular e embalar de novo se a substância tiver sido colocada no mercado até 1 dezembro de 2010.

Tabela 2 – Cronograma de implementação do CLP para misturas [adaptado de 6]

Misturas	2010 < 1 dez	...	2015* > 1 junho	...	2017 > 1 junho
Classificação	Dir. 99/45/CE ou Dir. 99/45/CE+ CLP		CLP		CLP
Rotulagem e Embalagem	Dir. 99/45/CE ou CLP		CLP		CLP
FDS	Dir. 99/45/CE ou Dir. 99/45/CE+ CLP		CLP		CLP

* Não é obrigatório rotular e embalar de novo se a mistura tiver sido colocada no mercado até 1 junho de 2015.

06. Líquidos inflamáveis
07. Sólidos inflamáveis
08. Substâncias e misturas auto-reativas
09. Líquidos pirofóricos
10. Sólidos pirofóricos
11. Substâncias e misturas suscetíveis de auto-aquecimento
12. Substâncias e misturas que, em contacto com a água, libertam gases inflamáveis
13. Líquidos comburentes
14. Sólidos comburentes
15. Peróxidos orgânicos
16. Corrosivo para os metais

▪ Perigos para a saúde

01. Toxicidade aguda
02. Corrosão/irritação cutânea
03. Lesões oculares graves/irritação ocular
04. Sensibilização respiratória ou cutânea
05. Mutagenicidade em células germinativas
06. Carcinogenicidade
07. Toxicidade reprodutiva
08. Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição única
09. Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição repetida
10. Perigo de aspiração

▪ Perigos para o ambiente

01. Perigoso para o ambiente aquático

▪ Classe de perigo suplementar da UE

01. Perigoso para a camada de ozono

Por sua vez, as classes de perigo estão divididas em **categorias de perigo**, que especificam a gravidade do perigo como, por exemplo, toxicidade aguda, categorias 1 (a mais gravosa) a 4 (a menos gravosa) [6].

Em algumas classes de perigo estabelece-se uma distinção dependendo da via de exposição (oral, cutânea, inalação) ou da natureza dos seus efeitos (por exemplo: irritação do trato respiratório, efeitos narcóticos).

Para informação adicional consultar o anexo I do Regulamento CLP onde se encontram os requisitos de classificação e rotulagem para substâncias e misturas perigosas. São estabelecidos os critérios de classificação, em classes de perigo e suas subdivisões, e estabelecidas disposições adicionais quanto à forma como os critérios devem ser preenchidos [5,6].

Cabe aos fabricantes, importadores e utilizadores a jusan-te procederem à classificação das substâncias ou misturas destinadas a ser colocadas no mercado recorrendo a uma ou às duas abordagens seguintes:

- Utilização de classificações harmonizadas constantes no regulamento CLP;
- Auto-classificação por aplicação dos critérios estabelecidos no regulamento CLP.

No caso das substâncias, a auto-classificação deve ser feita para os perigos relativamente aos quais não existe uma classificação harmonizada. As misturas deverão ser sempre auto-classificadas, ou seja, devem ser avaliadas a fim de determinar se cumprem os critérios de classificação. Para esta avaliação, devem ser tidas em consideração todas e quaisquer classificações harmonizadas das substâncias contidas na mistura.

As substâncias que, mesmo não sendo colocadas no mercado, estão sujeitas a registo no âmbito do Regulamento REACH ou à notificação da sua classificação e rotulagem no âmbito do Regulamento CLP, também devem ser classificadas [13].

Rotulagem

As substâncias e misturas classificadas como perigosas devem ser rotuladas e embaladas em conformidade com a respetiva classificação, por forma a assegurar uma proteção apropriada e a facultar as informações essenciais aos seus destinatários [5,8,12,13].

No CLP estão previstos dois instrumentos destinados à comunicação dos perigos inerentes às substâncias e misturas, nomeadamente, rótulos e fichas de dados de segurança.

O rótulo é a principal fonte de informação e, de entre os dois, é o único instrumento de comunicação destinado aos consumidores finais, mas pode igualmente servir como chamada de atenção para a informação mais completa presente nas fichas de dados de segurança [5].

Assim, os elementos que devem constar no rótulo da embalagem de uma substância ou mistura, classificadas como perigosas, são:

- Nome, endereço e número de telefone do(s) fornecedor(es) da substância ou mistura;
- Quantidade nominal da substância ou mistura;
- Identificadores do produto.

Se for caso disso:

- Pictogramas de perigo;
- Palavras-sinal;
- Advertências de perigo;

- Recomendações de prudência;
- Seção de informação suplementar.

Poderá ainda incorporar informações adicionais exigidas por outros diplomas legais, por exemplo, relativos aos produtos biocidas, produtos fitofarmacêuticos, detergentes e embalagens com aerossóis.

Para uma substância ou mistura colocada no mercado nacional o rótulo deve estar redigido em língua portuguesa; no entanto, é possível a utilização de outros idiomas, desde que as informações apresentadas sejam exatamente as mesmas [6].

Pictogramas de perigo

Um pictograma de perigo é uma composição gráfica que inclui um símbolo e outros elementos gráficos, tais como um bordo, um motivo de fundo ou uma cor, destinados a transmitir informações específicas sobre o perigo em causa, isto é, informações sobre os efeitos nocivos de uma determinada substância ou mistura na saúde humana ou no meio ambiente [5,9,14].

No CLP estão definidos nove pictogramas de perigo, que têm a forma de um losango vermelho com fundo branco, e que substituem ou irão substituir os sete símbolos de perigo negros sobre fundo laranja previstos na legislação anterior [15].

Tal como já foi anteriormente referido, desde 1 de dezembro de 2010, algumas substâncias e misturas foram já rotuladas em conformidade com o CLP, mas os símbolos de perigo antigos ainda podem estar no mercado até 1 de junho de 2017. Até lá é possível encontrar, no supermercado ou nas prateleiras de uma droguaria, produtos de uso corrente como, por exemplo, detergentes, rotulados quer com o pictograma quer com o símbolo de perigo.

Na figura 3 apresentam-se os pictogramas de perigo e o seu respetivo significado assim como exemplos de produtos onde podem ser encontrados e ainda os símbolos de perigo eliminados ou a serem eliminados. Para informação mais detalhada consultar os sítios da *internet* da ECHA (acrónimo de *European Chemicals Agency*) [16], da Agência Europeia para a Segurança e Saúde no Trabalho [15] e do CNRS (acrónimo de *Centre National de la Recherche Scientifique*) [17].

Pictograma de Perigo	Significado Exemplos de produtos onde pode ser encontrado	Símbolo(s) de Perigo
Perigos Físicos		
 Inflamável	Gás extremamente inflamável Gás inflamável Aerossol extremamente inflamável Aerossol inflamável Líquido e vapor facilmente inflamáveis Líquido e vapor inflamáveis Sólido inflamável Gasolina, solvente de verniz de unhas	
 Comburente	Pode provocar ou agravar incêndios; comburente Risco de incêndio ou de explosão; muito comburente Agentes de branqueamento (lixívia), oxigénio para fins clínicos	
 Explosivo	Explosivo instável Explosivo; perigo de explosão em massa Explosivo; perigo grave de projeções Explosivo; perigo de incêndio, sopro ou projeções Perigo de explosão em massa em caso de incêndio Fogo-de-artifício, munições	
 Gás sob pressão	Contém gás sob pressão; risco de explosão sob a ação do calor. Contém gás refrigerado; pode provocar queimaduras ou lesões criogénicas. Garrafas para gases	—

(continua)

(continuação)

Perigos para a Saúde		
 <p>Perigo para a saúde</p>	<p>Pode provocar irritação das vias respiratórias Pode provocar sonolência ou vertigens Pode provocar uma reação alérgica cutânea Provoca irritação ocular grave Provoca irritação cutânea Nocivo por ingestão Nocivo em contacto com a pele Nocivo por inalação Prejudica a saúde pública e o ambiente ao destruir o ozono na alta atmosfera</p> <p>Detergentes, produtos de limpeza, fluidos refrigerantes</p>	
 <p>Corrosivo</p>	<p>Pode ser corrosivo para os metais Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves</p> <p>Limpa-canalizações, ácido acético, ácido clorídrico, amoníaco</p>	
 <p>Toxicidade aguda</p>	<p>Mortal por ingestão Mortal em contacto com a pele Mortal por inalação Tóxico por ingestão Tóxico em contacto com a pele Tóxico por inalação</p> <p>Pesticidas, produtos biocidas, metanol</p>	 
 <p>Perigo grave para a saúde</p>	<p>Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias Afeta os órgãos Pode afetar os órgãos Pode afetar a fertilidade ou o nascituro Suspeito de afetar a fertilidade ou o nascituro Pode provocar cancro Suspeito de provocar cancro Pode provocar anomalias genéticas Suspeito de provocar anomalias genéticas Quando inalado, pode provocar sintomas de alergia ou de asma ou dificuldades respiratórias</p> <p>Gasolina, petróleo de iluminação</p>	 
Perigos para o Ambiente		
 <p>Perigo para o ambiente</p>	<p>Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros</p> <p>Pesticidas, produtos biocidas, gasolina,</p>	

Figura 3 – Pictogramas de perigo, respetivo significado, exemplos de produtos onde podem ser encontrados e símbolos de perigo eliminados ou a serem eliminados [5,15,16]

Palavra-sinal: Perigo ou Atenção

A palavra-sinal indica o nível relativo da gravidade dos perigos. A palavra-sinal perigo indica as categorias de perigo mais graves enquanto que a atenção indica as menos graves [5].

Advertências de perigo, H

As advertências de perigo são, tal como a própria designação indicia, advertências atribuídas a uma classe ou categoria de perigo que descreve a natureza dos perigos incluindo, se necessário, o grau de perigo. Especificam em pormenor os riscos advindos da respetiva manipulação [5].

Substituem ou irão substituir as frases indicadoras de riscos (frases R) previstas na legislação anterior [15]. A redação exata de todas as advertências de perigo pode ser consultada no anexo III do CLP [5].

Recomendações de prudência, P

As recomendações de prudência são, tal como a própria designação indicia, recomendações que descrevem a(s) medida(s) aconselhadas para minimizar ou prevenir efeitos adversos resultantes da exposição a uma substância ou mistura perigosa decorrentes da sua utilização ou eliminação [5].

Substituem ou irão substituir as recomendações de prudência (frases S) previstas na legislação anterior [15]. A redação exata de todas as recomendações de prudência pode ser consultada no anexo IV do CLP [5].

Códigos das advertências de perigo e das recomendações de prudência

As advertências de perigo e as recomendações de prudência são codificadas, com um código alfanumérico exclusivo constituído por uma letra e três algarismos, da seguinte forma:

- a letra “H” para advertência de perigo (do inglês, *hazard statement*) ou P para recomendação de prudência (do inglês, *precautionary statement*).
- um dígito que designa o tipo de perigo, por exemplo, 2 para perigos físicos;
- dois números correspondentes à numeração sequencial dos perigos, como a explosividade (códigos de 200 a 210), inflamabilidade (códigos de 220 a 230), etc.

Na tabela 3 apresentam-se os intervalos de códigos para as advertências de perigo e recomendações de prudência [12]. Refira-se que as advertências de perigo que não estão incluídas no GHS são codificadas pela sigla EUH [5].

A título exemplificativo apresenta-se na figura 4 um rótulo de uma embalagem de acetona, destinada a uso laboratorial, e respetivo significado da informação de perigo exibida [8].

Refira-se que a palavra-sinal aplicável à acetona é “perigo” e que esta substância pertence à classe dos líquidos inflamáveis, categoria 2, no que diz respeito aos de perigos físicos e à classe de irritação ocular, categoria 2, no que concerne aos perigos para a saúde.

Fichas de dados de segurança, FDS

As fichas de dados de segurança, FDS, são o principal instrumento de comunicação na cadeia de abastecimento, onde se inclui o utilizador final. Possibilitam que os fabricantes e os importadores cumpram as suas responsabilidades em matéria de gestão de risco comunicando as informações suficientes para permitir uma utilização segura das suas substâncias e misturas, visando a proteção da saúde humana e do ambiente [2,6,12,18,19].

As FDS são constituídas por 16 seções e incluem informações relativas a:

01. Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa
02. Identificação dos perigos
03. Composição/informação sobre os componentes
04. Primeiros socorros
05. Medidas de combate a incêndios
06. Medidas a tomar em caso de fugas adicionais
07. Manuseamento e armazenagem
08. Controlo da exposição/proteção individual
09. Propriedades físicas e químicas
10. Estabilidade e reatividade
11. Informação toxicológica
12. Informação ecológica
13. Considerações relativas à eliminação

Tabela 3 – Intervalos de códigos para as advertências de perigo e recomendações de prudência [12]

Advertências de perigo, H	Recomendações de prudência, P
200 – 299 Perigo físico	1 00 Geral
300 – 399 Perigo para a saúde	2 00 Prevenção
400 – 499 Perigo para o ambiente	3 00 Resposta
	4 00 Armazenamento
	5 00 Eliminação


 <p>TECHNICAL</p> <p>ACETONE ACETON ACETONA ASETONI</p> <p>PRODUCT 20063.365</p> <p>C3H6O M.M 58.08 ADR : 3.11 0,79 kg/l EC label : 200-662-2 Made in EC - EMB 45053</p> <p>51</p> <p>Received : Opened : Hazard and precautionary numbers : H225 - H319 - H336 P210 - P280 - P305+P351+P338 EUH066 CAS : 67-64-1</p> <p>Batch: 12E100948 Spec. Guaranteed until: 05.2017 0011</p> <p>UN 1090</p> <p>VWR   VWR International bvba/sprl - Geldenaaksebaan 464 - B-3001 Haasrode Belgium +3216385011</p>	<p>Pictogramas de Perigo Inflamável, Perigo para a Saúde</p>
	<p>Advertências de perigo, H H225: Líquido e vapor altamente inflamáveis H319: Provoca irritação ocular grave H336: Pode provocar sonolência ou vertigens</p>
	<p>Recomendações de prudência, P Prevenção P210: Manter afastado do calor/fáscia/chama aberta/ superfícies quentes. Não fumar. P280: Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/ proteção ocular / proteção facial.</p> <p>Resposta P305+P351+P338: Se entrar em contato com os olhos: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.</p>
	<p>Informações suplementares sobre os perigos: EUH066: Pode provocar pele seca ou gretada por exposição repetida.</p>

Figura 4 – Rótulo de uma embalagem de acetona, destinada a uso laboratorial, e respetivo significado da informação de perigo exibida

14. Informações relativas ao transporte
15. Informação sobre regulamentação
16. Outras informações

A elaboração das FDS é da responsabilidade do fornecedor de uma substância ou mistura e as mesmas devem ser elaboradas de acordo com formato estabelecido no regulamento REACH [18]. Devem ser redigidas em língua portuguesa, disponibilizadas gratuitamente, em papel ou por meios eletrónicos e o mais tardar até à data do primeiro fornecimento da substância ou mistura.

As fichas de dados de segurança devem ser atualizadas quando estiverem disponíveis novas informações que possam afetar as medidas de gestão dos riscos ou novas informações sobre efeitos perigosos, quando tiver sido concedida ou recusada uma autorização ao abrigo do REACH ou quando tiver sido imposta uma restrição no âmbito do REACH. Refira-se que as FDS substituem as fichas MSDS (*Material Safety Data Sheet*).

Para mais informação sobre FDS consultar o sítio na internet da Agência Europeia dos Produtos Químicos, ECHA [19].

Autoridades Nacionais

Em Portugal as autoridades competentes responsáveis pela aplicação e cumprimento dos regulamentos REACH e CLP são, a Direção Geral das Atividades Económicas (DGAE), entidade coordenadora, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e a Direção Geral da Saúde (DGS).

As referidas autoridades nacionais, atuando cada uma no âmbito das respetivas competências, participam na aplicação da legislação e têm um papel no intercâmbio de informações sobre os riscos das substâncias e das obrigações das pessoas singulares ou coletivas que resultam desta legislação.

Os regulamentos CLP e REACH impõem aos Estados-Membros a obrigação de criarem serviços nacionais de assistência (*helpdesks*) para aconselhamento dos fabricantes, importadores, distribuidores e utilizadores de produtos químicos e de outras partes interessadas sobre as respetivas responsabilidades e obrigações, em complemento aos manuais de orientação disponibilizados pela Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA). O *helpdesk* nacional possui um portal próprio, da responsabilidade da DGAE, o qual pode ser acedido em [7].

A nível Europeu a gestão dos aspetos técnicos, científicos e administrativos inerentes aos referidos regulamentos centra-se na Agência Europeia dos Produtos Químicos [9].

Em suma, a partir de 1 de junho de 2015 o regulamento CLP é a única legislação aplicável à classificação e rotulagem de substâncias e misturas. Tem como principais objetivos assegurar o elevado nível de proteção da saúde e do ambiente, e a livre circulação de substâncias, misturas e artigos.

Os princípios de classificação e rotulagem do presente regulamento baseiam-se no Sistema Mundial Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, GHS, desenvolvido e implementado pela ONU.

O CLP exige que as empresas classifiquem, rotulem e embalem adequadamente os produtos químicos perigosos incluindo os destinados ao consumidor como, por exemplo, produtos de limpeza, antes da sua colocação no mercado.

REFERÊNCIAS

- [1] UNECE
Web: http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html (*United Nations Economic Commission for Europe. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*, acessado em 26-03-2015)
- [2] REACH
Web: <http://www.prc.cnrs-gif.fr/reach/pt/classification.html> (*Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals*, acessado em 26-03-2015)
- [3] Brenntag Portugal
Web: http://www.brenntag-reach.com/pt/downloads/CLP_Brochures/083201_BT_Brochure_GHS_CLP_105x210_12S_POR_final.pdf (*António Martins, CEO Brenntag Portugal. GHS – CLP A nova classificação e rotulagem de produtos químicos perigosos*, acessado em 25-03-2015)
- [4] GHS Rev.5 (2013)
Web: http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev05/English/ST-SG-AC10-30-Rev5e.pdf (*GLOBALY HARMONIZED SYSTEM OF CLASSIFICATION AND LABELLING OF CHEMICALS (GHS) 5th Revised Edition, UNITED NATIONS New York and Geneva, 2013*, acessado em 30-03-2015)
- [5] CLP
Web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:pt:PDF> (*Regulamento (CE) N° 1272/2008 Do parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008 relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas*, acessado em 26-03-2015)
- [6] APA
Web: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=85&sub2ref=422&sub3ref=535#> (*Agência Portuguesa do Ambiente*, acessado em 10-03-2015)
- [7] REACH Helpdesk
Web: [http://www.reachhelpdesk.pt/\(REACH_Helpdesk\)](http://www.reachhelpdesk.pt/(REACH_Helpdesk)), acessado em 26-03-2015)
- [8] C. Galacho “Novos Pictogramas de Perigo: Sabe porque surgiram e o que significam?” *Semanário Registo* **237** (2012) 6-7
- [9] ECHA
Web: <http://echa.europa.eu/pt/regulations> (*European Chemicals Agency. Agência Europeia dos Produtos Químicos*, acessado em 10-03-2015)
- [10] Comissão Europeia
Web: http://ec.europa.eu/atwork/applying-eu-law/index_pt.htm (*Aplicação do direito da União Europeia*, acessado em 25-03-2015)
- [11] IGAMAOT
Web: <http://www.igamaot.gov.pt/informacoes/reach/classificacao-rotulagem-e-embalagem-regulamento-clp/> (*Inspeção-Geral da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território*, acessado em 30-03-2015)
- [12] ECHA:
Guia Web: http://echa.europa.eu/documents/10162/13562/clp_introductory_pt.pdf (*Guia de Orientações introdutórias sobre o Regulamento CRE, ECHA-09-G-01-EN CRE*, acessado em 12-03-2015)
- [13] APA:
FAQ-CLP Web: http://www.apambiente.pt/_zdata/Politicac/CLP/FAQ_CLP.pdf (*Agência Portuguesa do Ambiente. FAQ – Regulamento CLP*, acessado em 30-03-2015)
- [14] OSHA
Web: https://osha.europa.eu/pt/publications/promotional_material/clp-leaflet/view (*Occupational Safety and Health Administration: Agência Europeia para a Segurança e Saúde no Trabalho*, acessado em 15-03-2015)
- [15] Diretiva 1999/45/CE
Web: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0045&from=PT> (*Directiva 1999/45/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 31 de maio de 1999, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das preparações perigosas*, acessado em 30-03-2015)
- [16] ECHA: Pictogramas CRE
Web: <http://echa.europa.eu/pt/chemicals-in-our-life/clp-pictograms> (*Pictogramas CRE*, acessado em 30-03-2015)
- [17] CNRS
Web: <http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip.php?article108&lang=en> (*CNRS: Centre National de la Recherche Scientifique*, acessado em 30-03-2015)
- [18] Regulamento REACH
Web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:PT:PDF> (*Regulamento (CE) n°1907/2006 Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de dezembro de 2006 relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH)*, acessado em 26-03-2015)
- [19] ECHA: Fichas de Dados de Segurança
Web: <http://echa.europa.eu/regulations/reach/safety-data-sheets> (*FDS*, acessado em 30-03-2015)

SEPARAÇÃO DE CAROTENÓIDES, CLOROFILAS E FLAVONÓIDES EM FOLHAS DE PLANTAS: UMA ABORDAGEM SIMPLES E ECOLÓGICA

Alice M. Dias*, M. La Salette Ferreira

Departamento de Química, Universidade do Minho, Braga
ad@quimica.uminho.pt

Separation of Carotenoids, Chlorophylls and Flavonoids from Plant Leaves: a simple and ecological approach – *The experimental activity presented here aims to replace or supplement the traditional separation of chloroplast pigments by column chromatography, from green leaves. The new approach, using red and green leaves, leads to higher visual impact and involves simpler and greener procedures. To achieve these goals, a simple and ecofriendly procedure was developed to prepare extracts from these leaves. The chromatographic separation of this extract in a disposable syringe containing potato starch as adsorbent allowed an excellent separation of bands with yellow, blue-green, yellow-green and red colors, which were attributed to β -carotene, xanthophylls, chlorophylls a and b and anthocyanins, respectively. This activity can be useful in higher education in practical classes designed to teach chemistry laboratory techniques and fundamentals of organic chemistry. The challenges associated with the additional separation of anthocyanins, hydrophilic pigments, will broaden the learning outcomes of traditional activity, which separate only lipophilic pigments, and enable teachers to adopt targeted pedagogies to exercise critical thinking of the student. This activity is also suitable to primary and secondary education to stimulate young people to the chemistry and to demonstrate basic concepts of chemistry.*

Descreve-se uma atividade experimental que pretende substituir ou complementar a tradicional separação dos pigmentos dos cloroplastos por cromatografia em coluna, realizada a partir de folhas verdes. A nova abordagem, usando folhas verdes e vermelhas, conduz a maior impacto visual e envolve procedimentos mais simples e mais concordes com os princípios da química verde. Para atingir esses objetivos, foi desenvolvido um procedimento simples e ecológico para a preparação dos extratos destas folhas. A separação cromatográfica deste extrato numa seringa descartável contendo fécula de batata como adsorvente permitiu uma excelente separação de bandas coradas de amarelo, azul-verde, amarelo-verde e vermelho, que foram atribuídas aos pigmentos β -caroteno, xantofilas, clorofilas *a* e *b* e antocianinas, respetivamente. Esta atividade pode ser útil no Ensino Superior em aulas práticas vocacionadas para ensinar Técnicas Laboratoriais de Química e Fundamentos de Química Orgânica. Os desafios associados à separação adicional de antocianinas, por serem pigmentos hidrofílicos, vão alargar os resultados de aprendizagem da atividade tradicional, que separa unicamente pigmentos lipofílicos, e permitir aos professores adotar pedagogias direcionadas para o exercício do pensamento crítico do aluno. Esta atividade é também adequada ao ensino básico e secundário para despertar os jovens para a química e demonstrar conceitos básicos de química.

INTRODUÇÃO

Em Química, os métodos de ensino que assentam na experimentação são, cada vez mais, a chave para o sucesso no processo ensino/aprendizagem, em particular nas camadas mais jovens. A aproximação da química ao mundo real é um contributo importante para despertar e motivar os alunos para esta área do conhecimento. Por outro lado, sendo a química uma ciência crucial para a explicação de todos os fenómenos do meio físico e biológico é necessário inverter a imagem atual da química, normalmente associada a imagens de poluição e desastres ambientais, grandemente responsável pela aversão que os alunos e o público em geral desenvolveram atualmente pela química. Assim, a elaboração de experiências simples, com impacto visual e em que os materiais utilizados, para além de acessíveis e de baixa toxicidade, sejam produtos da natureza é um tema cada vez mais atual [1,2].

Neste sentido, os pigmentos das plantas são modelos privilegiados pelas cores com que ornamentam o mundo em

que vivemos, pelas funções biológicas essenciais à vida, pelo papel fundamental na alimentação e pelos benefícios para a saúde [3,4]. Os pigmentos mais abundantes das folhas das plantas são as clorofilas (verdes), os carotenóides (amarelos) e os flavonóides, de entre os quais se destacam as antocianinas (vermelhos). As clorofilas e os carotenóides ocorrem nos cloroplastos onde desempenham funções essenciais na fotossíntese. As folhas de certas plantas também têm conteúdos significativos de antocianinas, conferindo-lhes lindas tonalidades de vermelho/roxo. As cores das folhas podem variar de acordo com a estação, nutrientes, pH e interações químicas [4].

A separação dos pigmentos vegetais clorofilas e carotenóides presentes em folhas verdes através de técnicas cromatográficas é um trabalho prático tradicionalmente encontrado nos manuais de Química Orgânica Experimental [5]. Trata-se de um trabalho experimental transversal à química e à biologia e que se caracteriza por um elevado impacto visual captando o agrado da maioria dos alunos. Os proce-

dimentos experimentais descritos exigem laboratórios com equipamentos especiais e materiais perigosos que restringem a sua realização ao ensino universitário.

Tendo em vista a extensão deste trabalho ao ensino básico e secundário desenvolveu-se uma técnica simples e ecológica capaz de separar, não só os amarelos dos carotenóides e os verdes das clorofilas, mas também os vermelhos dos flavonóides, partindo de folhas verdes e vermelhas. Seguindo as linhas orientadoras da Química Verde [6], foram realizados vários estudos em que se investigaram vários adsorventes não tóxicos do quotidiano e solventes menos perigosos e de fácil acesso. Os problemas encontrados foram contornados recorrendo sempre a procedimentos experimentais simples, de modo a evitar técnicas e equipamentos tipicamente laboratoriais. Os resultados obtidos permitiram desenvolver técnicas de cromatografia em coluna e em papel muito simples e eficazes na separação das bandas coloridas típicas destes pigmentos que obedecem estritamente aos requisitos estabelecidos [7].

DESCRIÇÃO GLOBAL DA EXPERIÊNCIA

A separação dos pigmentos das folhas dos espinafres por cromatografia em coluna tem sido a atividade laboratorial mais utilizada para demonstrar os fundamentos da cromatografia. Esta atividade normalmente decorre em duas etapas. A primeira etapa envolve a trituração das folhas e maceração num solvente de polaridade intermédia, seguida de extração líquido-líquido e evaporação da fase orgânica sob vácuo usando um evaporador rotativo. Na segunda etapa faz-se a separação do extrato em colunas de fase estacionária sólida, cujos adsorventes geralmente são sílica ou alumina, e a fase móvel é uma série de solventes orgânicos de polaridade crescente (série eluotrópica). A base da técnica e os princípios da adsorção e partição demonstrados são um bom suporte para a compreensão das técnicas cromatográficas mais avançadas, como a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que são hoje ferramentas essenciais em qualquer laboratório de Química Analítica. O lugar de destaque desta experiência didática deve-se à acessibilidade da amostra e aos resultados obtidos, uma vez que a separação dos pigmentos pre-

sentes em folhas de plantas é facilmente visualizada pelo deslocamento de bandas amarelas (clorofilas e xantofilas) e verdes (clorofila *a* e clorofila *b*) de cor e/ou posição relativa diferentes. Esta atividade serve ainda para demonstrar os princípios básicos da química, particularmente da química orgânica, pois revela as características de polaridade e solubilidade das moléculas destes pigmentos, permitindo uma associação destas propriedades com os conceitos de grupo funcional, eletronegatividade, momento dipolar e interações intermoleculares.

As moléculas de pigmentos mais amplamente distribuídas em folhas de plantas são o β -caroteno, a luteína, as clorofilas *a* e *b* e o glucósido de 3-*O*-cianidina [4]. As estruturas correspondentes estão representadas na Figura 1.

O β -caroteno e a luteína são pigmentos representativos da classe dos carotenóides [3,4]. Esta classe de moléculas, que inclui os carotenos e xantofilas, possui em comum um esqueleto carbonado composto por várias unidades de isopreno apresentando, por isso, propriedades lipofílicas. Os carotenos, sendo exclusivamente formados por átomos de carbono e hidrogénio, são moléculas apolares. As xantofilas, aqui representadas pela luteína, são ligeiramente mais polares devido à presença de um pequeno número de grupos funcionais oxigenados que, neste caso, são grupos hidroxilo. As clorofilas também são moléculas lipossolúveis devido ao predomínio de átomos de carbono e hidrogénio, em particular na longa cadeia hidrocarbonada do grupo fitilo. No entanto, o núcleo central de porfirina contém quatro átomos de nitrogénio nos anéis de pirrole e estes encontram-se coordenados com o metal magnésio. Este centro polar e os grupos éster e cetona presentes tornam as clorofilas mais polares do que os carotenóides e, por isso, normalmente requerem solventes de maior polaridade. A clorofila *b* é ligeiramente mais polar do que a clorofila *a* devido à substituição de um grupo metilo por um grupo aldeído.

Os flavonóides, pigmentos polares geralmente presentes em flores e frutas, também podem ser encontrados nas folhas de plantas, em particular em folhas vermelhas e verdes ou só vermelhas. Os componentes principais dos fla-

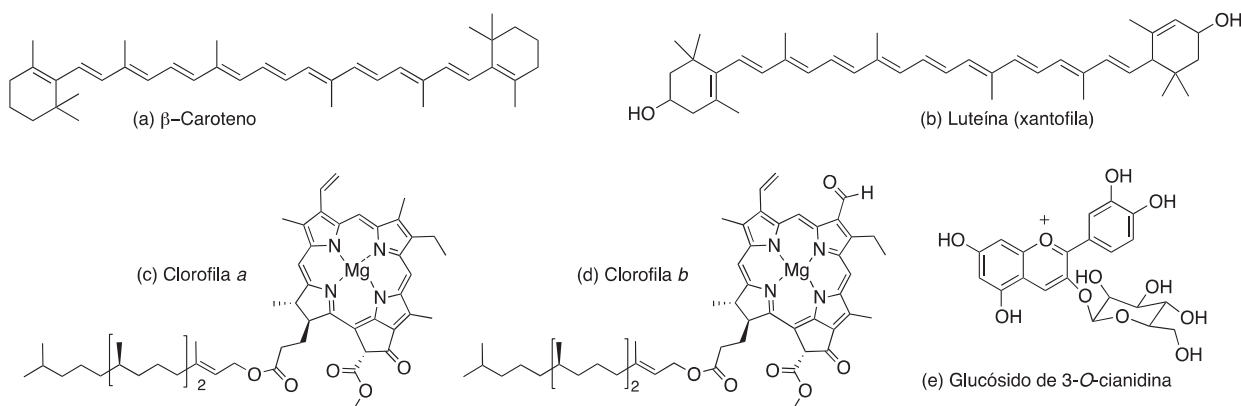


Figura 1 – Moléculas representativas dos pigmentos presentes em folhas vermelhas e verdes: β -caroteno e luteína (carotenóides); clorofilas *a* e *b* (clorofilas); glucósido de 3-*O*-cianidina (antocianinas). Adaptado com permissão de *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 189–192. (Copyright 2015 American Chemical Society)

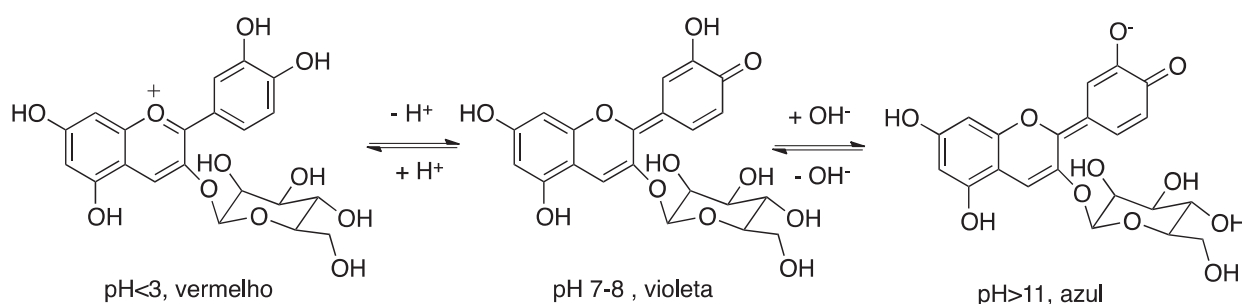


Figura 2 – Variação de cor do glucósido de 3-O-cianidina (antocianina) em função do pH. Adaptado de [4]

vonóides presentes nas folhas são as antocianinas, que são responsáveis pelas cores vermelhas observadas. A cor das antocianinas é dependente do pH do meio, sendo vermelha em soluções ácidas, roxa em soluções neutras e azul em meio básico (Figura 2) [4].

O glucósido de 3-O-cianidina (Figura 1e) é a antocianina mais frequente nas folhas. Nestes pigmentos, um núcleo de benzopirano está ligado a um anel polifenólico, a uma unidade de glucose e a grupos hidroxilo. Assim, é de salientar a elevada polaridade destes pigmentos devida ao caráter iônico e à presença de um elevado número de grupos hidroxilo, o que os torna solúveis em água.

Uma vez reconhecido o interesse na extensão ao ensino básico e secundário da separação dos pigmentos das folhas de plantas por cromatografia em coluna, face às suas potencialidades didáticas, impacto visual e aproximação à natureza, procurou-se na literatura um método que reunisse os requisitos experimentais e técnicos adequados a estes níveis de ensino. Foram encontrados vários métodos que utilizam adsorventes do quotidiano [8-14]. Destacou-se um método, reportado por Kimbrough [14], que reunia a simplicidade e acessibilidade pretendidas e explorava a separação em coluna de bicarbonato de sódio de um extrato obtido por maceração de folhas verdes e vermelhas em acetona. A experimentação deste método revelou que permitia o isolamento dos flavonóides, mas não separava os pigmentos amarelos e verdes dos cloroplastos. Para além disso, a coluna apresentava um impacto visual muito reduzido, uma vez que para além da banda verde brilhante correspondente à mistura de pigmentos amarelos e verdes dos cloroplastos, apenas se visualizavam os flavonóides como bandas castanhas e cinzentas devido à basicidade do adsorvente. Estabeleceu-se então como meta desenvolver um método capaz de separar na coluna as bandas amarelas, verdes e vermelhas correspondentes aos principais pigmentos presentes em folhas verdes e vermelhas, mantendo a simplicidade e sustentabilidade do método original.

A meta foi atingida pois, após um estudo sistemático, conseguiu-se separar numa coluna de fécula de batata duas bandas amarelas distintas correspondentes ao β -caroteno e às xantofilas, uma banda verde azulada correspondente à clorofila *a*, uma banda verde amarelada da clorofila

b e uma banda rosada das antocianinas [7]. Estes resultados podem ser obtidos através de uma experiência muito simples, no período de 2-3 h sem recorrer a técnicas e/ou equipamentos sofisticados e sem expor os pigmentos a condições de degradação. A simplicidade e originalidade do método reside na preparação de um extrato sólido que envolve a adsorção dos pigmentos lipofílicos e hidrofílicos na superfície dos pequenos grânulos da fécula de batata.

A utilidade deste extrato também otimizou o método de Kimbrough em colunas de bicarbonato de sódio, mas os resultados são muito inferiores aos obtidos com fécula de batata. Também foram testadas sem sucesso colunas de amido de milho e açúcar em pó. Os resultados demonstraram que os grânulos do amido de batata apresentam características físicas e químicas mais adequadas a esta atividade do que os grânulos do amido de milho.

A utilização do amido de batata nesta atividade constitui uma abordagem original e que apresenta vantagens sobre os adsorventes usuais. Para além da sua elevada sustentabilidade, a separação é muito mais eficiente e, sendo um material quimicamente inerte, não há degradação dos pigmentos nem alteração da cor das antocianinas.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

PREPARAÇÃO E ANÁLISE DO EXTRATO

Folhas frescas de *Stromanthe sanguinea* (Figura 3a) (6 g) foram cortadas com uma tesoura e esmagadas usando um almofariz e um pilão. Os pigmentos das folhas foram extraídos por maceração em acetona (15 mL) durante 15 minutos. O extrato bruto, obtido por filtração, foi tratado com um agente exsiccante (sal de cozinha ou sal sulfato de sódio anidro, 15 min, Figura 3b). Após a eliminação do sal por filtração, adicionou-se fécula de batata comercial (1 g) a uma porção da solução filtrada (0,5 mL) e toda a acetona evaporou ao fim de 5-10 min para formar um extracto sólido (Figura 3c), pronto para ser aplicado diretamente sobre uma coluna de fécula de batata. A composição do extrato líquido (b) foi avaliada por cromatografia em papel, usando uma mistura de éter de petróleo 40-60 °C/acetona (9:1) como fase móvel. Os pigmentos foram identificados através das suas cores e polaridades características (Figura 3d).

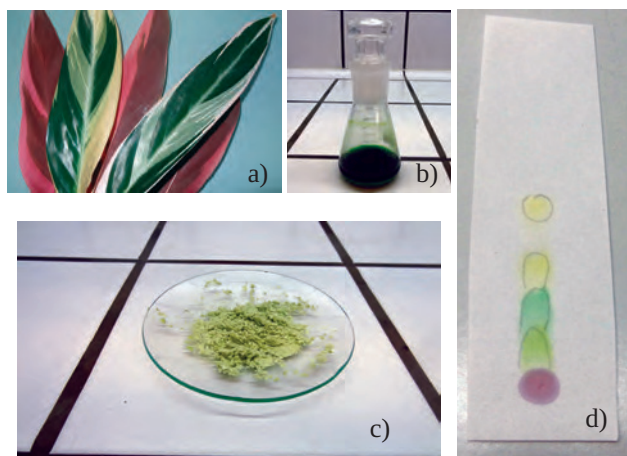


Figura 3 – (a) Folhas de *Stromanthe sanguinea* ‘Tricolor’; (b) Extrato bruto tratado com sulfato de sódio anidro; (c) Extrato sólido preparado por adsorção de (b) na superfície do amido da fécula de batata; (d) Cromatografia em papel obtida a partir do líquido (b). Adaptado com permissão de *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 189-192. (Copyright 2015 American Chemical Society)

CROMATOGRAFIA EM COLUNA

Uma seringa descartável de 20 mL foi empacotada com fécula de batata até preencher 3/4 da sua capacidade e o extrato sólido foi aplicado na parte superior do empacotamento, imediatamente após a pré-eluição da coluna com éter de petróleo. Os solventes escolhidos para eluir os pigmentos foram éter de petróleo 40-60 °C, misturas de éter de petróleo 40-60 °C/acetona (90:10 e 75:25), acetona e álcool etílico [13,14]. As frações foram isoladas de acordo com as variações visuais na cor das bandas separadas.

A eluição da coluna foi iniciada com éter de petróleo 40-60 °C (Figura 4a) e depois da eluição de β -caroteno mudou-se para uma mistura de éter de petróleo 40-60 °C /acetona (90:10) (Figuras 4b – 4c).

O eluente foi alterado novamente para uma mistura de éter de petróleo 40-60 °C/acetona (75:25) para eluir a clorofila *b*. Após eluição desta clorofila, passou-se acetona através da coluna para remover pigmentos minoritários (3-4 mL). O etanol (ou acetona adicional) foi usado para eluir os flavonóides. Esta última fração mostrou-se incolor e ficou vermelha por adição de solução aquosa de HCl 1M (Figura 4d).

A composição destas frações recolhidas foi avaliada por cromatografia em papel, usando uma mistura de éter de petróleo 40-60 °C/acetona (9:1) como fase móvel. Os resultados demonstraram que as frações continham os pigmentos previstos puros, com exceção da segunda fração amarela (xantofilas) que se encontrava ligeiramente contaminada com a clorofila *a*.

O tempo necessário para executar a atividade é uma aula prática de 2-3 h. Para classes de ensino básico com 90 min de duração, podem ser utilizadas duas sessões. O extrato pode ser preparado na primeira sessão, mas deve ser mantida a 8 °C, protegido da humidade e da luz, e a sessão de separação em coluna deve ser realizada durante as 24-48 h seguintes.

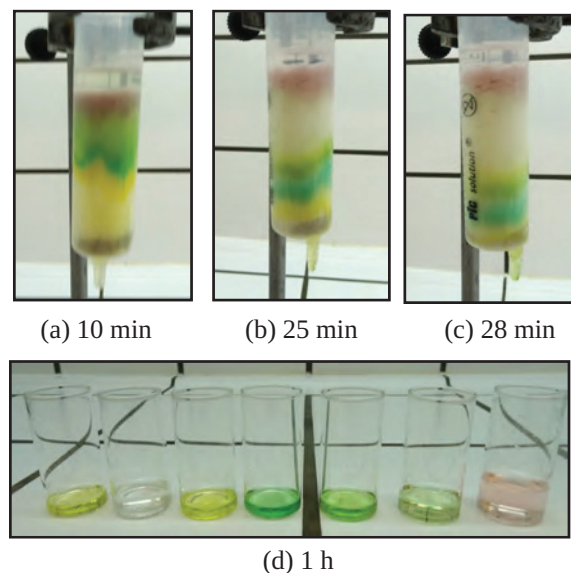


Figura 4 – (a) Separação de β -caroteno e xantofilas numa coluna de fécula de batata por eluição com éter de petróleo; (b e c) Separação de xantofilas, clorofila *a* e *b* na mesma coluna por eluição com uma mistura de éter de petróleo/acetona 90:10; (d) Frações recolhidas a partir das folhas (3a). Adaptado com permissão de *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 189-192. (Copyright 2015 American Chemical Society)

RISCOS E MEDIDAS DE SEGURANÇA

A fécula de batata e o sal de cozinha são produtos comuns de uso doméstico, sem efeitos adversos para a saúde por inalação, ingestão e/ou contacto com a pele ou os olhos (em doses descritas). O éter de petróleo e a acetona são irritantes da pele e do pulmão. Estes solventes devem ser manipulados numa *hotte*, usando óculos e luvas de proteção. Eles também são líquidos inflamáveis, portanto não pode haver chamas no laboratório quando estas experiências estiverem a ser realizadas. O material de vidro deve ser manuseado com cuidado e devem ser usadas luvas e óculos de segurança pelos estudantes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A separação cromatográfica dos pigmentos de folhas vermelhas e verdes, para além de melhorar o impacto visual da experiência equivalente realizada com folhas verdes, oferece potencialidades didáticas adicionais, uma vez que os componentes a separar são muito mais representativos em termos de diversidade de características físico-químicas. Em particular, os desafios de solubilidade enfrentados ao longo da experiência ajudarão o aluno a compreender os conceitos de solubilidade, forças intermoleculares e polaridade.

As estruturas químicas dos cinco pigmentos representados na Figura 1 devem ser fornecidas aos alunos e a aula deve ser iniciada com uma análise estrutural, identificando todos os grupos polares e apolares, no sentido de reconhecer as características de polaridade e solubilidade relativas. A acetona deve ser apresentada como um solvente adequado para a extração dos diferentes pigmentos pela sua polaridade intermédia, que a torna capaz de dissolver os pigmentos lipofílicos e hidrofílicos e ainda garantir a mis-

cibilidade com a água presente nos tecidos vegetais. O seu baixo ponto de ebulição também é adequado para permitir a sua posterior eliminação. O extrato bruto líquido, obtido por maceração e filtração, é então submetido a uma análise por cromatografia em papel. A análise do cromatograma obtido (Figura 3d) permitirá relacionar a polaridade com a estrutura dos pigmentos e servirá para introduzir os princípios da cromatografia. Os alunos deverão então ser incentivados a prever o processo de eluição na cromatografia em coluna. Deverá ser enfatizada a importância de um aumento gradual da polaridade dos solventes a introduzir na coluna. A noção de série eluotrópica ajudará os estudantes a compreender a necessidade de eliminar a acetona e a água do extrato bruto. A capacidade de hidratação natural do sal de cozinha (ou sulfato de sódio anidro) foi utilizada para conseguir a eliminação da água residual (Figura 3b). A adsorção simples dos pigmentos na extensa superfície dos grãos do amido de batata permite a evaporação rápida da acetona à temperatura ambiente, levando a um extrato sólido (Figura 3d) adequado para aplicação na coluna. Assim, esta técnica evita a degradação dos pigmentos, a interferência de solventes polares na série eluotrópica, os desperdícios de solventes e meios sofisticados e/ou dispendiosos para preparação do extrato. Os conceitos de adsorção e hidratação podem ser discutidos com os alunos e podem ser suportados com vários exemplos escolhidos do dia a dia.

A análise visual da separação cromatográfica dos pigmentos na coluna permite estabelecer a correlação das estruturas moleculares (Figura 1) com as afinidades dos pigmentos para a fase móvel e estacionária (Figura 3). A eluição com éter de petróleo permitiu a separação de bandas amarelas, verdes e vermelhas na coluna (Figuras 3a e 4a). As antocianinas ficam retidas na parte superior da coluna, sendo facilmente identificadas pela coloração rosa. Esta forte adsorção ao amido revela o estabelecimento de ligações de hidrogénio fortes entre os grupos hidroxilo presentes no amido e nas antocianinas. Os carotenóides e as clorofilas, pigmentos lipofílicos, foram deslocados com velocidades diferentes pelo éter de petróleo. Os amarelos dos carotenóides, sendo menos polares, deslocam-se mais rapidamente do que os verdes das clorofilas. A banda amarela mais deslocada foi atribuída ao β -caroteno, por ser apolar, e foi completamente eluída pelo éter de petróleo, enquanto as xantofilas ficaram retidas no amido (Figura 4a) devido à presença de grupos polares oxigenados.

Aumentando a polaridade do eluente para uma mistura de éter de petróleo/acetona (90:10) foi possível separar três bandas muito bem definidas, uma banda amarela (xantofilas), uma banda azul-verde (clorofila *a*) e uma banda amarelo-verde (clorofila *b*) (Figura 4b-4c). Esta mistura eluiu facilmente as xantofilas (Figura 4c) e clorofila *a*. Para eluir a clorofila *b* foi necessário aumentar a polaridade do eluente para mistura de éter de petróleo/acetona (75:25). A eluição de antocianinas foi alcançada com acetona ou etanol.

Foram obtidas pequenas diferenças no conteúdo das frações recolhidas, quando foram usadas diferentes plantas *Somanthre sanguinea* (Figuras 4d, 5a e 5b).

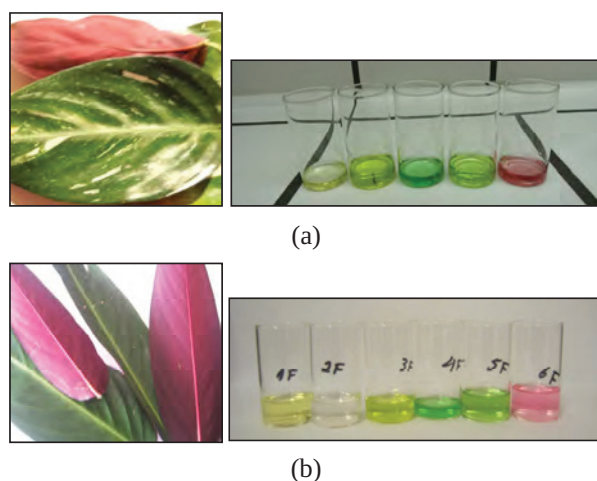


Figura 5 – (a-b) Principais frações recolhidas por separação numa coluna de fécula de batata de um extrato preparado a partir de folhas de plantas *Somanthre sanguinea* diferentes. Adaptado com permissão de *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 189–192. (Copyright 2015 American Chemical Society)

Estes resultados demonstram que este método separa eficientemente os pigmentos das folhas verdes e vermelhas e permite analisar a composição dos pigmentos presentes em diversas folhas de plantas.

CONCLUSÕES

A utilização de fécula de batata como adsorvente na separação dos pigmentos presentes em folhas verdes e vermelhas por cromatografia em coluna constitui uma abordagem inovadora. Esta coluna também pode ser usada para extratos de folhas verdes, otimizando os resultados obtidos com os adsorventes usuais, como a sílica e a alumina, que requerem colunas mais compridas e mais estreitas. Além disso, a fécula de batata é muito mais acessível, uma vez que pode ser adquirida em qualquer supermercado a custo muito reduzido e é um material não tóxico e biodegradável.

Uma outra inovação desta atividade é a substituição de um extrato líquido por um extrato sólido, obtido por adsorção dos componentes do extrato líquido em amido de batata. Para além da simplicidade técnica e sustentabilidade do procedimento, acrescenta a grande vantagem de não se perder nenhum dos componentes do extrato original, permitindo a análise integral de diferentes tipos de folhas. Esta potencialidade pode ser explorada para o estudo dos pigmentos presentes em folhas de plantas sob o ponto de vista químico ou biológico e a atividade ganha um interesse renovado como ferramenta didática transversal à química e à biologia.

A introdução dos flavonoides através da utilização de folhas verdes e vermelhas acrescenta uma grande mais valia a esta atividade, devido ao interesse biológico e propriedades químicas desta classe de pigmentos. Os componentes do extrato destas folhas constituem ferramentas didáticas extraordinárias para demonstração dos fundamentos da química e da cromatografia, porque representam uma série de moléculas de polaridade muito mais abrangente, que se estende desde moléculas puramente lipofílicas (carotenos)

até às moléculas exclusivamente hidrofílicas (antocianinas), todas facilmente detetadas a olho nu pelas suas cores características. Para além disso, a inclusão da cor vermelha no tradicional painel de cores verdes e amarelas, obtido a partir de extratos de folhas verdes, dá um colorido muito interessante à atividade, aumentando fortemente o seu impacto visual.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Química da Universidade do Minho o apoio fornecido através de instalações e materiais laboratoriais e o apoio financeiro através do Centro de Química (projetos FCOMP-01-0124-FEDER-037302 e PESt C/QUI/UI0686/2013, Fundação para a Ciência e Tecnologia).

REFERÊNCIAS

- [1] K. Andreoli, F. Calascibetta, L. Campanella, G. Favero, F. Occhionero, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 976–979
- [2] M. Séquin, *J. Chem. Educ.* **82** (2005) 1787–1790
- [3] F. Delgado-Vargas, A.R. Jiménez, O. Paredes-López, *Crit. Rev. Food Sci. Nut.* **40** (2000) 173–289
- [4] J. Alkema, S.L. Seager, *J. Chem. Educ.* **59** (1982) 183–186
- [5] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, R.G. Engel, “Introduction to Organic Laboratory Techniques: a small scale approach”, Saunders College Publishing, New York, 1998, 352–359
- [6] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 301–312
- [7] A.M. Dias, M.L.S. Ferreira, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 189–192
- [8] H. Strain, J. Sherma, *J. Chem. Educ.* **46** (1969) 476–483
- [9] S. Diehl-Jones, *J. Chem. Educ.* **61** (1984) 454–456
- [10] W. Mewaldt, D. Rodolph, M. Sady, *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 530–531
- [11] N. Lalitha, *J. Chem. Educ.* **71** (1994) 432
- [12] G. Horowitz, *J. Chem. Educ.* **77** (2000) 263–264
- [13] A. Johnston, J. Scaggs, C. Mallory, A. Haskett, D. Warner, E. Brown, K. Hammond, M. McCormick, O. McDougal, *J. Chem. Educ.* **90** (2013) 796–798
- [14] D. Kimbrough, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 987–988

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

BIOPLÁSTICOS COM PROTEÍNAS

A utilização de plásticos tradicionais à base de petróleo em muitas aplicações pode constituir um risco, podendo causar a infecção quando usados em aplicações médicas, e contaminação quando utilizados em embalagens de alimentos. Materiais não-tradicionais, como proteínas estão a ser testados para utilização potencial na produção de bioplásticos para aplicações que requerem materiais não contaminados.

Os bioplásticos produzidos a partir de proteínas, como a albumina ou o soro de leite, têm demonstrado actividades antibacterianas significativas. Estes resultados podem eventualmente levar à sua utilização em plásticos usados em aplicações médicas, como na cicatrização de feridas, suturas, tubos de cateter e libertação de fármacos. Os materiais bioplásticos também podem ser utilizados para a embalagem de alimentos.

Jones *et al.* testaram três bioplásticos não tradicionais como alternativas aos plásticos tradicionais, contendo albumina, proteínas de soro do leite e da soja para além de três plastificantes: água, glicerol, e látex de borracha natural.

Quando compararam as propriedades térmicas dos bioplásticos produzidos verificaram que as taxas de degradação eram semelhantes, com os bioplásticos de soja e de soro de leite a degradarem-se a temperaturas, entre 50 e 60 °C, inferiores ao bioplástico com albumina. Em termos de propriedades viscoelásticas, os bioplásticos com albumina e com soro apresentaram propriedades semelhantes tendo em conta o plastificante utilizado, enquanto os plásticos com soja exibiram um maior intervalo de propriedades dependentes do plastificante. Quanto a propriedades antibacterianas, verificaram que plastificando tanto a albumina como o soro de leite com glicerol, se produziu o bioplástico com a maior actividade antibacteriana.

A utilização de bioplásticos permite também reduzir a quantidade de petróleo usado na produção de plástico tradicional para além de os bioplásticos serem totalmente biodegradáveis num aterro sanitário no prazo máximo de dois meses.

(adaptado de A. Jones, A. Mandal, S. Sharma, “Protein-based bioplastics and their antibacterial potential”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015; 132 (18) DOI: 10.1002/APP.419314)

António Mendonça
(mendonca@ubi.pt)

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

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



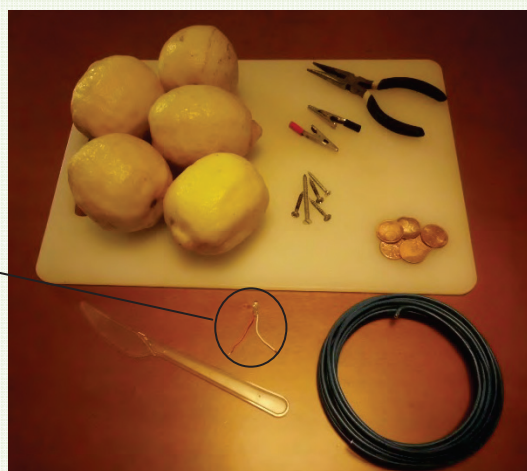
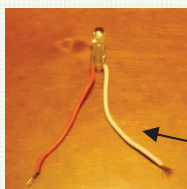
Introdução

Na presente actividade iremos abordar a electroquímica. Vamos promover a Química Verde com uma experiência amiga do ambiente utilizando um limão para obter energia e ao mesmo tempo fazer as honras ao Ano Internacional da Luz acendendo uma lâmpada – um LED.

E do limão... de repente fez-se luz!

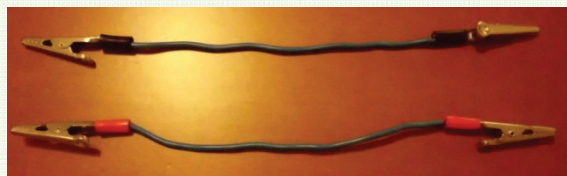
Material:

- LED (3V)
- 10 Pinças crocodilo
- Fio condutor (cobre)
- Moedas de 5 cêntimos
- Pregos ou parafusos zincados
- Folha de alumínio
- Limões (5-6)
- Alicates
- Faca



Procedimento:

1. Utilizar o fio de cobre e as pinças crocodilo para fazer cabos de ligação. Os cabos deverão ficar com um comprimento de cerca de 15 cm. Preparar pelo menos 5 cabos.



2. Fazer um corte numa extremidade de um limão e inserir nele uma moeda de 5 cêntimos (após se certificar de que esta está limpa). Fazer outro corte na outra extremidade do limão e inserir nele o parafuso zincado. Os dois metais **não podem ficar em contacto**.



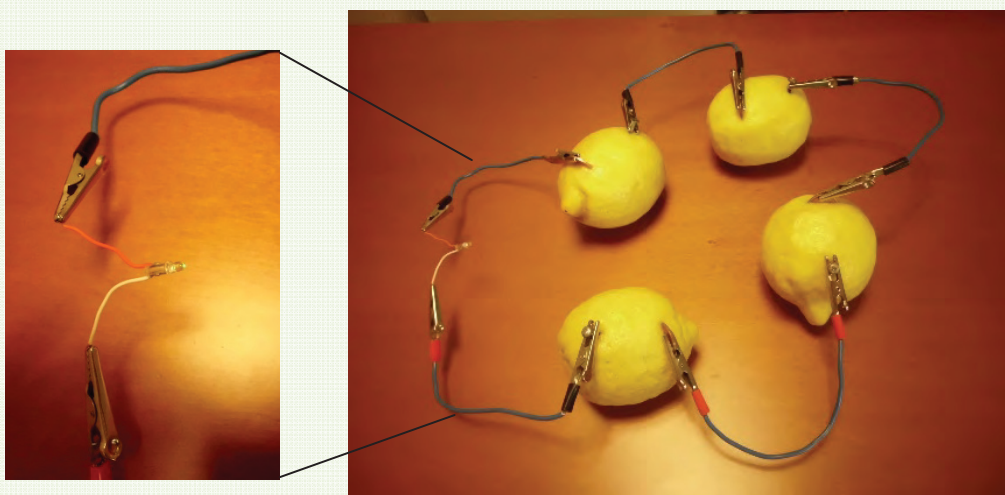
3. Repetir esta operação para mais três limões.
4. Ligar uma extremidade de um dos cabos à moeda de um limão, e outra extremidade ao parafuso de zinco.



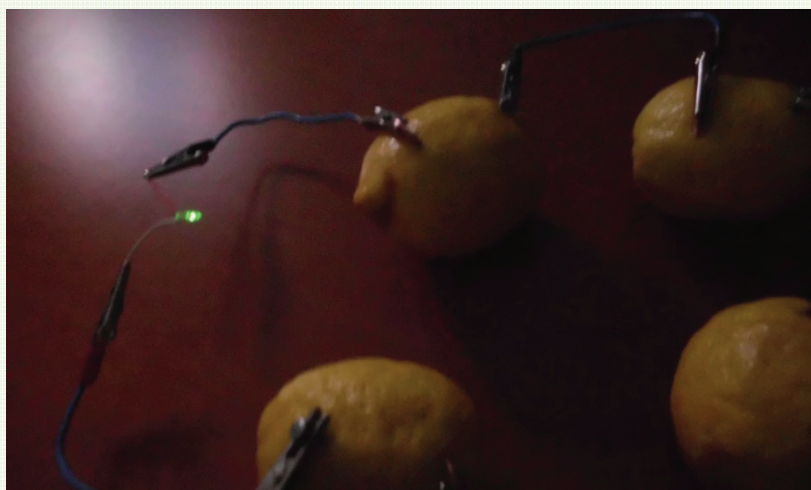
5. Ligar os limões em série, ou seja uns a seguir aos outros, de modo a que o parafuso de um limão esteja ligado à moeda do limão seguinte, e a moeda ligada ao parafuso do limão

seguinte. Deixar numa extremidade um cabo ligado a um parafuso e na outra extremidade um cabo ligado a uma moeda.

6. Ligar cada uma das extremidades a um dos fios do LED. O que aconteceu à lâmpada? (Atenção: se não resultar experimentar virar o LED ao contrário). Esta é a nossa *bateria de limão*.

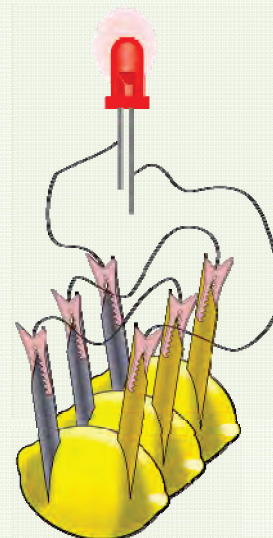


7. Observar o LED às escuras para melhor visualização. Se a luz for muito fraca ou mesmo não conseguir acender, fazer mais um cabo de ligação e ligar outro limão em série.



Explicação:

As moedas que utilizamos são feitas de cobre. Os parafusos são cobertos de zinco e como tal são zincados. Com esta experiência construímos uma **célula electroquímica** – uma pilha ou bateria. Aqui, a moeda e o parafuso são os nossos eléctrodos. Os átomos do cobre tal como os de zinco contêm electrões, mas os primeiros têm maior capacidade para os atrair. Quando construímos o circuito com a moeda e o parafuso no limão e os cabos de ligação, estabeleceu-se uma corrente eléctrica porque os electrões vão ter tendência para sair do zinco em direcção ao cobre através do fio condutor. O sumo do limão é ácido e por isso comporta-se como uma solução de electrólito (ver QUÍMICA nº 124, pág. 81-82). Isto significa que contém partículas carregadas que se vão movimentar dentro do limão entre os dois eléctrodos, criando um circuito fechado. Gera-se assim no limão uma corrente eléctrica, e porque acontecem reacções químicas na superfície dos eléctrodos diz-se que há uma conversão da energia química em energia eléctrica - a partir de um produto natural. A corrente gerada por um limão é pequena, cerca de 1 V. Consoante a lâmpada que utilizamos, podemos mesmo ter de ligar vários limões em série para gerar maior quantidade de energia. Aqui ligámos 4 limões em série para acender um LED de 3V. Eventualmente a energia acabará por não circular mais porque ocorrem reacções químicas nos eléctrodos que acabam por bloquear a transferência de electrões.



Fonte:
https://en.wikipedia.org/wiki/Lemon_battery

Bibliografia

[1] Adaptado de J.D. Worley, J. Fournier, "A homemade lemon battery", *J. Chem. Educ.* **65** (1988) 158

[2] https://en.wikipedia.org/wiki/Lemon_battery (acedido a 21-07-2015)

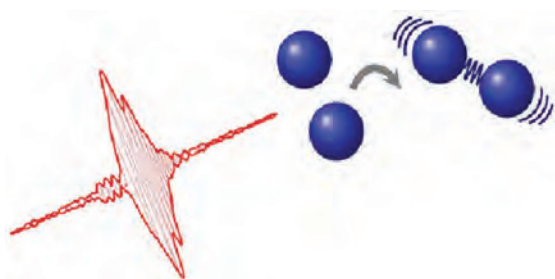


FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS CONTROLADAS POR LUZ COERENTE

Um grupo de investigadores israelitas e alemães conseguiu manipular a formação de uma ligação química usando *lasers* de alta potência. A técnica poderá permitir aos químicos controlar o mecanismo de uma reacção química usando luz coerente, abrindo novos caminhos na área da fotoquímica.

O uso do *laser* como “fotocatalisador” em reacções químicas no estado gasoso encontrou sucesso limitado nas últimas décadas. O controlo de reacções químicas através de luz coerente, proposto há cerca de trinta anos, faz uso de luz pulsada de *lasers* para colocar reagentes em estados que promovam um mecanismo de reacção não convencional. Vários grupos conseguiram controlar a quebra selectiva de ligações químicas em moléculas-alvo. No entanto, o controlo da formação de ligações químicas tem-se mostrado mais difícil.

Pela primeira vez, investigadores do Instituto de Tecnologia de Israel e Universidade Hebraica de Jerusalém (Israel) e Universidade de Kassel (Alemanha) demonstraram ser possível a formação de uma ligação química por esta via, tendo obtido Mg₂ através da irradiação de vapor de magnésio a 1000 K com pulsos de *laser* de femtossegundos. Este processo é raro mas os investigadores mostraram ser possível alterar o rendimento de formação de Mg₂ alterando as características da radiação usada.



Christiane P. Koch, uma das investigadoras, referiu que a equipa teve um longo e difícil caminho a percorrer para chegar a este resultado uma vez que “tiveram dificuldades em obter financiamento pois os avaliadores não acreditavam que o processo pudesse resultar”. A investigadora espera que “os nossos resultados possam motivar outros grupos a olhar novamente para o controlo coerente de reacções químicas e, assim, estimular este campo de pesquisa”.

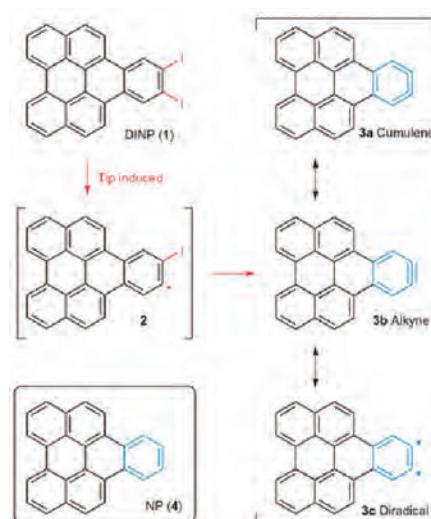
(adaptado de “Photo-catalysts shine light on chemical bond making”, <http://www.rsc.org/chemistry-world/2015/06/photo-catalysts-shine-light-chemical-bond-making>; L. Levin, W. Skomorowski, L. Rybak, R. Kosloff, C.P. Koch, Z. Amitay. *Phys. Rev. Lett.* (2015) 114, 233003 DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.233003)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

NOVA PERSPECTIVA SOBRE A ESTRUTURA DE ESPÉCIES INTERMEDIÁRIAS REACTIVAS

Uma equipa de investigadores trouxe uma nova luz sobre a estrutura de espécies químicas intermediárias reactivas usando imagens obtidas por STM (*Scanning Tunnelling Microscopy*) e AFM (*Atomic Force Microscopy*). Através da medição dos comprimentos de ligação, foram capazes de deduzir a natureza estrutural destas espécies químicas efémeras.

Os arinos, formalmente derivados dos arenos pela remoção de dois átomos de hidrogénio de átomos de carbono adjacentes, em que o benzino é um dos exemplos, são espécies químicas altamente reactivas e importantes em química orgânica pois estão envolvidas, nomeadamente, na síntese de compostos aromáticos policíclicos. No entanto, a sua caracterização é um grande desafio devido ao seu carácter transiente. Recentemente, uma equipa dos laboratórios de pesquisa da IBM em Ruschlikon, na Suíça, foi capaz de obter um instantâneo de um desses intermediários adsorvidos num filme ultrafino de cloreto de sódio em cobre, a uma temperatura de 5 K, por STM e AFM. A análise da respectiva estrutura permitiu mostrar que a forma de ressonância dominante é a que possui três ligações duplas consecutivas (tipo cumuleno) em vez da forma com ligação tripla (tipo alcino).



Thomas Hoye, químico orgânico da Universidade de Minnesota, EUA, referiu que “esta é a evidência experimental mais relevante até à data sobre a questão da estrutura dos arinos” e que “*a priori* não há nenhuma razão para pensar que esta observação possa não ser igualmente aplicável à maioria destas espécies químicas”. Ele suspeita ainda que a mesmas conclusões possam ser válidas à temperatura ambiente e em solução, condições geralmente usadas em síntese onde estas espécies estão envolvidas.

(adaptado de “First snapshot of elusive intermediate supplies surprise”, <http://www.rsc.org/chemistry-world/2015/07/first-snapshot-elusive-aryne-intermediate-supplies-surprise>; N. Pavliček, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña, L. Gross. *Nat. Chem.* (2015) DOI: 10.1038/NCHEM.2300)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Submit Now!

ChemistryOPEN

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

www.chempubsoc.eu

Editorial Advisory Board Chairmen:



Ramón
Martínez-Máñez,
Polytechnic University
of Valencia, Spain



Thomas Wirth,
Cardiff University, UK

Editorial Advisory Board Honorary Chairman:



Jean-Marie Lehn,
Nobel Prize winner in
chemistry in 1987,
Collège de France,
Paris / Univ. L. Pasteur,
Strasbourg, France



ChemistryOPEN

Including Thesis Treasury

1/2012

Open Access



The *first*
society-owned
open access
chemistry journal

Call for Papers

 WILEY-VCH

 WILEY Open Access

A Journal of



ChemPubSoc
Europe

www.chemistryopen.org

A journal of



ChemPubSoc
Europe

 WILEY Open Access

 WILEY-VCH



XVI Congresso Latino-Americano de Cromatografia (XVICOLACRO) / 9.º Encontro Nacional de Cromatografia (9ENC)

Os simpósios COLACRO iniciaram-se em 1986 no Rio de Janeiro (Brasil) e desde aí têm ocorrido de dois em dois anos em países da América do Sul, sendo um fórum de troca de informação e ideias na área da ciência de separação. O grupo de Cromatografia da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) foi fundado em 1999 e, desde então, organiza encontros de cromatografia bienais em território português tendo sempre em mente a promoção e disseminação deste conjunto de importantes técnicas analíticas. Em 2016, o simpósio COLACRO celebra as suas bodas de pérola (30 anos) e será organizado, pela primeira vez fora do continente sul-Americano, pelo grupo de Cromatografia da SPQ, e terá lugar no *campus* da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Neste sentido, para marcar esta parceria, o tema chave será “Construindo Pontes de Cooperação em Ciência de Separação”.

O programa incluirá lições plenárias, comunicações orais e apresentações em *poster*, sendo a linha condutora os fundamentos, desenvolvimento e aplicações das técnicas cromatográficas e afins em áreas com importância reconhecida na sociedade, nomeadamente, ambiente, alimentar, forense, farmacêutica, aromas e fragrâncias, petroquímica, bioquímica entre muitas outras. Está igualmente previsto um programa social muito atractivo oferecendo a oportunidade de conhecer reputados cientistas internacionais.

9enc@chemistry.pt

<http://www.xvicolacro9enc.eventos.chemistry.pt>

11th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates

27th - 30th January, 2016, IACS KOLKATA

11th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates (POLYSOLVAT-11)

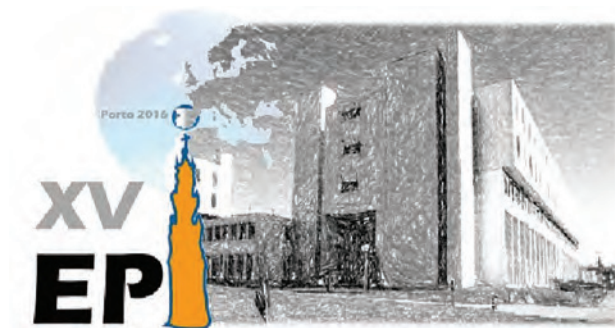
O POLYSOLVAT é um simpósio internacional bienal onde se aborda a estrutura, propriedades e aplicações de complexos polímero-solvente e intercalados. Todas as edições anteriores do POLYSOLVAT foram até agora realizados na Europa e os trabalhos apresentados foram publicados regularmente no *Macromolecular Symposia*. O POLYSOLVAT centra-se nos mecanismos de formação, morfologia, estrutura molecular e propriedades dos compostos que se formam entre moléculas de solvente e/ou de moléculas pequenas com polímeros sintéticos, biopolímeros, proteínas,

assim como polímeros supramoleculares. Pela primeira vez, esta conferência IUPAC será organizada na Índia, devido à grande actividade de investigadores asiáticos nesta área da ciência.

O simpósio terá lições plenárias e lições convidadas proferidas por investigadores reputados, bem como comunicações em *poster* apresentadas por estudantes de graduação e de pós-doutoramento.

polysolvat11@iacs.res.in

<http://www.iacs.res.in/conferences/polysolvat11>



XV EPI – 15.º Encontro Peptídico Ibérico/15th Iberian Peptide Meeting (EPI2016)

Sob o lema "Péptidos, um mundo de possibilidades" irá decorrer na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, entre 10 e 12 de Fevereiro de 2016, o XV EPI-15.º Encontro Peptídico Ibérico / 15th Iberian Peptide Meeting (EPI2016). O encontro tem o apoio da Sociedade Portuguesa de Química, da Sociedade Portuguesa de Bioquímica e de empresas industriais.

Desde o nascimento, há três décadas, os Encontros EPI têm promovido a interação entre investigadores com diferentes experiências e especialização que têm a investigação em péptidos como interesse comum. Os péptidos apresentam uma relevância ubíqua em investigação e desenvolvimento, da Biologia Molecular à Ciência dos Materiais, da Química Sintética à Biologia Estrutural e Computacional, da Ciência dos Alimentos à Biotecnologia, da *Drug Discovery* à Clínica, da Academia à Indústria. É sob este ponto de vista que o EPI2016 pretende juntar investigadores seniores e alunos de graduação para partilha das suas perspectivas e experiências num ambiente informal e estimulante.

peptidesynthesisporto@gmail.com

<http://www.fc.up.pt/epi2016>



13th Chemistry Conference for Young Scientists (ChemCYS 2016)

O ChemCYS 2016, que terá lugar em Blankenberge, Bélgica, de 16 a 18 de Março de 2016, é uma conferência para Jovens Químicos na qual jovens investigadores têm

a oportunidade de apresentar os resultados do seu trabalho na forma de uma apresentação oral ou em cartaz. A conferência está organizada em sessões paralelas com lições plenárias comuns. A melhor apresentação oral e ao melhor *poster* de cada sessão será atribuído um prémio. Os tópicos desta conferência são diversos com o objectivo de abranger todo o espectro da Química: Química Analítica e Ambiental; Bioquímica e Biotecnologia; Química Inorgânica; Química Macromolecular; Química Orgânica e Medicinal; Química Física e Teórica.

geert-jan.graulus@chemcys.be

<http://www.chemcys.be/>



5.º Encontro Português de Jovens Químicos (PYCheM) / 1.º Encontro Europeu de Jovens Químicos (EYCheM)

As anteriores edições do PYCheM foram realizadas em Lisboa (2008), Aveiro (2010), Porto (2012), Coimbra (2014) e promovidas pelo Grupo de Químicos Jovens da SPQ. Em 2016 o 5.º Encontro Português de Jovens Químicos decorrerá em simultâneo com o 1.º Encontro Europeu de Jovens Químicos em Guimarães, de 26 a 29 de Abril, sendo uma organização conjunta do GQJ da SPQ, do Grupo de Investigação 3B's (Biomateriais, Biodegradáveis & Biomiméticos) e do Departamento de Química da Universidade do Minho.

Este encontro tem como objectivo privilegiar a divulgação do trabalho científico em diversas áreas da Química (Orgânica, Inorgânica, Analítica, etc.) e da interface da Química com outras áreas científicas (Biologia, Medicina, Nanotecnologia, etc.), apresentando-se como uma oportunidade incontornável para promover a discussão científica e a colaboração entre os jovens investigadores de toda a Europa.

O evento incluirá lições plenárias e comunicações orais convidadas, bem como comunicações orais e em *poster* seleccionadas pelo Comissão Científica a partir dos resumos submetidos. Será ainda atribuído um prémio à melhor apresentação oral e ao melhor *poster*.

europychem@gmail.com

<http://www.5pychem.eventos.chemistry.pt>



9th Conference of The World Mycotoxin Forum® / XIVth IUPAC International Symposium on Mycotoxins (WMFmeetsIUPAC)

WMFmeetsIUPAC é um evento único que combina a 9th Conference of The World Mycotoxin Forum® e o XIVth IUPAC International Symposium on Mycotoxins, que decorrerá em Winnipeg, Canadá, de 6 a 9 de Junho de 2016.

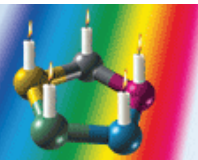
O objectivo do WMFmeetsIUPAC – o maior evento mundial sobre micotoxinas – é aumentar a consciência sobre os riscos para a saúde humana e animal devido à contaminação com micotoxinas. Este evento oferece uma plataforma para a indústria alimentar e de alimentos para animais, trocaram conhecimento actual com as autoridades oficiais e reguladoras; promoverem a harmonização de normas de segurança e procedimentos de controlo das cadeias de logística de alimentos e rações; e fazer recomendações para estratégias integradas que garantam a segurança das cadeias de abastecimento.

WMFmeetsIUPAC oferece uma excelente via para estabelecer uma rede e partilhar ideias, sendo uma referência para qualquer investigador neste campo. O evento incluirá: apresentações e discussões em sessões plenárias e sessões paralelas; sessões de *posters*; sessões de jovens cientistas; *workshops* e demonstrações; apresentações *spotlight*; estudos de casos e actualizações da indústria; exposição de equipamentos.

WMF@bastiaanse-communication.com

<http://www.wmfmeetsiupac.org>

Celebrate **5** years



ChemistryViews

6 – 9 Outubro 2015 em San Sebastian, Espanha

5th International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers (BIOPOL-2015)
 biopol2015@biopol-conf.org
 www.biopol-conf.org

13 – 16 Outubro 2015 em Madrid, Espanha

Euro Food Chem XVIII
 eurofoodchemxviiiimadrid2015@mastercongresos.com
 www.eurofoodchemxviiiimadrid2015.com

18 – 22 Outubro 2015 em Yokohama, Japão

11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015)
 tendo@moleng.fuk.kindai.ac.jp
 www.apme2015.jp

19 – 22 Outubro 2015 em Varsóvia, Polónia

4th International Polysaccharide Conference (EPNOE 2015)
 epnoe2015@ibwch.lodz.pl
 www.epnoe2015.ibwch.lodz.pl

21 – 23 Outubro 2015 em Braga

XX Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica
 xxspe@quimica.uminho.pt
 www.xxspe.quimica.uminho.pt

2 – 4 Novembro 2015 na Caparica

1st International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules (PTIM 2015)
 clodeiro@bioscopegroup.org
 www.pti2015.com

3 – 6 Novembro 2015 em Praga, República Checa

7th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (RAFA 2015)
 RAFA2015@vscht.cz
 www.rafa2015.eu

6 – 9 Novembro 2015 em Dhaka, Bangladesh

20th IUPAC Conference on Chemical Research Applied to World Needs (CHEMRAWN XX)
 info@chemrawnxx.net.bd
 www.chemrawnxx.net.bd

10 – 13 Novembro 2015 no Rio de Janeiro, Brasil

8th Brazilian Symposium on Essential Oils (SBOE) – International Symposium on Essential Oils (ISEO)
 eabramides@terra.com.br
 www.sboe.net.br

18 – 20 Novembro 2015 em Pontevedra, Espanha

XXI Encontro Galego-Portugués de Química
 encontro@colquiga.org
 www.colquiga.org/contenido.php?idpag=40&idcon=pag20110118203614

1 – 3 Dezembro 2015 no Porto

11.º Encontro Nacional de Química Orgânica / 4.º Encon-

tro Nacional de Química Terapêutica

11enqo@chemistry.pt
 www.11enqo.eventos.chemistry.pt

7 – 10 Dezembro 2015 na Caparica

1st International Caparica Christmas Congress on Translational Chemistry
 clodeiro@bioscopegroup.org
 www.ic3tc2015.com

5 – 9 Janeiro 2016 em Lisboa

XVI Congresso Latino-Americano de Cromatografia (XVICOLACRO) / 9.º Encontro Nacional de Cromatografia (9ENC)
 9enc@chemistry.pt
 www.xvicolacro9enc.eventos.chemistry.pt

18 – 21 Janeiro 2016 na Caparica

2nd International Symposium on Nanoparticles-Nanomaterials and Applications (2nd ISN²A-2016)
 jlcm@fct.unl.pt
 www.isn2a2016.com/

27 – 30 Janeiro 2016 em Kolkata, Índia

11th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates (POLYSOLVAT-11)
 polysolvat11@iacs.res.in
 www.iacs.res.in/conferences/polysolvat11

10 – 12 Fevereiro 2016 no Porto

XV EPI—15.º Encontro Peptídico Ibérico/15th Iberian Peptide Meeting (EPI2016)
 peptidesynthesisporto@gmail.com
 www.fc.up.pt/epi2016

16 – 18 Março 2016 em Blankenberge, Bélgica

13th Chemistry Conference for Young Scientists (ChemCYS 2016)
 geert-jan.graulus@chemcys.be
 www.chemcys.be

26 – 29 Abril 2016 em Guimarães

5.º Encontro Português de Jovens Químicos (PYCheM) / 1.º Encontro Europeu de Jovens Químicos (EYCheM)
 europychem@gmail.com
 www.5pychem.eventos.chemistry.pt/

6 – 10 Junho 2016 em Winnipeg, Canadá

9th Conference of The World Mycotoxin Forum® / XIVth IUPAC International Symposium on Mycotoxins (WMF-meetsIUPAC)
 WMF@bastiaanse-communication.com
 www.wmfmeetsiupac.org

3 – 6 Julho 2016 em Manchester, Reino Unido

27th European Colloquium on Heterocyclic Chemistry (EHC 2016)
 info@LDOrganisation.com
 www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menu=1238916009

Submit to

 **EurJOC**
European Journal of
Organic Chemistry

www.eurjoc.org



Cover Picture

Peter Bäuerle et al.
A Dinuclear (bpy)Pt^{II}-Decorated Crownophane

Microreview

Chang-Hee Lee et al.
Calix[4]pyrrole-Based Anion Receptor Chemistry

A sister journal of *Asian Journal of Organic Chemistry*

A Journal of



ChemPubSoc
Europe

Supported by



WILEY-VCH

www.eurjoc.org

