

# ÍNDICE

EDITORIAL .....	2
NOTICIÁRIO SPQ .....	3
<i>IN MEMORIAM</i>	
Professor Doutor Ângelo da Cunha Pinto (1948 – 2015) .....	8
PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA DE 2015 .....	9
LIVROS	
<i>Causarum Cognitione, O Conhecimento das Causas – A Escola de Rafael Sanzio – Raquel Gonçalves-Maia</i> .....	10
Recensão crítica de Risoleta C. Pinto Pedro	
OUTRA QUÍMICA .....	13
<i>Artur Manuel Soares da Silva</i>	
ARTIGOS	
Líquidos Iónicos: Aplicações e Perspectivas Futuras .....	15
<i>Luís C. Branco</i>	
Extração e Purificação de Produtos de Valor Acrescentado Utilizando Sistemas Aquosos Bifásicos Constituídos por Líquidos Iónicos .....	23
<i>Ana M. Ferreira e Mara G. Freire</i>	
Estrutura e Interações em Líquidos Iónicos: Modelação e Simulação de Dinâmica Molecular .....	35
<i>José Nuno Canongia Lopes</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
Números de Oxidação em Compostos Orgânicos .....	43
<i>Maria Joselice e Silva, Alex France Messias Monteiro, Bogdan Doboszewski</i>	
ANO INTERNACIONAL DA LUZ	
Raios Químicos e Química Radiosa .....	53
<i>Mário N. Berberan e Santos</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS .....	61
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES .....	65
AGENDA .....	67



Ao longo de 2015, Ano Internacional da Luz – “iniciativa global que pretende mostrar aos cidadãos de todo o mundo a importância da luz e das tecnologias ópticas nas suas vidas, no seu futuro, e no desenvolvimento da sociedade” –, assistimos a uma impressionante variedade de actividades comemorativas da luz e das suas aplicações. Gostaria, numa ocasião como esta, de chamar a atenção para o trabalho de investigação que em Portugal tem sido realizado para levar os conhecimentos da Química aos que não podem ver. Autores como J. Aires-de-Sousa, V.D.B. Bonifácio, R.P.S. Fartaria, A.M. Lobo, P. Mata, F. Pereira e J.C. Ponte-e-Sousa, da Universidade Nova de Lisboa, têm-se destacado neste esforço. (As minhas desculpas se, inadvertidamente, estou a ignorar outros contributos). Uma consulta ao *Web of Science* revela-nos publicações destes autores, em conjunto ou individualmente, com títulos como “MOLinsight: A Web Portal for the Processing of Molecular Structures by Blind Students” (*J. Chem. Educ.* 2011, 88, 361); “QR-Coded Audio Periodic Table of the Elements: A Mobile-Learning Tool” (*J. Chem. Educ.* 2012, 89, 552); “NavMol 2.0 – A Molecular Structure Navigator/Editor for Blind and Visually Impaired Users” (*Eur. J. Org. Chem.* 2013, 1415) ou “Sonified Infrared Spectra and Their Interpretation by Blind and Visually Impaired Students” (*J. Chem. Educ.* 2013, 90, 1028). O trabalho correspondente à última destas quatro referências é particularmente interessante; trata-se de uma estratégia de análise de espectros de infravermelho acessível a estudantes com dificuldades visuais, baseada na conversão da informação visual dos espectros em sons não-verbais. Como dizem os franceses, *Chapeau!*

Feliz Natal e um óptimo 2016  
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 139, Outubro – Dezembro 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

## INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SYNTHESIS AND CATALYSIS (ISySyCat2015)

A primeira edição do *International Symposium on Synthesis and Catalysis (ISySyCat2015)* decorreu na Universidade de Évora, no Colégio do Espírito Santo, entre 2 e 4 de Setembro de 2015. O encontro contou no total com cerca de 150 participantes, investigadores juniores e seniores pertencentes a instituições académicas e à indústria química, oriundos de vinte e sete países e quatro continentes. O foco do simpósio foi a síntese química orgânica e catálise e as sinergias entre a investigação académica nestas áreas e a indústria. O congresso destacou-se pelo seu excelente programa tanto a nível científico como a nível social.



Cerimónia de abertura, que contou com a presença do Prof. Anthony J. Burke (*Chair*), Prof. Manuel Collares-Pereira (Reitoria da Universidade de Évora) e Prof. Artur Silva (Sociedade Portuguesa de Química)

O programa científico contou com a presença de cerca de meia centena de oradores, dos quais 16 proferiram lições plenárias. Os oradores presentes, muitos deles de renome internacional, abordaram vários temas: síntese total de produtos naturais; síntese na química medicinal e na química biológica; novos reagentes, catalisadores, estratégias e conceitos para a síntese orgânica; biocatálise na síntese; organocatálise; aplicação de *Flow-chemistry* na síntese de moléculas alvo; aplicação de compostos organometálicos na síntese e catálise; síntese estereosselectiva; síntese e propriedades de moléculas funcionais e materiais orgânicos; síntese e métodos catalíticos sustentáveis; desenvolvimentos de processos para síntese de fármacos; ferramentas computacionais para síntese e catálise. Inúmeros resumos foram submetidos para este congresso, dos quais foram seleccionadas 11 comunicações orais, 25 comunicações *flash* e 102 comunicações em painel. Nas intervenções proferidas esteve sempre presente a questão da relação entre a investigação académica e a indústria. A promoção do diálogo entre as duas áreas foi, assim, uma preocupação constante, sempre com a perspectiva dos benefícios de que daí podem advir, nomeadamente mais inovação e melhor competitividade, proveitos para as empresas e geração de emprego, com os consequentes benefícios gerais para a sociedade. O congresso premiou os participantes que apresentaram trabalhos de destaque, tendo sido atribuídos 2 prémios para comunicações orais, 4 prémios para comunicações *flash* e 7 prémios para comunicações em painel.

No que se refere ao programa social, durante os três dias de congresso houve sempre espaço para o convívio e dis-

cussão dos temas do congresso entre os participantes nos *coffee-breaks*, *cocktail* de boas-vindas e banquete. Houve ainda lugar a visitas à histórica cidade de Évora e à Herdade do Esporão, que incluiu almoço, degustação de vinhos e azeites e visita ao património histórico da Herdade.

É de realçar que foi a primeira vez que na Universidade de Évora se realizou um congresso internacional no qual foram abordadas as áreas da síntese química orgânica e catálise. Apesar do ano de 2015 ter sido marcado pelo elevado número de congressos/reuniões científicas nacionais e internacionais na área da química orgânica, tal facto não foi impedimento para que a primeira edição do **ISySyCat** ter alcançado os seus objectivos e ter sido um sucesso. O *feedback* recebido dos congressistas durante e após o congresso foi extremamente positivo e motivador para se proceder à organização da segunda edição do **ISySyCat** já para 2017, o **ISySyCat2017**.



Cerimónia de encerramento, que contou com a presença do Prof. Anthony J. Burke (*Chair*), Prof. Luís Rato (Reitoria da Universidade de Évora) e Prof. Artur Silva (Sociedade Portuguesa de Química)

A Comissão Organizadora agradece a todas as pessoas e entidades que colaboraram, tornaram possível e contribuíram indubitavelmente para o sucesso deste congresso, nomeadamente, os patrocinadores e instituições que apoiaram o evento. Uma palavra de reconhecimento agradecimento é devida à Universidade de Évora e à Sociedade Portuguesa de Química. Por último, um agradecimento a todos os participantes que, com as suas contribuições, garantiram a qualidade do *International Symposium on Synthesis and Catalysis (ISySyCat2015)*.

Mais informações sobre o congresso podem ser consultadas em <http://isysycat.eventos.chemistry.pt/>.

### A Comissão Organizadora



### A XX OLIMPIADA IBERO-AMERICANA DE QUÍMICA

A XX Olimpíada Ibero-Americana de Química realizou-se pela segunda vez em Teresina, capital do Estado do Piauí, no norte do Brasil, de 5 a 13 de Setembro de 2015, organi-

zada pela Universidade Federal do Piauí. A representação portuguesa era constituída pelos estudantes Maria Neves Carmona do Colégio Luso-Francês do Porto, João Carlos Lourenço Antunes da Escola Secundária da Amadora e Ricardo Alexandre Luís Silva Santos da Escola Secundária Mário Sacramento em Aveiro, e pelas docentes do Departamento de Química da Universidade de Aveiro Clara Magalhães e Diana Pinto, também envolvidas na preparação de toda a equipa. O Ricardo Santos trouxe para Portugal uma medalha de bronze, com uma classificação acima dos 80%, e a Maria Carmona uma menção honrosa. Todos os alunos tiveram uma participação excelente, mas como em qualquer competição o acesso às medalhas resulta da qualidade de todos e este ano todas as classificações foram muito elevadas, o que não retira qualquer mérito à participação portuguesa, antes pelo contrário o confirma.



A equipa portuguesa formada pelos estudantes Ricardo Santos, João Antunes e Maria Carmona

Estiveram presentes delegações de quinze países: Argentina, Bolívia, Brasil, Colômbia, Costa Rica, Cuba, El Salvador, Espanha, México, Panamá, Paraguai, Peru, Portugal, Uruguai e Venezuela, num total de 55 estudantes, 28 mentores e 6 observadores. O símbolo desta olimpíada, que aqui se reproduz, foi elogiado por todos e a tocha, com a representação dos países, foi sugerida como símbolo das olimpíadas ibero-americanas de química a ser utilizada numa futura página eletrónica que deverá ficar sediada na Universidade Federal do Piauí. Todos os países foram convidados a participar na elaboração desta página enviando para o Prof. Dr. José de Arimateia Dantas Lopes, atual reitor da Universidade Federal do Piauí e presidente da comissão organizadora da XX Olimpíada Ibero-Americana de Química, todas as informações sobre a história das olimpíadas no respetivo país assim como a lista de todos os estudantes participantes em todas as Olimpíadas Ibero-Americanas tenham sido medalhados ou não. Este ano foram apresentados vídeos com algumas histórias de sucesso de estudantes brasileiros que conquistaram medalhas no passado. Em Portugal não temos seguido os percursos

académicos e profissionais dos nossos estudantes ex-olímpicos mas caso alguns dos leitores queiram partilhar com os organizadores das olimpíadas algumas histórias serão bem-vindos e poderão remetê-las para o email da Sociedade Portuguesa de Química (sede@spq.pt).



Sessão de abertura no Teatro da Universidade Federal do Piauí. Em cima: todos os participantes; em baixo: somente os alunos

As Olimpíadas de Química constam de duas provas – uma prática, na qual, em geral, os estudantes têm um mínimo de 4 horas para a sua realização e uma teórica com a duração de 5 horas. As provas são apresentadas pelos organizadores das olimpíadas, ao jurado internacional que é composto pelos mentores de todos os países participantes, pelo menos na véspera da sua realização pelos estudantes. Todos os problemas são minuciosamente discutidos por todos os participantes e têm que ter a aprovação da maioria dos países, para poderem ser incluídos na prova dos estudantes. Nas olimpíadas internacionais a discussão das provas é feita em inglês, mas de acordo com o regulamento das olimpíadas ibero-americanas esta faz-se na língua da maioria dos países participantes que obviamente é o espanhol. Depois de fixado o texto final este é traduzido para o idioma de cada país participante, pelos respetivos mentores. As tarefas dos mentores não terminam aqui uma vez que após a realização das provas estas têm que ser corrigidas e a nota final discutida numa sessão individual de arbitragem.

Na sessão de encerramento para além da atribuição das medalhas aos alunos premiados, ainda foram homenageados os mentores dos países que há vinte e um anos iniciaram este desafio: Argentina, Brasil, Colômbia, Cuba, México, e Venezuela. A sessão foi encerrada com a apresentação da proposta da Colômbia de realização da XXI Olimpíada Ibero-Americana em Bogotá, no próximo ano.

**Clara Magalhães e Diana Pinto**

## EUROANALYSIS 2015



O congresso *EUROANALYSIS 2015 (18<sup>th</sup> edition)* decorreu entre 6 e 10 de setembro de 2015 em Bordéus, França. Este congresso, organizado sob a égide da Divisão de Química Analítica da EuCheMS – *European Association for Chemical and Molecular Sciences*, é considerado o grande congresso europeu da Química Analítica, tendo por isso abrangido uma grande variedade de temas, focando novos desenvolvimentos na área assim como aplicações inovadoras. Destacam-se a conferência plenária proferida pelo recipiente do *DAC-EuCheMS Award* – Prof. Miguel Valcárcel, com o título “*Quo Vadis, Analytical Chemistry?*” e a distinção *Robert Kellner Lecture*, atribuída ao Prof. Bernhard Lendl, que proferiu uma lição sobre “*Mid-IR Quantum Cascade Lasers: A new enabling technology for analytical sciences*”. O programa englobou ainda mais 8 lições plenárias, 28 lições convidadas (*keynotes*), cerca de 160 comunicações orais e cerca de 570 painéis. A participação correspondeu à abrangência dos temas, tendo sido registados cerca de 620 participantes de 50 nacionalidades diferentes. A comunidade portuguesa também esteve presente, com 9 participantes registados. O próximo congresso *EUROANALYSIS* terá lugar em Estocolmo, entre 28 de agosto e 1 de setembro de 2017 (<http://euroanalysis2017.se/>).

**Marcela Segundo**  
([msegundo@ff.up.pt](mailto:msegundo@ff.up.pt))

10<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE HISTORY OF CHEMISTRY

Sessão de abertura

Decorreu de 9 a 12 de Setembro passado, na Universidade de Aveiro, a *10<sup>th</sup> International Conference on the History of Chemistry*, conferência bianual do *Working Party on the History of Chemistry*. O evento reuniu cerca de 60 participantes, de entre historiadores, químicos e estudantes de doutoramento, provenientes de 21 países e 3 continentes. Na sessão de abertura estiveram presentes o Reitor da Universidade de Aveiro, Professor Manuel Assunção, que deu as boas vindas aos participantes, e ainda a Presidente da

Sociedade Portuguesa de Química, Professora Maria José Calhorda, a Presidente do *Working Party for the History of Chemistry*, Dr. Brigitte Van Tiggelen, o Presidente do Programa Científico, Dr. Peter Morris, o Director da FABRICA-Centro Ciência Viva de Aveiro, Dr. Pedro Pombo e a Presidente da Comissão Organizadora local, Prof.<sup>a</sup> Isabel Malaquias.

O tema da conferência incidiu sobre *Chemical Biography in the 21<sup>st</sup> century* e os contributos apresentados trouxeram-nos questionamentos sobre percepções e possibilidades desta temática no presente século. Destacam-se as três conferências plenárias havidas.

A conferência plenária de abertura decorreu na FABRICA-Centro Ciência Viva e esteve a cargo do Professor Jorge Calado que dirigiu o tema “*Ghost Science – Writing the history of 21<sup>st</sup> century science*”, colocando-nos perante a iminência de podermos não ter a que nos referir nesta era de comunicações electrónicas onde as próprias fontes podem desaparecer com um simples toque na tecla do rato.



Conferência de abertura

A Professora Bernadette Bensaude-Vincent desafiou os participantes com a notabilidade de uma biografia para o carbono, elemento familiar, omnipresente, constitutivo do “tijolo da vida e da civilização” em “*Towards a Biography of Carbon at the Intersection between Nature and Culture*” e os caminhos que uma tal escolha nos proporcionaria ao considerá-lo no entrelaçamento das histórias dos materiais e da civilização.

O Professor Michael Gordin desenvolveu a sua conferência em torno da questão “*Who Doesn’t Get a Biography in the History of Chemistry?*” levantando o véu sobre a fraca adesão do género biografia no âmbito da história da química, e questionamento sobre constrangimentos, de diferente natureza, existentes para que isso aconteça, para colocar a questão sobre as consequências que podem advir para a história da química da apresentação de químicos, cujas biografias existentes não evidenciam o grau de intersecção, por vezes amplo, que as suas carreiras e vidas tiveram com outros químicos, mas que nunca são considerados no seu conjunto, fortalecendo a divisão entre os que merecem ser biografados e os outros.

A vasta gama de apresentações que se seguiu, abordou também estes desafios, desenvolvendo-se de forma genérica em torno de três simpósios e várias sessões, dedicados a:

**Sources for Recent Chemical Biography: Historical Issues in Using Digital Sources, Oral and Video History**

Patrocinada pela Commission for the History of Modern Chemistry. Organizada e presidida por Brigitte Van Tiggelen e Jeffrey A. Johnson

**Biography and the History of Chemical Industry and Chemical Engineering**

Organizada e presidida por Annette Lykknes

**Biography and Laboratory History: Cross-Fertilisation between Two Genres**

Organizada por Peter Morris e presidida por Anders Lundgren

**Prosopography**

Presidida por Frank James

**Controversy and Autobiographies**

Presidida por Gabor Pallo

**Sets of Biographies**

Presidida por Danielle Fauque

**Historiography**

Presidida por Bernadette Bensaude-Vincent

**Discipline Building**

Presidida por Peter Morris

**Chemistry through the Ages**

Presidida por Ignacio Suay-Matallana

**Biographies as Sources and Sources for Biographies**

Presidida por Brigitte Van Tiggelen

**Translation and Transmission**

Presidida por Pierre Teissier

**Textbooks**

Presidida por Bernardo Jerosh Herold

**Between Physics and Chemistry**

Presidida por Gisela Boeck

**Agriculture and Innovation**

Presidida por Ernst Homburg

**Myths and Misrepresentations in Chemical Biography**

Presidida por Michael Gordin

O programa detalhado e livro da conferência podem ser consultados em – <http://10ichc-2015.web.ua.pt/>

Do Programa Social destacam-se as visitas às praias da Costa Nova e Barra, o passeio de moliceiro pelos canais

urbanos da Ria e jantar da conferência, a visita ao Museu da Ciência, Gabinete de Física e à Universidade de Coimbra, bem como às Caves Aliança e coleção Berardo.

Um agradecimento especial aos elementos que voluntariamente colaboraram com a organização, de que destacamos Alexandra Ribeiro, Laís Jubini e Richard Marques.



Foto de grupo

A participação e acolhimento caloroso de todos os conferencistas contribuíram fortemente para o sucesso do encontro, quer do ponto de vista científico quer social, conforme mensagens enviadas à organização.

A todos, bem-haja!

Aveiro, 12 de Outubro de 2015

**Isabel Malaquias**

**REUNIÃO DA ASSEMBLEIA GERAL DA EUChEMMS – 2015**

A reunião geral da EuChemMS de 2015 teve lugar em Viena, organizada pela *Austrian Chemical Society* e pela *Austrian Society of Analytical Chemistry*, a 28 e 29 de Setembro, nas instalações da *Wirtschaftskammer Österreich*.

Após as formalidades iniciais, a reunião iniciou-se com a intervenção do novo Presidente da EuCheMS ([http://www.euchems.eu/fileadmin/user\\_upload/highlights/Davids\\_letter.pdf](http://www.euchems.eu/fileadmin/user_upload/highlights/Davids_letter.pdf)), David Cole-Hamilton (University of St Andrews), que relembrou a sua perspectiva sobre a missão desta associação: fazer com que os políticos compreendam o papel da Química a partir de uma voz única e independente. Referiu as várias actividades que têm sido desenvolvidas para este fim e dirigidas ao Parlamento Europeu e ao público, nomeadamente o financiamento da investigação.

As doze divisões, cinco grupos de trabalho e a Rede de Químicos Jovens Europeus (EYCN) têm diversificado as suas actividades, mantendo as respectivas conferências europeias, *EuCheMS lectures*, criando novos prémios, tal como descrito no relatório de 2014, acessível em [http://www.euchems.eu/fileadmin/user\\_upload/Publications/EUCHEMS\\_Yearbook\\_2014\\_\\_3\\_.pdf](http://www.euchems.eu/fileadmin/user_upload/Publications/EUCHEMS_Yearbook_2014__3_.pdf) e sumariado por Eckart Rühl. Envolvem cerca de 500 cientistas como coordenadores e representantes. O 1.º Encontro Europeu do EYCN será em Guimarães, em Abril de 2016, juntamente com o 5.º Encontro dos Químicos Jovens Portugueses (PyChem).

O 6.º ECC (*European Chemistry Conference*, <http://euchems-seville2016.eu/>) está a ser organizado por Carlos Negro (*organising committee chair*) da Associação Nacional de Químicos Espanhóis (ANQUE) e por Peter Edwards (*scientific committee chair*), da Cardiff University, e terá lugar de 11 a 15 de Setembro de 2016 em Sevilha.

Foi discutida a admissão de “Supporting members”. Os candidatos, Fraunhofer-Gesellschaft, FECCIA (*Fédération Européenne des Cadres de la Chimie et Industries Chimiques*) e ERIC (*European Research Institut of Catalysis*) foram admitidos, juntando-se aos dois já existentes desde o ano anterior.

Foram apresentados os resultados do inquérito *Employment Survey* em que a SPQ participou. Os dados estatísticos referem-se a dez países e incluem Portugal, tendo sido apresentados num artigo em *Chemistry – a European Journal* (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201501364/abstract>), que tem sido muito lido.

Discutiram-se as vantagens e inconvenientes de participar numa nova conferência, proposta pela ACS e designada por AtlantiChem, tendo após grande controvérsia e uma votação secreta sido decidido avançar para uma primeira edição, em Janeiro de 2018, em Cancun, México, em moldes aceites pela ACS, EuCheMS e as sociedades Brasileira e Mexicana de Química (300-500 participantes, por exemplo).

Discutiu-se, por proposta da Divisão de *History of Chemistry*, a possível criação de prémios a atribuir a lugares histó-

ricos. Existem, por exemplo, *National Historic Chemical Landmarks* (ACS), *GDCh Historisches Stätten der Chemie*, *Chemical Landmarks* (RSC). As sociedades nacionais devem enviar propostas a Brigitte van Tiggelen (*chair* do WP).

Após a aprovação das contas, analisou-se o orçamento para 2016, tendo sido decidido aprovar a subida das cotas de 2,20 para 2,50 € por sócio da cada sociedade nacional (estes valores são ajustados ao índice de poder de compra de cada país, de acordo com a *Comparative Price List*).

Robert Parker da RSC falou sobre os resultados do inquérito da RSC sobre ‘Perception of Chemistry’ ([rsc.li/pac](http://rsc.li/pac)). Os resultados surpreenderam todos, mas questões locais (‘chemist’ em UK é também quem vende medicamentos nas farmácias, ‘chemist’ e ‘chemicals’ têm o mesmo nome em português) impedem uma extrapolação imediata.

Foram apresentados os resultados do trabalho de quatro grupos nomeados em 2014 que analisaram vários temas. Um deles abordou a questão de como aumentar o financiamento às divisões (que pode entrar em conflito com o financiamento das sociedades nacionais). Outro pôs a correr um inquérito *Interaction between EuCheMS and member Societies*, que foi enviado às 43 sociedades e respondido por 19, incluindo a SPQ. Os resultados levarão ao desenvolvimento de um Plano de Acção.

A próxima AG da EuCheMS terá lugar em Setembro de 2016, em Sevilha, associada ao 6.º ECC.

**Maria José Calhorda**



O Grupo de Químicos Jovens da Sociedade Portuguesa de Química iniciou a quarta edição do concurso ChemRus, destinado aos alunos até ao 12.º ano, e que visa promover o gosto pela Química através da elaboração de um vídeo com uma experiência química.

Para participar, cada grupo de alunos interessados, acompanhado do respectivo professor responsável deverá realizar um pequeno vídeo, com a demonstração de uma experiência química simultaneamente apelativa, interessante e relevante no contexto programático do ensino de Química. A equipa vencedora será premiada assim como a escola e o professor. Todos os vídeos serão publicados numa plataforma online.

MAIS INFORMAÇÕES EM [WWW.GQJ.SPQ.PT](http://WWW.GQJ.SPQ.PT) INSCRIÇÕES ATÉ 31 DE MARÇO DE 2016

**2016**

GQJ Grupo de Químicos Jovens

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



## PROFESSOR DOUTOR ÂNGELO DA CUNHA PINTO (1948 – 2015)

O Prof. Ângelo da Cunha Pinto nasceu em Marco de Canavezes a 2 de dezembro de 1948. Dois anos mais tarde seus Pais emigraram para o Brasil. E foi a partir de então que toda a sua vida começou a ter lugar nesse país. Faleceu em Niterói, Rio de Janeiro, a 7 de outubro de 2015.

A infância do então jovem e futuro professor Ângelo da Cunha Pinto em Niterói não foi fácil. Seus pais emigrantes atribuíam-lhe várias tarefas diárias no comércio que geriam; os tempos livres ficavam para os domingos e tempos de escola. Posteriormente, a entrada na Universidade foi a sua carta de alforria. E como o Prof. Ângelo Pinto gostava de mencionar “O jeito foi enganar os Pais e prestar concurso para a Faculdade de Farmácia”.

O Prof. Ângelo da Cunha Pinto bacharelou-se em Farmácia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ (1971), obteve o mestrado em Química pelo Instituto Militar de Engenharia (1974) e o doutoramento em Química (1985) pela UFRJ. A carreira do Prof. Ângelo Pinto traduz o desenvolvimento natural numa vida académica de sucesso. Na UFRJ foi Professor Assistente de 1975 a 1990, Professor Adjunto de 1990 a 1993 e Professor Titular a partir de 1993. A sua atuação profissional é traduzida por intensa atividade de ensino, investigação e de interação industrial. Os vários prémios e posições honrosas que lhe foram atribuídos traduzem o reconhecimento do seu trabalho e militância pela ciência. Foi pesquisador 1A (nível mais elevado) do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e, desde 1997, foi Membro Titular da Academia Brasileira de Ciências. O Prof. Ângelo da Cunha Pinto foi diretor do Instituto de Química, UFRJ, de 2000 a 2004; Consultor do CNPq, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). Entre os prémios e distinções que lhe foram atribuídos incluem-se ainda os seguintes: Comendador da Ordem Nacional do Mérito Científico – Presidência da República do Brasil – 1998, Grã-Cruz da Ordem Nacional do Mérito Científico – presidência da República do Brasil – 2004, Químico do Ano e Retorta de Ouro – Sindicato dos Químicos e dos Engenheiros Químicos do Rio de Janeiro – 1995, Químico do Ano, Conselho Regional de Química do Rio de Janeiro – 1995, Medalha Simão Mathias da SBQ – 1997, Prémio Rheimboldt-Hauptmann/Rhodia – 1997, Medalha Paulo Carneiro, UNESCO-Academia Brasileira de Ciências e Academia Brasileira de Letras – 2001, Diploma de Amigo do Instituto Militar de Engenharia – 2007, home-

nagem nos 30 anos da SBQ – 2007 e medalha do *Journal of the Brazilian Chemical Society* – 2014.

No âmbito da Sociedade Brasileira de Química o Prof. Ângelo da Cunha Pinto atuou em diversos cargos executivos, tendo sido seu Vice-Presidente (1984-1986) e Presidente (1986-1988). O Prof. Ângelo Pinto teve ação determinante para o sucesso reconhecido das revistas de Química brasileiras. Foi editor do *Journal of the Brazilian Chemical Society* durante 23 anos e aí teve 80 publicações entre editoriais, artigos e comunicações. Foi também um grande impulsionador e editor da Revista Virtual de Química e dado colaboração significativa à revista *Química Nova*.

A investigação levada a cabo pelo Prof. Ângelo da Cunha Pinto inseriu-se em vários domínios, indo desde a Química Orgânica até à História da Química no Brasil. Contudo o seu alvo foi sempre a Química de Produtos Naturais, expressando sempre que para conhecer os segredos e mistérios das plantas se terá de conhecer o respetivo metabolismo secundário. E no seu pensamento estariam sempre as possíveis aplicações de componentes das plantas como substâncias bio-ativas. Aos seus alunos mencionava “Gratificante é ter a certeza de que muitos serão melhores do que o mestre”; com os seus alunos e em colaboração com muitos colegas publicou 328 artigos científicos, 7 capítulos de livros e 6 patentes, sobre assuntos no âmbito de síntese orgânica e de produtos naturais. A formação de recursos humanos com qualidade e prestígio foi sempre um dos seus objetivos principais. Orientou 49 mestres, 34 doutores e várias dezenas de alunos em Iniciação Científica.

O Prof. Ângelo da Cunha Pinto era um seguidor atento da evolução da ciência química em Portugal, estando sempre a par do que se ia publicando, sobretudo em Química Orgânica e Produtos Naturais.

Os seus alunos, colegas e amigos irão recordar sempre com enorme saudade o cientista e Professor Ângelo da Cunha Pinto. E os portugueses também, pois acabam de perder um bom amigo.

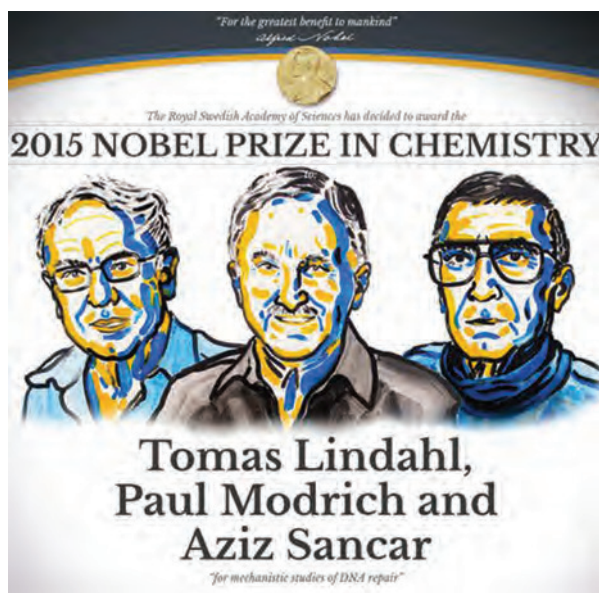
Esta nota informativa feita para os colegas de Portugal irá terminar com mais uma citação do Prof. Ângelo da Cunha Pinto: “Se outras vidas houvesse, a opção seria estudar Química, relicário que guarda o segredo da Vida”.

**José A. Silva Cavaleiro**  
Universidade de Aveiro



## PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA DE 2015 E OS MECANISMOS DE REPARAÇÃO DO ADN

O Prémio Nobel da Química 2015 foi atribuído *ex-aequo* a Thomas Lindahl, Paul Modrich e Aziz Sancar, pelo estudo dos mecanismos de reparação do ADN.



O Comité do Nobel reconheceu que os três investigadores descobriram mecanismos de reparação do ADN em situações diferentes, mas juntos demonstraram que existem mecanismos básicos que permitem manter a integridade do material genético codificado na estrutura do ácido desoxirribonucléico (ADN). Estes mecanismos são comuns não só às células humanas mas também a bactérias. Por essa razão, é muito difícil combater células tumorais e bactérias danificando o material genético, porque essas células ou as bactérias possuem mecanismos de reparação do seu ADN. No entanto, o conhecimento destes mecanismos pode ser utilizado para novas terapias.

O ADN é um polímero constituído por duas cadeias de nucleótidos (constituídos por uma base heterocíclica, desoxirribose e um grupo fosfato) ligadas entre si por ligações de hidrogénio e originando uma dupla hélice. A ligação entre os nucleótidos das duas cadeias segue a regra: Adenina (A) liga a Timina (T), e Citosina (C) liga a Guanina (G).

Quando há uma alteração nos nucleótidos que se ligam, por exemplo A liga-se a C origina-se um erro no ADN, que provoca uma mutação. As mutações no ADN podem ocorrer por motivos ambientais, como por exemplo a radiação UV que leva ao cancro da pele ou o fumo do tabaco que conduz ao cancro do pulmão, ou ao *stress oxidativo* resultante da acção de radicais livres.

Thomas Lindahl nos anos 70 do século passado identificou um mecanismo de correcção em que o nucleótido no local errado é substituído pelo correcto. Este mecanismo é denominado reparação por excisão de base, e a base (uma purina ou pirimidina) é substituída numa primeira etapa após o que o restante do nucleótido também é substituído. No final do processo, catalisado por várias enzimas, a dupla hélice do ADN apresenta-se sem erro.

Por sua vez Paul Modrich descobriu que quando o ADN é copiado durante a divisão da hélice dupla há alguns erros que vão sendo introduzidos no ADN. Contudo, existe um mecanismo nas células de reparação de emparelhamentos incorrectos, que detecta esses erros e os corrige, permitindo que se faça uma cópia correcta do ADN.

Aziz Sancar descobriu seis factores nas células, responsáveis por outro mecanismo através do qual as células reparam o ADN danificado pela radiação ultravioleta, ou carcinogénicos – reparação por excisão de nucleótidos.

**António Mendonça**  
(mendonca@ubi.pt)

### REFERÊNCIAS

T. Lindahl, *Genomics Proteomics & Bioinf.* **11** (2013) 2-7

T. Lindahl, *Nature* **362** (1993) 709-715

S. Clancy, *Nature Education* **1** (1) (2008) 103

[www.crick.ac.uk/research/a-z-researchers/emeritus-scientists/tomas-lindahl](http://www.crick.ac.uk/research/a-z-researchers/emeritus-scientists/tomas-lindahl) (acedido em 23/10/2015)

[www.med.unc.edu/biochem/people/faculty/primary/asancar](http://www.med.unc.edu/biochem/people/faculty/primary/asancar) (acedido em 23/10/2015)

[www.biochem.duke.edu/paul-l-modrich-primary](http://www.biochem.duke.edu/paul-l-modrich-primary) (acedido em 23/10/2015)



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

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

## CAUSARUM COGNITIO, O CONHECIMENTO DAS CAUSAS A ESCOLA DE RAFAEL SANZIO



**Risoleta C. Pinto Pedro**  
(Escritora)

**Autor:** Raquel Gonçalves-Maia

**Editora:** Livraria da Física (São Paulo)

**N.º de Páginas:** 208

**ISBN:** 978-85-7861-310-5

### Raquel, Rafael, a “Escola” e as Escolas (Resumo de uma viagem a Atenas com regresso a Portugal, sem de cá ou de lá sairmos)

Raquel Gonçalves-Maia, cientista, divulgadora de ciência, tem feito numerosas e importantes pontes entre ciência, arte, símbolo e ficção. É um espírito veloz, curioso, insaciável, e tem tanto de tranquilo como de inquieto. Escreve agora sobre “A Escola de Atenas”, de Rafael Sanzio, olhar livre e despreconceituoso da cientista sobre a arte, a filosofia e a história. Num colo de ciência, um olhar científico, estético e simbólico. Recomendo-o porque ensina, abre horizontes, interroga, expande, espanta-se, assombra-nos e indicia. Numa linguagem bela.

Quem está no centro deste livro que analisa a pintura onde foram reunidos génios do pensamento desde o século VII antes de Cristo ao século XVI depois de Cristo? Aristóteles? Platão? Sócrates? Os Sofistas? Rafael Sanzio? A Pintura? A Filosofia? A História? A Ciência? Ou Averróis? Ou o Papa Júlio II? Ou...? Vários são os centros e todos se encontram, como no mundo das ondas. Da filosofia antiga à ciência moderna, passando pela eterna estética, pela eterna poética.

Entramos com Raquel na pintura e não sabemos aonde a viagem nos conduzirá. Que existe do outro lado da tela? Não é de menosprezar a figura de convite que é a epígrafe, e que dá o tom, pelas palavras de Agostinho:

*“Espero que um dia olhemos a serpente e a vejamos oculta; que a Ciência e a Filosofia sejam, no presente, um sonho do passado e que o mesmo aconteça com a Arte e com a Religião.”*

**Agostinho da Silva**

Acrescento: Que o mesmo aconteça com a Escola, como Rafael a pinta, como a viveram os atenienses e como continuaram a vivê-la alguns filósofos... portugueses:

“Afastados do ensino oficial, dispensados de compromissos com as normas legais de validação do ensino, [...] os

dois amigos [Álvaro Ribeiro e José Marinho] criaram uma escola de filosofia que é certamente das mais notáveis actualizações da livre docência dos grandes mestres atenienses. [...] Unidos pelo amor da sabedoria, mestres e discípulos exercitaram aquela ascese intelectual que José Marinho com propriedade designou de anagogia.”

*In: Filosofia Portuguesa para a Educação Nacional, Joaquim Domingues*

Acompanhemos então esta cientista também escritora e experimentemos a sua escrita analítica, poética, rigorosa e elegante.

Platão e Aristóteles são, inequívoca, especial e espacialmente, as figuras centrais, dois dos guias por onde entraremos no labirinto das infinitas possibilidades da arte, “as respostas nunca definitivas”.

A magia dos números compõe o quadro da complexidade: “nesta composição grandiosa (7,7 m de comprimento por 5,5 m de altura)”. O método científico aqui aplicado à arte não afugenta o mistério.

Rafael, que com onze anos de idade já administrava os conflitos familiares, precoce diplomata dos matizes emocionais, filho de mãe chamada Magia precocemente perdida, é, ao contrário dos costumes da época, alimentado junto ao coração. Como precioso passarinho bebendo o leite alado. Para voar.

Entretanto, cresce. Conhece Leonardo. Admira-o. Espelha, nas feições de Platão, o rosto de Leonardo. Assiste à luta dos titãs Leonardo e Michelangelo. É chamado para Roma, pelo Papa. O sonho do pintor que, sem o desejar, mas por causa do seu talento, foi responsável por o papa ter despedido todos os outros ao seu serviço.

A partir da pintura, a análise aprofundada ao pormenor. Não para arquivar em gavetas de laboratório, mas para procurar os paradoxos, as possíveis contradições. O estilo é vivo e caloroso, como ela própria: “Vazio? Que horror!” Que longe está a fria antiga pedra científica do laboratório!

A viagem é a Atenas em tempo de outra *troika*, de onde e da qual recebemos quase tudo, trio amoroso e insuspeito, sábio e não assustador, inquieto, não inquietante, com "Sócrates, o «Sábio», Platão, o «Mestre», e Aristóteles, o «Professor» [...] membros desta ilustre trindade". Afinal não é *troika*, segundo Raquel é Trindade (a maiúscula é minha, a cientista não me perdoaria a corrupção) e é fácil encontrá-la: na "Escola" de Rafael. O guia é o extraordinário livro de Raquel, guia *ciencioartística* da intemporalidade.

Recomendo colocar em cada casa este livro de Raquel sobre Rafael e a história da Filosofia clássica, que é berço da nossa, embora não obrigatoriamente "condição" ou "destino" (sobre isto recomendo muito a leitura de *O Céu e o Quadrante*, de Pedro Martins,) e adormecermos todas as noites embalados pela Escola de Atenas. A sonhar com a Nossa. Aquela que, levantando-se da sombra, ainda se encontra semi-oculta, mas brilhou, por momentos, na Universidade de Leonardo Coimbra e nas tertúlias: selva, casas, montanha, naus, ruas e cafés. Com ele próprio, Leonardo, com Sampaio Bruno, com Álvaro Ribeiro, com Pascoaes, com Fernando Pessoa, com Agostinho da Silva, com José Marinho, com Delfim Santos, com António Quadros, com Afonso Botelho, com António Telmo, e outros...

Falta-nos Rafael, ou um pintor como ele, que os junte e os ponha a falar para nós ouvirmos, que projecte o som através dos tempos a ponto de ser ouvido por uma cientista apaixonada por história, filosofia e arte e que sobre eles escreva e transcreva, com tecnologia de ponta, os diálogos que tiveram e até mesmo os pensamentos que repeliram. Um pintor inspirado e documental que pinte a Escola de Lisboa, a do Porto, a de Brasília, a de Sesimbra, a de Estremoz... E que, como Rafael e Raquel, lhes dê movimento e som.

Neste livro-altar em templo de arte, realiza-se casamento e diálogo de duas histórias: a da Filosofia e a da Ciência, bem como a influência espiritual exercida pelos professores. Essa influência espiritual dos professores está igualmente numa página de Joaquim Domingues a propósito de Álvaro Ribeiro (a já acima citada *Filosofia Portuguesa para a Educação Nacional*), evocando o importante mestrado e convívio do mestre (Leonardo Coimbra) com o discípulo (Álvaro Ribeiro), depois tornado mestre de mestres.

"[...] como as formas superiores de docência se distinguem do que habitualmente se pensa da relação professor-aluno, aproximando Leonardo dos mestres atenienses [...]" (sublinhado meu).

E retomo:

"Sem cair em fáceis antinomias, opondo o que é complexo, há-de entender-se aqui como mestre o que abre a inteligência para níveis superiores de compreensão, numa relação que envolve uma dimensão sagrada, sacerdotal ou secreta: «O mestre é senhor de segredos que só revelará aos iniciandos e iniciados. Situado no seu quadro sacerdotal, Pitágoras figura evidentemente como o precursor de Platão, filósofo capaz de ver para além do visível.»

Assim, os mestres da Renascença Portuguesa reactualizaram uma tradição interrompida ou esquecida desde há muito..."

Diz ainda Joaquim Domingues, a propósito de Álvaro Ribeiro (que é, segundo António Telmo, o *formador* da Filosofia Portuguesa – de Sampaio Bruno teria vindo a *emanação*, para Pedro Martins, *fundação*, e de Leonardo Coimbra a *criação*): "acima de tudo, foram as tertúlias filosóficas que lhe ofereceram a cátedra mais eficaz e fecunda."

É a tertúlia filosófica que Raquel mostra e que aprendemos dos gregos, que tem sustentado a Filosofia Portuguesa.

A Escola da Filosofia Portuguesa, que não se pode separar do estudo da Língua, da Poesia e da Gramática, nasce com um rei poeta, o maior dos primeiros, o mesmo que fixou a língua para além da fala. Com este rei, a sua medida administrativa e sua poesia, nasce a nossa tradição filosófica e poética da saudade. Isto está magnificamente demonstrado por Pedro Martins, no livro já acima referido, *O Céu e o Quadrante*, em que explica de que forma a Filosofia Portuguesa reúne a Poética e o Pensamento num abraço saudoso e profundo. Os poetas e os intelectuais abraçam-se.

O caminho que aqui nos conduziu chama-se *O Conhecimento das Causas* e é incontornável para quem pretenda conhecer ou esclarecer-se sobre "as correntes filosóficas" e os "avanços científicos" na "Antiguidade, mas também no período Medieval e Renascentista".

O que me levou a reunir o livro de Raquel Gonçalves-Maia e "A Escola da Filosofia Portuguesa" num mesmo texto é esta mesma sensibilidade à tradição do pensamento que pode encontrar-se inequivocamente no seu livro e nos Filósofos Portugueses que aqui referi, nomeadamente, num pequeno grande livro de Álvaro Ribeiro que recomendo (com sorte talvez consigam encontrá-lo em algum alfarrabista): *O Problema da Filosofia Portuguesa*: "não é de filosofia em Portugal, mas de Filosofia Portuguesa que a nossa cultura verdadeiramente carece; [...] Tudo depende [...] de recomendar uma tradição [...] que venha a formular, em sistema ou sistemas, a filosofia própria da fisionomia nacional."

Já terminara a escrita desta recensão ou testemunho da reflexão da minha alma, quando, relendo o que escrevera, um raio de sol da meia-noite me soprou ao ouvido a lembrança de que António Telmo, uma das mais eloquentes e recentes vozes da Filosofia Portuguesa, afirma, em *Filosofia e Kabbalah*, que em Aidós ou no Hades, a sombra de Platão e Aristóteles reflete a imagem pintada por Rafael. Atrás deste fio de luz veio à minha memória a lembrança vaga do conto "No Hades" inserido no livro acima referido, onde o protagonista chega a subir os quatro degraus que lhe permitiriam ver e ouvir, no que parecia ser uma imagem bidimensional, o movimento, as falas, a vida tal como a conhecemos.

É a essa mesma vida que Raquel Gonçalves-Maia, pelo método científico temperado de Graça, acede e nos convida.

Já era tarde quando concluí este texto, mas o bichinho já tinha entrado, estava instalado e não resisti a ir lá, a António Telmo, apresentar-lhe Raquel. E vice-versa. Ouçamos, então, António Telmo, em diálogo com Raquel Gonçalves-Maia. Aqui vos apresento Filosofia Portuguesa e Ciência em diálogo, no seu melhor, no seu nível mais alto, unidas pela Ética e pela Poética, diálogo santo entre o Hades e o Gerês:

Começa Telmo:

“Não ouvíamos o que diziam [Platão e Aristóteles] porque nada diziam que se ouvisse cá em baixo. [...] pela disposição desses livros e pela disposição das mãos que as duas sombras estavam uma para a outra na exacta relação ritual do esquadro e do compasso. [...]

O que ali me aparecia era o símbolo do perfeito entendimento entre os dois filósofos. Eles conduziam e projectavam na nossa direcção a mesma energia urânica, um recebendo-a, pelo dedo em ponta, na mão fechada e passando-a para o outro que a dirige para nós pelos dedos separados da mão de palma voltada para a terra. Os olhos nos olhos concentram num único ponto o foco interior dessa energia. [...] Procurava as ocasiões [...] para me pôr diante das imagens dos dois filósofos, como se, de um momento para o outro, os pudesse ouvir falar. Tinha, porém, a certeza íntima que isso só aconteceria se conseguisse lançar-me fora de mim e subir aqueles quatro degraus. [...]

O famoso pormenor do fresco de Rafael com os dois filósofos estava na parede do fundo. Como era possível que ainda não tivesse reparado nisso? Mas logo que baixei o braço para continuar a vê-lo, apareceu-me o fundo da sala envolto numa espessa obscuridade, [...]

«Não pense que teve uma visão. A pintura está lá, isto é, uma reprodução a cores. A sua percepção tornou-se mais subtil. É só isso! Venha ver!»

De facto, na parede do fundo lá estava um quadro reproduzindo o pormenor do fresco com os dois filósofos. [...]

«Tomando à letra o que você me diz, não nos devemos admirar se, a nosso rogo, Platão nos entregar o seu *Timeu* ou Aristóteles as suas *Categorias*. Estou-me a ver a levá-los para casa, a folheá-los na minha secretária.»

Tomé Natanael ficou muito sério.

«Observe bem a pintura.» [...] Se estudar as categorias e souber estabelecer as suas exactas relações, poderá determinar a estrutura oculta da composição de Rafael. Conhecerá o que são os quatro degraus, as duas colunas humanas, o pórtico. De nada vale bater à porta da vida sem bater ao mesmo tempo à porta do espírito. [...]

Tomé Natanael, depois de ter lido os apontamentos, não disse uma palavra. [...] Quem entrasse pela porta ver-nos-ia aos dois, nas nossas roupas cinzentas, direitos e de braços pendentes, como dois candelabros de estanho. Eu sentia aquele momento como uma espécie de oração silenciosa [...]

Somente por uma demorada acção sobre si próprio no domínio da imaginação poética é possível ao homem adquirir

a virtude régia que lhe permita passar o grande abismo [...]”

“No Hades”, in *Filosofia e Kabbalah*, António Telmo

Responde Raquel:

“As expressões das figuras [...] deixam transparecer o seu carácter psicológico. Rafael notabilizou de forma sulime o conhecimento natural do mundo, isto é, o conhecimento dos homens. [...] estamos perante uma cena de teatro duma narrativa em movimento [...] Quase podemos adivinhar os diálogos entre os elementos de cada grupo, quiçá neles participar, ou, simplesmente, atinar com os pensamentos que afetam os homens isolados. Por que corre uma das personagens para o palco, entrando à esquerda com um rolo e dois livros debaixo do braço? Por que se esgueira outra, à direita, em passo apressado na mesma linha horizontal? Serão elas imagens do tempo com passado, com futuro e com presente fugaz? [...] Perto de nós, o múltiplo quadriculado do chão de “A Escola de Atenas”, símbolo da Terra, antítese do transcendente, bem pode resumir a captação do instante do homem encarnado.

[...] é bem possível que Rafael Sanzio [...] acreditasse que o curso da humanidade estivesse inscrito, desde o início dos tempos, num plano secreto e arquitectado por Deus, e que o conhecimento pesquisado pelo homem fosse alcançado por inspiração divina. ‘A Escola de Atenas’ foi o seu meio grandioso e encantador de mostrar ao mundo a descoberta do homem.

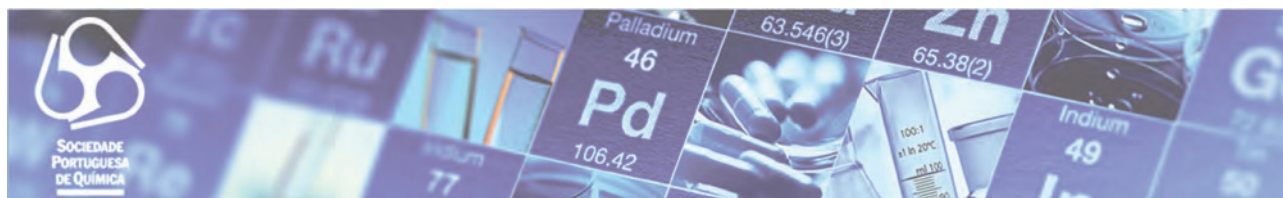
[...] O legado da Grécia e de Roma para a cultura ocidental filosófica e científica merecia, é um facto, uma homenagem desta dimensão. A ‘leitura’ da magnífica obra de Rafael Sanzio é fascinante. Que importa que o século XII espreite sobre o ombro do século VI a.C., se aquele mais deseja aprender sobre a perfeição dos números melódicos? Nada de intrigante que uma acesa discussão, reveladora do Universo e da Terra, tenha lugar entre um mancebo do século VII a.C e outro do século II, e para mais, atentamente escutada por pintores renascentistas...”

*Causarum Cognitio, O Conhecimento das Causas*; Raquel Gonçalves-Maia

O que aqui me apareceu foi “o símbolo do perfeito entendimento” entre um filósofo e uma cientista.

“Nada de intrigante” que o filósofo tenha partido em 2010 para o Hades ou para uma planície ou montanha de luz e a cientista esteja hoje no Gerês ou em Braga, em plena era de abençoada criação e vitalidade, a prometer mais, muito mais, como há anos, ininterruptamente, lhe conheço.

Paz na Terra e Glória nos Céus aos Seres de uma Escola ou Academia de Boa Vontade e Amor pela Verdade. Na interrogação e no espanto.



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



Artur Manuel Soares da Silva

**A**rtur Manuel Soares da Silva é Professor Catedrático da Universidade de Aveiro. Licenciou-se em Ensino de Física e Química em 1987 e, após uma curta passagem pelo ensino secundário, ingressou no mesmo ano na Universidade de Aveiro como Assistente Estagiário para a área da Química Orgânica. Após prestar as suas provas de aptidão pedagógica e capacidade científica em 1990, doutorou-se em Química Orgânica em 1993, altura em que foi provido ao lugar de Professor Auxiliar, depois a Professor Associado em 1996 e a Professor Catedrático em 2001. Desempenhou e continua a desempenhar inúmeros cargos de gestão universitária, nomeadamente, foi Presidente do Conselho Directivo do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (DQUA) durante 6 anos, é director dos cursos de Mestrado e Doutoramento em Química do DQUA, membro do Conselho Geral da Universidade desde 2009 e Presidente do Conselho da Escola Doutoral da Universidade de Aveiro. Tem participado activamente nas actividades da SPQ, tendo sido Presidente da Divisão de Química Orgânica durante dois mandatos e outros dois como Vice-presidente, pertence à comissão directiva da divisão de Química Terapêutica desde o seu início em 2006 e é actualmente Vice-Presidente da SPQ. Foi o Presidente de vários congressos científicos de Química nacionais e internacionais e dessa forma contribuído para a divulgação da excelente Química que se faz em Portugal. Em termos académicos é co-autor de duas patentes portuguesas, 21 capítulos de livros e de mais de 470 artigos científicos. Proferiu mais de três dezenas de conferências, supervisionou cerca de três dezenas de teses de mestrado, duas dezenas de teses de doutoramento e uma dezena de investigadores de pós-doutoramento.

O seu gosto pela investigação teve início ainda muito jovem quando observava os seus pais a produzirem sabão a partir de gordura de porco e hidróxido de sódio e obtinham aguardente a partir de engaços das uvas e depois proce-

diam à sua “refinação” (destilação fraccionada). Depois foi estimulado quando ainda durante a sua licenciatura foi convidado pelo Professor José Cavaleiro para desenvolver um pequeno projecto de síntese de flavanonas (compostos fenólicos pertencentes à classe dos flavonóides). Desde que ingressou na Universidade de Aveiro tem dedicado a sua vida à Química, como pode ser testemunhado pelos colaboradores mais próximos (estudantes e colegas do grupo de Química Orgânica), mas também ao desenvolvimento do seu Departamento estando sempre disponível para trabalhar e para ajudar os outros. Os seus interesses de investigação centram-se no desenvolvimento de rotas de síntese de diversas classes de compostos fenólicos e ainda na preparação de novos compostos com potencial actividade biológica, usando transformações organocatalíticas ou catalisadas por metais de transição. Contudo, outra das suas grandes paixões consiste no isolamento e caracterização estrutural de compostos naturais.

*Que espaço ocupa a literatura, a música, o cinema ou o teatro na sua vida? Quer partilhar algumas escolhas?*

Infelizmente estes hobbies ocupam muito pouco tempo da minha vida. Como sou um *workaholic* (leia-se "trabalhador compulsivo"), os meus tempos livres são demasiado curtos. Contudo, tento aproveitar todos os momentos possíveis; por exemplo no meu percurso de casa para a Universidade e vice-versa e nas deslocações a outras instituições a música é a minha companhia. E nesses percursos tenho que fazer *zapping* para ter sempre música portuguesa (ligeira e fado). Relativamente ao cinema, a concorrência é demasiada e em casa podemos ter acesso a alguns filmes, dos quais eu tento ver umas séries policiais ou outras, normalmente depois de jantar e antes de mergulhar outra vez nas leituras científicas e de preparação de aulas.

*A sua vida académica deverá ser bastante exigente, com picos de trabalho intensos, porventura com frequência elevada e desdobrados em várias actividades. Os tempos de relaxação são os ideais? O que costuma fazer durante os seus desvios dos químicos?*

Como se depreende da primeira questão, a vida intensa de trabalho académico - júris do mais variado tipo, correcções de teses e escrita de artigos científicos e ainda a parte pedagógica e de gestão académica - deixa-me pouco tempo para relaxar. Contudo, a minha partida de futebol de 5 com colegas (poucos porque começaram a desistir pela idade) e estudantes de doutoramento e pós-doutoramento, às 17.30h de todas as sextas-feiras é sagrada. Sempre que possível tento também jogar uma partida de futebol de 7 ao domingo de manhã com companheiros externos à Universidade. É uma forma de me socializar com a comunidade Aveirense extra-Universidade. Porém, há algo que ocorre raramente (tempos de férias) e com a família, caminhar tranquilamente pela montanha ou pelos campos conversando e sem pensar nas preocupações do dia-a-dia.

*Lou Reed escreveu e cantou “Perfect Day”. O que poderia conter a letra que escreveria para um dia perfeito para si?*

Um dia perfeito seria aquele em que eu pudesse fazer uma caminhada pela montanha, acompanhado pela minha esposa e filhos, sem preocupações, conversando e admirando a paisagem. Contudo, se pensar num dia perfeito dos que mais me acontecem, seria leccionar umas aulas, por gosto muito de ensinar, de um dos meus tópicos preferidos (RMN), seguida da discussão dos mais recentes resultados positivos da investigação que desenvolvemos com os meus colaboradores e no final do dia receber a notícia que um dos múltiplos projectos submetidos tinha sido aprovado para financiamento!

*Diga-nos as suas preferências, se possível com um breve comentário: síntese ou análise, adição ou eliminação, aroma ou aromático, clareza ou mistério.*

Normalmente gosto de realizar umas boas sínteses de compostos, mas também das reuniões e da vida corrente; sendo estas últimas bastante concretas e claras sem rodeios nem segundas leituras. Gosto mais de adicionar um amigo verdadeiro à minha vida do que eliminar um mesmo que seja de circunstância, e no primeiro caso se for em torno de uma mesa recheada com um bom presunto e um bom vinho tinto, ainda melhor!

*Imagine-se com uma actividade editorial numa publicação de informação generalista daqui a 5-10 anos. Que acontecimento e/ou descoberta marcante gostaria de destacar na capa?*

Foi aprovado hoje o fármaco que combate eficazmente o último cancro para o qual ainda não havia tratamento. Depois

de vários anos de pesquisa intensa uma equipa de cientistas europeus, incluindo vários investigadores Portugueses, descobriram um fármaco que elimina em poucos dias a última situação cancerígena para o qual ainda não havia um tratamento eficaz.

*Tem uma melhor refeição da sua vida? A mesma inclui alguma solução hidroalcoólica resultante do esmagamento e processo extractivo do fruto da Vitis vinifera?*

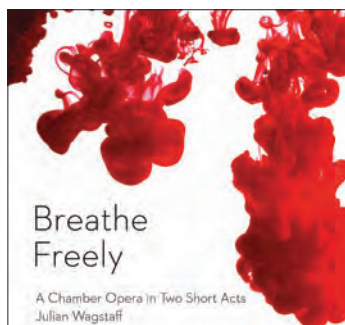
Uma das minhas refeições preferidas é um bom cozido à Portuguesa, mas usando enchidos caseiros (se possível elaborados pela minha mãe... embora seja já muito difícil porque ela tem já 80 anos de idade), regados por um bom vinho tinto da região do Douro ou Alentejo. Porém, em alternativa também adoro uma carne assada acompanhada por arroz, ambos cozinhados em forno de lenha (a especialista lá de cada – minha esposa – ainda o faz quando vamos de fim de semana à Várzea do Douro).

*Para lá da actividade científica, a que situações da vida é que gostaria de aplicar os seguintes termos: sintetizar, extrair, purificar, concluir.*

Não devemos tentar **sintetizar** a vida em termos de momentos de alegria e tristeza, pois ela é constituída por uma mistura de momentos e sentimentos. **Extrair** as coisas boas que existem na natureza e colocá-las ao serviço do bem-estar da Humanidade. A falta de água para consumo é um dos principais problemas do mundo, especialmente de países pobres, sendo que o desenvolvimento e implementação de sistemas de **purificar** água é assunto emergente. **Concluir** algumas das obras necessárias deste País.

## ACONTECE

## ÓPERA DO TRICENTENÁRIO DA QUÍMICA EM EDIMBURGO DISPONÍVEL EM CD



A ópera de câmara **Breathe Freely**, do compositor escocês Julian Wagstaff, já aqui referida no número 134, acaba de ser lançado no mercado com a etiqueta Linn Records. Trata-se de uma gravação em estúdio, com Derek Clark à frente da Scottish Opera. A produção teve o apoio da Scottish Opera e da Universidade de Edimburgo. O lançamento decorreu na Royal Society of Chemistry, em Londres, no passado dia 13 de Outubro. Recorde-se que a ópera foi encomendada em 2013 pela Universidade de Edimburgo para comemorar o tricentenário da sua Escola de Química.

**Breathe Freely**, que tem a duração de 40 minutos, decorre durante a II Guerra Mundial e conta a história de um lutador pela independência da Polónia, o químico Stanisław Hempel, que chegou a Edimburgo em 1943 para realizar investigação científica de apoio às forças armadas polacas. Trabalhou no laboratório do Professor James Kendall, especialista em gases de aplicação bélica e, na época, responsável pelo Departamento de Química da Universidade. A terceira personagem da ópera é a Doutora Chrissie Miller, a primeira mulher química a ser *Fellow of the Royal Society of Edinburgh*.

O CD inclui ainda o terceiro andamento de **A Persistente Ilusion**, a peça para clarinete, violoncelo e piano que Julian Wagstaff compôs para o Ano Internacional da Química. Para este andamento, o compositor contou com a colaboração de alunos de várias escolas de Edimburgo, a quem solicitou que transpusessem para o papel, em termos de notas musicais, os conhecimentos que tinham de estruturas e de fórmulas químicas.

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

# LÍQUIDOS IÔNICOS: APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Luís C. Branco

LAQV, REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa  
l.branco@fct.unl.pt

**Ionic Liquids: Applications and Future Perspectives** – *In last three decades, Ionic Liquids have been largely studied as relevant research topic for application in different scientific areas. The peculiar properties of ionic liquids as well as the need to develop greener chemical processes contribute for the enormous impact of this class of organic salts in the scientific community. This article describes some relevant applications and future perspectives of task-specific ionic liquids in organic chemistry, catalysis, biocatalysis, pharmaceutical chemistry, analytical chemistry, electrochemistry, chemical engineering, biotechnology and material science.*

Os Líquidos Iônicos surgiram nas últimas três décadas como um tópico de investigação de elevado interesse em diferentes áreas científicas. As suas propriedades peculiares e uma necessidade da comunidade científica em desenvolver processos químicos mais sustentáveis contribuíram para um impulso significativo desta classe de sais orgânicos. Neste artigo estão enquadradas algumas das aplicações mais relevantes dos líquidos iônicos e suas perspectivas futuras em química orgânica, catálise, biocatálise, química farmacêutica, química analítica, electroquímica, engenharia química, biotecnologia e ciência dos materiais.

## INTRODUÇÃO

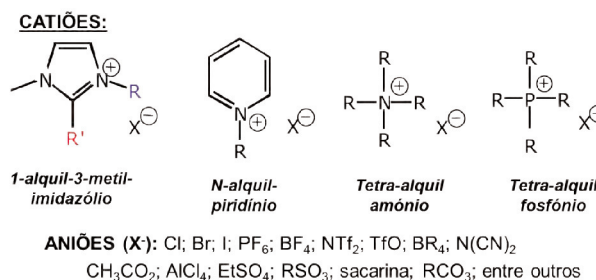
Os Líquidos Iônicos (LIs) são geralmente definidos como uma classe de sais orgânicos com um ponto de fusão inferior a 100°C. Geralmente, eles possuem na sua composição uma combinação de catiões orgânicos de baixa simetria e uma variedade de aniões orgânicos e inorgânicos. O número de possíveis combinações catião-anião é muito elevado, estima-se que superior a  $10^{12}$ . Esta característica tem sido largamente explorada no desenvolvimento de novos LIs que possam incorporar na sua estrutura diferentes propriedades de acordo com a aplicação desejada [1].

Uma das razões do elevado interesse por parte da comunidade científica nesta classe de sais orgânicos baseia-se nas suas propriedades peculiares, em especial a sua muito reduzida pressão de vapor (quase inexistente), elevada estabilidade térmica e química, elevada condutividade iónica, facilidade de dissolução de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos e uma larga janela electroquímica. Uma das características mais relevantes dos LIs relaciona-se com a possibilidade de se conseguir modelar diferentes propriedades físicas, térmicas e químicas de acordo com a combinação adequada do catião e do anião.

Apesar do enorme crescimento da área dos Líquidos Iônicos nas últimas três décadas, é possível descobrir referências a sais orgânicos de baixo ponto de fusão enquadrados na definição de líquido iónico desde o início do século XX. Nesse contexto, uma das primeiras referências surgiu em 1914 por P. Walden reportando um sal de nitrato de etilamónio com um ponto de fusão de 12°C [2] e mais tarde em 1951 por Hurley e colaboradores apresentando sais de cloroaluminatos de n-alquilpiridínio de baixo ponto de fusão [3]. Desde 1980, diferentes LIs têm sido desenvolvidos preferencialmente baseados em catiões orgânicos do tipo imidazólio, piridínio, pirrolidínio, amónio, fosfónio, sulfónio, guanidínio, tiazólio, triazólio, entre outros com diversos substituintes [4].

Os aniões podem ser escolhidos de acordo com as propriedades finais, modulando muitas vezes a viscosidade, solubilidade, polaridade, densidade, ponto de fusão e estabilidade (química e térmica) do líquido iónico final.

Os aniões podem ser escolhidos de acordo com as propriedades finais, modulando muitas vezes a viscosidade, solubilidade, polaridade, densidade, ponto de fusão e estabilidade (química e térmica) do líquido iónico final.



**Figura 1** – Estruturas mais comuns de catiões orgânicos e aniões orgânicos ou inorgânicos constituintes dos Líquidos Iônicos

A evolução dos Líquidos Iônicos nas três últimas décadas pode ser dividida em três gerações de acordo com o potencial e interesse das suas aplicações finais: numa primeira fase os LIs foram preparados tendo por base o seu uso como solventes alternativos aos solventes orgânicos convencionais (voláteis e tóxicos) para inúmeros processos químicos; numa segunda fase utilizando os LIs como materiais avançados para aplicações específicas nas áreas de engenharia química e da ciência dos materiais e numa fase mais recente associando uma componente biológica com potencial aplicação na área da bioquímica e da farmacêutica.

A comunidade científica portuguesa tem tido um papel de relevo na área dos Líquidos Iónicos quer em termos de síntese e caracterização de novos LIs, estudos das suas propriedades físico-químicas bem como a aplicação de LIs em diferentes áreas científicas tais como catálise, biocatálise, processos de separação e extracção, química farmacêutica, biotecnologia e no desenvolvimento de diversos materiais funcionais. Nesse contexto, deve ser realçado o trabalho do grupo de investigação do Prof. Luis Paulo Rebelo que em colaboração com grupos do Reino Unido e Estados Unidos demonstraram que existem LIs que podem ser destilados desde que se utilizem pressões de forma controlada [5].

Esta observação pode permitir, se necessário, uma purificação adicional de alguns líquidos iónicos ampliando o seu campo de aplicação.

Apesar do enorme crescimento da área dos Líquidos Iónicos em termos académicos, o qual pode ser bem evidenciado no seu elevado número de publicações nas últimas décadas, as aplicações a nível industrial ainda são reduzidas.

O interesse da indústria na área dos Líquidos Iónicos ainda se encontra numa fase de crescimento mas existem algumas aplicações que têm sido exploradas [6]. Nesse particular será de destacar o processo BASIL da empresa alemã BASF que permite a obtenção de cloreto de 1-metilimidazólio em quantidades industriais [7]. Este processo tem por base a produção de alcoxifenilfosfinas (precursor de um fotoiniciador), em que a empresa substituiu trietilamina usada no processo original por 1-metilimidazolo como um agente sequestrador do ácido que se forma no decorrer da reacção. Esta optimização do processo químico permitiu facilitar a purificação do produto final, bem como a obtenção de um líquido iónico puro numa escala de algumas toneladas.

Na figura 2 apresentam-se algumas das áreas onde os LIs têm tido uma aplicação mais relevante e que iremos descrever de uma forma mais detalhada.

## APLICAÇÕES EM SÍNTESE ORGÂNICA E (BIO)CATÁLISE

Ao longo dos últimos anos diversos grupos têm investigado a potencialidade dos LIs como um meio reaccional alternativo de diversas reacções orgânicas por simples substituição do solvente orgânico convencional. Nesse contexto, inúmeras reacções químicas que envolvem formação de ligações do tipo carbono-carbono têm sido largamente exploradas em LIs tais como reacções de condensação aldólica, Friedel-Crafts, Diels-Alder, Baylis-Hilman, Wittig, alquilações entre outras [8]. Em paralelo, reacções que envolvem formação de ligações do tipo carbono com nitrogénio, oxigénio, enxofre e halogéneos também têm sido descritas [8]. Em geral, os LIs podem ser excelentes meios alternativos aos solventes orgânicos convencionais permitindo tempos reaccionais menores, facilidade de purificação e rendimentos químicos superiores. Uma das grandes potencialidades dos LIs e com maior número de estudos publicados enquadra-se no seu uso em reacções catalíticas homogéneas e heterogéneas [9,10]. Os catalisadores de metais de transição podem ser dissolvidos e estabilizados na fase de líquido iónico com vantagens significativas em termos de actividade catalítica e possibilidade de re-utilização para um elevado número de ciclos reaccionais. A possibilidade de reciclagem eficiente do meio reaccional constituído por LI e catalisador metálico pode estar associada ao processo de extracção do produto no final de cada reacção [11]. Em muitos processos catalíticos tem sido descrita a utilização de solventes orgânicos (éteres e alcanos) que possam dissolver o produto final e não dissolver o LI e catalisador, como um método preferencial [11]. A descoberta da solubilidade muito reduzida dos LIs em CO<sub>2</sub> supercrítico e por outro lado a elevada solubilidade do CO<sub>2</sub> em LIs, permite a utilização deste fluido supercrítico como um processo mais sustentável para extracção eficiente dos produtos [12].

Outras abordagens que têm sido descritas na literatura em processos de catálise envolvem o desenvolvimento de LIs suportados com a incorporação do catalisador na unidade catiónica ou aniónica [13] e de LIs quirais com interesse para reacções assimétricas [14,15].



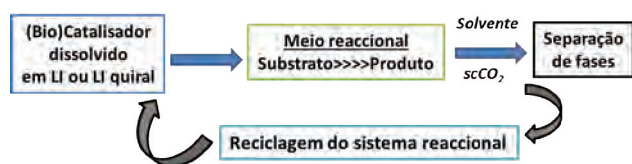
Figura 2 – Algumas das possíveis aplicações dos Líquidos Iónicos



Os LIs quirais têm sido reconhecidos como tendo elevado potencial para processos de discriminação quiral incluindo em síntese assimétrica e na resolução de racematos [16]. Diferentes LIs quirais têm sido aplicados como aditivos quirais de modo a induzir enantioselectividade moderadas a elevadas preferencialmente em reacções assimétricas de fotoisomerização, adição de Michael, Diels-Alder, Baylis-Hilman e di-hidroxilação de olefinas, entre outras [17,18]. Mais recentemente, têm sido descritos diferentes tipos de LIs quirais através da introdução de unidades quirais no catião orgânico ou através do uso de unidades quirais naturais em especial aminoácidos, açúcares e ácidos carboxílicos ou sulfónicos quirais [19].

A potencialidade do uso de LIs quirais como meio reaccional quiral (meio reaccional único ou em quantidade catalítica dissolvidos em LIs convencionais) combinados com a extracção do produto com CO<sub>2</sub> supercrítico deverá ser um processo sustentável a ser explorado nos próximos anos com enorme potencial de aplicação industrial.

Em processos de biocatálise, o uso de LIs tem sido muito estudado como co-solvente ou solvente puro devido à sua elevada capacidade de estabilização de diferentes sistemas enzimáticos [20]. Nesse contexto, diferentes classes de enzimas tais como hidrolases (proteases e lipases) e oxidoreduções (peroxidases e desidrogenases) podem ser suspensas em LIs com um aumento da solubilidade de diversos substratos, maior actividade catalítica, rendimentos químicos elevados e minimização de reacção secundárias [21]. As vantagens do uso de LIs em biocatálise ficam demonstradas em reacções de transesterificação catalisadas pela enzima protease quimiotripsina e especialmente com lipase *Candida antártica* de tipo B (CAL B) e ainda em processos de resolução cinética de álcoois e derivados de aminoácidos [22,23].



**Figura 3** – Processo de reacção e posterior isolamento do produto final e reciclagem do sistema reaccional com (bio)catalisador

### APLICAÇÕES EM QUÍMICA FARMACÊUTICA

Os LIs têm sido explorados em diversas aplicações farmacêuticas tais como: uso como solventes alternativos na síntese de alguns fármacos; em processos de extracção de compostos farmacêuticos de soluções aquosas; em processos que envolvam a distribuição controlada de fármacos e mais recentemente através do desenvolvimento de LIs farmacêuticos (designados API-ILs) [24].

Algumas publicações recentes têm descrito o uso de LIs como meio reaccional para a síntese de nucleosídeos baseados em fármacos antivirais (brivudine, stavudine e trifluridine) com rendimentos, graus de pureza e tempos re-

accionais significativamente melhores que em sistemas de solventes convencionais [24].

Outros exemplos relacionam-se com a síntese de compostos híbridos de aplicação antiparasitária, compostos com potencial aplicação antitumoral (por exemplo borofenilalanina; ésteres derivados do ácido cafeico) e anti-inflamatórios não-esteróides (exemplo do pravadolina e do (S)-naproxeno) [24].

O uso dos LIs em aplicações farmacêuticas tem suscitado debate científico alargado em relação à sua toxicidade e biodegradabilidade, e apesar do crescente número de estudos biológicos de diferentes tipos de LIs, os resultados não são totalmente conclusivos [25,26]. No entanto, a possibilidade de preparar LIs de reduzida toxicidade estará dependente da selecção de catiões e aniões não tóxicos e biocompatíveis [27].

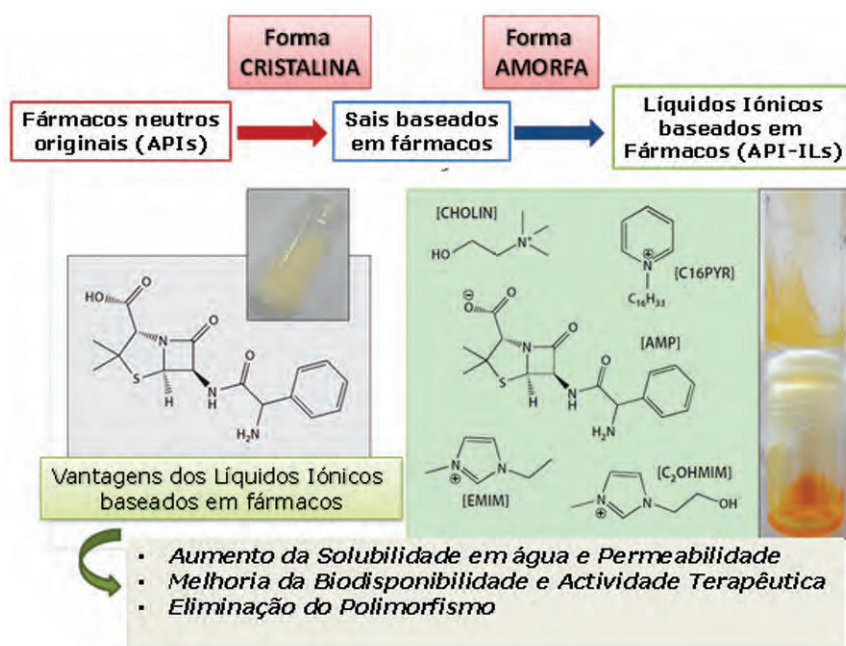
Em geral será possível concluir que muitos dos excipientes farmacêuticos convencionais tais como dimetilssulfóxido e surfactantes não-iónicos possuem valores de toxicidade semelhantes aos observados para diversos LIs [25]. No caso dos LIs deve ainda ser referida a potencial vantagem adicional de possuírem elevada biodegradabilidade por comparação com outros excipientes.

A sua aplicação está ainda limitada apesar da sua elevada capacidade de dissolução e estabilização de fármacos e puderem ser excelentes transportadores de fármacos de reduzida solubilidade em água.

Um dos grandes problemas da indústria farmacêutica prende-se com o polimorfismo de muitos fármacos ou seja a sua tendência para cristalizarem com subsequente redução da actividade terapêutica [28]. A indústria farmacêutica tem feito um investimento significativo na procura de soluções para este problema através do uso de co-cristais, formas amorfas e fármacos imobilizados em polímeros, mas muitas destas estratégias não apresentam resultados positivos. Nesse contexto, a transformação de princípios activos normalmente em estado sólido à temperatura ambiente em líquidos ou sólidos de baixo ponto de fusão pode solucionar o problema do polimorfismo [28].

A preparação de novos LIs farmacêuticos ou a simples dissolução de fármacos em LIs biocompatíveis pode ter no futuro um impacto relevante na indústria farmacêutica com a respectiva eliminação do polimorfismo bem como um aumento da biodisponibilidade e actividade terapêutica [29].

Desde 2008 diferentes grupos de investigação têm desenvolvido LIs farmacêuticos (API-ILs) baseados em diferentes classes de fármacos [30,31]. Das várias contribuições para esta área devem ser referidos alguns contributos portugueses em especial para o desenvolvimento de novos LIs farmacêuticos baseados em antibióticos (ampicilina, ciprofloxacina e norfloxacina) utilizando processos sintéticos mais sustentáveis [32,33].



**Figura 4** – Perspectivas futuras do uso de Líquidos Iônicos baseados em fármacos (API-ILs) obtidos a partir de fármacos neutros originais (APIs)

No caso dos LIs com anião ampicilina foi demonstrado um efeito de inibição e propriedades anti-bacterianas eficientes em especial em bactérias gram-negativas resistentes da *Escherichia coli* [34]. Alguns destes LIs também apresentaram uma elevada actividade antiproliferativa em estudos com linhas celulares humanas de cancro da próstata, cólon, mama e fígado [35].

O impacto dos novos LIs farmacêuticos no futuro da indústria farmacêutica está ainda por descobrir mas, por estarem na forma de sais em comparação com os princípios activos neutros, terão um muito maior potencial.

#### APLICAÇÕES EM ELECTROQUÍMICA

A larga janela electroquímica dos LIs tem atraído muitos investigadores a estudarem a sua utilização em diferentes campos da electroquímica. Diferentes tipos de LIs têm sido explorados em estudos de electroquímica em solução, processos de electrodeposição, electropolimerizações e utilização como electrólitos alternativos em semicondutores e baterias [36]. Recentemente, o uso de novos LIs como electrólitos eficientes em baterias, células de combustível e células solares tem sido também descrito e pode potenciar a utilização dos LIs em termos industriais [36]. Por outro lado têm sido apresentados exemplos do uso de LIs como electrólitos de sensores gasosos que detectam níveis de diferentes gases na ordem de ppm (em especial oxigénio, dióxido de carbono, amoníaco e dióxido de enxofre) [36].

Deve ser ainda realçado o contributo português no desenvolvimento de LIs electrocrómicos que possam funcionar em simultâneo como electrólito e electrocrómico em dispositivos reversíveis e eficientes [37]. Estes materiais electrocrómicos modificam as suas cores por acção da aplicação de um campo eléctrico [37]. Neste contexto foi possível preparar LIs baseados em aniões vanadato e complexos de cobalto-EDTA e mais recentemente diferentes catiões bipi-

ridínio dissustituídos [38]. De acordo com o componente electrocrómico é possível obter diferentes colorações e o respectivo contra-íon pode ser escolhido de modo a modelar algumas propriedades e aumentar a estabilidade e reversibilidade do sistema.

Outras aplicações dos LIs envolvem a sua utilização como meio reaccional e electrólito de suporte em processos de electrossíntese e electrocatálise com possibilidade de reciclagem e facilidade na separação dos produtos finais [36]. Alguns LIs têm sido também utilizados em processos de electrodeposição de diferentes metais que normalmente se encontram limitados a sistemas aquosos [36].

#### APLICAÇÕES EM QUÍMICA ANALÍTICA

O uso de LIs na área da química analítica tem sido explorada essencialmente em técnicas de separação e extracção. Diferentes estudos demonstram o potencial de utilização dos LIs para extracção e separação selectiva de compostos orgânicos e iões metálicos, tendo sido descritos exemplos de extracção líquido-líquido e micro-extracções de fase líquida e sólida [39].

Uma outra vertente de aplicação dos LIs relacionada com o seu uso em fases estacionárias para cromatografia gasosa apresenta-se largamente desenvolvida [40]. Diferentes LIs, incluindo quirais, têm sido desenvolvidos para competir com fases estacionárias para cromatografia gasosa. A elevada estabilidade térmica e eficiente capacidade de separação de compostos polares e não polares observada em diversos LIs podem contribuir para a sua aplicação em larga escala [40].

Na investigação de fases estacionárias quirais têm sido desenvolvidas misturas de derivados de ciclodextrinas em LIs bem como LIs quirais específicos como por exemplo ciclodextrinas incorporadas na estrutura de LIs [41]. Nas

diferentes abordagens descritas tem sido possível manter a elevada estabilidade térmica e associar uma selectividade significativa para diferentes classes de compostos.

De destacar ainda o uso de LIs dissolvidos em acetonitrilo em electroforese capilar não aquosa, como electrólitos móveis para o revestimento capilar dinâmico de processos de electroforese de proteínas e como aditivos de eluição em cromatografia líquida [39].

Os LIs possuem uma elevada capacidade de solubilização e permitem absorver luz laser, podendo deste modo ser utilizados como matrizes de MALDI [39]. Os estudos de espectrometria de massa utilizando processos de ionização laser em matrizes assistidas (MALDI-MS) é um dos métodos de ionização mais eficazes na análise de biomoléculas polares e polímeros sintéticos de peso molecular elevado. Diferentes LIs têm sido testados como matrizes para análise de péptidos, proteínas, oligonucleótidos e açúcares. Em alguns casos, o uso de LIs como matrizes iónicas sólidas tem permitido uma significativa melhoria em termos de reprodutibilidade e sensibilidade para diversos sistemas [39].

Existem ainda exemplos de aplicação de LIs como potenciais solventes ou aditivos para ressonância magnética nuclear (RMN), permitindo o desenvolvimento de LIs deutérios como um desafio futuro a explorar [39].

#### APLICAÇÕES EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nesta área os LIs têm sido muito estudados quer em termos da avaliação das suas propriedades físico-químicas quer em processos de separação e extracção de compostos orgânicos e misturas de gases. De realçar o contributo português na utilização de membranas não porosas constituídas por superfícies poliméricas hidrofóbicas ou hidrofílicas num processo de recuperação selectiva e quantitativa de diferentes solutos a partir de LIs [42]. Este processo designado por pervaporação permite efectuar uma separação não evaporativa e muito selectiva na recuperação de diferentes solutos voláteis de meios com líquido iónico [42]. Em paralelo têm sido desenvolvidas membranas poliméricas suportadas por LIs para o transporte selectivo de diferentes moléculas orgânicas com especial interesse na separação de amins secundárias e terciárias [43] e membranas suportadas com LIs para processos de separação e purificação de gases em especial no tratamento de biometano e captura de CO<sub>2</sub> a partir do gás de síntese [44].

Recentemente, LIs poliméricos têm sido utilizados em alternativa aos LIs convencionais devido a manterem as elevadas selectividades e permeabilidades e possuírem uma significativa estabilidade bem como propriedades mecânicas relevantes [45]. Nesse sentido diferentes polímeros de LIs (PILs) têm sido incorporados em membranas suportadas para processos de separação de gases tais como em misturas de dióxido de carbono com nitrogénio, metano e hidrogénio e ainda hidrogénio com nitrogénio [46].

Os LIs poliméricos apresentam-se como uma área de enorme potencial de aplicação não apenas em processos de separação mas também em áreas de ciência dos materiais e electroquímica [45].

A captura de CO<sub>2</sub> é actualmente um tópico de interesse em que os LIs têm sido explorados [47]. Em 2005 foram descritos LIs reversíveis baseados na reacção de um álcool e de uma superbase orgânica (DBU) na presença de CO<sub>2</sub> para a formação de carbonatos reversíveis [48]. A superbase fica protonada funcionando como catião combinado com o anião carbonato formado a partir do álcool. Este sal de carbonato pode ser convertido nos reagentes iniciais na presença de nitrogénio com libertação de CO<sub>2</sub>. Usando o mesmo conceito têm sido descritos outros estudos que incluem o uso de outras superbases orgânicas, amins, aminoácidos e açúcares em substituição de mono-álcoois [49].

No âmbito da engenharia química deve ainda ser referida a alargada investigação em sistemas bifásicos aquosos (ABS) e de líquido iónico com aplicação diversificada em separações e extracções selectivas [50]. A adição de agentes inorgânicos, sais orgânicos, aminoácidos e hidratos de carbono permitem uma alteração do equilíbrio de fases. A contribuição portuguesa neste tópico tem sido muito significativa com aplicação em processos de extracção de biomoléculas e outros compostos de valor acrescentado, remoção e recuperação de LIs de meios aquosos e na quebra de azeótropos [51].

Um dos projectos mais inovadores neste campo de investigação designa-se “IgYPurTech: uma tecnologia sustentável para a purificação de anticorpos”, e permitiu que a investigadora Doutora Mara Freire (CICECO, Univ. Aveiro) ganhasse uma bolsa ERC de 1,4 milhões de euros [52]. O objectivo do projecto será usar a imunoglobulina Y (IgY), um anticorpo produzido em grande quantidade e presente na gema de ovo usando técnicas não invasivas. Para o sucesso deste projecto será necessário desenvolver uma técnica de purificação eficaz que separe a imunoglobulina de outras proteínas contaminantes, de modo a que seja possível obter anticorpos com elevada pureza para a indústria farmacêutica e a um preço competitivo. O uso de sistemas aquosos bifásicos constituídos por LIs será o método a ser explorado neste projecto [52].

#### APLICAÇÕES EM OUTRAS ÁREAS CIENTÍFICAS

Nos últimos anos, os LIs têm sido aplicados em diferentes áreas científicas com especial interesse na biotecnologia e bioquímica envolvendo processos de purificação de proteínas, isolamento de ácidos nucleicos e estudos detalhados de estabilização e interacção de LIs específicos com proteínas [53].

De destacar ainda o desenvolvimento de líquidos iónicos que possam funcionar como lubrificantes alternativos aos lubrificantes comerciais [54,55].

Os LIs magnéticos surgiram como uma classe de LIs de interesse através da incorporação de aniões paramagnéti-

cos tais como ferro(III), manganês(II) e alguns lantanídeos [56]. Estes LIs magnéticos têm especial interesse para processos de catálise química e de extração/separação podendo ser facilmente retirados através da aplicação dum campo magnético [57].

Na área da ciência dos materiais, os LIs têm surgido com especial interesse para dissolver diferentes materiais incluindo polímeros, estabilizar nanopartículas metálicas, combinar-se de forma eficiente com nanotubos de carbono e outros nanomateriais permitindo os seus estudos complementares e potenciando as suas aplicações em nanotecnologia [58,59].

Uma das aplicações mais relevantes relaciona-se com o uso de LIs para a dissolução da celulose [60]. Depois de Graenacher em 1934 ter sugerido o uso de um sal fundido na dissolução de celulose, Rogers e colaboradores demonstraram em 2002 a possibilidade do uso de LIs baseados em aniões do tipo cloreto e acetato para a dissolução de elevadas quantidades de celulose [60].

Estudos recentes demonstram que a estrutura do anião coordenante e do catião são importantes no processo de solvatação [61]. Os catiões orgânicos com protões ácidos no anel heterocíclico (como o caso do catião imidazólio) permitem um aumento significativo da solubilidade devido à formação de ligações de hidrogénio com grupos hidroxilo e átomos de oxigénio do éter da celulose [61]. Actualmente os valores de solubilidade máxima para a celulose foram descritos para os LIs cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (14,5 m/m % a 80°C) e acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (16 m/m % a 90 °C e 25 m/m % com aquecimento de micro-ondas) [61]. Nos últimos anos diferentes derivados de celulose e outros biopolímeros têm sido estudados em combinação com LIs [60]. Por outro lado, a funcionalização da celulose tem sido possível em meio de líquido iónico permitindo a obtenção de diferentes derivados e biomateriais de elevado interesse comercial [61].

Com contributo português deve ser ainda realçado o desenvolvimento de novos líquidos iónicos funcionais intrinsecamente fotocromáticos [62], luminescentes [63], em estudos com compostos naturais (em especial flavílios) [64] e mais recentemente em aplicação para limpeza eficiente de resinas presentes em pinturas [65].

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Apesar do enorme crescimento da área dos LIs ao longo das últimas décadas, existe ainda uma margem de progressão alargada em especial em alguns campos de investigação. O contributo de diferentes áreas da química bem como da física, biologia, bioquímica, medicina e ciência dos materiais pode tornar a aplicação dos LIs ainda mais global e multidisciplinar. As propriedades peculiares dos LIs podem ser muito relevantes em processos de purificação de componentes biológicos mas também ser funcionalizados como materiais específicos de enorme potencial.

Nesse contexto, o uso de novos LIs incorporando moléculas biológicas e farmacêuticas pode contribuir significativamente para a química medicinal e biomédica. Os novos sais orgânicos farmacêuticos (API-ILs) têm um enorme potencial de aplicação na indústria farmacêutica tendo em atenção todos os estudos que já foram publicados.

Por outro lado, o desenvolvimento de novos polímeros de LIs (PILs) podem ter um impacto significativo em aplicações biológicas, em processos de separação de gases e em aplicações na energia e electrónica tais como células de combustível, solares, fotovoltaicas, baterias, termoacumuladores, entre outras.

O uso de LIs funcionais para processos de captura de CO<sub>2</sub>, processos químicos de catálise e nanocatálise e no processamento de produtos naturais de valor acrescentado como açúcares e biopolímeros devem ser tópicos relevantes a explorar nos próximos anos.

Nos últimos anos o aparecimento dos solventes eutéticos [66,67] como uma subclasse dos LIs pode ter um interesse alargado em termos de estudo de propriedades e potenciais aplicações tendo por base a biocompatibilidade e o seu preço acessível para aplicações em larga escala.

A comunidade científica portuguesa deverá continuar a ter um destaque significativo na área dos LIs tendo por base a multidisciplinaridade dos grupos de investigação envolvidos e a interligação com centros de investigação internacionais de excelência.

O maior desafio para toda a comunidade dos LIs prende-se com a capacidade de conseguirem uma transferência tecnológica entre a investigação académica e as suas potenciais aplicações industriais.

## REFERÊNCIAS

- [1] A.Kokorin, *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, Intech, 2011
- [2] P.Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* (1914) 1800
- [3] F.H.Hurley, T.P.Wier, *J. Electrochem. Soc.* **98** (1951) 203-206
- [4] M.Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquids*, RSC Publishing, 2009
- [5] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *Nature* **439** (2006) 831-834
- [6] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 123-150
- [7] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **81** (2003) 9
- [8] P. Wassercheid, T. Welton, *Ionic Liquids in synthesis*, Wiley-VCH, 2007
- [9] C. Hardacre, V. Parvulescu (Eds), *Catalysis in Ionic Liquids: From catalyst synthesis to Application*, RSC Publishing, 2014

- [10] J.P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **111** (2011) 3508-3576
- [11] D. Cole-Hamilton, R. Tooze (Eds), *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*, Springer, 2006
- [12] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akuran, O. Hortaçsu, *J. Supercritical Fluids* **43** (2007) 150-180
- [13] R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann (Eds), *Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, 2014
- [14] T. Payagala, D. W. Armstrong, *Chirality* **24** (2012) 17-53
- [15] K. Zalewska, L.C. Branco, *Mini-Reviews Org. Chem.* **11** (2014) 141-153
- [16] M. Precht, J.D. Scholten, B.A.D. Neto, J. Dupont, *Current Org. Chem.* **13** (2009) 1259-1277
- [17] S. Luo, X. Hi, L. Zhang, S. Liu, H. Xu, J.P. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 3093-3097
- [18] L.C. Branco, A. Serbanovic, M.N. da Ponte, C.A.M. Afonso, *ACS Catalysis* **1** (2011) 1408-1413
- [19] L. Poletti, C. Chiappe, L. Lay, D. Pieraccini, L. Polito, G. Russo, *Green Chem.* **9** (2007) 337-341
- [20] F.V. Rautwijk, R. Sheldon, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2757-2785
- [21] P. Lozano, T. De Diego, J.L. Iborra (Eds), *Biocatalytic Processes using Ionic Liquids and supercritical carbon dioxide*, VCH-Wiley, 2010
- [22] F. Liu, L. Wang, Q. Sun, L. Zhu, X. Meng, F.S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 16948-16950
- [23] N.M.T. Lourenço, C.A.M. Afonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8178-8181
- [24] I.M. Marrucho, L.C. Branco, L.P.N. Rebelo, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **8** (2014) 527-546
- [25] K.J. Kulacki, G.A. Lamberti, *Green Chem.* **10** (2008) 104-110
- [26] R.F.M. Frade, A.A. Rosatella, C.S. Marques, L.C. Branco, P.S. Kulkarni, N.M.M. Mateus, C.A.M. Afonso, C.M.M. Duarte, *Green Chem.* **11** (2009) 1660-1665
- [27] M. Petkovic, J.L. Ferguson, M.Q. Gunaratne, R. Ferreira, M.C. Leitão, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, C.S. Pereira, *Green Chem.* **12** (2010) 643-649
- [28] M.T. Viciosa, G.Santos, A.Costa, F.Danède, L.C. Branco, N.Jordão, N.T. Correia, M. Dionisio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 24108-24120
- [29] R. Ferraz, L.C. Branco, C. Prudêncio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, *ChemMedChem* **6** (2011) 975-985
- [30] W.L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R.P. Swatloski, S.K. Spear, D.T. Daly, J. Pernak, J.E. Grisel, R.D. Carliss, M.D. Soutullo, J.H. Davis, R.D. Rogers, *New. J. Chem.* **31** (2007) 1429-1436
- [31] R. Ferraz, L.C. Branco, I.M. Marrucho, J.M.M. Araújo, M.N. da Ponte, C. Prudêncio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, *Med. Chem. Commun.* **3** (2012) 494-497
- [32] C. Florindo, J.M.M. Araújo, F. Alves, C. Matos, R. Ferraz, C. Prudêncio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, L. Branco, L.P.N. Rebelo, I.M. Marrucho, *Int. J. of Pharmaceutics* **456** (2013) 553-559
- [33] C. Florindo, A. Costa, C. Matos, S.L. Nunes, A.N. Matias, C.M.M. Duarte, L.P.N. Rebelo, L.C. Branco, I.M. Marrucho, *Int. J. of Pharmaceutics* **469** (2014) 179-189
- [34] R. Ferraz, V. Teixeira, D. Rodrigues, R. Fernandes, C. Prudêncio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, L.C. Branco, *RSC Adv.* **4** (2014) 4301-4307
- [35] R. Ferraz, J.C. Rodrigues, M.H. Fernandes, M.M. Santos, I.M. Marrucho, L.P. N. Rebelo, C. Prudêncio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, L.C. Branco, *ChemMedChem* **10** (2015) 1480-1483
- [36] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, 2011
- [37] A. Branco, L.C. Branco, F. Pina, *Chem. Commun.* **47** (2011) 2300-2302
- [38] N. Jordão, L. Cabrita, F. Pina, L.C. Branco, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 3982-3988
- [39] R.J. S. Hein, M.M. Waruke, D.W. Armstrong, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2** (2009) 145-168
- [40] C.F. Poole, S.K. Poole, *J. Sep. Science*, **34** (2011) 888-900
- [41] N. Costa, S. Matos, M.D.R.G. Silva, M.M.A. Pereira, *ChemPlusChem* **78** (2013) 1466-1474
- [42] T. Schafer, C.M. Rodrigues, C.A.M. Afonso, J.G. Crespo, *Chem. Commun.* (2001) 1622-1623
- [43] L.C. Branco, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 2771-2773
- [44] H. Karkhanechi, S. Salmani, M. Asghari, *ChemBioEng Reviews* **2** (2015) 290-302
- [45] S. Zulfigar, M. I. Sarwar, D. Mecerreyes, *Polym. Chem.* **6** (2015), 6435-6451.
- [46] L.C. Tomé, M.A. Aboudzadeh, L.P.N. Rebelo, C.S.R. Freire, D. Mecerreyes, I.M. Marrucho, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013), 10403-10411
- [47] E.D. Bates, R.D. Mayton, I. Ntai, J.H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 926-927
- [48] P.G. Jessop, D.J. Heldebran, C.A. Eckert, C.L. Liotta, *Nature* **436** (2005) 1102
- [49] G.V.S.M. Carrera, N. Jordão, M.M. Santos, M.N. da Ponte, L.C. Branco, *RSC Advances* **5** (2015), 35564-35571
- [50] M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 4966-4995
- [51] A. B. Pereiro, J.M.M. Araújo, J.M.S.S. Esperança, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo, *J. Chem. Thermodynamics* **46** (2011) 2-28
- [52] M. Taha, M.R. Almeida, F.A. Silva, P. Domingues, S.P.M. Ventura, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Chem. Eur. J.* **21** (2015) 4781-4788
- [53] A.M. Figueiredo, J. Sardinha, G.R. Moora, E.J. Cabrita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 19632-19643
- [54] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 2590-2599

- [55] G. Tiago, J. Restolho, A. Forte, R. Colaço, L.C. Branco, B. Saramago, *Colloids Surf. A* **472** (2015) 1-8
- [56] E. Santos, J. Albo, A. Irabieu, *RSC Adv.* **4** (2014) 40008-40018
- [57] S.K. Panja, S. Saha, *RSC Adv.* **3** (2013) 14495-14500
- [58] Z. He, P. Alexandridis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 18238-18261
- [59] M. Tunckol, J. Durand, P. Serp, *Carbon* **50** (2012) 4303-4334
- [60] R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4974-4975
- [61] H. Wang, G. Gurau, R.D. Rogers, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1519-1537
- [62] L.C. Branco, F. Pina, *Chem. Comm.* (2009) 6204-6206
- [63] J. Delgado, M. Vilarigues, L.C. Branco, C.A.T. Laia, *Chem. Eur. J.* **21** (2015) 726-732
- [64] F. Pina, J.C. Lima, A.J. Parola, C.A.M. Afonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 1525-1527
- [65] M.F. Pacheco, A.I. Pereira, L.C. Branco, A.J. Parola, *J. Material Chem. A* **1** (2013) 7016-7018
- [66] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Chem. Rev.* **114** (2014) 11060-11082
- [67] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, *ACS Sust. Chem. Eng.* **2** (2014) 1063-1071

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

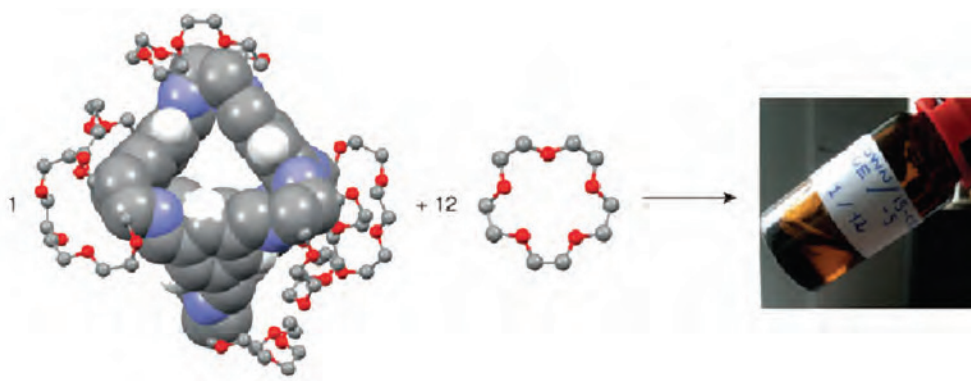
## LÍQUIDOS COM POROSIDADE PERMANENTE

Um grupo de investigadores produziu um conjunto de líquidos com porosidade permanente. Esta nova classe de materiais porosos, que combina os benefícios de um líquido com os de um sólido adsorvente, pode encontrar aplicações em áreas importantes, tais como a catálise ou a captura de carbono.

Sólidos porosos, tais como zeólitos ou MOFs, são materiais estruturalmente rígidos que possuem cavidades com formas e tamanhos regulares que os tornam, por exemplo, bastante úteis em processos de separação e catálise. Por outro lado, a “porosidade” em líquidos convencionais está limitada a cavidades mal definidas e apenas temporárias entre suas moléculas.

Apesar das suas inúmeras e importantes aplicações, a natureza sólida dos zeólitos e MOFs impõe algumas limitações, nomeadamente na implementação em processos de fluxo convencionais. Assim, materiais que combinem a fluidez característica dos líquidos e a porosidade permanente característica dos sólidos são de grande interesse tecnológico.

Uma equipa internacional de investigadores (Reino Unido, França, Alemanha e Argentina), preparou recentemente um conjunto de líquidos com porosidade permanentemente baseados em éteres de coroa. Os sistemas obtidos, do tipo “gaiola”, têm a vantagem de poderem ser dissolvidos, servindo assim como unidades porosas solúveis. Os testes realizados mostraram que foi possível aumentar bastante a solubilidade do metano com estes líquidos. Os estudos realizados podem fornecer a base para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais porosos funcionais, nomeadamente para aplicação em catálise e separação, captura e transporte de gases.



(Fontes: First permanently porous liquid created, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/11/first-permanently-porous-liquids-created> e N. Giri, M.G. Del Pópolo, G. Melaugh, R.L. Greenaway, K. Rätzke, T. Koschine, L. Pison, M.F.C. Gomes, A.I. Cooper, S.L. James. **Liquids with permanent porosity.** *Nature* (2015) DOI: 10.1038/nature16072)

**Paulo Mendes**  
(pjpgm@uevora.pt)



ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2015 – CALL FOR PAPERS (envie os seus manuscritos para [bquimica@quimica.uminho.pt](mailto:bquimica@quimica.uminho.pt))

# EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE PRODUTOS DE VALOR ACRESCENTADO UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS CONSTITUÍDOS POR LÍQUIDOS IÔNICOS

Ana M. Ferreira e Mara G. Freire\*

CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química, Universidade de Aveiro  
maragfreire@ua.pt

**Extraction and purification of value-added compounds using aqueous biphasic systems composed of ionic liquids** – *In the past few years, the number of studies comprising the application of ionic liquids (ILs) as potential alternatives to volatile organic solvents in the extraction and purification of value-added compounds has increased significantly. This review manuscript aims to describe and highlights the advantages of using ILs as alternative solvents, particularly as phase-forming components of aqueous biphasic systems (ABSs), for the extraction of biomolecules and/or other value-added compounds. ABS fit within the liquid-liquid systems and where the majority solvent is water, presenting thus economic and biocompatibility advantages. IL-based ABS have been largely investigated for the extraction and purification of the most diverse products, such as alkaloids, antioxidants, terpenes/terpenoids, drugs, proteins, among others. In this work we highlight the most promising results gathered with IL-based ABS, in particular in what concerns their high performance in extraction efficiency, recovery and purification. Some evidences of model applications of these systems are firstly addressed, followed by examples of their application in real matrices, such as fermentation media, extracts of biomass and biological samples. Finally, some strategies for the recovery of value-added products and the reuse of solvents are described aiming at the development of more sustainable processes.*

O número de estudos que abordam a aplicação de líquidos iónicos (LIs) como alternativa aos solventes orgânicos voláteis na extração e purificação de compostos de valor acrescentado tem vindo a aumentar significativamente nos últimos anos. Este trabalho de revisão tem por objetivo descrever e destacar as vantagens da utilização de LIs como solventes alternativos, principalmente em sistemas aquosos bifásicos (SABs), para a extração de biomoléculas e/ou outros produtos de valor acrescentado. Os SABs são sistemas extrativos do tipo líquido-líquido onde o solvente maioritário é água, apresentando portanto vantagens em termos económicos e de biocompatibilidade. Até à data, os SABs constituídos por LIs têm sido estudados para a extração e purificação dos mais diversos produtos, tais como alcaloides, antioxidantes, terpenos/terpenóides, fármacos, proteínas, entre outros. Neste trabalho destacam-se os resultados mais promissores envolvendo SABs constituídos por LIs, nomeadamente no que respeita à sua elevada performance em eficiências de extração, recuperação e purificação. Apresentam-se inicialmente algumas demonstrações da aplicação destes sistemas, seguidos de exemplos de aplicação a matrizes reais, tais como meios fermentativos, extratos de biomassa e amostras biológicas. Por fim, apresentam-se estratégias para a recuperação dos produtos de valor acrescentado e reutilização dos solventes visando o desenvolvimento de processos mais sustentáveis.

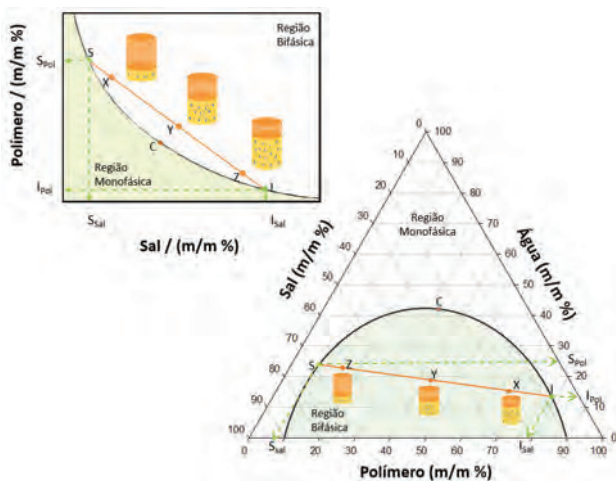
## INTRODUÇÃO

Os processos atualmente utilizados para a extração/purificação de produtos de valor acrescentado, a partir de extratos de biomassa, meios fermentativos e biológicos, requerem a utilização de solventes orgânicos voláteis e um elevado consumo energético, assim como equipamento sofisticado e dispendioso. Para superar estes inconvenientes, tem-se procurado desenvolver técnicas de separação sustentáveis e mais rentáveis, sendo a extração líquido-líquido uma dessas alternativas. Este processo, em comparação com as técnicas cromatográficas já bem estabelecidas, apresenta várias vantagens, nomeadamente a sua simplicidade tecnológica e um baixo custo, a capacidade de proporcionar fatores de recuperação e purificação elevados, e permite ainda combinar as etapas de extração e purificação [1,2]. As extrações líquido-líquido requerem, na sua maioria, a utilização de solventes orgânicos voláteis devido à sua imiscibilidade com meios aquosos [3]. Contudo, os solven-

tes orgânicos mais utilizados apresentam algumas desvantagens, tais como as suas elevadas toxicidade e volatilidade [1]. Como alternativa, em 1958, Albertson [4] introduziu o conceito de sistemas aquosos bifásicos (SABs) como uma técnica de extração do tipo líquido-líquido para a separação dos mais variados produtos. Como as duas fases imiscíveis são aquosas, com 70-90 (m/m) % de água, o autor [4] propôs a utilização destes sistemas para a separação e purificação de moléculas biologicamente ativas, tais como proteínas, vírus e organelos.

Os SABs são formados por dois solutos com elevada solubilidade em água, como por exemplo dois polímeros, um polímero e um sal ou dois sais, onde acima de determinadas concentrações ocorre a separação de duas fases imiscíveis predominantemente aquosas [5]. De um modo geral, uma das espécies promove o *salting-out* levando à formação de sistemas de duas fases. Os SABs são sistemas ternários e apresentam um diagrama de fases único que

depende da temperatura [6]. Antes de qualquer aplicação destes sistemas em processos de extração e purificação, é imprescindível determinar o respetivo diagrama de fases para um determinado par de compostos em solução aquosa, visando reunir a informação necessária sobre as suas regiões monofásica/bifásica. A extração/separação de produtos em SABs ocorre através da sua partição ou afinidade para cada uma das fases. A Figura 1 descreve um exemplo de um diagrama de fases para um SAB constituído por um polímero, um sal e água.



**Figura 1** – Representação ortogonal e triangular de um diagrama de fases de um SAB: SCI - Curva binodal; C - ponto crítico; SI - linha de equilíbrio; S - composição da fase superior; I - composição da fase inferior; X, Y e Z - composição de vários pontos de mistura na região bifásica

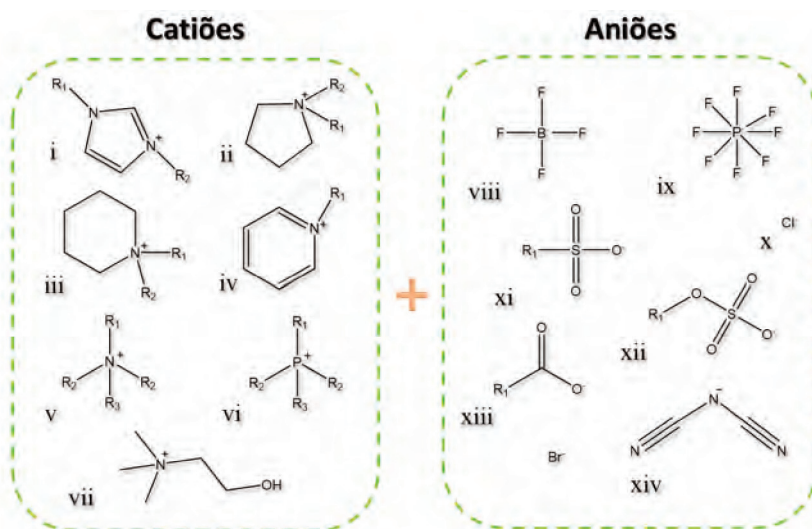
A curva binodal, SCI, separa as regiões monofásica e bifásica, onde composições acima da mesma correspondem a sistemas de duas fases aquosas, enquanto para composições representadas abaixo da curva binodal se tem uma mistura homogênea que corresponde à região monofásica [5]. Quanto maior a área da região bifásica, maior é a capacidade dos compostos envolvidos para formar um SAB. Cada diagrama de fases é caracterizado adicionalmente pelas linhas de equilíbrio (*tie-lines*, TLs) que dão informação sobre a composição da fase superior (S) e inferior (I) para um determinado ponto de mistura (X, Y ou Z) [5]. Qualquer uma das misturas, X, Y e Z, como se encontram ao longo

da mesma TL, apresentam a mesma composição em cada fase, apresentando no entanto diferentes razões volumétricas ou mássicas [5]. O comprimento da linha de equilíbrio (*tie-line length*, TLL) é um indicador numérico da diferença de composição entre as duas fases e é geralmente utilizado para correlacionar as tendências na partição dos mais variados solutos. O ponto crítico do sistema ternário, ponto C, corresponde à composição da mistura ternária onde a composição de ambas as fases é a mesma [5].

## LÍQUIDOS IÓNICOS (LIs) E SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS (SABs)

Os LIs são compostos iónicos, e portanto sais, sendo que por definição devem apresentar uma temperatura de fusão inferior a 100°C [7]; muitas das vezes os LIs são líquidos a temperaturas próximas da temperatura ambiente, permitindo assim a sua utilização como solventes alternativos nas mais diversas aplicações. As baixas temperaturas de fusão dos LIs estão associadas à falta de uma estrutura cristalina ordenada [7], dado que estes são geralmente constituídos por um catião orgânico de grandes dimensões e um anião orgânico ou inorgânico [7].

O primeiro LI sintetizado foi o nitrato de etilamónio, em 1914 por Paul Walden, quando o investigador procurava alternativas à nitroglicerina [8]. Mais tarde, em 1934, Charles Graenacher patenteou uma aplicação industrial de LIs como solventes para um dos mais recalcitrantes polímeros - celulose [9]. Durante a II Guerra Mundial, surgiram novas patentes envolvendo a utilização de LIs, contemplando misturas de cloreto de alumínio(III) e brometo de 1-etilpiridínio, para a eletrodeposição de alumínio [10, 11]. Todavia, só a partir de 1992 foram sendo sintetizados LIs estáveis na presença de ar e água, derivados de catiões pirrolidínio, imidazólio, piridínio, amónios e fosfónios quaternários. O catião pode ser altamente complexo, com diferentes cadeias alquílicas, diferentes posições de substituição e com vários grupos funcionais [12]. Os aniões mais estudados para a síntese de LIs são halogenetos, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilcarboxilatos, entre outros. A Figura 2 mostra a estrutura química dos iões de LIs mais estudados.



**Figura 2** – Estrutura química dos iões mais estudados dos LIs. Catiões: (i) dialquilimidazólio; (ii) dialquilpirrolidínio; (iii) dialquilpiperidínio; (iv) alquilpiridínio; (v) amónios quaternários; (vi) fosfónios quaternários e (vii) colíneo. Aniões: (viii) tetrafluoroborato; (ix) hexafluorofosfato; (x) cloreto; (xi) alquilsulfonatos; (xii) alquilsulfatos; (xiii) alquilcarboxilatos; (xiv) diacianamida e (xv) brometo

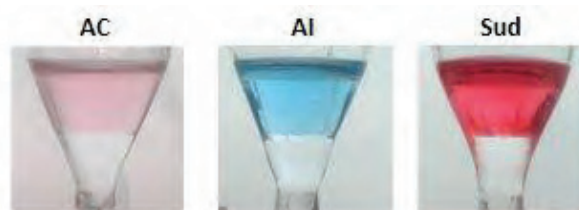


A natureza iónica dos LIs é responsável pelas suas propriedades únicas, nomeadamente uma pressão de vapor desprezável à temperatura ambiente, o facto de serem não inflamáveis, uma elevada estabilidade térmica e química, uma grande gama de temperaturas em que se mantêm no estado líquido, e elevada condutividade iónica [13,14]. Todas estas propriedades fazem destes compostos uma alternativa promissora aos solventes orgânicos voláteis tipicamente utilizados na investigação ou pela indústria. Para além da existência de mais de seis centenas de solventes orgânicos utilizados atualmente pela indústria, a maioria dos LIs apróticos são uma alternativa mais sustentável devido à combinação única de não-volatilidade e não-inflamabilidade [13,15]. Apesar de existir atualmente alguma controvérsia quanto às suas características e designação como “solventes verdes”, o facto de serem não voláteis nas condições ambientais certamente conduz a uma redução da poluição atmosférica. No entanto, para tal categorização, os LIs devem também serem biocompatíveis, apresentar uma baixa toxicidade, e uma elevada biodegradabilidade. Contudo, uma das suas características mais promissoras, e que muito contribuiu para um estudo intensivo em LIs nas últimas duas décadas, prende-se com a possibilidade de se poderem manipular as suas estruturas químicas, e logo as suas propriedades e aplicações, sendo atualmente vistos como *designer solvents* [16]. Estima-se que se possam sintetizar cerca de  $10^6$  LIs diferentes, chegando a um valor de  $10^{18}$  se se considerarem misturas de LIs [17].

Atualmente os LIs são utilizados numa vasta gama de aplicações, por exemplo como solventes em reações químicas [18], de síntese [19] ou biotransformação [20], novos materiais em electroquímica [21], solventes em separações cromatográficas [22], entre outras. Para além destas aplicações, os LIs têm sido vastamente utilizados em extracções líquido-líquido das mais diversas biomoléculas a partir de soluções aquosas [23]. Dentro desta aplicação, podem-se utilizar LIs imiscíveis com água, denominados como hidrofóbicos, ou LIs miscíveis com água (hidrofilicos) através da formação de SABs.

Para além dos SABs convencionais constituídos por polímeros e amplamente estudados, em 2003, Gutowski et al. [24] demonstraram que SABs também podem ser formados por adição de sais inorgânicos a soluções aquosas de líquidos iónicos (LIs). Após este trabalho pioneiro, outros estudos demonstraram que estes sistemas podem ser formados por combinações de LIs e polímeros, aminoácidos ou hidratos de carbono em meio aquoso [5]. Na última década, estes sistemas têm vindo a ser propostos como alternativas promissoras face aos sistemas convencionais dado que apresentam um conjunto de vantagens importantes, como a sua baixa viscosidade e elevadas eficiências de extração e seletividade [5]. Estas últimas propriedades devem-se à possibilidade de manipular a polaridade das fases coexistentes por uma seleção adequada da estrutura química do LI, podendo desta forma atingir-se a extração completa dos mais variados compostos para uma das fases

e num único passo. A Figura 3 mostra o aspeto macroscópico destes sistemas e alguns exemplos de extração completa conseguidos pela utilização de SABs constituídos por LIs, sendo que a fase superior corresponde à fase rica em LI.



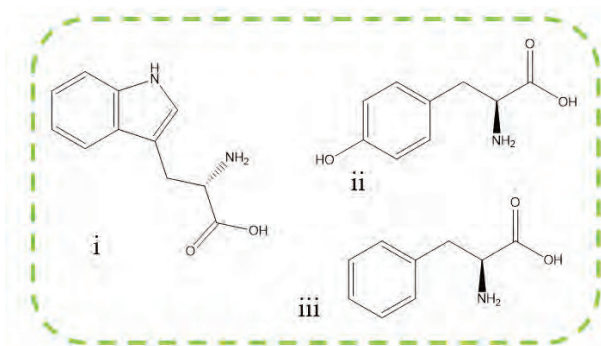
**Figura 3** – Extração de ácido clorânico (AC), azul índigo (AI) e Sudão III (Sud) utilizando SABs constituídos por LIs e sais [25]

Para além da necessidade de determinação dos diagramas de fase para SABs constituídos por LIs, a maior parte dos estudos encontra-se direcionada para a avaliação do potencial destes sistemas para a extração de biomoléculas e/ou produtos de valor acrescentado [5]. A principal vantagem dos SABs constituídos por LIs prende-se com o facto de se poderem adaptar as polaridades das fases de modo a promover extracções seletivas e eficientes. Note-se que existem várias abordagens para manipular a partição de um soluto específico entre as fases coexistentes: (i) a aplicação de diferentes sais e/ou LIs; (ii) alteração da composição ternária da mistura utilizada na extração; e (iii) introdução de co-solventes, anti-solventes ou estruturas anfífilicas para controlar a afinidade do soluto para uma das fases. Numa grande parte dos estudos contemplando SABs com LIs, demonstrou-se que uma escolha apropriada dos componentes e composição pode levar à extração completa e a elevados fatores de concentração e purificação [5]. Apesar dos SABs constituídos por LIs ainda estarem restringidos à escala laboratorial, o *scale-up* de SABs tradicionais formados por polímeros já foi demonstrado, sendo atualmente utilizados na purificação de proteínas a nível industrial [26].

Os SABs constituídos por LIs já foram estudados para a extração e purificação de uma panóplia alargada de compostos, onde se destacam aminoácidos e proteínas, fármacos, e compostos oriundos de fontes naturais, tais como alcaloides, compostos fenólicos e terpenoides [5]. No entanto, apesar do número de LIs atualmente disponível ser bastante alargado e se estar à procura de LIs mais “amigos” do ambiente e biocompatíveis, os LIs maioritariamente estudados para o efeito são os derivados do catião imidazólio, combinados com os aniões tetrafluoroborato, cloreto, brometo, alquilsulfatos e alquilcarboxilatos [5]. Recentemente, com o objetivo de superar a toxicidade associada a alguns LIs, o estudo/utilização de LIs menos tóxicos e ambientalmente mais benignos tem vindo a aumentar. Entre estes podem-se destacar o uso de LIs derivados de matérias-primas naturais, tais como os derivados de colínio, aminoácidos, hidratos de carbono, betaína, ácido mandélico, entre outros [27-33]. Há ainda a destacar que, recentemente, alguns investigadores têm realizado esforços no intuito de sintetizar novos LIs com características tampão [28,34,35].

## DEMONSTRAÇÃO DA APLICAÇÃO DE SABs CONSTITUÍDOS POR LIs

Os trabalhos pioneiros de aplicação de SABs constituídos por LIs para a extração/purificação de produtos de valor acrescentado, e que comprovam o seu elevado desempenho e possibilidade de manipulação da polaridade das fases, foram realizados com aminoácidos [23,36-43]. Os aminoácidos são compostos importantes em diversos processos biotecnológicos, e o desenvolvimento de métodos para a sua separação e purificação é ainda objeto de uma investigação intensa [41]. Alguns aminoácidos, tais como L-triptofano, L-fenilalanina e L-tirosina, podem ser produzidos por fermentação bacteriana [44]. Neste contexto, a aplicação de SABs compostos por LIs poderá ser uma alternativa promissora para a extração de aminoácidos integrada com uma fermentação contínua. Os aminoácidos mais estudados ao nível da extração com SABs formados por LIs são o L-triptofano [23, 36-43], a L-tirosina [42] e a L-fenilalanina [37], cujas estruturas químicas se encontram descritas na Figura 4.



**Figura 4** – Estrutura química dos aminoácidos em estudo. (i) L-triptofano; (ii) L-tirosina e (iii) L-fenilalanina

Neves et al. [41] e Ventura et al. [40] estudaram a capacidade de extrair L-triptofano utilizando SABs formados por uma vasta panóplia de LIs e  $K_3PO_4$ . Os autores demonstraram que, dependendo da natureza do LI, os coeficientes de partição variam entre 10 e 120, para a fase rica em LI, sendo que estes valores são significativamente mais elevados do que os obtidos com SABs convencionais formados por polímeros (na ordem de 1-7) [45,46], assim como em comparação com os sistemas formados por LIs hidrofóbicos [47]. Atendendo aos resultados de ambos os trabalhos, a influência do catião, e comparando ainda com resultados obtidos utilizando LIs derivados de fosfónios [36], parece ser mais importante do que a influência do anião em termos de desempenho na extração, onde a presença de grupos benzilo e ligações duplas na cadeia alquílicas é favorável para a extração de aminoácidos para a fase rica em LI. Mais tarde, Pereira et al. [39] estudaram a utilização de LIs como adjuvantes em sistemas aquosos tradicionais formados por combinações de polímero-sal para a extração de L-triptofano. Os resultados obtidos indicaram que a adição de pequenas quantidades de LI aos sistemas tradicionais regula a partição e permite controlar a eficiência de extração dos vários sistemas por uma seleção adequada da estrutura química do LI. Estes sistemas foram propostos

como uma alternativa à abordagem habitual de funcionalização de polímeros [48], muito mais dispendiosa e morosa. Hamzehzadeh et al. [43] realizaram um estudo na mesma linha de investigação sendo que os resultados obtidos vão de encontro aos obtidos por Pereira et al. [39].

Embora os SABs constituídos por LIs-sais inorgânicos tenham sido explorados para extração líquido-líquido de uma grande variedade de (bio)moléculas, a aplicação de sais biodegradáveis e menos tóxicos, em comparação com os sais inorgânicos, tem sido menos estudada. Com este objetivo, mais recentemente, foram estudados SABs constituídos por LIs e citrato de potássio, como um sal orgânico e biodegradável, para a extração de aminoácidos [38,42]. Em todos os sistemas, e tal como nos casos descritos anteriormente, os aminoácidos particionam preferencialmente para a fase rica em LI, com eficiências de extração entre 72% e 99% atingidas num único passo, valores substancialmente superiores aos observados com SABs convencionais formados por polímeros [45, 46]. Na mesma linha e com o intuito de substituir os sais inorgânicos na formação de SABs, Freire et al. [23] estudaram a capacidade de SABs constituídos por LIs e hidratos de carbono para a extração de aminoácidos. Os sistemas estudados permitiram uma eficiência de extração de cerca de 50% para a fase rica em LI num único passo. Visando também o desenvolvimento de processos de extração/separação mais benignos e com controlo de pH do meio, foi proposta recentemente uma nova classe de SABs formada pela combinação de LIs com tampões biológicos orgânicos (*Good buffers*, GBs) para a extração de aminoácidos (L-fenilalanina e L-triptofano) [37]. Contrariamente aos SABs constituídos por LIs e sais, nestes sistemas os aminoácidos migram preferencialmente para a fase rica em GB, obtendo-se eficiências de extração entre 22,4 e 100,0% (extração completa) num único passo. Com base nos resultados obtidos, os autores [37] propuseram a sua utilização para o fracionamento de misturas complexas de aminoácidos através da otimização da composição da mistura e pH das fases coexistentes. Em suma, a gama dos valores de eficiência de extração apresentados pelos vários tipos de sistemas [23,36-43] sugere que a manipulação da partição dos aminoácidos entre as fases coexistentes é facilmente conseguida através da seleção da estrutura química do LI.

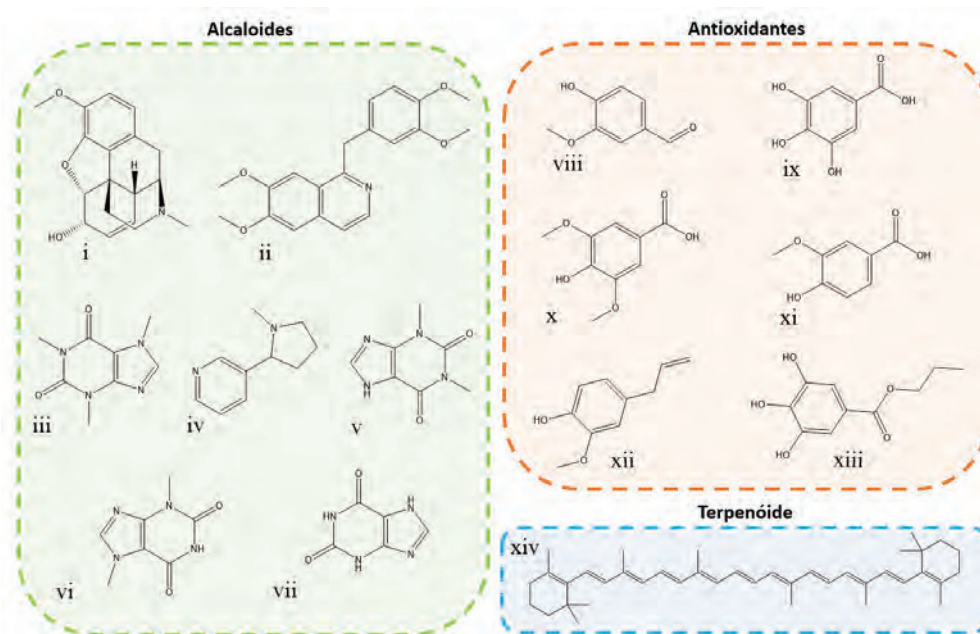
Nos últimos anos tem aumentado o interesse por biomoléculas, em particular, por proteínas, na medida em que estas apresentam uma grande aplicabilidade a nível da terapêutica e diagnóstico. Os métodos tradicionais de purificação de proteínas são altamente complexos, demorados e dispendiosos dado que as proteínas sofrem facilmente desnaturação e perda de atividade biológica quando em contacto com solventes orgânicos. Após os trabalhos pioneiros de aplicação de SABs envolvendo LIs na extração de aminoácidos [23,36-43], surgiu um número considerável de estudos sobre extração de proteínas. As proteínas e enzimas maioritariamente estudadas são a albumina, citocromo c, lisozima, mioglobina, tripsina e lipases. Em particular destacam-se os trabalhos que comprovam que as eficiências de extração de proteínas podem ser de cerca de 100% [49], atingidas num único passo, pela manipulação adequada da

estrutura química do LI e composição do sistema. Ruiz-Angel et al. [49] avaliaram a eficiência de extração de SABs constituídos por LIs e polímeros para quatro proteínas (citocromo C, mioglobina, ovalbumina, hemoglobina). Os autores [49] concluíram que os coeficientes de partição utilizando sistemas com LIs são geralmente duas a três ordens de grandeza superiores aos obtidos com SABs do tipo polímero-polímero ou polímero-sal. A proteína mais estudada até ao momento trata-se da albumina de soro bovino, sendo que se obtiveram já extrações completas num único passo utilizando SABs constituídos por LIs e sais [28,50] e LIs ou polímeros [35,51]. Todos estes resultados promissores devem-se à grande diferença de polaridade entre as duas fases e à possibilidade de manipular a afinidade para a fase rica em LI quando se utilizam estes compostos como constituintes de SABs. De salientar que existem alguns trabalhos [28,35] onde se recorreu à síntese de LIs com características tampão de modo a formar SABs e realizar extrações a pH controlado, um requisito essencial para manter a estabilidade de proteínas em solução. A estabilidade das proteínas após o processo extrativo tem vindo a ser avaliada por espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e dicroísmo circular, onde se comprovou que as proteínas mantêm a sua estrutura secundária na fase rica em LI e após a extração/purificação [35,50]. A aplicação de SABs com LIs pode ser vista também como uma boa opção para a extração de enzimas a partir dos seus meios de produção, bem como o próprio meio para biocatálise. Contudo, quando se consideram enzimas, deve-se ter em conta a sua atividade catalítica no meio rico em LI. Com a utilização de SABs constituídos por LIs derivados de amónios quaternários alcançaram-se eficiências de extração de 90% e verificou-se um aumento da atividade específica, e de até 400%, de duas desidrogenases [52].

Dentro dos produtos de valor acrescentado, destacam-se também alguns trabalhos que utilizaram SABs para a ex-

tração de fármacos, nomeadamente antibióticos. Para tal, foram propostos SABs constituídos por LIs derivados de colínio e sais para a extração de tetraciclina e ciprofloxacina a partir de soluções aquosas [30]. Após a identificação dos LIs mais promissores e adaptação das composições da mistura ternária, os autores [30] demonstraram a extração completa de antibióticos para a fase rica em LI, conseguida num único passo. Estes resultados proeminentes comprovam a potencialidade de aplicação de LIs mais biocompatíveis e ambientalmente benignos em técnicas de extração, merecendo certamente um especial destaque em estudos futuros nos campos de biotecnologia e de química analítica.

Para além da proposta de aplicação de SABs para a extração/purificação de produtos a partir de processos biotecnológicos, nos últimos anos, verificou-se um grande interesse na aplicação destes sistemas para a purificação de produtos oriundos de fontes naturais e vegetais. Estes incluem alcaloides, compostos fenólicos e terpenóides, com propriedades relevantes ao nível farmacológico, de nutrição e de cosmética (antifúngica, anti-inflamatória, antioxidante, etc.) [53]. A estrutura química dos compostos mais estudados e para os quais se utilizaram SABs constituídos por LIs para a sua extração/purificação encontram-se descritas na Figura 5. Os métodos mais utilizados para a purificação de compostos extraídos a partir de biomassa compreendem extrações líquido-líquido (ELL) recorrendo a solventes orgânicos voláteis ou extrações sólido-líquido (ESL) [54]. Embora a ESP apresente uma boa capacidade de purificação e concentração, esta requer um passo adicional de dessorção do soluto relativamente demorado (e utilizando usualmente solventes orgânicos voláteis) e processos de pré-tratamento. Como técnica alternativa, os SABs constituídos por LIs têm vindo a ser estudados na extração e separação dos seguintes alcaloides: codeína [55], papaverina [55], cafeína [56-58], nicotina [56-58], xantina [58], teofilina [57] e teobromina [57].



**Figura 5** – Estrutura química de exemplos de alcaloides: (i) codeína, (ii) papaverina, (iii) cafeína, (iv) nicotina, (v) teofilina, (vi) teobromina e (vii) xantina; antioxidantes: (viii) vanilina, (ix) ácido gálico, (x) ácido siríngico, (xi) ácido vanílico, (xii) eugenol e (xiii) galato de propilo; e terpenóides: (xiv)  $\beta$ -caroteno

A capacidade dos SABs constituídos por LIs e sais inorgânicos [36], hidratos de carbono [23], e aminoácidos [59] já foi amplamente estudada para a extração de cafeína. De um modo geral, as eficiências de extração mais elevadas são obtidas com SABs formados por LIs e sais, graças ao efeito de *salting-out* exercido pelo sal que promove a migração dos alcaloides para a fase oposta – fase rica em LI [56]. Passos et al. [57] estudaram o efeito da variação do tamanho da cadeia alquílica do catião na extração de uma série de alcaloides (nicotina, cafeína, teofilina e teobromina). Mais concretamente, os autores [57] estudaram SABs constituídos por  $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ , com  $n = 4-10$ , com citrato de potássio (a pH controlado), e tendo observado um máximo na partição em função da cadeia alquílica do LI. Os autores também concluíram que o pH do meio, e, por conseguinte a especificação dos alcaloides, não alteram o padrão observado [57]. Este máximo foi justificado pela auto-agregação dos LIs de cadeias alquílicas maiores, sendo esta uma das características inerentes a LIs, tal como confirmado por microscopia eletrónica de transmissão [57]. Para além dos SABs constituídos por LIs e sais, Pereira et al. [58] estudaram SABs constituídos por polímeros e LIs para a extração de três alcaloides. Em quase todos os exemplos, foi observada uma migração preferencial de cafeína para a fase rica em polímero, enquanto a nicotina e xantina particionaram para a fase (oposta) rica em LI [58]. Portanto, apesar das semelhanças químicas estruturais dos três alcaloides, estes resultados confirmam a elevada seletividade de SABs com LIs o que pode conduzir a fatores de purificação elevados com extrações realizadas a partir de matrizes complexas.

Dentro dos compostos obtidos a partir de fontes de biomassa, os SABs têm vindo a ser estudados também na extração de uma vasta gama de compostos fenólicos com atividades antioxidantes e anti-inflamatórias, e com um papel auspicioso na redução do aparecimento de cancro, hipertensão e doenças neurodegenerativas e cardiovasculares [60]. Estes compostos estão presentes em fontes naturais como madeira, cascas, frutas e legumes [61], assim como em resíduos de atividades industriais ou agrícolas [62]. Visando a sua purificação a partir de matrizes reais, encontram-se vários trabalhos de investigação sob a aplicação de SABs com LIs na extração de vanilina [63], ácidos fenólicos, como gálico, vanílico e siríngico [64-67], eugenol [45] e galato de propilo [45].

De forma a evitar a utilização de solventes orgânicos na purificação de extratos contendo antioxidantes, nomeadamente vanilina, Cláudio et al. [63] estudaram a aplicação de SABs envolvendo LIs e sais inorgânicos. Os autores [63] avaliaram o efeito da estrutura química do LI, a temperatura de equilíbrio e a concentração inicial de vanilina na partição deste antioxidante entre as duas fases. Em todas as situações, foi demonstrado que a vanilina migra preferencialmente para a fase rica em LI [63]. Os coeficientes de partição de vanilina a 25°C variaram entre 2,7 e 49,6. Foi também observado um máximo nos SABs constituídos pela série  $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$  de LIs, estando estes resultados em concordância com os resultados de Passos et al. [57] na extração de alcaloides. Os autores [63] avaliaram por fim a viscosidade e densidade das duas fases aquosas, visando o *scale-up* do processo, verifican-

do que a viscosidade destes sistemas é substancialmente menor do que a observada nos SABs constituídos por polímeros [63].

O potencial de SABs formados por uma grande variedade de LIs e três sais ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  and  $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), para a extração de ácido gálico, foi avaliado recentemente [67]. De um modo geral, a extração do ácido gálico para a fase de LI diminui na seguinte ordem:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3-8)  $\gg$   $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH 7)  $>$   $\text{K}_3\text{PO}_4$  (pH 13). Embora o  $\text{K}_3\text{PO}_4$  seja a espécie mais forte em termos de *salting-out*, os autores [67] demonstraram que o pH do meio aquoso desempenha um papel primordial na partição de antioxidantes, em particular para compostos que exibem baixas constantes de acidez. Em suma, a forma não-carregada de ácido gálico (ou outros compostos fenólicos) migra preferencialmente para a fase rica em LI quando em meio ácido, enquanto a sua base conjugada particiona preferencialmente para a fase rica em sal [67]. Tendo por base a capacidade de LIs para manipular as eficiências de extração, mais recentemente propôs-se a utilização de LIs como aditivos (a 5 ou 10 (m/m) %), de forma a reduzir os custos do processo global de extração/purificação, em SABs formados por polietileno glicol (PEG) e sais, na extração dos ácidos gálico, vanílico e siríngico [65]. Os resultados obtidos revelaram que todos os antioxidantes migram preferencialmente para a fase rica em polímero, que por sua vez corresponde à fase para onde particionam preferencialmente os LIs. Os autores [65] demonstraram que a adição de pequenas quantidades de LI conduz a um aumento de eficiências de extração de todos os ácidos fenólicos estudados, que variam entre 80% e 99%, validando assim a aptidão do LI para ajustar a polaridade/afinidade das fases. Na mesma linha de investigação, a possibilidade de otimizar a eficiência de extração de outros antioxidantes, eugenol e galato de propilo, pela utilização de LIs como aditivos foi também recentemente demonstrada, sendo que se conseguiram resultados de extração completa num único passo [45]. Estes resultados certamente comprovam o elevado potencial de LIs como constituintes de SABs, e que mesmo em pequenas quantidades levam a um melhor desempenho do processo extrativo, permitindo ainda diminuir o custo e o impacto ambiental do método proposto.

Os terpenóides podem ser extraídos de plantas, algas e fungos [68]. O seu interesse deve-se ao facto de apresentarem atividades biológicas contra o cancro, processos de inflamação e malária, justificando assim um grande interesse na extração e purificação destes compostos [68]. Apesar do seu elevado potencial, apenas dois trabalhos avaliaram a capacidade de SABs constituídos por LIs na extração de  $\beta$ -caroteno [23,36]. De um modo geral, os SABs mostraram também um elevado desempenho na extração de solutos muito hidrofóbicos, com uma partição preferencial para a fase rica em LI.

#### APLICAÇÃO DE SABs COM LIs NA PURIFICAÇÃO DE PRODUTOS DE VALOR ACRESCENTADO A PARTIR DE MATRIZES REAIS

O trabalho pioneiro na aplicação de SABs a matrizes reais foi reportado por Li et al. [55]. Os autores utilizaram SABs

constituídos por LIs como uma estratégia de pré-tratamento/extração para a análise dos alcaloides de ópio em fluidos humanos (codeína e papaverina). Após a otimização das condições operacionais, os investigadores [55] obtiveram eficiências de extração de 93% para a papaverina e 65% para a codeína utilizando SABs formados por  $[C_4mim]Cl$  e  $K_2HPO_4$ . Com o intuito de desenvolver métodos de pré-concentração para um controlo de *doping* mais eficiente, Freire et al. [56] demonstraram mais tarde que SABs com LIs permitem a extração completa de alcaloides (caféina e nicotina) a partir de amostras de urina para a fase rica em LI. A extração completa conseguida pelos autores [56] resulta do estudo de um maior número de LIs. De facto, a grande variedade de LIs disponíveis hoje em dia permite manipular a estrutura química do LI para que melhor se adapte à extração de um composto alvo, permitindo ainda reduzir significativamente o consumo de LIs e sais utilizados. A eficiência da extração de ambos os alcaloides mostrou ser altamente dependente do LI utilizado na formação do SAB, assim como da composição da mistura [56]. A testosterona e epitestosterona, esteroides androgénicos recorrentemente utilizados para aumentar a *performance* atlética, também já foram identificadas e quantificadas em amostras de urina humana após um pré-tratamento com SABs envolvendo LIs [69]. Após a otimização de uma série de condições, conseguiram-se eficiências de extração entre 80-90% num único passo [69].

Visando ultrapassar os limites de deteção dos equipamentos analíticos usualmente utilizados para a quantificação de disruptores endócrinos em fluidos humanos, permitindo a sua monitorização, recentemente foram propostos SABs com LIs como uma técnica de extração e concentração simultânea [70]. Para tal, os autores testaram uma série alargada de LIs e  $K_3PO_4$  na formação de SABs de modo a encontrar sistemas que permitam a extração completa de disruptores endócrinos num único passo. Para além de encontrarem sistemas que permitiram a extração completa, os autores [70] demonstraram ainda serem estes capazes de concentrar até 100 vezes (na fase rica em LI) os disruptores endócrinos presentes na matriz inicial. De fato, é possível concentrar os mais diversos produtos recorrendo a SABs, utilizando-se para o efeito misturas com diferentes composições e ao longo da mesma linha de equilíbrio levando à diminuição do volume da fase rica em LI enquanto se mantém a sua partição. Na Figura 6 apresenta-se uma representação esquemática desta abordagem. Após esta demonstração, já se mostrou que estes sistemas podem

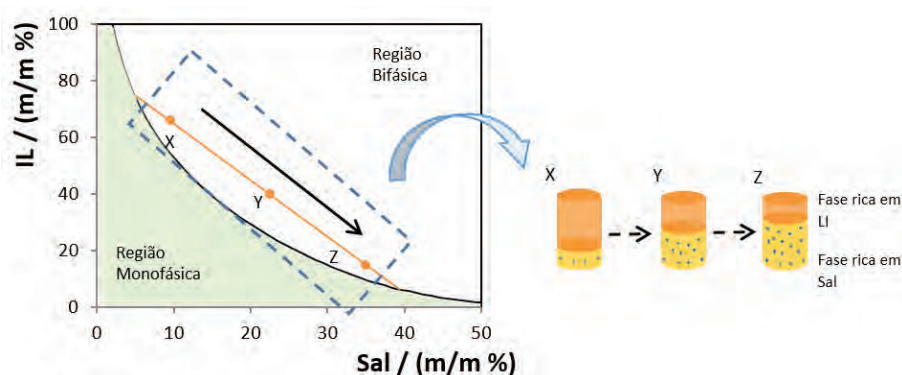
atingir fatores de concentração de até 1000 vezes [71], útil para a monitorização de poluentes persistentes em efluentes aquosos.

O desenvolvimento de tecnologias de recuperação seletivas *in situ* de produtos de valor acrescentado produzidos por vias biotecnológicas tem sido objeto de um estudo intenso na última década. No entanto, o progresso, no que respeita à integração dos processos de produção e purificação, assim como no desenvolvimento de processos em contínuo, é ainda muito escasso. Os SABs podem ser considerados como uma plataforma integrada nos passos de produção e recuperação. No entanto, este campo de investigação está ainda pouco explorado, encontrando-se apenas alguns poucos exemplos que indiciam o seu potencial e sugerem a necessidade de um estudo mais incisivo e multidisciplinar. Os trabalhos apresentados até ao momento contemplam a extração/purificação de tetraciclina [72], penicilina G [73-76], albumina [51], enzimas [77] e imunoglobulinas [34] a partir de meios fermentativos, plasma e frações aquosas de gema de ovo. Todos estes trabalhos confirmam o elevado potencial de SABs com LIs quando aplicados a matrizes reais e complexas.

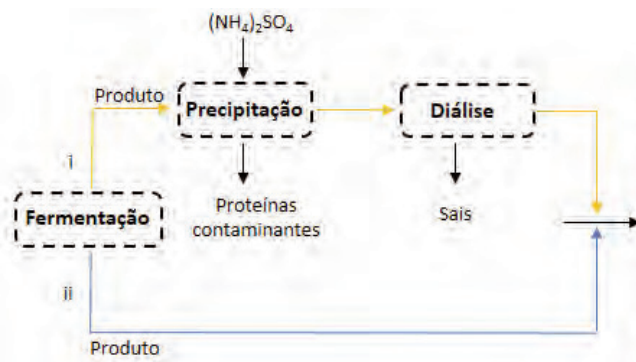
Pereira et al. [72] demonstraram a aplicação de SABs biocompatíveis constituídos por LIs derivados de colínio e polímeros para a extração/purificação de tetraciclina (um antibiótico) a partir de um meio fermentativo de *Streptomyces aureofaciens*. Os autores [72] conseguiram eficiências de extração entre 60 a 100% para a tetraciclina a partir do meio fermentativo e sugeriram um processo de re-extração que permite a recuperação do antibiótico e a reutilização dos solventes. Na mesma linha de investigação, Liu e colaboradores [73-76] estudaram a purificação de penicilina a partir do meio fermentativo recorrendo a SABs com LIs. Após a otimização de vários parâmetros, os autores mostraram que os SABs conduzem a eficiências de extração de até 90%, demonstrando ainda que esta alternativa não leva à degradação da proteína. A penicilina foi recuperada a partir da fase rica em LI, enquanto as proteínas contaminantes ficaram retidas na fase oposta, permitindo então a purificação do fármaco [73-76].

Atualmente há uma enorme preocupação com o aparecimento de microrganismos resistentes aos antibióticos e, conseqüentemente, de doenças que não respondem a terapias convencionais, assim como de doenças autoimunes

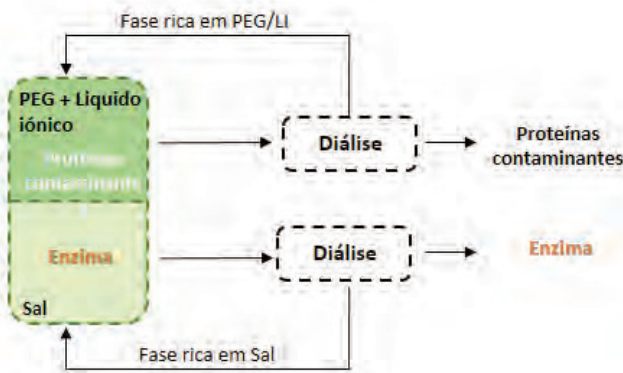
**Figura 6** – Diagrama de fases ternário (representação ortogonal) para um sistema hipotético constituído por LI + sal +  $H_2O$ . Representação esquemática de vários pontos de mistura (X, Y e Z) ao longo da mesma TL e que correspondem a um aumento dos fatores de concentração na fase rica em LI



que têm sido reportadas como cada vez mais frequentes. Para contornar esta situação, tem subsistido uma forte investigação no desenvolvimento de fármacos alternativos,



(Figura 7): uma que inclui uma etapa de pré-purificação (i); e outra sem qualquer etapa de pré-purificação (ii). Os fatores de purificação obtidos mais elevados correspondem



**Figura 7** – Fluxograma para a produção e purificação de lipase produzida em meio fermentativo por duas vias [80]: (i) inclui pré-purificação, incluindo precipitação e diálise; (ii) sem qualquer etapa de pré-purificação. A reutilização dos solventes é proposta num processo integrado

nomeadamente de biofármacos que podem ser utilizados em imunoterapia passiva, e entre os quais se encontram os anticorpos. Recentemente demonstrou-se a aplicação de SABs biocompatíveis formados por LIs e polímeros para a extração e purificação de imunoglobulina Y (IgY) a partir da gema de ovo [34]. Os autores sintetizaram uma série de novos LIs oriundos de fontes naturais e com características de tampão que foram posteriormente testados para a formação de SABs e purificação de IgY. Com estes sistemas, foram alcançadas eficiências de extração entre 79 e 94% num único passo, demonstrando ainda a elevada seletividade destes sistemas para o anticorpo, o que permitirá a sua purificação [34].

Para além de compostos com aplicações farmacêuticas, os SABs com LIs já foram estudados na extração/purificação de outras proteínas e enzimas a partir de matrizes reais, nomeadamente a partir de soro bovino [51] e meios extracelulares [77]. Os métodos tradicionais para purificar proteínas e enzimas envolvem vários passos, como precipitação com sais, diálise, cromatografia iónica e de afinidade ou electroforese [78]. Estas técnicas conduzem muitas vezes à perda de estabilidade das proteínas e são difíceis de implementar à escala industrial. Como alternativa, já foi demonstrada a extração completa de albumina a partir de soro bovino, sem qualquer perda de proteína, utilizando SABs biocompatíveis constituídos por polímeros e LIs derivados de colínio [51]. No que respeita a enzimas, já foi estudada a purificação de lipase produzida por *Bacillus sp.* ITP-001 com SABs constituídos por LIs [77]. Os autores conseguiram fatores de purificação de lipase entre 26 e 51 e fatores de recuperação entre 91 e 96%, muito superiores aos alcançados com SABs formados por polímeros [79]. Mais tarde [80], demonstrou-se que SABs contendo LIs como adjuvantes levam a fatores de purificação ainda mais elevados, como resultado de uma partição preferencial das proteínas contaminantes para a fase superior do sistema (rica em polímero), enquanto a enzima a purificar migra preferencialmente para fase inferior (rica em sal). Após otimização das condições de extração, os autores [80] propuseram a purificação de lipase por duas vias distintas

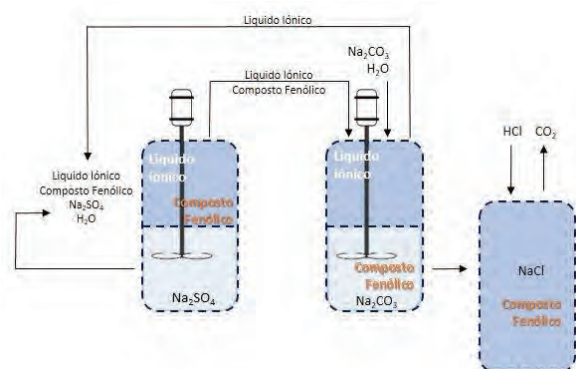
a 103,5 e 245,0 para a etapa (ii) e (i), respetivamente. Embora se tenha observado um decréscimo na purificação da lipase com a etapa (ii), como esta não requer uma etapa de pré-purificação, esta abordagem permite diminuir significativamente os custos do processo de purificação satisfazendo no entanto os fatores de purificação exigidos pelos sectores industriais, sendo portanto uma alternativa viável. Com o mesmo propósito, Dryer e Kragl [52] demonstraram a aplicação de SABs para a purificação de duas desidrogenases a partir de extratos celulares de *Escherichia coli*, *Lactobacillus brevis* e *Thermophilic bacterium*. Para além da extração, os autores [52] acabaram por demonstrar um aumento de atividade das enzimas de até 400% na presença de LI. Em suma, estes últimos trabalhos suportam o elevado potencial de SABs formados por LIs para a purificação de enzimas a partir de matrizes reais.

A extração de produtos de valor acrescentado a partir de biomassa leva à obtenção de extratos ricos nos mais variados compostos e produtos, exigindo passos de purificação para os produtos alvo. Para este efeito foram já estudados alguns SABs constituídos por LIs para a extração e purificação de compostos com potencial farmacêutico, nomeadamente antraquinonas, derivados de polissacarídeos, saponinas e polifenóis. Tan *et al.* [11,12] estudaram a extração/purificação de compostos de valor acrescentado a partir de *Aloe vera L.* (família: *Liliaceae*) utilizando SABs com LIs. O *Aloe vera L.* contém duas famílias principais de compostos com elevado interesse: polissacarídeos, presentes na polpa, e antraquinonas, existentes nas folhas [14]. Os polissacarídeos presentes no *Aloe vera* são responsáveis pelas suas atividades anti-inflamatória e dermoregenerativas, enquanto as antraquinonas apresentam um efeito laxativo, antibacteriano e anti-inflamatório [14,15]. Os autores conseguiram eficiências de extração na ordem de 88% para as antraquinonas e de 90% para os polissacarídeos [11,12]. Curiosamente, enquanto as antraquinonas migram preferencialmente para a fase rica em LI, e foram posteriormente recuperadas por um ajuste de pH do meio, os polissacarídeos migram primordialmente para a fase rica em sal, removendo assim a maioria das proteínas contaminantes

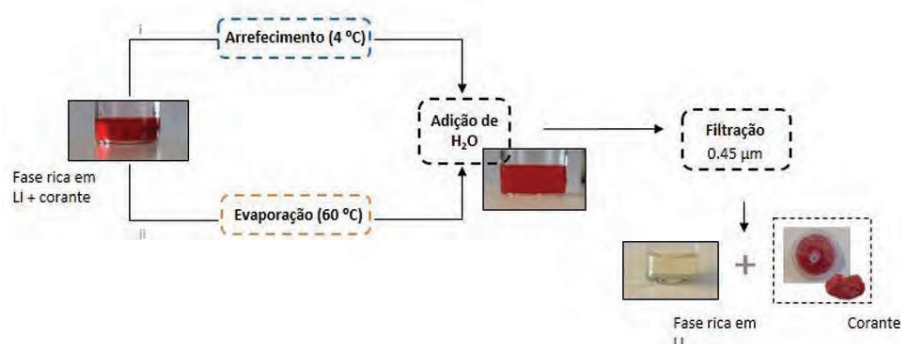
existentes no meio. Com o fim de avaliar o potencial dos SABs com LIs, os autores [11,12] também estudaram outros SABs constituídos por polímeros e sais, onde comprovaram a elevada *performance* dos novos sistemas com LIs em termos de eficiência de extração e fatores de purificação. Embora os autores [11,12] não tenham proposto uma técnica de extração/purificação integrada, os resultados obtidos indicam que tal abordagem deverá ser possível. A extração de saponinas e polifenóis de folhas de chá-mate e posterior purificação com SABs envolvendo LIs também já foi sugerida [16]. Os autores realizaram a extração direta dos compostos desejados a partir de folhas secas do chá com soluções aquosas de LIs. Sob as condições testadas, a maioria das soluções aquosas dos LIs conduziu a eficiências de extração mais elevadas do que o método usado tradicionalmente (solução aquosa de 30% em etanol) no que respeita à extração de saponinas e polifenóis a partir da biomassa em causa [16]. Após esta etapa de extração, os autores [16] utilizaram as soluções aquosas contendo os extratos e concentraram as saponinas e compostos fenólicos pela formação de SABs pela adição de sais. Finalmente, e tirando partido da miscibilidade completa da maioria das LIs, as saponinas e os compostos fenólicos existentes na fase de IL foram recuperados pela adição de um segundo LI imiscível em água, levando à recuperação dos compostos de interesse em meio aquoso [16].

## RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE VALOR ACRESCENTADO E REUTILIZAÇÃO DOS LIs

Para além do elevado número de publicações que reportam a utilização de SABs como alternativas promissoras na ex-



**Figura 8** – Esquema de extração/purificação integrado com posterior reutilização de solventes [66]



**Figura 9** – Esquema do processo utilizado na recuperação dos corantes e reutilização das fases ricas em LI por duas vias [25]

tração e purificação dos mais variados compostos, o estudo de técnicas para a recuperação destes compostos a partir da fase aquosa e sua reutilização, tem sido escassamente abordada. Como alguns exemplos, destacam-se o trabalho de Cláudio et al. [66], onde se demonstrou a recuperação de antioxidantes a partir de soluções aquosas de LIs por etapas de re-extração e a viabilidade destas soluções serem recuperadas e reutilizadas sem perdas nas eficiências de extração. De um modo geral, os autores conseguiram eficiências de extração de ácidos fenólicos que variam entre os 73% e 99% para quatro ciclos de separação sequenciais, e que permitiram a regeneração de 94-95% do LI [66]. A abordagem utilizada pelos autores encontra-se sumariada na Figura 8. Com o mesmo intuito, e tirando partido das características hidrotópicas recentemente demonstradas para LIs [81], grande parte dos solutos extraídos podem ser recuperados por uma simples diluição com água o que faz reduzir dramaticamente a sua solubilidade, levando à sua precipitação. De fato, esta abordagem já foi utilizada na recuperação de uma série de corantes utilizados pela indústria têxtil e extraídos com SABs com LIs, tal como se mostra na Figura 9.

Tirando partido da elevada massa molecular das proteínas, recentemente demonstrou-se que a recuperação de proteínas a partir da fase rica em LI pode ser feita por diálise, permitindo a reutilização do LI sem perdas na eficiência de extração [50]. Outras abordagens propostas para a recuperação de LIs contemplam processos de destilação, adsorção, nanofiltração, troca iónica e passos de re-extração [82]. Todas estas estratégias suportam a possibilidade de recuperação e reutilização dos solventes envolvidos na formação de SABs, pelo que após o cumprimento destes requisitos, os SABs constituídos por LIs poderão ser considerados plataformas de purificação eficientes, mais benignas e de baixo custo.

## CONCLUSÕES

Nos últimos anos tem-se observado um interesse crescente na utilização de LIs como solventes alternativos, especialmente devido à sua não-volatilidade, não-inflamabilidade e possibilidade de manipular as suas características estruturais que permitem afinar o seu desempenho nas mais diversas aplicações. Em particular, os SABs constituídos por LIs têm sido alvo de um grande destaque, conduzindo a fatores de purificação e recuperação elevados dos mais

diversos produtos de valor acrescentado. Estas extracções com sistemas aquosos são vantajosas face às que requerem a utilização de solventes orgânicos voláteis com efeitos adversos para o ambiente e seres humanos, apresentam uma baixa viscosidade e uma rápida separação de fases. Até ao momento já se avaliou o potencial de SABs com LIs para a extração/purificação de aminoácidos, proteínas, fármacos e produtos oriundos de fontes de biomassa. No entanto, e face aos resultados promissores resumidos neste trabalho, a potencialidade de aplicação destes sistemas é muito vasta e merece ser explorada mais intensamente num futuro próximo.

Apesar dos LIs serem designados, por vezes, como “solventes verdes”, isto nem sempre se verifica se considerarmos a biodegradabilidade, biocompatibilidade e toxicidade de alguns destes compostos. Neste sentido, e antes de qualquer aplicação, é necessário fazer uma escolha criteriosa dos solventes a adotar. Nos últimos anos, tem-se observado um número crescente de novas publicações reportando a síntese de LIs oriundos de fontes naturais, e portanto com características mais benignas.

A grande desvantagem dos LIs face aos solventes orgânicos tradicionais prende-se com o seu elevado custo atual. Após aos processos de extração e purificação, o passo crucial consiste na recuperação dos produtos de valor acrescentado e na reutilização dos solventes utilizados visando o desenvolvimento de processos sustentáveis. Apesar de ser uma grande vantagem em termos ambientais, a não-volatilidade dos LIs é maior obstáculo na recuperação dos compostos alvo e posterior reciclagem dos solventes. Nos últimos anos tem-se verificado a proposta de algumas técnicas para o efeito, nomeadamente pela adição de anti-solventes, adsorção e re-extração. No entanto, esta é a maior lacuna nos estudos apresentados até ao momento e que merece um estudo mais detalhado. Apenas após o desenvolvimento de técnicas de recuperação adequadas, os LIs podem ser integrados em técnicas de separação sustentáveis.

## AGRADECIMENTOS

O trabalho apresentado foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Ref. FCT UID/CTM/50011/2013, financiado por fundos nacionais FCT/MEC e FEDER/PT2020. A. M. Ferreira agradece a bolsa de doutoramento SFRH/BD/92200/2013 atribuída pela FCT.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Martínez-Aragón, S. Burghoff, E.L.V. Goetheer, A.B. de Haan, *Sep. Purif. Technol.* **65** (2009) 65-72
- [2] H. Zhao, S. Xia, and P. Ma, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80** (2005) 1089-1096
- [3] J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin (eds), "Principles and Practices of Solvent Extraction", Marcel Dekker, New York, 1992
- [4] P.A. Albertsson, *Nature* **182** (1958) 709-711
- [5] M.G. Freire, A.F. Claudio, J.M. Araujo, J.A. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N. Canongia Lopes, L.P. Rebelo, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 4966-4995
- [6] K.S.M.S. Raghavarao, T.V. Ranganathan, N.D. Srinivas, R.S. Barhate, *Clean Technol. Envir.* **5** (2003) 136-141
- [7] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.* **219** (2004) 93-98
- [8] P. Walden, *Bull. Russ. Acad. Sci.* **8** (1914) 405-422
- [9] C. Graenacher, *Cellulose solution*, 1934, United States
- [10] F.H. Hurley, *Electrodeposition of aluminum*, 1948, United States
- [11] T.P. Wier, F.H. Hurley, *Electrodeposition of aluminum*, 1948: United States
- [12] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **13** (1992) 965-967
- [13] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperanca, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, and J.A. Widegren, *Nature* **439** (2006) 831-834
- [14] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science* **302** (2003) 792-793
- [15] J.P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **111** (2011) 3508-3576
- [16] J. Ranke, S. Stolte, R. Stormann, J. Arning, B. Jastorff, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2183-2206
- [17] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 123-150
- [18] H.-t. Wong, C.J. Pink, F.C. Ferreira, A.G. Livingston, *Green Chem.* **8** (2006) 373-379
- [19] Z. Li, Z. Jia, Y. Luan, and T. Mu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12** (2008) 1-8
- [20] S.G. Cull, J.D. Holbrey, V. Vargas-Mora, K.R. Seddon, G.J. Lye, *Biotechnol. Bioeng.* **69** (2000) 227-233
- [21] M. Suleman, Y. Kumar, S.A. Hashmi, *J. Phys. Chem. B.* **117** (2013) 7436-7443
- [22] J. Ding, T. Welton, D.W. Armstrong, *Anal. Chem.* **76** (2004) 6819-6822
- [23] M.G. Freire, C.L.S. Louros, L.P.N. Rebelo, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **13** (2011) 1536-1545
- [24] K.E. Gutowski, G.A. Broker, H.D. Willauer, J.G. Huddleston, R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 6632-6633
- [25] A.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, M.G. Freire, *Sep. Purif. Technol.* **128** (2014) 58-66
- [26] R. Hatti-Kaul, *Aqueous Two-Phase Systems*, in *Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols*, R. Hatti-Kaul, Editor, Humana Press, 2000, 1-10
- [27] I. Khan, K.A. Kurnia, T.E. Sintra, J.A. Saraiva, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.* **361** (2014) 16-22
- [28] M. Taha, F.A. e Silva, M.V. Quental, S.P.M. Ventura, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **16** (2014) 3149-3159
- [29] B. Yang, Q. Zhang, Y. Fei, F. Zhou, P. Wang, Y. Deng, *Green Chem.* **17** (2015) 3798-3805
- [30] S. Shahriari, L.C. Tome, J.M.M. Araujo, L.P.N. Rebelo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, M.G. Freire, *RSC Adv.* **3** (2013) 1835-1843



- [31] V. Kumar, C. Pei, C.E. Olsen, S.J.C. Schäffer, V.S. Parmar, S.V. Malhotra, *Tetrahedron: Asymmetry*. **19** (2008) 664-671
- [32] H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 1122-1129
- [33] S.P.M. Ventura, M. Gurbisz, M. Ghavre, F.M.M. Ferreira, F. Gonçalves, I. Beadham, B. Quilty, J.A.P. Coutinho, N. Gathergood, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **1** (2013) 393-402
- [34] M. Taha, M.R. Almeida, F.A. Silva, P. Domingues, S.P. Ventura, J.A. Coutinho, M.G. Freire, *Chemistry* **21** (2015) 4781-4788
- [35] M. Taha, M.V. Quental, I. Correia, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Process Biochem.* **50** (2015) 1158-1166
- [36] C.L.S. Louros, A.F.M. Claudio, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J. Pauly, J.A.P. Coutinho, *Int. J. Mol. Sci.* **11** (2010) 1777-1791
- [37] A. Luís, T.B.V. Dinis, H. Passos, M. Taha, M.G. Freire, *Biochem. Eng. J.* **101** (2015) 142-149
- [38] H. Passos, A.R. Ferreira, A.F.M. Cláudio, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Biochem. Eng. J.* **67** (2012) 68-76
- [39] J.F.B. Pereira, A.S. Lima, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **12** (2010) 1661-1669
- [40] S.P.M. Ventura, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J. Oliveira, J.A.P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 9304-9310
- [41] C.M.S.S. Neves, S.P.M. Ventura, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 5194-5199
- [42] M.T. Zafarani-Moattar, S. Hamzehzadeh, S. Nasiri, *Biotechnol. Progr.* **28** (2012) 146-156
- [43] S. Hamzehzadeh and M. Vasireh, *Fluid Phase Equilib.* **382** (2014) 80-88
- [44] M. Ikeda, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **69** (2006) 615-626
- [45] J.H. Santos, F.A. e Silva, S.P. Ventura, J.A. Coutinho, R.L. de Souza, C.M. Soares, A.S. Lima, *Biotechnol. Progr.* **31** (2015) 70-77
- [46] M. Lu and F. Tjerneld, *J. Chromatogr. A* **766** (1997) 99-108
- [47] L.I.N. Tomé, V.R. Catambas, A.R.R. Teles, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, *Sep. Purif. Technol.* **72** (2010) 167-173
- [48] J. Li, W.J. Kao, *Biomacromolecules* **4** (2003) 1055-1067
- [49] M.J. Ruiz-Angel, V. Pino, S. Carda-Broch, A. Berthod, *J. Chromatogr. A* **1** (2007) 1-2
- [50] M.M. Pereira, S.N. Pedro, M.V. Quental, A.S. Lima, J.A. Coutinho, M.G. Freire, *J. Biotechnol.* **206** (2015) 17-25
- [51] M.V. Quental, M. Caban, M.M. Pereira, P. Stepnowski, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Biotechnol. J.* **10** (2015) 1457-1466
- [52] S. Dreyer, U. Kragl, *Biotechnol. Bioeng.* **99** (2008) 1416-1424
- [53] P. Williams, *J. Nat. Prod.* **75** (2012) 1261-1261
- [54] B. Tang, W. Bi, M. Tian, K.H. Row, *J. Chromatogr. B* **904** (2012) 1-21
- [55] S. Li, C. He, H. Liu, K. Li, F. Liu, *J. Chromatogr. B* **826** (2005) 58-62
- [56] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, I.M. Marrucho, J.N. Canoniga Lopes, L.P.N. Rebelo, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **12** (2010) 1715-1718
- [57] H. Passos, M.P. Trindade, T.S.M. Vaz, L.P. da Costa, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Sep. Purif. Technol.* **108** (2013) 174-180
- [58] J.F.B. Pereira, S.P.M. Ventura, F.A. e Silva, S. Shahriari, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Sep. Purif. Technol.* **113** (2013) 83-89
- [59] M. Domínguez-Pérez, L.I.N. Tomé, M.G. Freire, I.M. Marrucho, O. Cabeza, J.A.P. Coutinho, *Sep. Purif. Technol.* **72** (2010) 85-91
- [60] J. Teixeira, A. Gaspar, E.M. Garrido, J. Garrido, F. Borges, *Biomed Res. Int.* **2013** (2013) 251754
- [61] M.D. Sanza, I.N. Domniguez, L.M.C. Carcel, L.N. Gracia, *Anal. Chim. Acta.* **513** (2004) 229-237
- [62] A.F. Sousa, P.C.R.O. Pinto, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, *J. Agric. Food. Chem.* **54** (2006) 6888-6893
- [63] A.F.M. Cláudio, M.G. Freire, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, J.A.P. Coutinho, *Sep. Purif. Technol.* **75** (2010) 39-47
- [64] A.F.M. Cláudio, A.M. Ferreira, S. Shahriari, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 11145-11153
- [65] M.R. Almeida, H. Passos, M.M. Pereira, Á.S. Lima, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Sep. Purif. Technol.* **128** (2014) 1-10
- [66] A.F.M. Cláudio, C.F.C. Marques, I. Boal-Palheiros, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **16** (2014) 259-268
- [67] A.F.M. Cláudio, A.M. Ferreira, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Sep. Purif. Technol.* **97** (2012) 142-149
- [68] P.K. Ajikumar, K. Tyo, S. Carlsen, O. Mucha, T.H. Phon, G. Stephanopoulos, *Mol. Pharmacol.* **5** (2008) 167-190
- [69] C. He, S. Li, H. Liu, K. Li, F. Liu, *J. Chromatogr. A* **1082** (2005) 143-149
- [70] H. Passos, A.C.A. Sousa, M.R. Pastorinho, A.J.A. Nogueira, L.P.N. Rebelo, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Anal. Methods.* **4** (2012) 2664-2667
- [71] T.B.V. Dinis, H. Passos, D.L.D. Lima, V.I. Esteves, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Green Chem.* **17** (2015) 2570-2579
- [72] J.F.B. Pereira, F. Vicente, V.C. Santos-Ebinuma, J.M. Araújo, A. Pessoa, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Process Biochem.* **48** (2013) 716-722
- [73] L. Qingfen, H. Xuesheng, W. Yuhong, Y. Ping, X. Hansong, Y. Jiang, L. Huizhou, *Chinese Sci. Bull.* **50** (2005) 1582-1585
- [74] Q. Liu, J. Yu, W. Li, X. Hu, H. Xia, H. Liu, P. Yang, *Sep. Sci. Technol.* **41** (2006) 2849-2858
- [75] Y. Jiang, H. Xia, C. Guo, I. Mahmood, H. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 6303-6312
- [76] Y. Jiang, H. Xia, C. Guo, I. Mahmood, H. Liu, *Biotechnol. Progr.* **23** (2007) 829-835
- [77] S.P.M. Ventura, R.L.F. de Barros, J.M. de Pinho Barbosa, C.M.F. Soares, A.S. Lima, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **14** (2012) 734-740

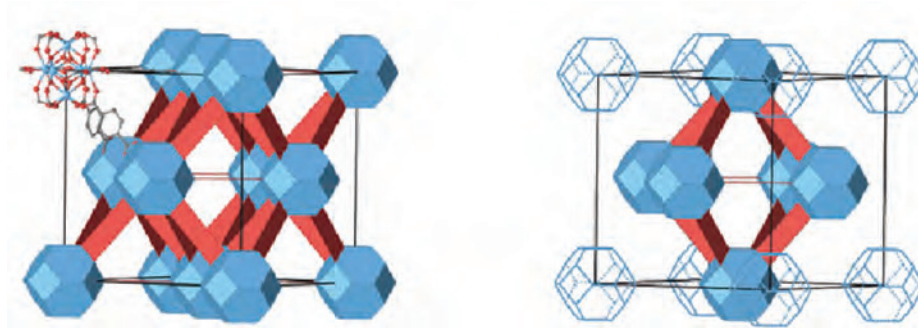
- [78] S. Graslund, P. Nordlund, J. Weigelt, B.M. Hallberg, J. Bray, et al., *Nat. Methods*. 5 (2008) 135-146
- [79] J.M.P. Barbosa, R.L. Souza, A.T. Fricks, G.M. Zanin, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, *J. Chromatogr. B* **879** (2011) 3853-3858
- [80] R.L. Souza, R.A. Lima, J.A.P. Coutinho, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, *Sep. Purif. Technol.* (2015) doi:10.1016/j.sepur.2015.05.021
- [81] A.F.M. Cláudio, M.C. Neves, K. Shimizu, J.N. Canoniga Lopes, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **17** (2015) 3948-3963
- [82] M.M. Pereira, J.A.P. Coutinho, and M.G. Freire, "Ionic Liquids as Efficient Tools for the Purification of Biomolecules and Bioproducts from Natural Sources, in Ionic Liquids in the Biorefinery Concept: Challenges and Perspectives", *CHAPTER 8*, The Royal Society of Chemistry, 2016, 227-257

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

## MOF COM DEFEITOS COM PROPRIEDADES SURPREENDENTES

Investigadores do Reino Unido e França ajustaram as propriedades de um MOF (*Metal-Organic-Framework*) por inclusão deliberada de defeitos na sua estrutura.

A maioria dos sólidos expande com o aquecimento. Andrew Goodwin, da Universidade de Oxford, e colegas obtiveram MOFs que exibem o efeito contrário. Este efeito foi conseguido introduzindo deliberadamente defeitos na estrutura do MOF UiO-66(Hf), através da criação de lacunas, que reduziram a conectividade da rede. Foi estudado o efeito da concentração dos defeitos nas propriedades termomecânicas dos MOFs obtidos, tendo um deles revelado uma expansão térmica negativa dez vezes superior à observada no material de referência com esta propriedade ( $ZrW_2O_8$ ).



Segundo os autores, o trabalho mostrou pela primeira vez que as propriedades termomecânicas de um MOF podem ser sistematicamente alteradas através do controlo da incorporação de defeitos na sua estrutura. As propriedades termomecânicas observadas nos MOFs UiO-66(Hf) com defeitos são raras e a expansão térmica negativa observada para um deles é a maior observada até agora para um MOF. Os autores referem ainda que estes materiais poderão ser usados para contrabalançar o efeito da expansão térmica positiva que é comum nos materiais correntes usados, por exemplo, em engenharia civil, instrumentos de precisão e dispositivos electrónicos. Além disso, o estudo sistemático da inclusão de defeitos pode desempenhar um papel fundamental na concepção de novas classes de MOFs funcionais.

(Fontes: "Defective by design", <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/04/mof-defective-design-negative-thermal-expansion> e M.J. Cliffe, J.A. Hill, C.A. Murray, F.-X. Coudert, A.L. Goodwin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 11586-11592 - DOI: 10.1039/c5cp01307k)

**Paulo Mendes**  
(pjgm@uevora.pt)



# ESTRUTURA E INTERACÇÕES EM LÍQUIDOS IÓNICOS: MODELAÇÃO E SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR

José Nuno Canongia Lopes

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa  
Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa  
jnlopes@ist.utl.pt

## Structure and Interaction in Ionic Liquids: Molecular Dynamics Modelling and Simulation

*– In this article, we discuss how the relation between interactions and structure in complex fluids such as ionic liquids can be probed at a molecular level using molecular dynamics simulations combined with different analysis tools. The first part of the discussion focuses on the modelling of ionic liquids using a systematic and simple force field. This is followed by analyses of simulation results that emphasize the unique and complex properties of ionic liquids as pure substances, including the existence of an extended and flexible polar network permeated by nano-segregated nonpolar domains. The discussion is then extended to mixtures and solutions where the ionic liquid components can act as charge templates for the electronic make-up of diverse molecular species.*

Neste artigo são discutidas as relações entre as interações e a estrutura de diversos líquidos iónicos. Essas relações podem ser estudadas ao nível molecular através de técnicas de simulação baseadas em dinâmica molecular. A primeira parte da discussão foca a modelação de líquidos iónicos através da utilização de um campo de forças sistemático. De seguida são apresentados diversos tipos de análise que demonstram a natureza complexa dos líquidos iónicos puros, incluindo a existência de uma extensa e flexível rede polar permeada por domínios não-polares dela segregados. Finalmente são discutidas misturas e soluções em que o líquido iónico mimetiza a distribuição electrónica das espécies moleculares com que tem de interactuar.

## 1. INTRODUÇÃO

Os líquidos iónicos (LIs) são uma classe de compostos relativamente recente que pode ser descrita como “sais com pontos de fusão atipicamente baixos”. Qualquer sal constituído exclusivamente por iões com um ponto de fusão inferior a 100°C é geralmente considerado como um LI.

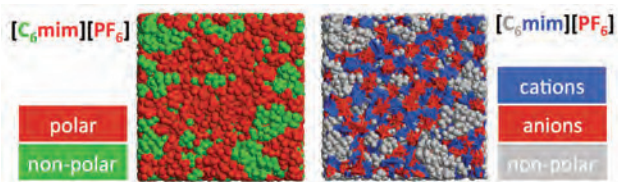
Os LIs são compostos por pelo menos um ião molecular com uma ou mais das seguintes características: deslocalização de carga entre vários dos seus átomos, forma assimétrica, flexibilidade conformacional e/ou a existência de resíduos não-polares (geralmente cadeias laterais alquílicas). A família de catiões 1-alkil-3-metilimidazólio,  $[C_nC_1im]^+$ , é a mais utilizada na formulação de LIs. Outras famílias comuns incluem catiões tetra-alkilamónio, tetra-alkilfosfónio, ou *N*-alkilpiridínio. As escolhas de aniões são mais variadas e vão desde iões atómicos (cloreto, brometo, iodeto) até iões moleculares mais complexos tais como tetrafluoroborato, hexafluoroborato, dicianamida, tiocianato, carboxilatos, alquilsulfatos ou alquilsulfonatos. Um dos aniões mais populares é a bis(trifluorometilsulfonyl)imida,  $[Ntf_2]^-$ , pois os LIs baseados neste anião são termicamente muito estáveis e relativamente pouco viscosos [1].

Ao contrário da maior parte dos solventes moleculares, os LIs são fluidos nano-estruturados que apresentam heterogeneidades a escalas moleculares/mesoscópicas. Tal facto não deve constituir nenhuma surpresa já que uma substância composta exclusivamente por catiões e aniões

tem de possuir necessariamente algum tipo de organização de curto/médio alcance que permita por um lado cumprir condições de electroneutralidade locais e por outro maximizar interações electrostáticas favoráveis entre iões de sinal contrário. O que é surpreendente no caso dos LIs é que essa ordem local não conduza à formação de estruturas cristalinas a temperaturas próximas da ambiente como acontece com a maior parte dos sais inorgânicos e outros compostos de carácter puramente iónico. Tal facto está relacionado com a natureza dos pares de iões que compõem os LIs (cf. parágrafo anterior).

Quando existem cadeias alquílicas longas associadas a um dos iões do LI, o próximo passo lógico no processo de nano-estruturação será a segregação entre domínios polares e não-polares: já que o LI deve necessariamente ordenar os seus resíduos moleculares polares em regiões que obedecem a critérios de electroneutralidade e maximização de forças electrostáticas, as cadeias alquílicas, com baixa densidade de carga, devem ser segregadas em conjunto noutra tipo de domínio.

A interdependência entre estes dois tipos de região leva à formação das estruturas mesoscópicas acima mencionadas e ao reconhecimento dos LIs como fluidos complexos formados por uma rede polar permeada por domínios de baixa densidade de carga (domínios não-polares). Este tipo de organização espacial pode ser estudada utilizando métodos de simulação computacional baseados em Dinâmica Molecular, DM (Figura 1).



**Figura 1** – Configuração de uma simulação de DM do LI  $[C_4C_1im][PF_6]$ . As duas imagens representam esquemas alternativos para a descrição da nano-segregação entre a rede polar e dos domínios não-polares do LI

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. SIMULAÇÕES DE DM

As simulações de DM foram realizadas usando o algoritmo de cálculo DLPOLY [2] em conjunção com um campo de forças atômico (CL&P, [1]) desenvolvido a partir de um campo de forças genérico já existente (OPLS-AA, [3]) para modelar de forma sistemática famílias inteiras de LIs. Parametrizações OPLS-AA foram usadas para as espécies moleculares (EM) usadas nas misturas e soluções com LIs.

Durante a simulação de fluidos nano-estruturados é necessário ter particular atenção ao tamanho do sistema já que as condições periódicas podem induzir efeitos espúrios na mesma escala das nano-estruturas que se pretendem observar. Por outro lado, a duração da simulação também é importante já que a dinâmica lenta dos sistemas constituídos por LIs pode impedir a obtenção de condições de equilíbrio. Para evitar problemas de ergodicidade, foram implementadas várias técnicas: (i) utilização de configurações iniciais aleatórias e/ou de baixa densidade; (ii) uso de múltiplas equilibrações em assembleias  $N-p-T$  com pelo menos 1 ns de duração; (iii) aplicação de processos de reequilíbrio com ciclos de aquecimento/arrefecimento e desativação/ativação das interações electrostáticas no sistema; (iv) produção de trajectórias finais de DM suficientemente longas para evitar problemas estatísticos. Todas as interações do modelo foram calculadas explicitamente abaixo de raios de corte compreendidos entre 1,6 e 3,2 nm (dependendo do sistema e das propriedades a obter da simulação). Correções dispersivas de longa distância foram aplicadas considerando uma densidade uniforme para lá da distância do raio de corte. As interações electrostáticas a longa distância foram tratadas usando o método de somas de Ewald com seis vectores em espaço recíproco [1].

### 2.2. ANÁLISE ESTRUTURAL E ESTUDOS DE AGREGAÇÃO

Funções de distribuições radial de par, FDRs, e factores de estrutura,  $S(q)$ , foram obtidos a partir das trajectórias das simulações de DM usando as metodologias e algoritmos usuais [4].

Os estudos de agregação tiveram por base a compilação de listas de vizinhos (iões ou moléculas) que para pertencerem a um mesmo agregado (p.e. iões na rede polar, cadeias alquílicas num domínio não-polar) tem de cumprir um determinado critério de proximidade [5]. A partir dessas listas é possível estabelecer a conectividade dentro dos

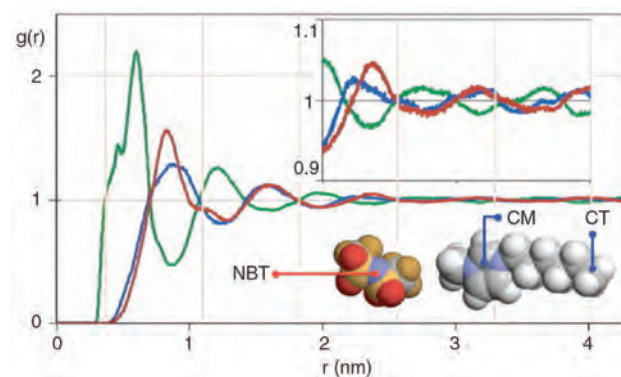
agregados e gerar funções de análise estatística que permitem descrever diverso tipo de informação estrutural. Por exemplo,  $P(n_a)$  é uma função de distribuição que mede a probabilidade de encontrar um agregado de tamanho  $n_a$ . Outras funções podem medir o número médio de vizinhos directos de um ião ou molécula ou o comprimento e o volume de um agregado [5].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O equilíbrio de fases e a solvatação em misturas líquidas e soluções são em grande parte determinados pelas interações intermoleculares entre as diversas espécies iónicas e moleculares envolvidas. Essas interações determinam não só as propriedades macroscópicas do sistema mas também definem a sua estrutura a nível molecular. Os LIs puros podem ser modelados como misturas pseudo-binárias, com composição fixa de duas espécies iónicas. Antes de discutir o que acontece em termos estruturais em misturas ou soluções com LIs e EMs, vamos primeiro considerar o caso dessas misturas pseudo-binárias

### 3.1. AS DIFERENTES MORFOLOGIAS DA ESTRUTURA MESOSCÓPICA DE LÍQUIDOS IÓNICOS PUROS

A existência de uma rede polar – estrutura flexível formada pelas partes de alta densidade de carga dos iões – é uma característica particular de LIs ou sais fundidos.



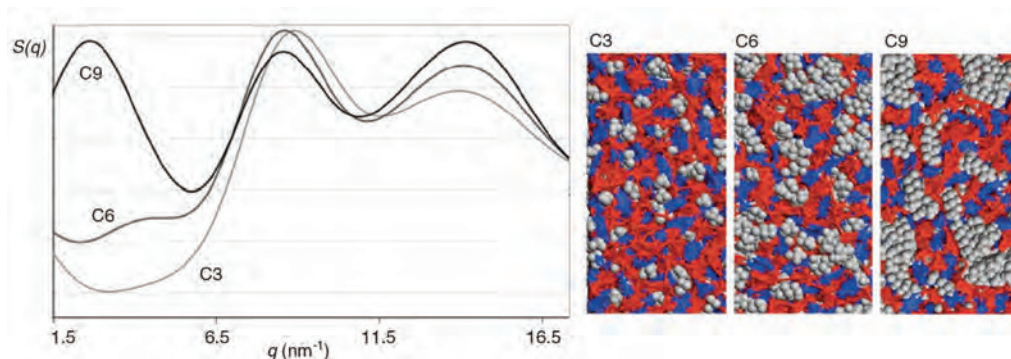
**Figura 2** – Funções de distribuição radial, FDR, entre centros de interação representativos das partes de alta densidade de carga dos iões de  $[C_4C_1im][Ntf_2]$ . Linha verde: FDR CM-NBT; linha vermelha: FDR NBT-NBT; linha azul: FDR CM-CM. Os comprimento de onda associado às oscilações das FDRs (ca. 0,7 nm) é representado pelas linhas verticais

Quando os LIs são constituídos por iões sem substituintes apolares importantes, a sua estrutura é uma fase contínua formada por um conjunto de iões em aparente difusão desordenada. No entanto esses iões têm de preservar condições de electroneutralidade local pelo que cada ião tende a ser rodeado por uma camada de iões de sinal contrário. Essas mesmas condições, aplicadas ao conjunto de todos os iões, implicam a formação de estruturas mesoscópicas formadas por camadas sucessivas de iões de sinal alternado. A rede polar assim criada é um conceito aplicável à maior parte dos LIs. Este fenómeno periódico em espaço directo com um comprimento de onda característico (cf. linhas verticais da Figura 2) pode ser enfatizado em espaço

recíproco através do cálculo dos factores de estrutura totais do fluido,  $S(q)$ . Estas últimas funções são apresentadas na Figura 3, onde os picos em torno de um valor de  $q = 9 \text{ nm}^{-1}$  correspondem ao comprimento de onda anteriormente apresentado de 0,7 nm. Estes picos são denominados picos de ordenação de carga (POC).

### 3.2. ESPÉCIES MOLECULARES DISSOLVIDAS NA ESTRUTURA MESOSCÓPICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS

A noção que os LIs são fluidos estruturados a um nível mesoscópico tem repercussões importantes em relação ao modo como podemos interpretar as suas propriedades



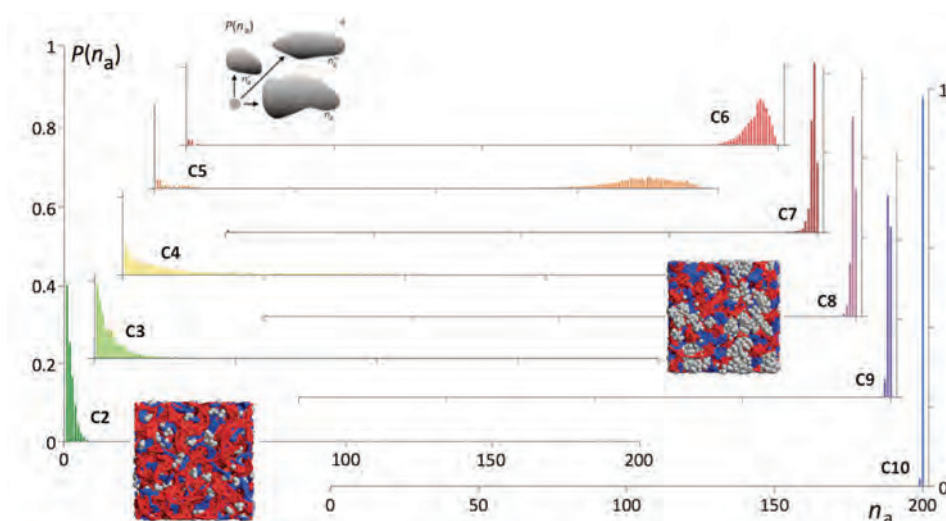
**Figura 3** – Factores de estrutura totais,  $S(q)$ , acompanhados de três imagens de caixas de simulação de três LIs de uma mesma série homóloga: C3=  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ ; C6=  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ ; C9=  $[\text{C}_9\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ . Código de cores da Figura 1 (direita). Os picos mais à direita são picos de contacto inter-iônico, os picos centrais são os picos de ordenação de carga (POC) e os picos mais à esquerda são os pré-picos (PP) correspondentes à segregação completa de domínios não-polares

LIs com cadeias alquílicas extensas (geralmente contendo seis ou mais átomos de carbono) podem exibir picos nas suas funções  $S(q)$  a valores de  $q$  mais baixos, geralmente denominados pré-picos (PP). No caso dos LIs representados na Figura 3, o PP está ausente na função  $S(q)$  do sistema  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ , começa a aparecer para o  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ , e é muito intenso para o  $[\text{C}_9\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ , de acordo com resultados experimentais de difracção de raios-X [6]. Os PPs correspondem a uma estruturação adicional do LI, i.e., à segregação das cadeias alquílicas em domínios não-polares progressivamente maiores e à eventual formação de uma segunda sub-fase não-polar contínua (em coexistência com a rede polar contínua já existente). No caso da série homóloga  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ , a percolação dos domínios não-polares começa a ocorrer para cadeias alquílicas com cinco átomos de carbono, tal como pode ser observado na Figura 4 que analisa a agregação dos domínios polares ao longo da série através da contabilização do tamanho dos agregados, histogramas  $P(n_a)$ .

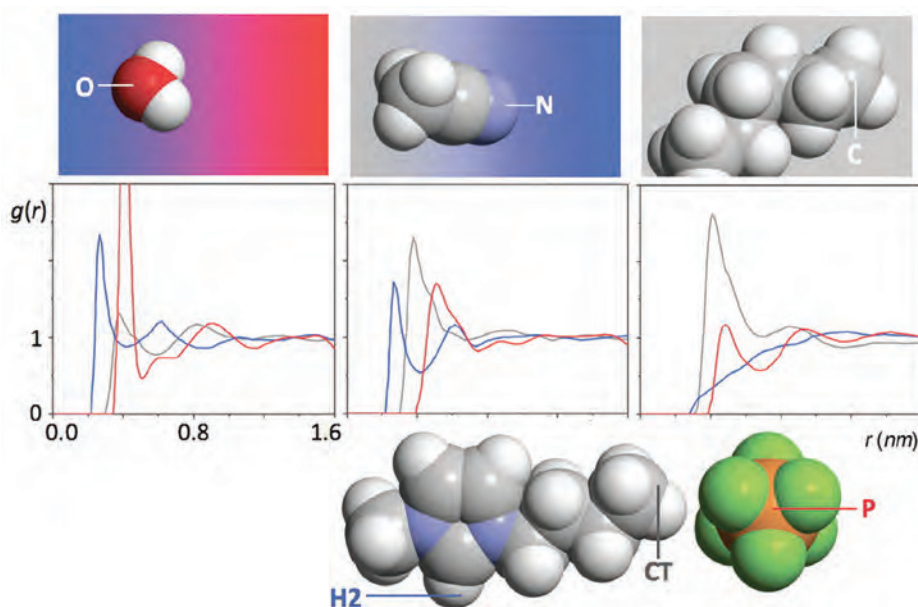
como solventes. EMs com diferentes características, tais como a sua polaridade ou capacidade para formar pontes de hidrogénio, irão interagir de forma selectiva com diferentes partes dos iões e poderão ser solvatados em distintas zonas do LI. Neste contexto, os LIs podem ser considerados como solventes “dois-em-um”, em que cada nano-domínio pode actuar como um solvente específico para uma determinada classe de solutos: moléculas como os *n*-alcanos tenderão a ser dissolvidas nos domínios não-polares, enquanto solutos dipolares ou associativos tenderão a interagir na proximidade da rede polar, Figura 5 [1].

### 3.3. O COMPORTAMENTO INESPERADO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS: MOLDES DE CARGA

Os compostos aromáticos são geralmente muito mais solúveis em LIs do que os seus congéneres alifáticos. Além disso seria de esperar que um hidrocarboneto tal como



**Figura 4** – Funções de distribuição de probabilidade do tamanho de agregados não-polares,  $P(n_a)$ , em função do número de cadeias alquílicas no agregado,  $n_a$ , para a série  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$  ( $C_n = \text{C}2$  to  $\text{C}10$ ). Duas imagens de simulação mostram os sistemas C2 (esquerda) e C8 (direita)



**Figura 5** – Diferentes interações LI-EM ilustradas por diferentes FDRs entre átomos da EM (imagens na linha superior) e do LI (linha inferior). Da esquerda para a direita: a água (molécula associativa) interage sobretudo com os aniões da rede polar; o acetoneitrilo (molécula dipolar) interage na interface entre os domínios polares e não-polares; o *n*-hexano (molécula não-polar) interage nos domínios não-polares. As linhas das várias FRDs representam pares O-H2, N-H2, ou C-H2 (a azul); pares O-P, N-P, ou C-P (vermelho); e pares O-CT, N-CT, ou C-CT (cinzento)

o benzeno se dissolvesse sobretudo nos domínios não-polares do LI. No entanto a 298 K é possível dissolver quase quatro moléculas de benzeno por cada par iónico de  $[C_2C_1im][Ntf_2]$  (onde os domínios não-polares são extremamente reduzidos) antes de ocorrer separação de duas fases líquidas.

Este comportamento inesperado pode ser racionalizado tendo em conta a solubilidade em  $[C_2C_1im][Ntf_2]$  de todos os derivados fluorados do benzeno (doze compostos) [7]. Os derivados com momentos dipolares elevados (di-, tri- ou tetra-fluorobenzenos com substituições vicinais) são completamente miscíveis; os derivados com momentos dipolares nulos (substituições simétricas) apresentam miscibilidades relativamente elevadas mas parciais.

Cálculos *ab-initio* nos solutos isolados e simulações de DM em misturas dos treze solutos aromáticos em  $[C_2C_1im][Ntf_2]$  permitiram estabelecer uma correlação empírica entre os momentos dipolares e quadrupolares dos solutos aromáticos e a sua disposição em torno da rede polar do LI (Figura 6) [8]. Este tipo de racionalização assistida por modelação molecular revela a natureza complexa das interações entre solutos aromáticos e os iões dos LIs, em que as funções de distribuição de carga das EMs funcionam como uma espécie de molde de carga que promove o rearranjo dos iões em seu redor e define a solubilidade das correspondentes misturas binárias.

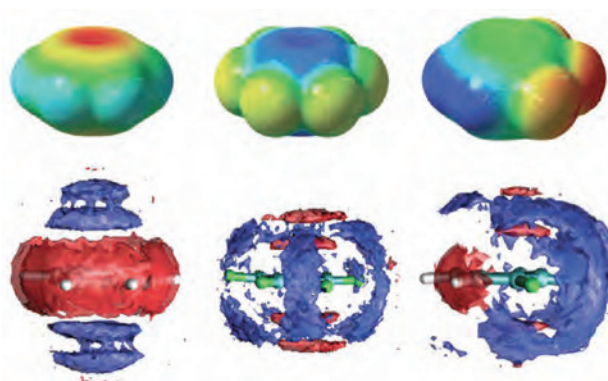
O conceito de molde de carga é exemplificado de forma muito clara na Figura 6: as funções de potencial electrostático (FPEs) em redor das moléculas de benzeno, hexafluorobenzeno e 1,2,3-trifluorobenzeno (linha superior) são mimetizadas “em negativo” pelas distribuições de catiões e aniões do LI em torno dos mesmos três solutos (linha inferior).

### 3.4. LÍQUIDOS IÓNICOS FUNCIONALIZADOS

As interações LI-LI e LI-EM podem ser modificadas pela introdução de grupos funcionais nos iões moleculares que compõem os LIs.

Um exemplo de tal funcionalização é a substituição das cadeias laterais alquílicas dos LIs por uma cadeia lateral semelhante a um segmento de poli-etilenoglicol (PEG) [6]. Esta substituição conduz a interações mais fortes entre a rede polar e as cadeias laterais, a uma segregação menos efectiva entre a rede polar e os domínios não-polares, e à supressão dos PP dos respectivos factores de estrutura.

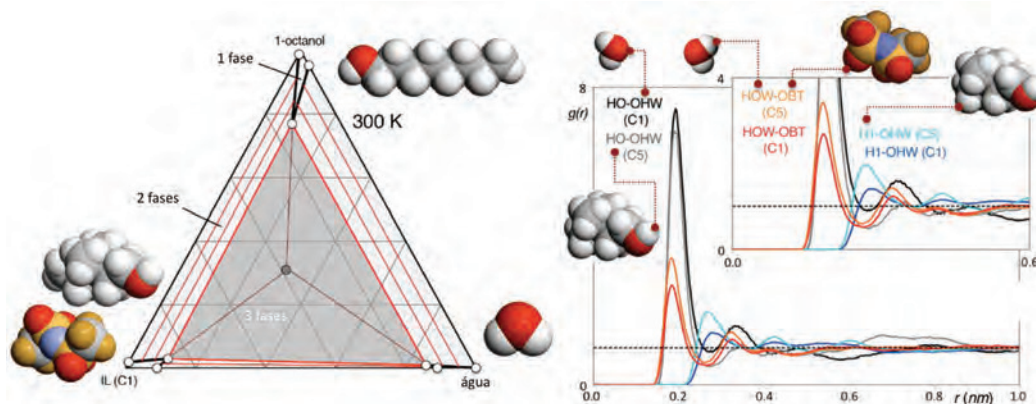
Outro tipo de funcionalização é a introdução de grupos que podem funcionar como promotores de ligações de hidro-



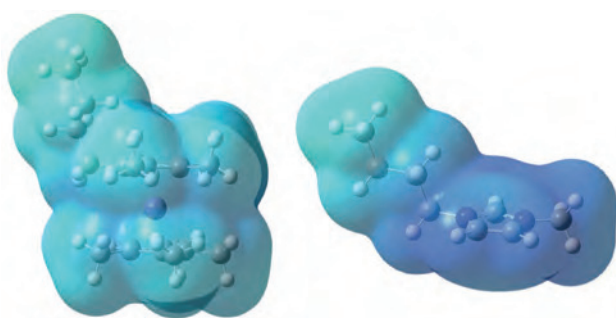
**Figura 6** – Linha superior: funções de potencial electrostático (FPEs) mapeadas pelas isosuperfícies de densidade electrónica em redor das moléculas de benzeno, hexafluorobenzeno e 1,2,3-trifluorobenzeno. Regiões positivas e negativas são indicadas por um gradiente de cores desde o azul escuro ao vermelho, respectivamente. Linha inferior: Funções de distribuição espacial (FDEs) de centros de interacção dos catiões (azul) ou aniões (vermelho) do  $[C_2C_1im][Ntf_2]$  em redor das mesmas três moléculas

gênio, tanto como aceitadores como doadores de protão. O catião colínio e seus derivados (catiões tetra-alquilamônio em que uma das cadeias (C2) termina num grupo hidroxilo) são um dos exemplos mais comuns de tal funcionalização.

O equilíbrio de fases de misturas de LIs baseados no catião colínio (*N*-alquil-*N,N*-dimetil-hidroxi-etilamônio bis(trifluorometil)sulfonilimide,  $[N_{1.1n.2OH}][Ntf_2]$  ( $n = 1$  a 5) com água ou 1-octanol exibem diagramas de fase dominados pela existência de Temperaturas de Solução Crítica Superiores, TSCSs [9]. A solubilidade de  $[N_{1.1n.2OH}][Ntf_2]$  em água é inferior para catiões com cadeias alquílicas mais longas, enquanto o efeito é inverso nas misturas com *n*-octanol. Além disso, o sistema ternário ( $[N_{1.1n.2OH}][Ntf_2]$  + água + *n*-octanol) exhibe tripla imiscibilidade líquido-líquido a temperatura e pressão ambientes. Todas estas tendências podem ser novamente racionalizadas através do cálculo de FDRs seleccionadas, capazes de monitorizar a associação entre os iões do LI e as EMs. A variável adicional neste caso é a possibilidade de estabelecer pontes de hidrogénio entre os diversos constituintes do sistema.



**Figura 7** – Em cima: Diagrama de fases triangular para o sistema ternário ( $[N_{1.1n.2OH}][Ntf_2]$  + água + 1-octanol) a 300 K e 0,1 MPa. Em baixo: FDRs para interações entre  $[N_{1.1n.2OH}][Ntf_2]$  (C1) ou  $[N_{1.15.2OH}][Ntf_2]$  (C5) e moléculas de água a 350 K. A presença de fortes interações entre o grupo OH do catião e a água é indicada pelas FDRs a preto/cinzeno



**Figura 8** – Funções de potencial electrostático (FPEs) mapeadas pelas isosuperfícies de densidade electrónica em redor dos LIs  $[C_4C_1im]^+$  (esquerda) e  $[C_4C_1im]^+$  (direita). O código de cores representa gradações desde zonas de carga neutras ou levemente positivas (branco, anil) até zonas positivas (azul escuro)

Um último exemplo de funcionalização é a utilização de catiões alquil-octametilferrocínio,  $[C_nFc]^+$ , na formulação de LIs [10]. O grau de deslocalização de carga nos dois anéis ciclopentadienilo do ião metalocínio é extremamente elevado (Figura 8) o que permite que existam interações directas entre as cadeias alquílicas e a parte carregada dos

catiões, uma situação extremamente rara na maioria dos líquidos iónicos não funcionalizados. A presença de átomos de ferro no centro de cargas do catião adiciona a estes LIs uma outra dimensão em termos de possíveis utilizações, desde aplicações em catálise homogénea ao seu uso como fluidos ferromagnéticos.

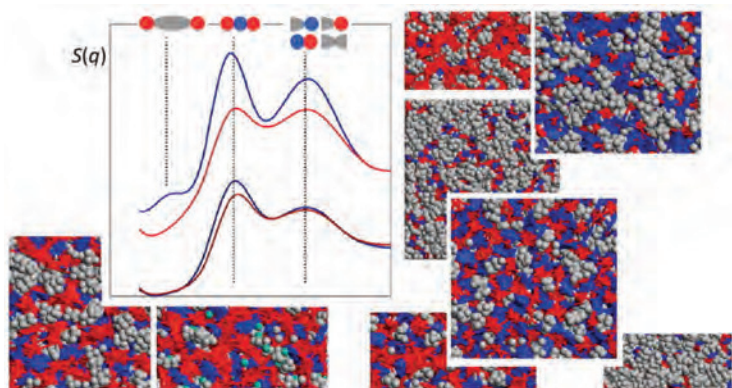
### 3.5. UMA MULTIDÃO DE LÍQUIDOS IÓNICOS, UMA MULTIPLICIDADE DE MISTURAS

Uma das características mais publicitadas dos LIs é o carácter intermutável dos seus iões que por substituição em reacções de metátese podem originar um elevadíssimo número de possíveis pares iónicos. A diversidade das estruturas nano-segregadas inerentes a cada LI assim formado pode ser encarada como uma camada adicional de complexidade. A Figura 9 mostra várias imagens de simulação de diversos tipos de LI onde as relações entre a rede polar (vermelho/azul), domínios polares (cinzeno) e possíveis grupos funcionais (verde claro) produz distintos tipos de morfologia dos fluidos.

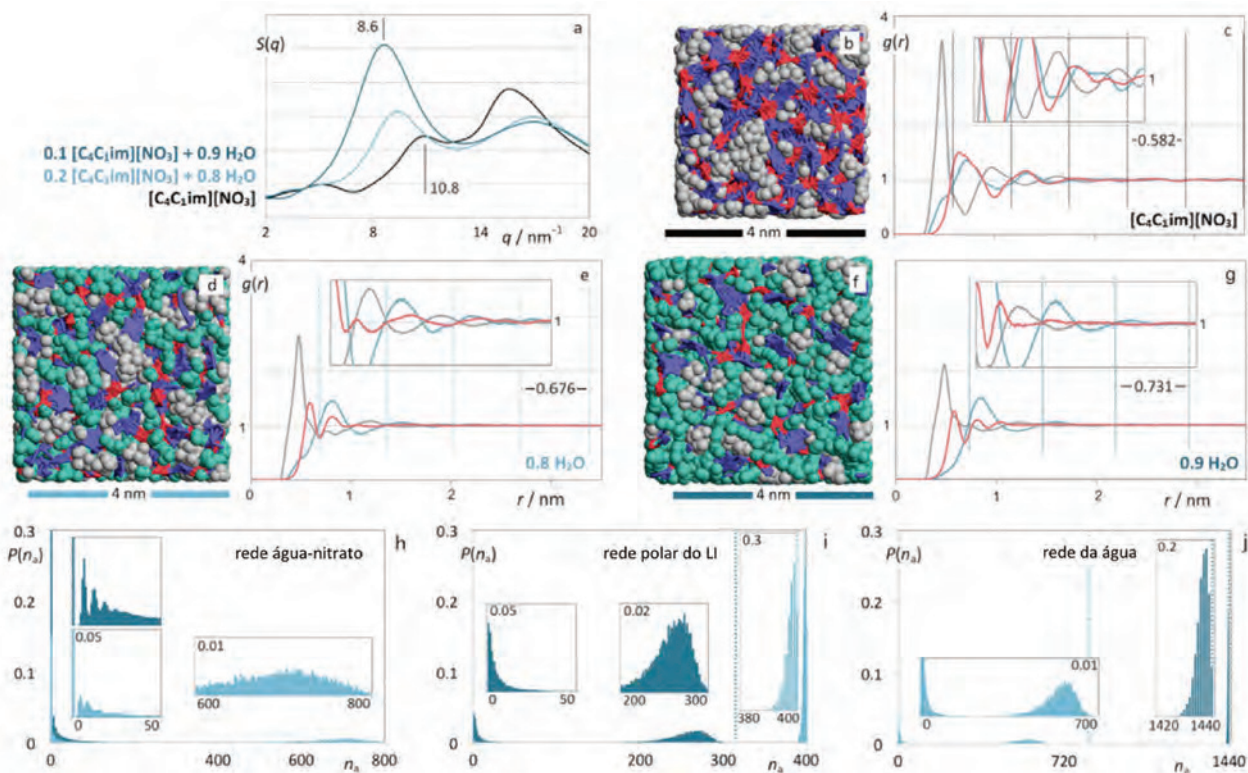
Esta diversidade pode ser estudada através de técnicas de DM e as “impressões digitais” fornecidas pelos picos de baixo valor de  $q$  dos respectivos factores de estrutura são um bom ponto de partida. O poder interpretativo das simulações pode ainda ser aumentado através do uso selectivo de análises de agregação relevantes [11].

Dois dos mais recentes desenvolvimentos nesta área dizem respeito ao estudo das relações entre a rede polar, os domínios não-polares e possíveis redes de pontes de hidrogénio em soluções aquosas de LI hidrofílicos e ao estudo de efeitos hidrotrópicos.

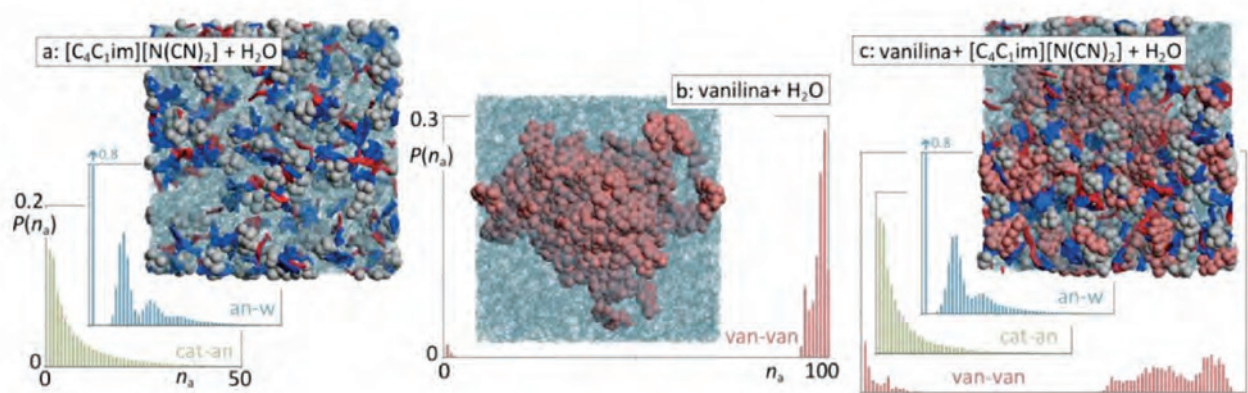
A Figura 10 é um sumário dos resultados da análise de trajectórias de DM no sistema ( $[C_4C_1im][NO_3]$  e água) [12]. A figura mostra que a rede polar do LI é extremamente resistente à sua progressiva diluição/solvatação na água e ainda é contínua para fracções molares de água na gama 0,8-0,9. A figura também mostra que para essas concentrações também existe uma rede contínua de moléculas de água interligadas por pontes de hidrogénio que interactivam fortemente com os iões nitrato da rede polar.



**Figura 9** – Imagens de simulação e factores de estrutura,  $S(q)$ , ilustrando a diversidade estrutural de diferentes LIs. Código de cores como na Figura 1



**Figura 10** – Sumário dos dados de DM (estruturais e de agregação) para os sistemas  $([C_4C_1im][NO_3] + \text{água})$ . (a) Factores de estrutura totais. (b), (d), (f) Imagens de simulação usando um código de cores que realça as relações entre as partes carregadas dos catiões (malha azul), os aniões (malha vermelha), as cadeias alquílicas dos catiões (contas cinzentas) e as moléculas de água (contas verdes). (c), (e), (g) FDRs entre os centros de massa dos aniões e catiões. FDRs catião-anião em cinzento, anião-anião em vermelho e catião-catião em azul. (h), (i), (j) Histogramas de distribuição de probabilidade, mostrando a distribuição de tamanho dos diversos tipos de agregado



**Figura 11** – Imagens de simulação e histogramas de distribuição de probabilidade de tamanho de agregados,  $P(n_a)$ , para diferentes tipos de sistema e tipo de agregado. (a-b) Solução aquosa de LI; (c) Mistura vanilina-água; (d-e) Vanilina em soluções aquosas de LI. (barras verdes): agregados iónicos de LI; (barras azuis): agregados anião-água; (barras vermelhas) agregados de vanilina



A existência de interações específicas água-anião é também a força motriz por detrás de efeitos hidrotrópicos recentemente descobertos em soluções aquosas de LIs hidrofílicos (Figura 11a): um composto orgânico de baixa solubilidade em água, e.g. vanilina (Figura 11b), exhibe solubilidades em soluções aquosas desses LIs aumentadas em mais de uma ordem de grandeza (Figura 11c) [13].

#### 4. CONCLUSÃO

A natureza única, complexa e versátil dos LIs pode ser modelada e eficazmente discutida a um nível molecular através de dados de simulação de DM.

Do ponto de vista das interações, os LIs exibem um equilíbrio notável entre forças electrostáticas, de dispersão e (nalguns casos) por pontes de hidrogénio. É deste equilíbrio de forças com diferentes alcances espaciais que resulta a nano-segregação dos LIs e a formação de diferentes sub-fases à escala mesoscópica. O comprimento e funcionalização das cadeias laterais alquílicas de muitos LIs desempenham um papel particularmente importante na definição dos diversos tipos de morfologia resultantes.

Quando são consideradas misturas (IL+EM), a riqueza estrutural dos LIs e a versatilidade dos seus iões em termos de possíveis interações causa uma enorme variedade de situações de equilíbrio de fases: os LIs actuam como moldes de carga para diversos tipos de EM, permitindo a sua solvatação em diversos tipos de domínio, o alinhamento dos iões do IL com os dipolos ou quadrupolos moleculares da EM, ou o estabelecimento de novas pontes de hidrogénio no seio da mistura líquida.

Todos estes aspectos demonstram o enorme potencial dos líquidos iónicos como uma nova classe de compostos químicos, pronta para os desafios do século XXI tanto ao nível do desenvolvimento de conhecimentos fundamentais (interacções e estrutura moleculares) como ao nível de múltiplas aplicações.

#### AGRADECIMENTOS

O autor agradece o suporte financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através dos projectos FCT-ANR/CTM-NAN/0135/2012, PTDC/QUI-QUI/117340/2010 e UID/QUI/00100/2013.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Shimizu, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Pádua, L.P.N. Rebelo, J.N. Canongia Lopes, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **946** (2010) 70-76
- [2] W. Smith, T.R. Forester. The DL\_POLY Package of Molecular Simulation Routines (v.2.2), The Council for The Central Laboratory of Research Councils, Warrington, Daresbury Laboratory (2006)
- [3] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11225-11236.
- [4] A.A.H. Pádua, J.N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 3330-3335
- [5] C.E.S. Bernardes, M.E. Minas da Piedade, J.N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 2067-2074
- [6] K. Shimizu, C.E.S. Bernardes, A. Triolo, J.N. Canongia Lopes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, (2013) 16256-16262
- [7] M.B. Shiflett, A. Yokozeki, *J. Chem. Eng. Data* **53** (2008) 2683-2691
- [8] K. Shimizu, M.F.C. Gomes, A.A.H. Pádua, L.P.N. Rebelo, J.N. Canongia Lopes. *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 9894-9990
- [9] A.J.L. Costa, M.R.C. Soromenho, K. Shimizu, I.M. Marucho, J.M.S.S. Esperança, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 9186-9195
- [10] C.E.S. Bernardes, T. Mochida, J.N. Canongia Lopes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 10200-10208
- [11] A.A. Freitas, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, *J. Chem. Eng. Data* **59** (2014) 3120-3129
- [12] C.E.S. Bernardes, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, *J. Phys.: Condens. Matter* **27** (2015) 194116
- [13] A.F. Cláudio, M. Neves, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, M. G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **17** (2015) 3948-3963



# Submit to

 **EurJOC**  
European Journal of  
Organic Chemistry

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



**Cover Picture**

Peter Bäuerle et al.  
*A Dinuclear (bpy)Pt<sup>II</sup>-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](http://www.eurjoc.org)



# NÚMEROS DE OXIDAÇÃO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Maria Joselice e Silva<sup>a</sup>, Alex France Messias Monteiro<sup>b</sup>, Bogdan Doboszewski<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59010-180 Natal-RN, Brasil; <sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-900 Recife-PE, Brasil

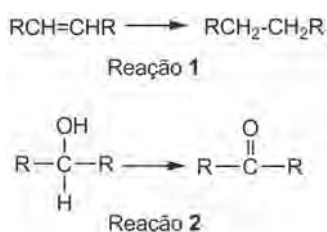
\*bdoboszewski@dq.ufrpe.br

**Oxidation numbers in organic compounds** – *Considering the fact that didactic textbooks almost do not discuss this topic, a method of evaluation of the oxidation numbers of carbon atoms in organic compounds is presented here. This method is applied to different types of reactions including biochemical processes to illustrate the sites of oxidation, reduction or disproportionation. Potential confusion between the oxidation numbers and the charges or formal charges is also discussed in this article.*

Neste artigo é apresentado um método de avaliação dos números de oxidação dos átomos de carbono em compostos orgânicos, uma vez que os livros didáticos na área praticamente não discutem este tópico. Este método é aplicado a diferentes tipos de reações, incluindo processos bioquímicos, para ilustrar os locais de oxidação, redução ou dismutação. A confusão que é feita entre o número de oxidação e o conceito de carga formal é também discutida.

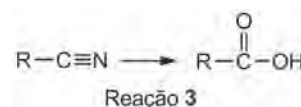
## INTRODUÇÃO

Oxidação e redução são dois dos processos químicos mais frequentes que ocorrem na química. Estes dois processos foram inicialmente desenvolvidos na área de química inorgânica, que evoluiu muito antes da química orgânica. Oxidação significa a perda (diminuição) de elétrons, e redução o ganho (aumento) de elétrons. O conceito de números de oxidação (n.ox.) transmite o sentido da quantidade de elétrons perdidos ou ganhos (total ou parcialmente) por um determinado átomo durante uma reação, e reflete a capacidade deste átomo de perder ou atrair os elétrons conforme a sua eletronegatividade. Obviamente, os átomos mais eletronegativos mostram maior tendência para atrair os elétrons de átomos vizinhos do que os átomos menos eletronegativos. Uma vez que o número de compostos orgânicos supera, e muito, o número de compostos inorgânicos e que os conceitos de oxidação/redução são amplamente usados para descrição das mudanças de distribuição de elétrons durante as reações orgânicas, coloca-se a questão de como avaliar os números de oxidação de átomos de carbono nos compostos orgânicos. Por exemplo, os processos mostrados abaixo são apresentados nos textos didáticos como redução (reação 1) e oxidação (reação 2) sem explicação ou comentário sobre as mudanças dos números de oxidação em substratos e produtos.



Em geral, em química orgânica, apenas os critérios de aumento ou diminuição de átomos de hidrogênio e oxigênio

na molécula são utilizados para denominar redução e oxidação. Estes critérios não são gerais, pois existem reações onde se aumenta o número de átomos de oxigênio ligados a um átomo de carbono na molécula (reação 3), e não se altera o número de oxidação deste carbono (*vide infra*).



Dos livros correntes de química orgânica para os cursos de graduação que foram consultados [1-7], nenhum apresenta um capítulo sobre a determinação dos números de oxidação nos compostos orgânicos, inclusive num dos livros mais abrangentes na área, acessível apenas em inglês [4]. O livro de Carey [7] tem um capítulo curto sobre os números de oxidação, mas o tratamento é muito superficial, além de corresponder a uma situação pouco comum: usam-se os conceitos de oxidação/redução em química orgânica sem uma explicação didática clara de como efetivamente se devem calcular os números de oxidação, ou seja, de como realizar a avaliação de mudanças destes números e decidir onde ocorrem as perdas (oxidação) ou ganhos (redução) de elétrons, que se traduzem no aumento e diminuição dos números de oxidação. Esta situação torna-se ainda mais bizarra atendendo a diversos artigos da literatura dedicados ao tópico de ‘números de oxidação’, com predominância para o *Journal of Chemical Education* [8-25]. Pode-se até concluir que os autores dos livros didáticos têm um certo receio em discutir sobre este tópico, provavelmente para evitar as críticas considerando algumas consequências de avaliação de n.ox., uma delas sendo a formação de “átomos iônicos” [18] (*vide infra*).

Então, o objetivo do presente artigo é mostrar aos estudantes o modo de calcular os números de oxidação (n.ox.) em compostos orgânicos, a partir das fórmulas de estrutura.

Este método é a simples aplicação de regras de redistribuição de elétrons como consequência de diferenças de eletronegatividades entre os átomos envolvidos, segundo as ideias originais de Pauling [26].

### NÚMEROS DE OXIDAÇÃO E CARGAS FORMALIS

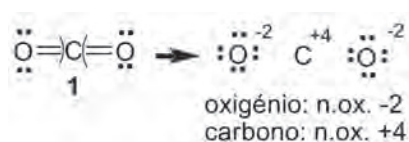
Em química orgânica, o conceito básico de oxidação-redução é o mesmo que na química inorgânica: qualquer ligação entre os átomos é tratada como se fosse iônica, de acordo com as eletronegatividades dos átomos que a compõem [26].

*Número de oxidação de um átomo numa molécula é a carga que esse átomo adquiriria se os elétrons das suas ligações covalentes a outros átomos fossem atribuídos aos átomos mais eletronegativos. Em ligações entre átomos iguais os elétrons são divididos igualmente pelos dois átomos.*

Este tratamento é meramente formal, pois as ligações em compostos orgânicos não são iônicas, são ligações covalentes, onde algumas são polarizadas. O átomo mais eletronegativo desloca os elétrons completamente no seu sentido, independentemente do valor da diferença entre as suas eletronegatividades [26], formando os *átomos iônicos* [18] (ver abaixo). Percebe-se já neste momento que o conceito de número de oxidação é artificial, porém é mesmo assim muito útil.

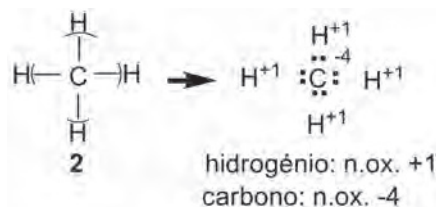
Vejamos as eletronegatividades dos seguintes átomos (Escala de Pauling) [26-28]: **B** 2,04; **Br** 2,96; **C** 2,55; **Cl** 3,16; **Cu** 1,90; **F** 3,98; **H** 2,20; **I** 2,66; **Li** 0,98; **Mg** 1,31; **N** 3,04; **O** 3,44; **P** 2,19; **S** 2,58; **Si** 1,90; **Sn** 1,91.

Como primeiro exemplo, vamos avaliar a molécula de CO<sub>2</sub> **1**:

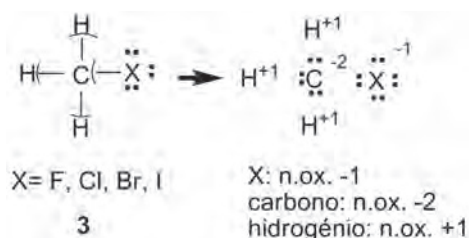


Considerando as eletronegatividades dos átomos de carbono e oxigénio em **1**, percebe-se que o átomo de carbono “perde” todos os seus quatro elétrons da camada externa, ou seja, mostra a falta de quatro elétrons, e tem o número de oxidação +4. Usamos o termo “perde” para reforçar a ideia que se trata apenas da contagem de elétrons e que não tem relação com caráter iônico no CO<sub>2</sub>. Ao mesmo tempo, os dois átomos de oxigénio mostram a camada externa com dois elétrons a mais, e deve-se atribuir o número de oxidação -2 a cada um. É preciso perceber que a soma de todos os números de oxidação na molécula (neutra) deve ser zero. O tratamento apresentado aqui é mero formalismo, pois o CO<sub>2</sub> não é composto iônico. O mesmo comentário é válido para todos os exemplos mostrados abaixo. Pelo mesmo motivo, os números de oxidação não podem ser usados para discutir considerações mecanísticas, nem reatividades dos compostos orgânicos (*vide infra*).

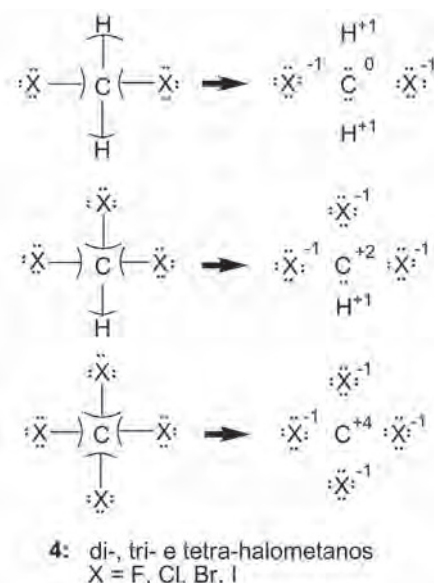
Outro exemplo é a molécula de metano **2**. Aqui, o átomo de carbono está ligado a átomos menos eletronegativos e, portanto, seguindo o mesmo critério de análise, chega-se à distribuição de elétrons, conforme mostrado abaixo. Neste caso, o átomo de carbono tem quatro elétrons a mais na sua camada externa, e atribui-se-lhe o n.ox. -4. Cada um dos átomos de hidrogénio “perde” o seu elétron, e tem o n.ox. +1. Como a molécula é neutra, ou seja, não tem carga elétrica, a soma de todos os n.ox. é zero.



Os números de oxidação dos átomos de carbono nos compostos orgânicos oscilam entre +4 e -4. Em haletos de metilo **3**, o átomo de halogénio (mais eletronegativo que o carbono) apresenta n.ox. -1, independentemente do valor da sua eletronegatividade, o carbono (menos eletronegativo que o halogénio) apresenta n.ox. -2, e o hidrogénio (menos eletronegativo que o carbono) apresenta n.ox. +1. Na maioria dos casos, os átomos de hidrogénio que “perdem” o seu elétron apresentam n.ox. +1, havendo exceções como o borano **30** (BH<sub>3</sub>) ou hidretos de metais, onde o n.ox. do hidrogénio é -1 (*vide infra*).

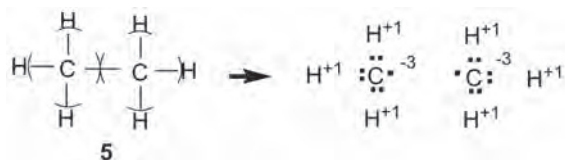


No caso de di-, tri- ou tetra-halometanos **4** os n.ox. dos átomos de halogénios permanecem os mesmos (-1), como os n.ox. dos átomos de hidrogénio (+1), mas há mudanças nos n.ox. dos átomos de carbono.

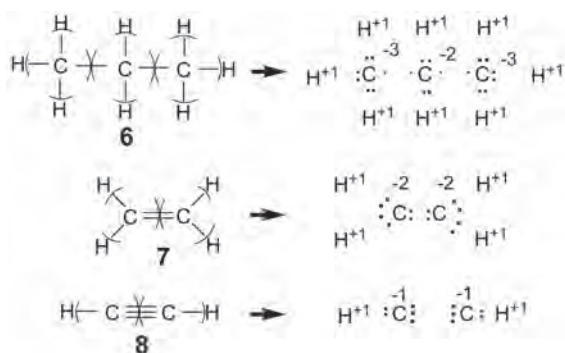


Percebe-se o aumento progressivo do n.ox. dos átomos de carbono na passagem de metano (n.ox. -4), via haletos de metilo (n.ox. -2), di-halometanos (n.ox. 0), tri-halometanos (n.ox. +2), a tetra-halometanos (n.ox. +4).

A molécula de etano **5** apresenta uma ligação entre dois átomos de carbono. Neste caso, dividem-se os dois eletrões que formam uma ligação entre os mesmos átomos de forma simétrica.



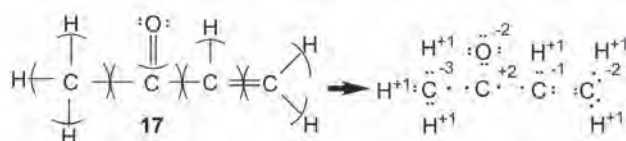
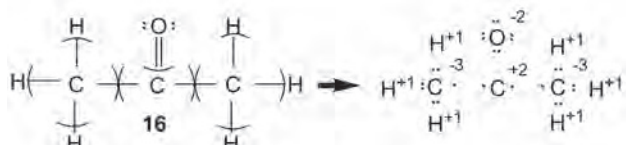
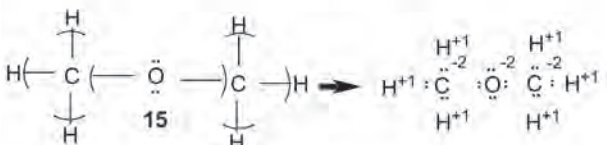
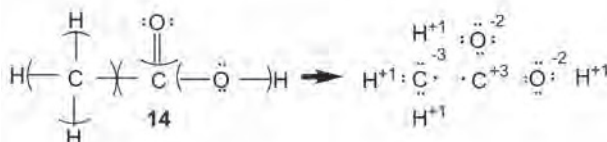
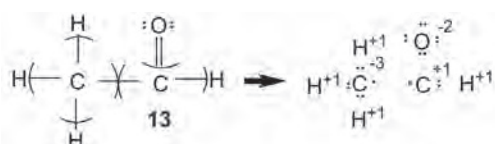
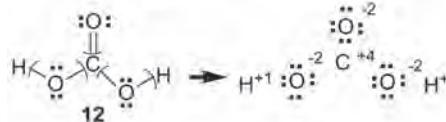
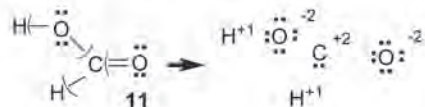
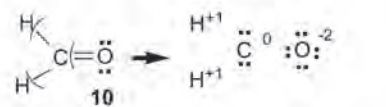
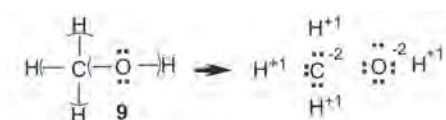
O mesmo deve ser feito para avaliar os n.ox. do propano **6**, etileno **7** e acetileno **8**, ou qualquer outro hidrocarbureto saturado ou insaturado. Em geral, as ligações entre os mesmos átomos não induzem mudanças nos números de oxidação dos átomos que as formam. Como já mencionado acima, os átomos de hidrogénio mostram n.ox. +1 por estarem ligados a átomos mais eletronegativos, e os átomos de carbono têm n.ox. em função da posição na molécula.



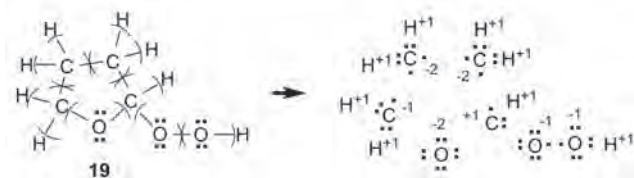
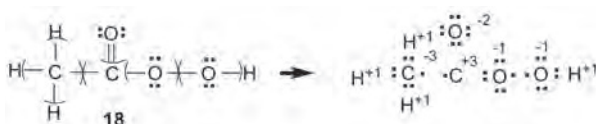
Considerando outros compostos, como metanol **9**, metanal **10**, ácido metanóico **11** e ácido carbónico **12**, percebe-se que os n.ox. dos átomos de carbono aumentam e, por este motivo, fala-se que o metanal é o produto da oxidação de metanol e que o ácido metanóico é resultado da oxidação de metanal ou metanol. O CO<sub>2</sub> (e sua forma instável hidratada **12**) é o composto mais oxidado de carbono, com n.ox. +4, o mesmo valor que em tetra-halometanos. O mesmo aumento de n.ox. acontece quando o metano é progressivamente halogenado (comparar n.ox. em **2**, **3** e **4**) e, portanto, a halogenação de metano (ou qualquer outro hidrocarbureto) é um processo oxidativo.

Para outros derivados oxigenados selecionados, como **13-17**, aplicando-se as mesmas regras de redistribuição de eletrões, chega-se aos n.ox. dos átomos de carbono, como mostrado a seguir.

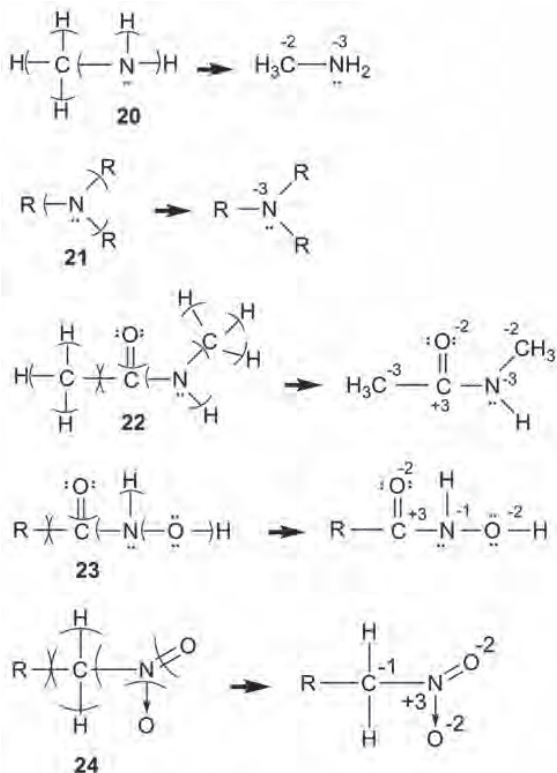
No ácido peroxiacético **18** e no peróxido de tetra-hidrofurano **19** existem ligações entre os átomos de oxigénio. Tal como no caso das ligações C-C, dividem-se os eletrões igualmente entre os átomos de oxigénio e chega-se aos n.ox. -1 para os átomos de oxigénio. Considerando o facto



de que dois átomos de oxigénio em **18** apresentam n.ox. -1 (em vez de -2), eles têm forte tendência a remover eletrões dos outros compostos orgânicos, isto é, a oxidá-los.

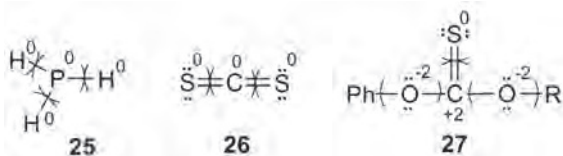


Os casos das aminas **20** e **21**, da amida **22**, do ácido hidroxâmico **23** e dos nitrocompostos, **24** são mostrados abaixo. Percebe-se que, quando o átomo de nitrogénio está ligado a átomos de carbono ou de hidrogénio (compostos **20-22**), o seu n.ox. é de -3; em caso de ligação com o oxigénio como em **23** e **24** o n.ox. é -1 e +3 por causa da “perda” de eletrões para o oxigénio, elemento mais eletronegativo.



R = qualquer radical

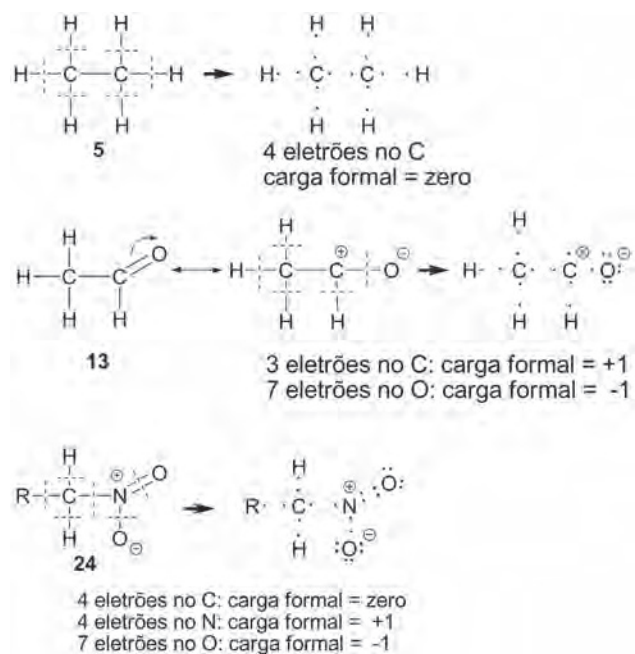
Em certos casos, como em  $\text{PH}_3$  **25** (e outros compostos onde se encontra uma ligação P-H) ou  $\text{CS}_2$  **26** (ou em geral, onde há uma ligação C-S ou C=S, como por exemplo no tiocarbonato **27**), enfrentam-se problemas na avaliação dos n.ox., pois as eletronegatividades de fósforo e hidrogénio, e de carbono e enxofre, são praticamente as mesmas e as diferenças de valor encontram-se apenas na segunda casa decimal. De facto, alguns livros mostram as eletronegatividades de H e P como iguais (2,2), e o mesmo acontece para C e S (2,6). Nestes casos, tratam-se as ligações P-H e C-S como covalentes não polarizadas e dividem-se os eletrões de forma simétrica, e não ocorre, portanto, nenhuma redistribuição dos respectivos eletrões.



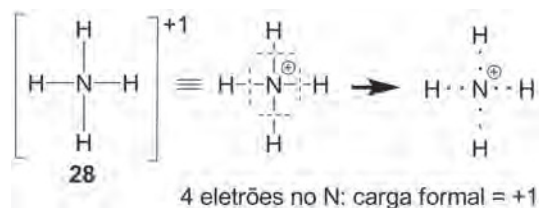
Um outro conceito que deixa os estudantes confusos é a atribuição de cargas formais a um átomo dentro de uma molécula, e diferenciá-la da atribuição do número de oxidação. Os livros correntes tratam este conceito através de fórmulas matemáticas, sem apresentarem o verdadeiro significado de carga formal:

Carga formal = n.º de eletrões de valência do átomo neutro - n.º total de eletrões não ligantes - ½ n.º de eletrões ligantes

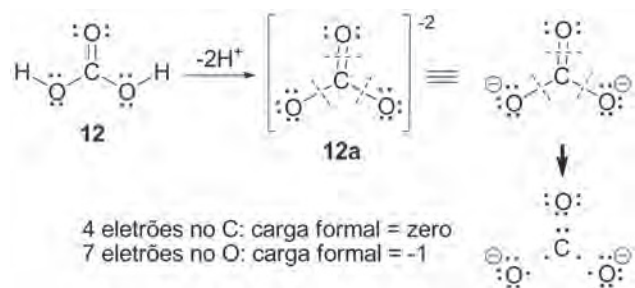
Porém, se os estudantes souberem que a carga formal de um átomo numa molécula é a carga que esse átomo adquiriria se os eletrões das suas ligações covalentes a outros átomos fossem divididos igualmente pelos dois átomos ligados, a atribuição da carga formal aos átomos pode ser feita sem o uso daquelas fórmulas. Como exemplo, os compostos **5**, **13** e **24** já discutidos anteriormente.



Os compostos **5**, **13** e **24** são moléculas neutras sendo que **13** e **24** são neutras polarizadas, onde os átomos de carbono, oxigénio e nitrogénio apresentam cargas. O átomo de nitrogénio de espécies com carácter iónico como o ião amónio **28** apresenta a seguinte carga formal.



Já no caso do ião carbonato **12a**, cuja carga é -2, a carga formal de cada átomo de oxigénio ionizado é -1.



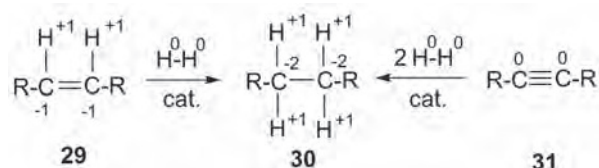
Então, carga formal de um átomo é a carga que o átomo adquiriria quando as ligações que faz com outros átomos são quebradas homoliticamente [29]. Compara-se o número de elétrons de valência do átomo na molécula com o número de elétrons de valência no átomo neutro.

É muito útil saber identificar corretamente as cargas formais nos átomos (falta ou excesso de elétrons) e não confundi-las com a atribuição dos números de oxidação destes átomos (redistribuição de elétrons seguindo as eletronegatividades). Os n.ox. de 5, 12, 13, 21 e 24 já foram discutidos anteriormente.

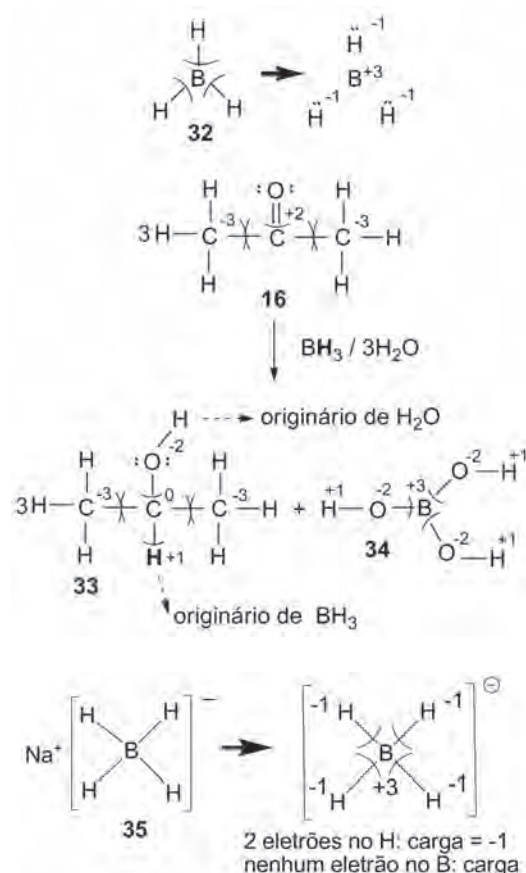
### REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO: VARIAÇÃO DOS NÚMEROS DE OXIDAÇÃO DURANTE AS REAÇÕES ORGÂNICAS

Outro objetivo do presente artigo é mostrar a aplicação das regras de avaliação dos números de oxidação para algumas reações orgânicas, para verificar se o processo é uma reação de oxidação ou de redução. Este tópico já foi brevemente levantado na análise dos n.ox. para o metano, o metanol, o metanal, o ácido metanóico e o dióxido de carbono.

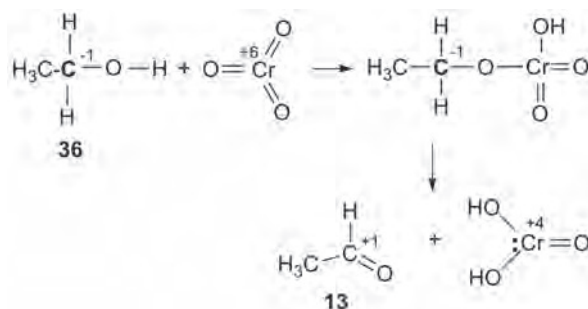
Como primeiro exemplo, veja-se a hidrogenação de alcenos **29** e alcinos **31**. Considerando os n.ox. no substrato **29** e no produto **30**, percebe-se que ocorreu diminuição do n.ox. nos dois átomos de carbono durante a adição de hidrogênio, isto é, que ocorreu redução (mudança de n.ox. de -1 para -2). O mesmo tipo de reação ocorreu durante a hidrogenação do alcino **31** (mudança de n.ox. no carbono de 0 para -2). Por este motivo, o processo em questão é alternativamente chamado de ‘redução catalítica’. É preciso perceber que o termo “redução” se refere às mudanças de n.ox. dos átomos de carbono. Porém, do ponto de vista dos átomos de hidrogênio que se adicionaram às ligações múltiplas, o processo deveria ser chamado de “oxidação”, pois eles sofreram oxidação (mudança de n.ox. 0, na molécula de H<sub>2</sub>, para n.ox. +1 nos produtos).



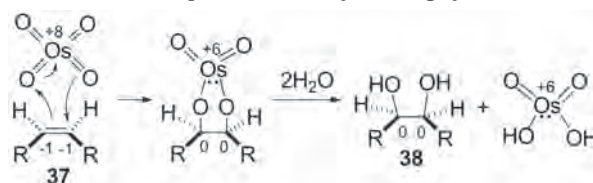
Outro exemplo é a redução de acetona **16**, usando borano **32**, como mostrado a seguir: A molécula de borano **32** é um dos raros exemplos onde os átomos de hidrogênio mostram o n.ox. -1, pois o boro é levemente menos eletronegativo que o hidrogênio. O borano serve como doador de três aniões H<sup>-</sup> que se ligam aos átomos de carbono dos grupos carbonilo. As mudanças no n.ox. destes átomos de carbono (de +2 para 0) mostram que ocorreu redução. O uso de borano (gás) é muito inconveniente. Na prática utiliza-se o seu equivalente sólido, NaBH<sub>4</sub> **35**. Neste, cada hidrogênio tem dois elétrons à sua volta (n.ox. -1) e o boro não tem nenhum elétron (n.ox. +3). Por esta razão, o anião BH<sub>4</sub><sup>-</sup> tem carga menos um.



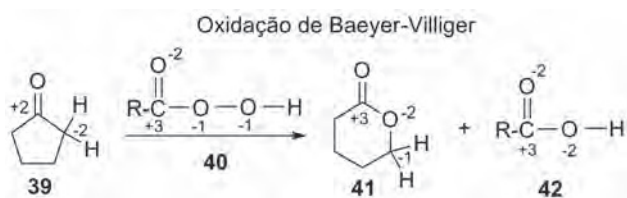
Considerando agora a oxidação de um álcool usando, por exemplo, CrO<sub>3</sub> percebe-se que o átomo de carbono aumentou o seu n.ox. de -1, no substrato **36**, para +1, no produto **13**, ou seja, ocorreu oxidação deste átomo de carbono, acompanhada pela redução do átomo de crômio, que atuou como oxidante. Note-se que o número de oxidação do crômio se determina do mesmo modo, a partir da fórmula de estrutura do óxido de crômio(III).



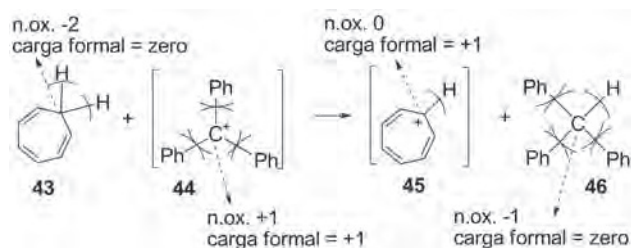
Outro exemplo é a *cis*-hidroxilação de alceno **37** usando OsO<sub>4</sub>. Este processo é uma oxidação, considerando o aumento dos n.ox. dos dois átomos de carbono. A figura abaixo não mostra o mecanismo exato da reação. A ideia é apenas enfatizar o movimento dos elétrons que acompanham as reações. Em química orgânica os elétrons passam de um átomo a outro através da quebra e formação de ligações covalentes.



Outro processo de oxidação é a reação de Baeyer-Villiger. Como no caso da *cis*-hidroxilação, os dois átomos de carbono assinalados na cetona **39** aumentaram o seu n.ox., isto é, foram oxidados para formar a lactona **41**. Os dois átomos de oxigénio que mostram n.ox. -1 no peroxiácido **40** sofreram redução, pois o seu n.ox. diminuiu para -2.

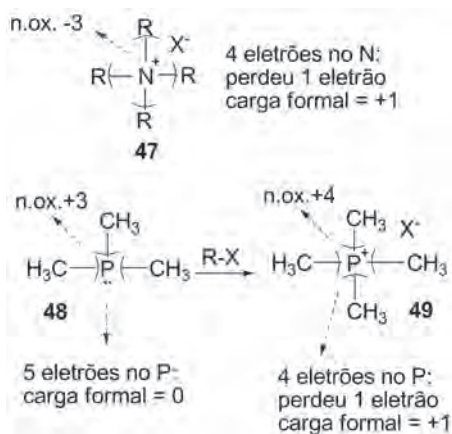


As mudanças dos n.ox. durante a oxidação usando um carbocátion como  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  presente em **44** são confusas, pois têm que se usar os dois conceitos: o número de oxidação e a carga formal. Por exemplo, o catião do sal **44** pode receber um anião  $\text{H}^-$  dos hidrocarbonetos, como ciclo-heptatrieno **43**, e formar um catião tropílio **45**.



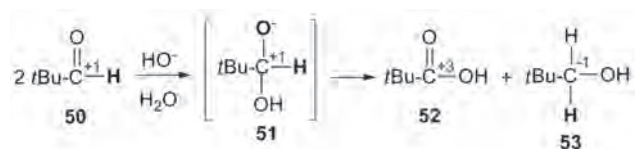
O átomo de carbono em **44** passou de n.ox. +1 a -1 em **46**, foi reduzido.  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  atuou como oxidante. Neste exemplo pode ver-se a atribuição do conceito de número de oxidação (redistribuição de eletrões seguindo as eletronegatividades) e da carga formal (falta ou excesso de eletrões de valência) no mesmo átomo de carbono.

A mesma problemática existe para os sais de amónio **47**, ou de fósforo **49**.

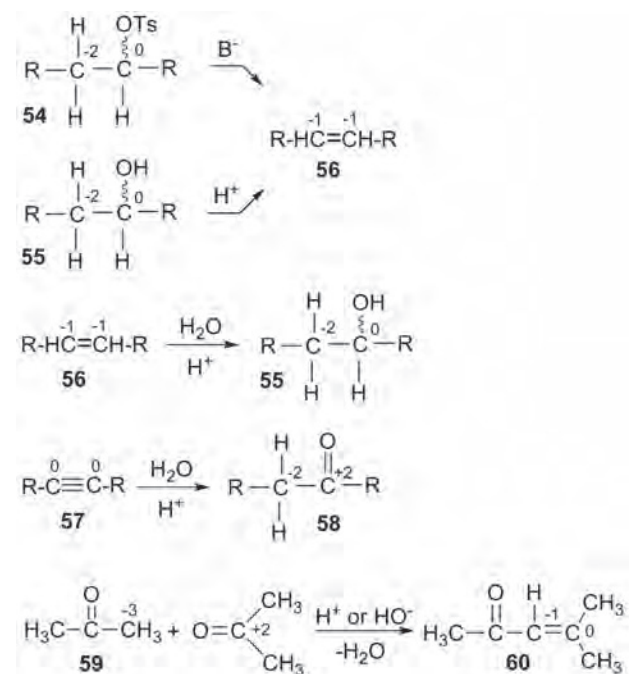


Outra manifestação de mudanças de n.ox. é a reação de Cannizzaro, reação de dismutação, onde uma molécula de aldeído sem hidrogénio na posição  $\alpha$ , por exemplo **50** se oxida (a **52**) e a outra se reduz (a **53**) em meio alcalino. O processo é intermolecular, e quem transfere os dois eletrões entre as duas moléculas é o anião hidreto ( $\text{H}^-$ ), que

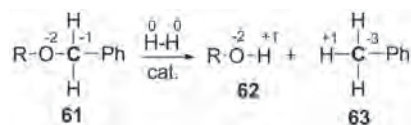
sai do intermediário (**51**). Não é objetivo aqui discutir o mecanismo deste processo, e sim observar as mudanças de n.ox. em um exemplo de reação de dismutação.



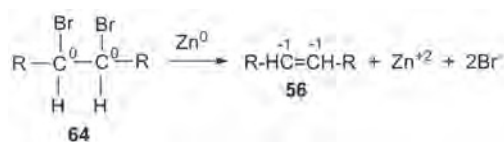
Muitas outras reações em que diferentes átomos de carbono variam diferentemente os seus números de oxidação, como durante obtenção de alcenos (**56**) partindo-se de tosilato (ou mesilato, triflato, etc.) **54** ou de álcoois **55**, ou durante adição de água às ligações duplas (**56** → **55**) ou triplas (**57** → **58**), ou durante a condensação aldólica usando acetona (**59** → **60**), são apresentadas abaixo.



O processo de quebra de éter alcóxilfenilmetílico é mostrado abaixo. Percebe-se que esta reação é de redução comparando os n.ox. do átomo de carbono em **61** e em **63**.



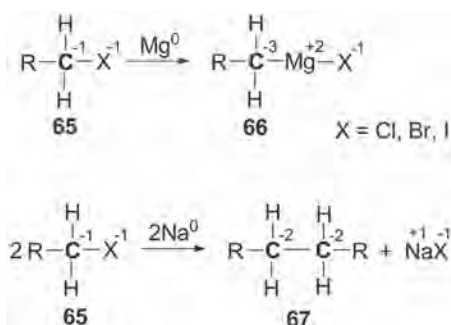
Os alcenos podem ser obtidos partindo-se de brometos vicinais **64** usando zinco, que é uma das reações padrão usada durante as disciplinas de química orgânica:



Considerando os n.ox. dos átomos de carbono no substrato **64** e no produto **56**, é claramente possível ver que ocorreu redução acompanhada pela oxidação de zinco. Percebe-se

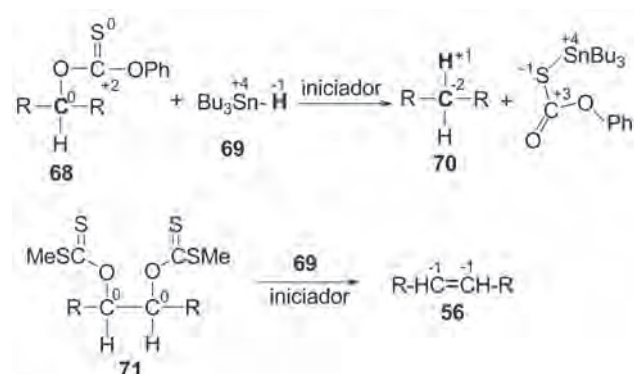


que o número dos átomos de hidrogénio no substrato e no produto permanece o mesmo; porém, os n.ox. dos dois átomos de carbono diminuíram, quer dizer, ocorreu redução. Para a reação no sentido oposto, de adição de Br<sub>2</sub> à ligação C=C, ocorreu oxidação. A redução do átomo de carbono em **65** ocorre também durante a formação de reagentes de Grignard. Durante este processo, o átomo de Mg funciona como doador de eletrões e oxida-se. O processo é chamado genericamente de “inserção oxidativa” (poderia ser chamado de “inserção redutiva” considerando o átomo de carbono). Durante a reação de Wurtz (**65** → **67**) ocorre também uma redução e o número de átomos de hidrogénios ligados ao carbono é o mesmo.

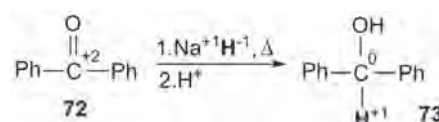


Em geral, nos compostos organometálicos encontra-se o metal como catião. Em raros casos, porém, podem estar presentes os aniões de metais [30,31], mas nestes casos não há ligações carbono-metal.

A desoxigenação de álcoois via seus tiocarbonatos **68**, para formar hidrocarbonetos **70**, é frequentemente usada em investigação e é conhecida como reação de Barton-McCombie (existem muitas variedades deste processo). Esta reação necessita do uso de doadores de hidrogénio como **69** e segue o mecanismo radicalar. Considerando a mudança de n.ox. do átomo de carbono no substrato **68** e no produto **70**, percebe-se que a reação é uma redução. O mesmo se passa na transformação do bis-xantato **71** para formar o alceno **56**, usando hidreto de tributilestanho **69**.

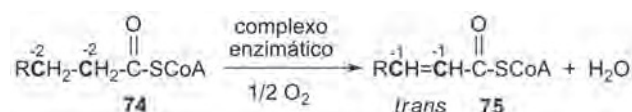


Em casos raros, o hidreto de sódio (normalmente usado como agente básico) pode funcionar como redutor para cetonas que não têm átomos de hidrogénio na posição  $\alpha$  e que não são capazes de formar iões enolato, como a benzofeno na **72**, e formar um álcool, neste caso **73** [32].

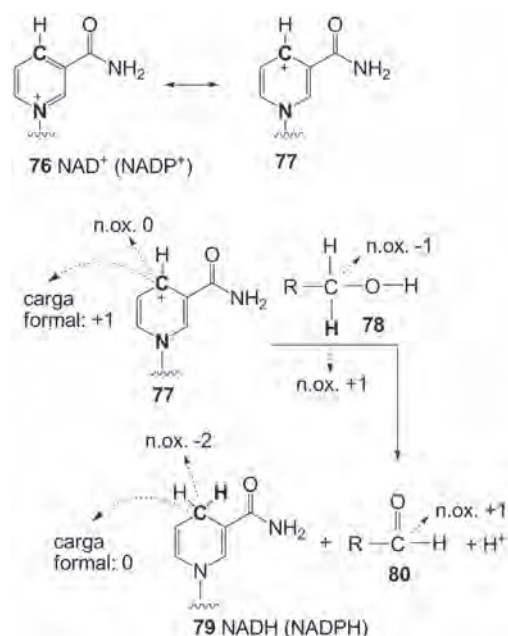


## EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

A  $\beta$ -oxidação é uma reação importante do catabolismo de ácidos gordos [33]. Este processo enzimático transforma ácido gordo na sua forma de tioéster com co-enzima A (SCoA) **74** em produto  $\alpha,\beta$ -insaturado **75**. Aplicando a definição, que oxidação implica na perda de átomos de hidrogénio, o produto **75** seria mais oxidado que seu substrato **74**. Usando o formalismo da variação do número de oxidação também se percebe ser uma oxidação, pois a mudança dos n.ox. em **74** e em **75** é de -2 para -1.

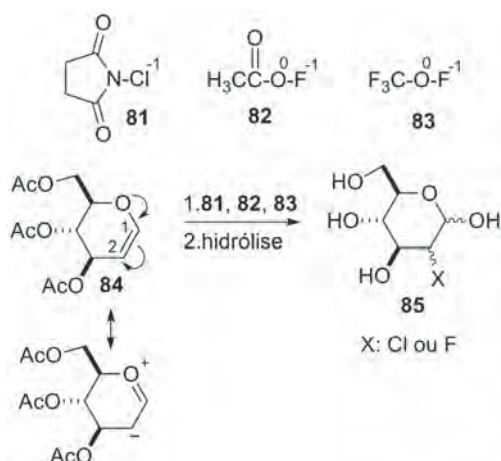


Os oxidantes biológicos NAD<sup>+</sup>(NADP<sup>+</sup>) **76** transformam os substratos **78** em produtos **80** [33-35]. (Ignoramos aqui os aspetos estereoquímicos: qual o átomo de hidrogénio *pró-R* ou *pró-S* que é removido em **78** e qual é o lado *re* ou *si* do átomo pró-quiral **C** que é atacado em **76/77**). É mais fácil visualizar esta reação usando a estrutura de ressonância **77**.



Percebe-se que ocorreu remoção de um anião H<sup>-</sup> (transferência de hidreto) da molécula de **78** e que o produto formado **80** é mais oxidado. Esta situação já foi considerada anteriormente (**35** → **36**). Analisando as mudanças dos n.ox. acima apresentadas, poder-se-ia concluir que a fonte dos eletrões para reduzir o átomo de C em **77** é o átomo de C em **78** que mostra n.ox. -1, e perdeu dois eletrões. Na realidade, é o átomo de H em **78** que sai da molécula do substrato sob a forma de hidreto. Ironicamente, o n.ox. des-

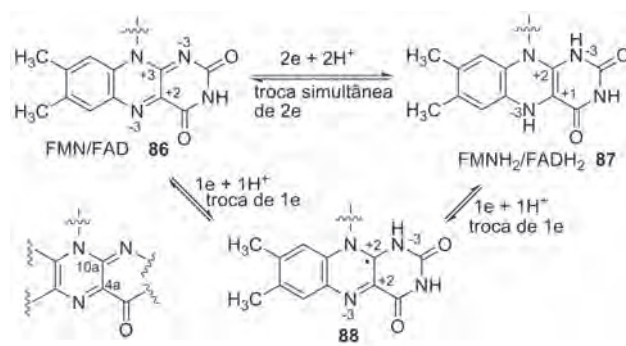
te átomo em **78** é +1. Este exemplo evidencia que não se podem aplicar os conceitos dos números de oxidação para discutir os mecanismos de reação. Para ampliar este último ponto considere-se os compostos **81-83**, nos quais têm que se atribuir os n.ox. -1 aos átomos de cloro e flúor e, portanto, poder-se-ia pensar que os três funcionariam como os doadores dos aniões Cl<sup>-</sup> ou F<sup>-</sup>. Na realidade, **81**, **82** e **83** reagem com os sistemas ricos em eletrões, como enol éter **84**, com regiosseletividade total, formando os derivados **85** [36,37], tendo ocorrido um ataque eletrofilico no átomo rico em eletrões.



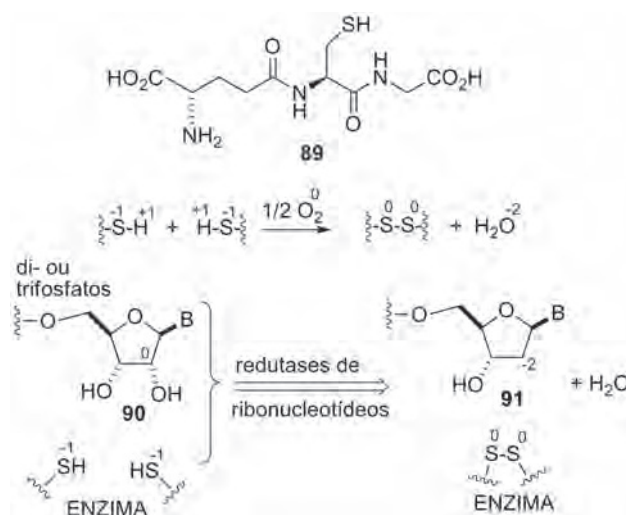
Isto significa que os três compostos **81-83** funcionam como se fossem os doadores de catiões Cl<sup>+</sup> ou F<sup>+</sup>. Outros doadores de catião F<sup>+</sup> são discutidos num artigo de revisão especializada [37]. Percebe-se a falta de correlação entre os n.ox. dos haletos em **81-83** e a sua reatividade em termos de regiosseletividade, que outra vez reforça o ponto de que o conceito de n.ox. é artificial e que não pode ser usado em discussões sobre os mecanismos das reações, como já mencionado anteriormente. A mesma observação pode ser feita comparando as moléculas de formaldeído **10** e acetona **16**: o n.ox. do átomo C2 da acetona é +2, o que poderia implicar no seu maior carácter eletrofilico em relação ao formaldeído (n.ox. 0). Na realidade, **10** é muito mais reativo como eletrófilo do que **16**.

Outro exemplo de oxidante/redutor biológico é o dinucleotídeo de flavina adenina (FAD) e o mononucleotídeo de flavina (FMN), nas suas formas oxidadas e FADH<sub>2</sub>/FMNH<sub>2</sub> nas formas reduzidas [33-35]. As flavinas podem doar/aceitar um par de eletrões simultaneamente, isto é, atuar como redutores/oxidantes de dois eletrões, ou doar/aceitar um eletrão num passo e repetir esta ação outra vez, e desta forma funcionar como os redutores/oxidantes de um eletrão. Este último aspeto é fundamental, pois a neutralização de radicais livres (como, por exemplo, de radical 'OH) exige transferência de apenas um eletrão. Observando o equilíbrio **86** ⇌ **87**, percebe-se que ocorreu redução/oxidação dos átomos 10a e 4a, com a troca de dois eletrões. Porém, os equilíbrios **86** ⇌ **88** e **88** ⇌ **87** implicam a troca de um eletrão por passo e apenas estes processos são importantes durante a neutralização de radicais livres. É preciso mencionar que os sistemas NAD/NADH e NADP/

NADPH são capazes de trocar exclusivamente um par de eletrões. Outros sistemas de redução/oxidação em sistemas vivos são discutidos na literatura especializada [33-35].



Glutationa **89** [33,35], um tripeptídeo que atua como antioxidante, tem um grupo -SH na sua composição. Dois grupos -SH de duas moléculas de glutationa cedem dois átomos de hidrogénio para se ligarem a um átomo de oxigénio e sofrem oxidação. Da mesma forma, as redutases de ribonucleotídeos [33,35] usam os seus dois grupos -SH presentes em um dos centros ativos para promover remoção de grupo -OH da posição 2' de ribonucleotídeos **90** e formar 2'-desoxirribonucleotídeos **91**, os componentes dos ácidos desoxirribonucleicos.



## CONCLUSÕES

Os números de oxidação aplicados aos compostos orgânicos são úteis para mostrar a ocorrência de reações de oxidação ou redução e revelar os átomos que intervêm na transferência dos eletrões. Estranhamente, a utilização destes números recebe tratamento muito superficial nos textos básicos de química orgânica. De facto, a maior parte da literatura consultada nem menciona os números de oxidação em compostos orgânicos. É preciso enfatizar fortemente o facto de que o conceito de número de oxidação é artificial e não pode ser usado para racionalizar as reatividades de compostos orgânicos, pois não reflete necessariamente a distribuição real de eletrões. Adicionalmente, é preciso fazer uma cuidadosa distinção quando se faz a comparação entre os números de oxidação e as cargas formais.

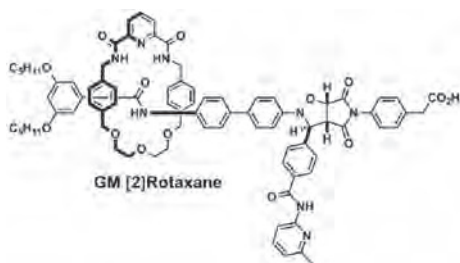
## REFERÊNCIAS

- [1] R. Morrison, R. Boyd, “Química Orgânica”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2009
- [2] J. McMurry, “Química Orgânica Combo”, Cengage Learning, São Paulo, 2012
- [3] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, “Química Orgânica”, LTC Editora, Rio de Janeiro, 1976
- [4] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, “Organic Chemistry”, Oxford University Press, Oxford, 2008
- [5] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, “Química Orgânica”, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2009
- [6] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, “Química Orgânica”, Bookman, Porto Alegre, 2013
- [7] F.A. Carey, “Química Orgânica”, Bookman, Porto Alegre, 2011
- [8] J.P. Birk, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 294-295
- [9] A. Eggert, C. Middlecamp, E. Kean, *J. Chem. Educ.* **68** (1991) 403-407
- [10] J.E. Packer, S.D. Woodgate, *J. Chem. Educ.* **70** (1993) 691-691
- [11] A.A. Woolf, *J. Chem. Educ.* **65** (1988) 45-46
- [12] J.M. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **63** (1986) 474-475
- [13] R.H. Stonestreet, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 300-308
- [14] C.J. Halkides, *J. Chem. Educ.* **77** (2000) 1428-1432
- [15] D.A. Holder, B.G. Johnson, P.J. Karol, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 465-467
- [16] D. Steinborn, *J. Chem. Educ.* **81** (2004) 1148-1154
- [17] P.J. Chirik, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 9737-9740
- [18] H.-P. Looock, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 282-283
- [19] I.A. Shibley, K.E. Amaral, D.J. Aurentz, R.J. McCaully, *J. Chem. Educ.* **87** (2010) 1351-1354
- [20] G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 791-799
- [21] A.L. Cox, J.R. Cox, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 965-967
- [22] A. Menzek, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 700-702
- [23] A.A. Woolf, *J. Chem. Educ.* **70** (1993) 691-691
- [24] G. Calzaferri, *J. Chem. Educ.* **76** (1999) 362-363
- [25] V. Gupta, H. Ganegoda, M.H. Engelhard, J. Terry, M.R. Linford, *J. Chem. Educ.* **91** (2014) 232-238
- [26] L. Pauling, “General Chemistry; an introduction to descriptive chemistry and modern chemical theory”, W. H. Freeman, San Francisco, 1970
- [27] P.W. Atkins, T.L. Overton, J. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, “Química Inorgânica”, Bookman, Porto Alegre, 2008 (citam estes valores ligeiramente diferentes)
- [28] M.B. Smith, J. March, “March’s Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure”, Wiley: Hoboken, New Jersey, 2007 (citam estes valores ligeiramente diferentes)
- [29] C. Corrêa, *Química (Boletim da SPQ)*, **97** (2005) 37-38
- [30] G.W. Gokel, W.M. Leevy, M.E. Weber, *Chem. Rev.* **104** (2004) 2723-2750
- [31] M.J. Wagner, J.L. Dye, *Ann. Rev. Material Sci.* **23** (1993) 223-253
- [32] F.W. Swamer, C.R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 2647-2649
- [33] D. Voet, J.G. Voet, “Bioquímica”, Artmed Editora, Porto Alegre, 2013
- [34] L.C. Junqueira, J. Carneiro, “Biologia Celular e Molecular”, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2005
- [35] T.M. Devlin, “Manual de Bioquímica com Correlações Clínicas”, Editora Blücher, São Paulo, 2007
- [36] P.M. Collins, R.J. Ferrier, “Monosaccharides. Their Chemistry and Their Roles in Natural Products”, John Wiley & Sons, Chichester, 1995
- [37] S.D. Taylor, C.C. Kotoris, G. Hum, *Tetrahedron* **55** (1999) 12431-12477

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

## ROTAXANO COM CAPACIDADE DE AUTO-REPLICAÇÃO

Investigadores do Reino Unido e Malásia criaram um sistema supramolecular baseado num rotaxano com capacidade de auto-replicação. A auto-replicação molecular é um tema estudado por vários grupos de investigação que tentam sintetizar moléculas em laboratório com a capacidade que moléculas como o ADN possuem para o fazer. No entanto, a tarefa tem sido particularmente difícil. Recentemente um grupo de investigadores usou um rotaxano com esse fim. A solução passou por tornar reactiva uma das extremidades do rotaxano para que a auto-replicação pudesse ocorrer. Na prática, foi criado um pseudo-rotaxano que mostrou ter essa capacidade. O resultado pode levar ao desenvolvimento de sistemas químicos que possam mimetizar processos celulares.



(Fontes: “Rotaxane raises the bar for self-replicating chemical systems”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/11/self-replicating-assembly-rotaxane-dna-1> e T. Kosikova, N.I. Hassan, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, D. Philp, “Orthogonal Recognition Processes Drive the Assembly and Replication of a [2]Rotaxane”. *J. Am. Chem. Soc.* (2015), DOI:10.1021/jacs.5b09738)

Paulo Mendes  
(pjgm@uevora.pt)

# ChemistryViews

**Alerts  
& Events**

**Videos & Blogs**

**News  
& Articles**

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

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

Spot your favorite content:

**ChemistryViews.org**



**ChemPubSoc  
Europe**



**WILEY-VCH**

# RAIOS QUÍMICOS E QUÍMICA RADIOSA\*

Mário N. Berberan e Santos

Centro de Química-Física Molecular e Instituto de Nanociência e Nanotecnologia, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa  
berberan@tecnico.ulisboa.pt

**Chemical rays and radiant chemistry** – *The International Year of Light and Light-based Technologies (IYL)* aims at “increasing the awareness among the public of the importance of light science, optics and light-based technologies.” In this spirit, we discuss here, in a historic and photochemical perspective, the symbols of Sun, Light and a few related topics including the nomenclature of light-related chemical elements and processes.

O Ano Internacional da Luz e das Técnicas nela Baseadas (AIL), destina-se a «mostrar a todos a importância da luz e das técnicas ópticas». Neste espírito, discutem-se, numa perspectiva histórica e fotoquímica, as representações do Sol e da luz e a respectiva base sensorial bem como a nomenclatura de alguns elementos e processos químicos relacionados.

## 1. DEFINIÇÃO DE LUZ

Luz, que em grego se diz *fos* (genitivo: *fotos*), e em latim *lumen* e *lux* (lume e luz), é geralmente definida como a parte visível (detectável pelo olho humano) da radiação electromagnética [1], o que está de acordo com a origem e uso comum do termo. No âmbito do AIL, e como é frequente em Física, admite-se que luz e radiação electromagnética são sinónimos.

## 2. REPRESENTAÇÕES DO SOL

O símbolo escolhido para o Ano Internacional da Luz, Figura 1, é um bom ponto de partida para a discussão das representações da luz e do Sol ao longo dos tempos, bem como de aspectos relacionados.



Figura 1 – Símbolo do Ano Internacional da Luz

O símbolo consiste num círculo central amarelo do qual partem raios lineares, que delimitam oito faixas onduladas, cada uma com a sua cor desmaiada. O círculo é o Sol, do qual partem raios de luz, e as manchas coloridas - que também representam bandeiras de países - traduzem o espectro visível (e o carácter internacional da comemoração). Os

raios mais longos, – que também são mastros –, com a sua descontinuidade, podem, talvez, sugerir a granularidade da energia radiante.

Por coincidência, os Prémios Nobel de Física e de Química 2014 estão relacionados com a luz, e os de 2015 com o Sol. Quanto a estes últimos, o de Física, atribuído a Kajita e a McDonald, pela «descoberta das oscilações do neutrino», foi feito, em parte, com neutrinos solares; o de Química, atribuído a Lindhal, Modrich e Sancar «pelos estudos mecanísticos de reparação do ADN», incluiu a eliminação dos dímeros de timina devidos à radiação ultravioleta solar.

De notar que a forma da representação convencional de um laser, designadamente em símbolos de perigo, Figura 2, tem algumas semelhanças óbvias com o símbolo do AIL, se excluirmos o feixe direccional específico.



Figura 2 – Representação convencional de um laser

Donde provieram as ideias para o símbolo do AIL, que pretende expressar aspectos essenciais da luz? Como tem por elemento central o Sol, principal fonte de luz natural (e, também, artificial, por via indirecta), é interessante examinar as representações que este tem tido ao longo dos séculos, e que resumem os seus atributos sensíveis.

**Disco Solar.** Atrás de nevoeiro, de nuvens não muito espessas, ou reflectido por um espelho de água, o Sol não ofusca e apresenta-se como um disco perfeito. Este também se vê, por vezes, ao amanhecer e no ocaso, embora deformado

\* Baseado, em parte, na comunicação apresentada por ocasião da jubilação do Prof. Hugh Burrows (Universidade de Coimbra), a quem é dedicado este trabalho.

pela refração atmosférica. O *disco solar* é, assim, a representação mais simples e mais antiga do Sol, entidade desde sempre considerada imutável e incorruptível. Quando, na Europa do séc. XVII, Scheiner, Galileu e outros observaram as manchas solares [2], a incredulidade, primeiro, e o espanto, depois, foram grandes, dando origem, em França - pelo menos -, à expressão, ainda hoje usada, *Il y a des taches dans le soleil*, para significar a imperfeição do que parecia perfeito (aplicada, principalmente, a pessoas [3]). Encontramos o disco solar em inúmeros contextos e épocas, da pré-história à actualidade, por exemplo na ancestral bandeira do Japão, Figura 3, onde é vermelho, por se referir ao Sol Nascente.

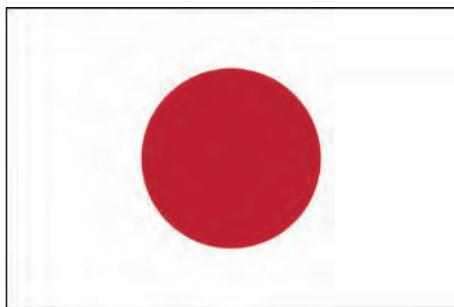


Figura 3 – O disco solar na bandeira do Japão

**Sol Irradiante.** Os raios crepusculares, observação atmosférica comum, Figura 4, permitem simbolizar a irradiação solar, juntando-se raios ao disco de luz.

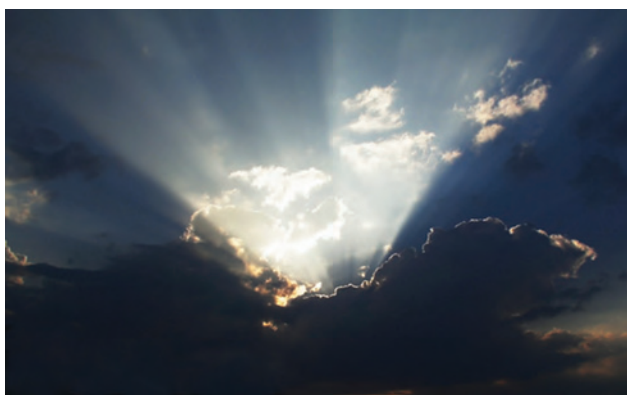


Figura 4 – Imagem de raios crepusculares

É uma representação solar que se encontra já em pinturas rupestres e é, talvez, a mais usada pelas crianças (provavelmente por imitação). Na Figura 5 apresenta-se – o que parece ser – um destes sóis, integrado num texto em escrita do sudoeste (ou tartéssica), linguagem ainda hoje incompletamente decifrada, que se lê da direita para a esquerda.



Figura 5 – Fragmento de texto numa lápide, em escrita do sudoeste, datado da Idade do Ferro (Museu Regional de Beja)

No Antigo Egipto usou-se, durante algum tempo, um Sol Irradiante assimétrico, o *Aten*, apenas com raios descendentes, que terminavam em mãos.

**Sol Flamejante.** No entanto, para além da luz que emana, o Sol aquece (comporta-se, aproximadamente, como um corpo negro com uma temperatura de 5800 K). Por analogia com um fenómeno quotidiano, o fogo, temos assim o *Sol Flamejante*, Figura 6, um círculo rodeado por línguas de fogo que dele irrompem. O alaranjado, comum em chamas, provém do ubíquo sódio, na forma atómica, cuja emissão é dominada pela linha D. O Sol Flamejante é um *sol químico*, cujos calor e luz proviriam de reacções de combustão, ideia antiga que se manteve até meados do séc. XIX, quando se concluiu da impossibilidade de uma combustão tão duradoura. Anteriormente, alguns teólogos haviam mesmo situado o Inferno neste astro.



Figura 6 – Exemplo moderno de sol flamejante

A radiação solar *infravermelha*, descoberta por William Herschel em 1800, e que este disse ser constituída por *raios caloríficos*, corresponde a quase metade da energia radiada pelo Sol. A sensação de calor devida à exposição directa da nossa pele ao Sol resulta, em grande parte, da absorção da radiação infravermelha. A fracção de radiação visível absorvida depende muito do tipo de pele, variando, muito aproximadamente, entre 60% e 90%, consoante a pigmentação. A absorção no visível é devida principalmente à melanina e à hemoglobina (sobretudo na forma oxigenada) e, no infravermelho (próximo e médio), à água.

**Sol em Esplendor.** A natureza dual da irradiação solar é reforçada usando-se conjuntamente os raios de luz e as línguas de fogo. Por razões de simetria, são quase sempre dispostos de forma alternada. É o *Sol em Esplendor* ou *em Glória*, de que são exemplos o sol jesuítico (séc. XVI) e a insígnia da Smithsonian Institution (instituição dedicada «ao aumento e difusão do conhecimento»), Figura 7.



Figura 7 – O sol jesuítico (Companhia de Jesus) e a insígnia da Smithsonian Institution

Encontramos a mesma simbologia em representações de Nossa Senhora da Conceição, Figura 8, baseadas na visão descrita no *Apocalipse*. Luz e calor são «efeitos próprios



**Figura 8** – O Sol em Esplendor numa imagem barroca de Nossa Senhora da Conceição (séc. XVIII, Igreja da Pena, Lisboa), «vestida de Sol, com a Lua debaixo dos pés» e uma coroa de doze estrelas na cabeça». Coroa que encontramos - sobre um fundo azul -, numa certa bandeira (veja-se CVCE.eu).



**Figura 9** – O jovem Rei-Sol na figura de Apolo, no *Ballet Royal de la Nuit* (1653)

do Sol», declara o Padre Manuel Bernardes na obra com o mesmo título (1696), em que luz significa entendimento e calor significa amor.

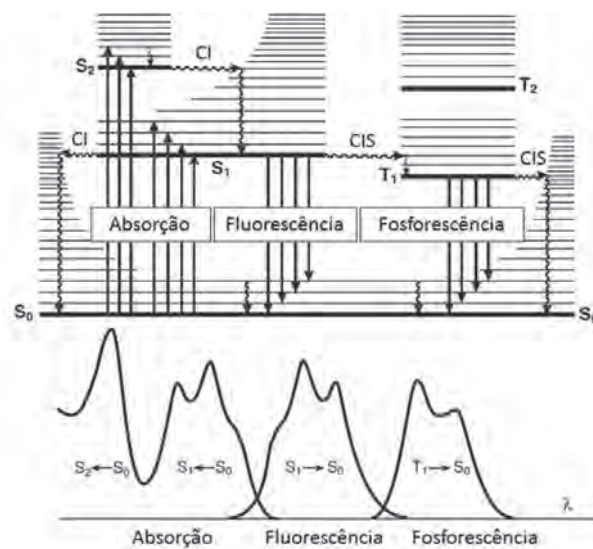
Luís XIV, Rei-Sol tardio – serôdio, até – na história da Humanidade [4], recorreu abundantemente à imagem do Sol em Esplendor, como se pode ainda ver nas decorações do Palácio de Versalhes. Aos 15 anos incompletos, protagonizou o sol nascente, na cena final do *Ballet de la Nuit*, de Cambefort (e outros), Figura 9, recriado no filme *Le Roi Danse* (2000).

A representação do Sol com os dois tipos de raios encontra-se também na heráldica medieval. Mas parece ser possível recuar muito mais, atendendo às estelas que simbolizam o deus Shamash (Babilónia, ca. 2100 a.C.), Figura 10.



**Figura 10** – Pormenor de uma estela referente ao deus Shamash (Museu do Louvre)

Curiosamente, as mesmas representações de luz e de calor surgem no diagrama de Perrin-Jablonski, Figura 11, concebido por fotoquímicos do séc. XX [5].



**Figura 11** – Diagrama de Perrin-Jablonski, em que os processos radiativos (isto é, de absorção e emissão de radiação) são representados por linhas rectas, e os processos não radiativos (podendo envolver libertação de calor) são representados por linhas onduladas

**Sol personificado.** Para além dos atributos referidos, o Sol pode ainda ser personificado, por vezes com a face bonacheirona de um deus benfazejo, Figura 12. Quem não recorda a fábula do Sol e do Vento?



Figura 12 – O Sol sorridente, símbolo do movimento anti-nuclear desde 1975



Figura 13 – O Sol personificado. Da esquerda para a direita: numa das gravuras de Dürer sobre o *Apocalipse* (1498); No claustro do Mosteiro dos Jerónimos (1.ª metade do séc. XVI); na abóbada da Igreja de S. Francisco, em Évora (séc. XV-XVI); tal como figura na bandeira da Argentina

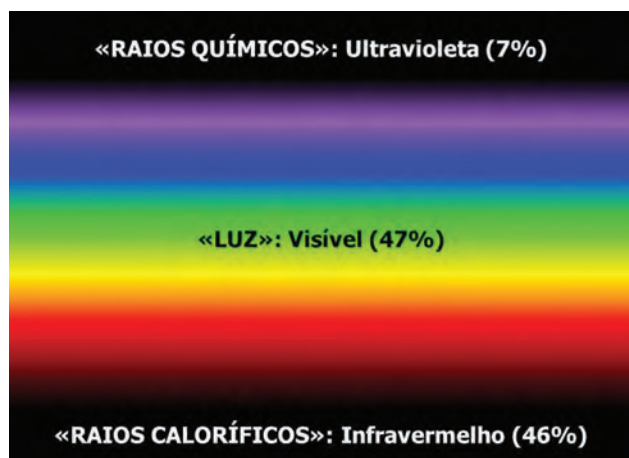


Figura 14 – Os três principais tipos de radiação electromagnética solar (durante algum tempo ditos raios químicos, raios coloríficos e raios caloríficos), com a respectiva repartição energética (fora da atmosfera terrestre)

Mas o Sol pode também ter um ar sério, inexpressivo ou impassível, Figura 13.

Sol. Apolo. Hélio. Rá. Shamash. Ah Kin. Suria. Amatera-su... Divindade de mil nomes, um por cada povo e época. Deus ridente e seguro, espalhando diária e infalivelmente a luz (e o calor!), salvo em raros momentos de fraqueza e dúvida, eclipses a pedir com urgência sacrifícios humanos restauradores. Outrora, saudava-se o renascer da Natureza, a cada solstício de Inverno, com ritos pagãos (diz-se ser esta a origem remota da data do Natal). E o culminar daquela, no solstício de Verão, era celebrado à luz de grandes

fogueiras (como é tradição nos Santos Populares). Nos dias de hoje, o Sol ainda é lembrado semanalmente – em algumas línguas –, mas os templos em que os seus adoradores se prostram desfizeram-se em areia.

### 3. OS RAIOS QUÍMICOS

Existirão apenas «luz e calor» na radiação electromagnética solar? Sabemos que não. A acção redutora da luz sobre a prata foi descoberta por Scheele, em 1777, com cloreto de prata. Ritter (1801) e, quase em simultâneo, Wollaston (1802), usando um prisma, estabeleceram a existência de um terceiro tipo de radiação, situada na zona obscura que se segue ao violeta: O cloreto de prata colocado nessa zona, onde não se via luz, escurecia mais depressa (devido à formação de prata metálica) do que o que ficava sob a luz violeta. Era o efeito de raios invisíveis, *ultravioletas*, Figura 14. Pelo maior efeito transformador, Wollaston chamou-lhes *raios químicos*.



Stokes observou, em 1852, que esta “luz negra”, como por vezes se diz, pode ser convertida em “luz visível” usando a fluorescência da quinina (já descrita por John Herschel, filho de William Herschel), Figura 15. Ao mover um tubo de ensaio contendo uma solução deste composto ao longo do espectro solar – de novo obtido com um prisma –: «It was certainly a curious sight to see the tube instantaneously light up when plunged into the invisible rays: it was literally dar-

Figura 15 – À esquerda: Sulfato de quinina («das quininas de S. Tomé»), um anti-malárico clássico, e alguns pedaços de casca da quinina, donde era extraído, bem como a estrutura da quinina. À direita: A água tônica, que contém quinina (60 a 70 mg/L), vista com luz ambiente (incolor) e sob UV-A (fluorescência azul), e os espectros de absorção e emissão da quinina, que demonstram *claramente* a lei de Stokes



kness visible. Altogether the phenomenon had something of an unearthly appearance» [5,7].

A radiação ultravioleta solar que atinge a superfície terrestre corresponde ao intervalo 290 nm - 380 nm, convencionalmente dividido em ultravioleta A, UV-A (320 nm - 380 nm) e ultravioleta B, UV-B (290 nm - 320 nm). A radiação ultravioleta solar de maior energia, no ultravioleta C, UV-C (200 nm - 290 nm), é completamente absorvida na estratosfera pelo ozono e pelo O<sub>2</sub> atmosféricos. Já a radiação UV-B, responsável tanto pela síntese da vitamina D como por cancros cutâneos (o ADN absorve abaixo dos 320 nm, sofrendo degradação fotoquímica, como se referiu - e a sua reparação nem sempre é eficaz), entre outros efeitos nocivos, é parcialmente transmitida, numa proporção que depende da concentração (integrada) de ozono. A radiação UV-A não é absorvida na atmosfera, sendo apenas afectada pela difusão [8], e também tem alguns efeitos adversos.

#### 4. OS LIMITES DO VISÍVEL

A região visível do espectro electromagnético, que corresponde aproximadamente ao intervalo entre 380 nm e 780 nm, nada tem de especial, do ponto de vista físico. Mas, sendo o homem a medida de todas as coisas (Protágoras), a radiação desse intervalo tem um nome próprio: luz, cunhado muito antes de se saber o que era radiação electromagnética, e que o espectro visível se prolongava, sem descontinuidade, quer para os menores comprimentos de onda (ultravioleta), quer para os maiores (infravermelho). Deste modo, “luz visível” parece ser uma redundância, e “luz negra” um contra-senso. No entanto, os limites do intervalo são definidos por convenção, pois não são universais, dependendo a resposta fisiológica da idade, entre outros factores. Por exemplo, a transmitância do cristalino, Figura 16, decresce de forma pronunciada e contínua a partir dos trinta anos de idade, principalmente na região violeta-azul. Fala-se, assim, por vezes, em luz ultravioleta e em luz infravermelha.

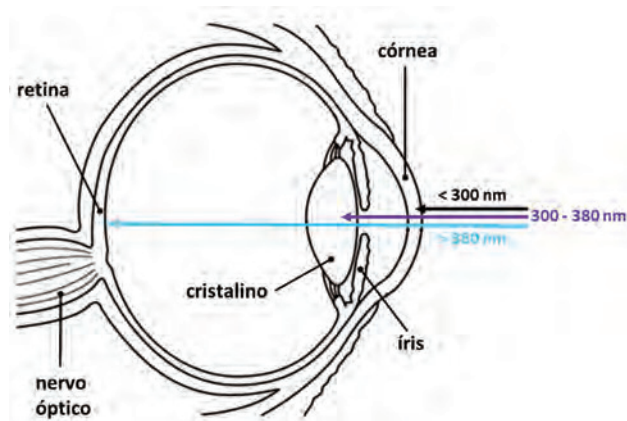


Figura 16 – Esquema do olho humano

Como justificar que a resposta do olho humano esteja (aproximadamente) contida no intervalo entre 380 nm e 780 nm? O limite inferior, 780 nm (ou menos), compreende-se, dado o espectro de absorção electrónica do retinal, cromóforo da rodopsina, por sua vez contida nos recepto-

res (cones e bastonetes) espalhados pela retina, Figura 16. No entanto, a absorção, se começa nos setecentos e tantos nm, não termina a 380 nm, sabendo-se haver resposta dos receptores até aos 300 nm, pelo menos (abaixo deste comprimento de onda, as proteínas começam a absorver radiação, sobretudo devido ao triptofano – e a barreira, no olho, passa a ser a córnea). A explicação está na acção filtrante do cristalino, que contém um composto específico, glicosido de 3-hidroxiquinurenina, um metabolito do triptofano, que absorve significativamente a partir dos 380 nm (supõe-se que para reduzir a aberração cromática). De facto, todos aqueles que não possuem cristalino (olho afáquico), seja por defeito de nascença, acidente ou operação às cataratas (sem que este tenha sido substituído por uma lente com características espectrais idênticas), conseguem ver radiação ultravioleta. Esta é descrita como tendo uma tonalidade violeta-azulada, o que pode ser entendido pela forma da resposta espectral dos três receptores da cor (cones) no UV [5].

#### 5. A LUZ E A NOMENCLATURA QUÍMICA

É nas estrelas que se formam os elementos químicos, com excepção do hidrogénio [9]. No nosso Sol, o produto principal é - por enquanto - o hélio que, aliás, aí foi descoberto, por observação espectroscópica de uma risca desconhecida [10]. A descoberta a partir dos respectivos espectros de absorção ou de emissão sucedeu, no total, com seis elementos:

**Hélio** (Lockyer, 1868): Gr. *helios*, Sol.

**Gálio** (Boisbaudran, 1875): L. *Gallia*, França.

**Hólmio** (Cleve, Delafontaine e Soret, 1878): L. *Holmia*, Estocolmo.

**Samário** (Boisbaudran, 1879): do mineral *samarskite*.

**Disprósio** (Boisbaudran, 1886): Gr. *dysprositos*, difícil de obter.

**Európio** (Demarçay, 1901): de *Europa*.

A emissão do hélio, amarelada-alaranjada, possui uma risca intensa característica, D<sub>3</sub>, muito próxima da risca D do sódio [10]. A emissão do gálio possui uma risca característica no violeta. Já a emissão do európio pode ser azulada ou avermelhada, consoante se trata de Eu(II) ou Eu(III), com pouca influência dos ligandos. A emissão vermelha pode ser facilmente observada nas notas de euro, quando sujeitas a radiação ultravioleta.

Outros quatro elementos devem o seu nome à cor conferida à chama em que são introduzidos, devida aos respectivos espectros de emissão atómica:

**Césio** (Bunsen e Kirchhoff, 1860): L. *caesium*, azul celeste.

**Rubídio** (Bunsen e Kirchhoff, 1861): L. *rubidus*, rubro.

**Tálio** (Crookes, 1861): Gr. *thallos*, talo ou rebento verde.

**Índio** (Reich e Richter, 1863): com a cor do *indigo* (ou anil).

Também os seguintes sete elementos têm um nome relacionado com a sua cor, quando puros ou em combinação:

**Cloro** (Scheele, 1774): Gr. *chloros*, verde claro.

**Crómio** (Vauquelin, 1797): Gr. *chroma*, cor.

**Zircónio** (Klaproth, 1789): Ár. *zargun*, dourado.

**Írídio** (Tennant, 1803): L. *iris*, arco-íris.

**Ródio** (Wollaston, 1803): Gr. *rhodon*, rosa.

**Iodo** (Courtois, 1811): Gr. *iodes*, violeta.

**Praseodímio** (Welsbach, 1885): Gr. *prasios didymos*, gémeo verde.

Finalmente, existem três elementos cujos nomes estão associados a radiação (electromagnética ou corpuscular):

**Fósforo** (Brand, 1669): Gr. *phosphoros*, portador de luz.

**Rádio** (Pierre e Marie Curie, 1898): L. *radius*, raio.

**Actínio** (Debiere, 1899): Gr. *aktinos*, raio.

A designação *fosforescência* para uma emissão prolongada de luz, sem calor associado, vem da Antiguidade Clássica, e qualquer substância com essas propriedades era designada por *fósforo* (era também esse o nome antigo da *Estrela d'Alva* - o planeta Vénus enquanto “estrela da manhã”). A emissão podia ser consequência de, por exemplo, aquecimento (*termoluminescência*) ou exposição prévia ao Sol (um caso de *fololuminescência*). No elemento químico fósforo, a emissão resulta de uma combustão espontânea, quando o sólido é exposto ao ar, e a espécie responsável é um excímero (dímero excitado, instável no estado fundamental) do monóxido de fósforo, que se forma durante a combustão, na mistura gasosa junto ao sólido. Trata-se, em rigor, de *quimioluminescência* (presentemente, a definição de fosforescência é diferente e mais restritiva, Figura 11, não se aplicando à luminosidade do fósforo).

Nos dois outros elementos, a emissão de luz é indirecta e resulta da sua elevada radioactividade, que ioniza e excita moléculas próximas, como o  $N_2$  do ar, tornando-as luminescentes (*radioluminescência*).

Um outro elemento, o flúor, está associado, pelo nome, ao fenómeno de *fluorescência*, mas não devido às suas propriedades luminosas, que não tem. De facto, as palavras flúor e fluorescência têm a mesma raiz, *fluores*, latinização, devida a Agricola (*Bermannus sive de re metallica*, 1530), do nome dado pelos mineiros alemães a um mineral, *flusse*, que depois se chamou *espato-flúor* (alemão *flußspat*, francês *spath-fluor*, inglês *fluorspar*) [11] e, muito mais tarde, *fluorite*. Trata-se de fluoreto de cálcio impuro, servindo, na época, em fundições, como *fundente* de metais, facilitando a sua fusão e fluxo (ou seja, um *fluidificante*, se usarmos um termo emprestado à Farmacologia), tal como sucede com a castina (calcário). A fluorite pura é transparente, mas o mineral é quase sempre colorido, devido a várias impurezas metálicas. Por ser fácil de riscar e partir (tem apenas 4 na escala de Mohs), não era valorizado como jóia, mesmo quando sem imperfeições nem opacidades e, assim, quando era púrpura, dizia-se ser uma falsa ametista, quando amarelo, um falso topázio, quando vermelho, uma falsa granada ou um falso rubi, quando verde pálido uma falsa água-marinha e, quando verde, uma falsa esmeralda [12]. No entanto, em 1819, Clarke, professor de mineralo-

gia em Cambridge, estudou e descreveu entusiasticamente um espécime «verde esmeralda» proveniente do norte de Inglaterra (condado de Durham), de variedade até então desconhecida: «The crystals [of the Durham fluor] surpass in magnificence and in the beauty of their crystallizations any other mineral substance I have ever seen.» [7] Esta fluorite tinha ainda uma particularidade muito rara: apresentava uma segunda cor (dicroísmo), «azul safira», se iluminada pelo Sol, Figura 17.



Figura 17 – A fluorite verde de Durham e o seu dicroísmo (mina de Rogerley)

Este dicroísmo do espato-flúor, e de outras substâncias, foi estudado por John Herschel, que o considerou – erradamente – um fenómeno superficial novo, dando-lhe, em 1845, o estrambótico nome de *dispersão epipólica*. Poucos anos depois, Stokes, também em Cambridge, reconheceu neste dicroísmo uma propriedade marcante, já referida a propósito da quinina: o desvio para maiores comprimentos de onda, da emissão em relação à absorção (lei de Stokes), e considerou que se tratava de uma reflexão especial, acompanhada de dispersão (mudança de comprimento de onda). Mas escreveu (1852): «Dispersive reflection. I confess I do not like this term. I am almost inclined to coin a word, and call the appearance fluorescence, from fluorspar, as the analogous term opalescence is derived from the name of a mineral» [5,7]. Assim surgiu a palavra *fluorescência*, associada a um mineral que, quando puro, é incolor e não fluoresce. A cor da fluorite de Durham é principalmente devida a samário (II), e a fluorescência a európio (II) [5,7].

E o flúor? Sabia-se, desde 1670, que o espato-flúor (fluorite), quando atacado por ácidos fortes, como o sulfúrico, produzia vapores corrosivos, que atacavam, por sua vez, o vidro. Tratava-se de um novo ácido, a que Lavoisier, no seu *Tratado*, chama *ácido fluórico*, e cujos sais eram os *fluatos* (fluoreto de cálcio = fluato de cal). A composição do radical fluórico era desconhecida, mas possuiria oxigénio (como todos os ácidos, segundo Lavoisier). Em 1811, em carta a Davy, Ampère sugere que o radical não possui oxigénio, como sucede com o cloreto no ácido clorídrico, e propõe o nome *flúor*. Davy, depois de várias experiências, confirma a semelhança com o cloro, e adopta a designação de Ampère [13]. O isolamento do flúor (sob a forma de  $F_2$ ) só foi conseguido por Moissan em 1886, por via electroquímica, após sofrer quatro intoxicações graves. Anteriormente, os vapores de HF já tinham provocado a morte de vários químicos que tentavam isolar o flúor [14].

Temos, como se viu, um total de vinte elementos cujos nomes estão associados à luz. Se agora passarmos aos compostos químicos, poderemos certamente enumerar milha-

res de nomes não sistemáticos, principalmente devidos à cor que possuem, ou à de algum composto de origem a partir do qual são nomeados. Mas há também nomes relacionados com a luz por outras razões, por exemplo amoníaco (composto de Amon-Rá, deus egípcio do Sol), foscénio (gerado pela luz), fluoreno (por ser fluorescente) e luminol (por ser quimioluminescente).

Modernamente, usa-se a designação *fluoróforo* para qualquer grupo fluorescente (v. Figura 15), à semelhança de *cromóforo* (o que confere cor) para qualquer grupo absorvente. E ainda as categorias genéricas *luciferina* (substrato) e *luciferase* (enzima), devidas a Dubois [15], para descrever a bioluminescência, sendo *lucifer* a forma latina do grego *phosphoros*. Bioluminescência de que é exemplo o *pirilampo*, Figura 18, nome erudito proposto «nas Conferencias Academicas, que se fizeraõ no ano de 1696 na livraria do Conde da Ericeira» [16], para substituir o vernáculo vicentino com que se designava este «insecto luzente». Recorreu o proponente (o próprio Bluteau?) a Plínio, que usara o grego *lampyris*, de *lampas* (tocha) e *pyr* (fogo) [16]. «A alguns pareceo este nome pirilampo affectado, outros foraõ de parecer, que se admitisse em obras Epicas (...)»



Figura 18 – Exemplar de *luciola lusitanica* (Praia da Adraga, Sintra)

Encontramos o neologismo na obra poética da Marquesa de Alorna (Alcipe), designadamente na cantiga (muito provavelmente nunca musicada) [17]:

*A um pyrilampo,*

Encantador pyrilampo,  
Adorno da noite em Maio,  
Vem luzir neste meu canto,  
Dá-me desses teus um raio.

(...)

Não queria viver mais  
Que o tempo que tu existes:  
De que servem tantos dias  
Quando são todos tão tristes?

Luz biológica, luz efémera, ao contrário da *Lux Aeterna* (parte final do *Requiem* antigo), que anula as trevas e o silêncio, também eterno, dos espaços infinitos [18].

## 6. CONCLUSÃO

Tocámos ao de leve em alguns aspectos importantes – ou só curiosos – da luz, nas suas relações com a química e com a biologia. Muitas das aplicações actuais da Fotoquímica, de que não se falou, são descritas, em pormenor, no livro *Applied Photochemistry* (Springer, 2013), editado por Rachel Evans, Peter Douglas e Hugh Burrows, cuja leitura se recomenda vivamente.

## REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] B. L. Diffey, *Methods* **28** (2002) 4-13
- [2] A. Secchi, «Le Soleil», 2<sup>o</sup> éd., Gauthier-Villars, Paris, 1875
- [3] Existe, em Portugal, uma saborosa expressão popular com o mesmo sentido, certamente muito mais antiga: *santo de pau carunchoso*.
- [4] O nome do faraó Tutankamon (1332-1323 a.C.) (filho simbólico do Sol, isto é, de Amon-Rá) significa «a imagem viva (*tutank*) de Amon». Já o seu progenitor Amenófis IV (tema da ópera *Akhnaten* de Philip Glass) promulgara o culto exclusivo do Sol.
- [5] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, «Molecular Fluorescence. Principles and Applications», Wiley-VCH, Weinheim, 2012
- [6] Os sais de prata estiveram na base da *fotografia* (termo devido a John Herschel, que também inventou a palavra *actinómetro*) durante mais de 150 anos.
- [7] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 731-738
- [8] L. O. Björn, (ed.), «Photobiology. The Science of Life and Light», 2<sup>nd</sup> ed., Springer, New York, 2008
- [9] Também há alguma formação de elementos na Terra, quer naturalmente (por exemplo de rádio, rádon, hélio e chumbo, provenientes da desintegração do urânio e do tório, e de carbono-14, devido aos raios cósmicos), quer artificialmente, por exemplo o flúor-18 e o tecnécio-99.
- [10] M. N. Berberan e Santos, *Química* **50** (1993) 34-42
- [11] Espato (alemão e francês *spath*, inglês *spar*) é um nome antigo para qualquer mineral facetado (clivável, ou seja, que se divide em lâminas ou fragmentos igualmente facetados) e que portanto tem arestas, como uma *espada* (*spear*). Os espatos mais vulgares são o feldspato, presente no granito, e a calcite, com a forma mais pura chamada Espato da Islândia.
- [12] Vicente Coelho de Seabra Silva e Telles, «Elementos de Chimica», Parte II, Coimbra, 1790
- [13] J. R. Partington, «A History of Chemistry», vol. 4, Macmillan, London, 1964
- [14] M. E. Weeks, «Discovery of the Elements», *J. Chem. Educ.*, 5<sup>th</sup> ed., 1948
- [15] R. Dubois, «La vie et la lumière», Félix Alcan, Paris, 1914
- [16] R. Bluteau, «Vocabulario portuguez e latino», Coimbra, 1712-1728

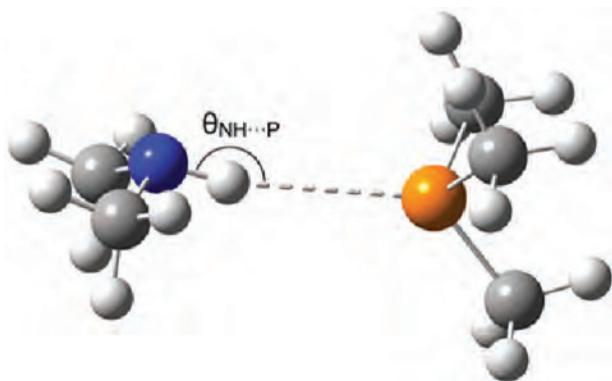
[17] «Obras poéticas de D. Leonor d'Almeida Portugal Lorena e Lencastre, Marquiza d'Alorna, Condessa d'Assumar e d'Oeyhausen, conhecida entre os poetas portugueses pelo nome de Alcipe», Tomo II, p. 263, Imprensa Nacional, Lisboa, 1844. Veja-se também, no mesmo volume, o apólogo *O Pylilampo e o Sapo*, p. 351.

[18] «Le silence éternel de ces espaces infinis m'effraie» (Blaise Pascal, *Pensées*, Gallimard, 2004). A *Lux Aeterna* de Ligeti foi usada no filme *2001: Odisseia no Espaço* (1968).

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

## LIGAÇÃO DE HIDROGÉNIO ENVOLVENDO ÁTOMOS DE FÓSFORO

Investigadores na Dinamarca detectaram, pela primeira vez, uma ligação de hidrogénio entre um átomo de fósforo e N-H, em fase gasosa.



As ligações de hidrogénio têm sido estudadas extensivamente nos últimos anos e as técnicas espectroscópicas têm tido algum sucesso na sua identificação, em particular das que envolvem os átomos de F, O, N ou S.

O fósforo é considerado um elemento que produz interações fracas deste tipo e até agora não tem havido evidências claras na identificação de ligações de hidrogénio envolvendo estes átomos. No entanto, uma equipa de investigadores da Universidade de Copenhaga identificou recentemente uma ligação de hidrogénio N-H...P num aducto de dimetilamina-trimetilfosfina no estado gasoso, usando FTIR. Os investigadores concluíram que o carácter aceitador do fósforo nestas interações é semelhante ao do enxofre.

(Fontes: “IR spectroscopy stretches knowledge of hydrogen bonding”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/11/rare-hydrogen-bond-phosphorus> e K.H. Møller, A.S. Hansen, H.G. Kjaergaard, “Gas Phase Detection of the NH–P Hydrogen Bond and Importance of Secondary Interactions”, *J. Phys. Chem. A*, 119 (2015) 10988-10998)

Paulo Mendes  
(pjpgm@uevora.pt)



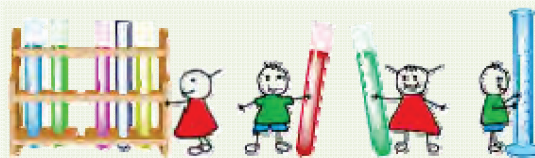
Contribua para a  
**BOA QUÍMICA** das  
suas revistas!



## Química para os mais novos

**Marta C. Corvo**

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



### Introdução

O objectivo da actividade proposta nesta edição pretende ser um estímulo ao pensamento científico. A partir de um material comum - as gomas - tentaremos prever o que irá acontecer ao efectuar uma experiência muito simples. As gomas são constituídas essencialmente por gelatina e açúcar. O que irá acontecer quando as mergulharmos em água? A ideia será formular uma hipótese e testá-la para justificar o que observamos. A difusão e a osmose serão os conceitos que nos permitirão encontrar a explicação.

### A ciência das gomas



#### Material:

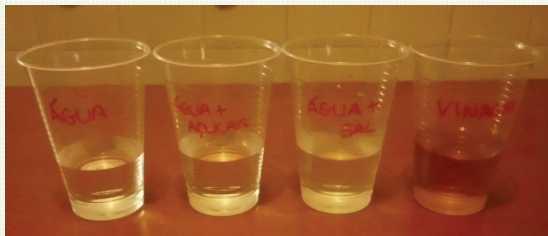
- 4 Copos de plástico transparente
- Gomas (pelo menos 8 unidades iguais)
- Açúcar
- Sal de cozinha
- Vinagre
- Água
- Copo medidor
- Colher de sopa
- Régua
- Marcador
- Balança
- Papel absorvente



#### Procedimento:

1. Com o auxílio do marcador, identificar 4 copos com **água**, **água + açúcar**, **água + sal** e **vinagre**.
2. Adicionar 50 mL de água a três dos copos, no quarto colocar 50 mL de vinagre.

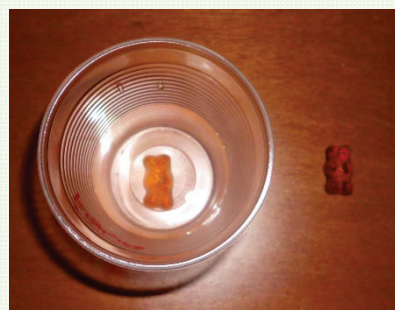
3. Adicionar uma colher de sopa do produto respectivo aos copos identificados com **açúcar** e **sal**. Estes são os nossos solutos. Misturar com o auxílio da colher para obter soluções límpidas.



4. O que irá acontecer quando colocarmos uma goma em cada um destes copos?  
Sugestão:

Questão	Hipótese
O que acontecerá se colocarmos uma goma dentro de água?	<p>a) A goma ficará do mesmo tamanho.</p> <p>b) A goma ficará com um tamanho maior.</p> <p>c) A goma ficará com um tamanho menor.</p>

5. Chegou o momento de testarmos as nossas hipóteses com a *experiência* – vamos colocar uma goma em cada um dos copos. Em cada um dos casos, vamos guardar uma goma exactamente igual, inalterada.
6. Observar as gomas após uma hora. Será necessário retirá-las cuidadosamente do copo. Como poderemos determinar a variação do tamanho? Utilizar a régua e/ou a balança. Manter sempre a goma original para comparação (o controlo). Após as primeiras medições voltar a colocar cada goma no copo até perfazer 24 horas.



7. Registrar o comprimento das gomas bem como o seu peso no quadro das observações após 1 hora e após 24 horas.



Goma depois de estar em água e controlo

Goma depois de estar em água+sal e controlo



Goma original



Goma depois de estar em água

Observações:

Líquido	Inicial	Após 1 hora	Após 24 horas
Água			
Água + açúcar			
Água + sal			
Água + vinagre			

8. A que se deverão as diferenças de comportamento em cada um dos copos? Formular as **Conclusões**.

**Explicação:**

Os ingredientes principais das gomas são gelatina e açúcar. A gelatina é um polímero obtido a partir do colagénio - o principal componente do tecido conjuntivo que tem o papel de dar firmeza à carne, à pele e aos tendões. A gelatina é utilizada não só na alimentação, como em cosméticos e no revestimento de alguns medicamentos, entre muitas outras aplicações. As moléculas de gelatina formam uma rede tridimensional que retém a água e outras moléculas que lhe conferem sabor no seu interior. Esta rede tridimensional forma um gel. Ao colocarmos a goma dentro de água, vão acontecer fenómenos de **difusão** e **osmose**. Num líquido as moléculas estão em permanente movimento, e tendem a deslocar-se das áreas onde se encontram em maior concentração, ou seja onde são mais abundantes, para as áreas de menor concentração, onde existem menos. A este movimento chama-se de **difusão**. Pode ocorrer difusão através de membranas, ou seja através de estruturas que separam dois ambientes, como se fossem paredes. No entanto estas paredes são especiais porque algumas, só algumas, moléculas como a água podem atravessá-las. É o que acontece por exemplo nas nossas células, que também possuem uma membrana que é permeável, ou seja deixa passar só algumas moléculas – a este fenómeno chama-se de **osmose**. Na nossa experiência, a goma funciona como se fosse uma membrana. Quando a colocamos em água, observamos o tamanho da goma a ficar cada vez maior porque a água do exterior entrou para a rede tridimensional do polímero. A tendência será para que este movimento de difusão continue até que a concentração seja igual dentro e fora da goma – diz-se que fica então isotónica. Esta tendência é mais acentuada no copo que só contém água. No copo com a solução de açúcar, embora haja tendência para que a água entre na goma, uma vez que tanto na solução como na goma existe açúcar, a água entra mas com uma tendência ligeiramente menor do que no caso inicial. Quando colocamos a goma na solução salina, a goma fica praticamente do mesmo tamanho, ou mesmo diminui. Neste caso a solução tem uma elevada concentração de sal – o soluto, como tal a água que se encontra dentro da goma tem tendência para atravessar para fora, no sentido da maior concentração de soluto. Quando colocamos a goma em vinagre esta começa a desfazer-se porque o vinagre contém ácido acético e este vai dissolver a gelatina da goma.

**Bibliografia**

[1] Adaptado de *Investigating Osmosis using water and gummy bears – Minnesota Science Teachers education project*, em <http://serc.carleton.edu/sp/mnstep/activities/26990.html> (acedido em 23 de Setembro de 2015)





### EUROPT(R)ODE XIII – Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors

A conferência bienal EUROPT(R)ODE é uma das principais conferências em sensores ópticos. Desde 1992 que a conferência EUROPT(R)ODE tem sido um fórum para cientistas e engenheiros provenientes de universidades, institutos de investigação e da indústria de todo o mundo. A conferência atrai cerca de 300 participantes e concentra-se em todos os aspectos relacionados com a investigação, desenvolvimento e aplicações de sensores químicos ópticos e biosensores.

Os temas da conferência incluem: Novos receptores moleculares e indicadores; Nanomateriais para detecção óptica; Sensores e materiais sensores sustentáveis; Materiais para biosensores; Novos princípios de detecção (plasmónica; óptica não-linear; espectroscopia molecular; luminescência); Aplicações de sensores ópticos em: monitorização ambiental; Controlo de processos e segurança; Análise de alimentos; Diagnósticos médicos; *Lab-on-a-chip*.

[info@europrode2016.eu](mailto:info@europrode2016.eu)

<http://www.europrode2016.eu>



### 15<sup>th</sup> International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XV)

A HTMC-XV terá lugar de 29 de Março a 01 de abril de 2016, em Orleães e será a 15.<sup>a</sup> reunião de uma série de conferências que são realizadas a cada três anos, tendo a última ocorrido em Beijing, China, em 2012.

Esta conferência pretende reunir participantes de áreas tão diversas como Química, Ciência dos materiais, Metalurgia e Ciências da terra e planetária, que trabalham em fenómenos de alta temperatura em materiais sólidos e líquidos.

Os Tópicos da conferência são: Materiais fundidos, cerâmicas, vidros e materiais amorfos; Corrosão, estrutura de fase e processos metalúrgicos; Materiais terrestres e planetários a alta pressão e temperatura; Materiais para aplicações em energia nuclear; Materiais para energia solar: armazenamento e receptores; Materiais para aplicações aeroespaciais; Transporte, condução iónica e electrónica, densificação, interfaces e superfícies; Medições termodinâmicas a altas temperaturas; Interação entre teoria e modelação com experiência em materiais de alta temperatura;

Novos conhecimentos em ciência de materiais a temperaturas muito elevadas.

[htmc15@cnrs-orleans.fr](mailto:htmc15@cnrs-orleans.fr)

<http://htmc15.sciencesconf.org/>



### Solid Urban Waste Management - XXI IUPAC CHEMRAWN Conference

O objectivo da *XXI IUPAC CHEMRAWN Conference* é apresentar uma perspectiva abrangente sobre os actuais desafios da Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos e novos rumos para a sua exploração, especialmente através de uma abordagem "de resíduo a recurso". A conferência reunirá especialistas do "mundo urbanizado", bem como peritos de países em desenvolvimento, dando uma oportunidade quer a cientistas de várias áreas quer a organizações, decisores políticos e grupos envolvidos no controlo e certificação, para discutir tendências futuras e acções necessárias. Esta conferência será precedida de um Curso de Formação Avançada focado em estratégias emergentes de biotecnologia que visam valorizar os resíduos.

De entre os temas abordados destacam-se: Energia a partir de resíduos sólidos urbanos; Recuperação, transformação e reciclagem de materiais; De resíduos orgânicos a recursos; Educação para a gestão sustentável de resíduos.

[info@iupac-rome2016.it](mailto:info@iupac-rome2016.it)

[www.iupac-rome2016](http://www.iupac-rome2016)



### 9<sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA9)

A SPEA é uma série de reuniões Europeias que nos últimos 15 anos ganhou notoriedade entre as reuniões mais importantes em química solar e fotocatalise. A última reunião aconteceu em Salónica (2014). A próxima reunião será em Estrasburgo em 2016 (SPEA9) e decorrerá de 13 a 17 de Junho.

Para enfrentar os desafios actuais abordando as principais preocupações sociais sobre o meio ambiente, química sustentável e energia, o SPEA9 vai oferecer uma plataforma de discussão e de convívio para investigadores jovens e seniores e particularmente estudantes de doutoramento, bem como para as empresas envolvidas em Química solar e Fotocatalise.

Do programa constam lições plenárias e lições *keynote*, além de apresentações orais e em *poster*. Durante os quatro dias do encontro SPEA9 espera-se a difusão dos progressos da investigação mais avançada em fotocatalise e fotoquímica ambiental. O SPEA9 cobrirá áreas de investigação

tão variadas como: Tratamento / desinfecção da água e do ar; Novos materiais e processos de Fotocatálise solar; Fitoquímica ambiental; Produção de hidrogénio e utilização de dióxido de carbono; Superfícies funcionalizadas; Modelação e estudos sobre mecanismos; Aplicações comerciais e de normalização; Discussão sobre a natureza fundamental ou aplicada da investigação.

[spea9-contact@unistra.fr](mailto:spea9-contact@unistra.fr)  
<http://spea9.unistra.fr/>



### 27<sup>th</sup> European Colloquium on Heterocyclic Chemistry (EHC 2016)

O XXVII *European Colloquium on Heterocyclic Chemistry* terá lugar em Amesterdão, de 3 a 6 de Julho de 2016.

O EHC 2016 é evento que trata de todos os aspectos da química dos heterociclos contando com a presença de oradores e participantes do meio académico e da indústria. O objectivo do encontro é apresentar novos resultados, estimular interacções entre o meio académico e a indústria e criar a oportunidade para o estabelecimento de redes.

O programa científico incluirá 24 conferências plenárias/ convidadas para além de comunicações orais curtas seleccionadas de entre os resumos submetidos, bem como comunicações em *poster*.

[info@LDOrganisation.com](mailto:info@LDOrganisation.com)  
[http://www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle\\_menus=1238916009](http://www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238916009)



### 46<sup>th</sup> IUPAC World Polymer Congress (MACRO2016)

O 46<sup>th</sup> *IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2016)* terá lugar de 17 a 21 de Julho de 2016 em Istambul, Turquia. Trata-se da maior conferência multi-simpósio internacional dedicada a todos os aspectos da ciência e da engenharia de polímeros, sendo um encontro bienal da Divisão de Polímeros da IUPAC.

De entre os tópicos considerados pelo congresso, destacam-se: Desenvolvimentos recentes em síntese de polímeros; Caracterização de polímeros por técnicas novas e combinadas; Macromoléculas e Nanotecnologia; Macromoléculas em Biotecnologia e Medicina; Energia, óptica, e optoelectrónica; Polímeros e membranas com base em polímeros; Polímeros funcionais e inteligentes; Recursos renováveis e biopolímeros; Engenharia de polímeros, processamento e caracterização; Física de polímeros; Educação sobre polímeros; Polímeros industriais; Polímeros porosos e géis; Modelação e simulação de polímeros.

[y.yagci@macro2016.org](mailto:y.yagci@macro2016.org)  
<http://www.macro2016.org/>



### 23<sup>rd</sup> Conference on Isoprenoids

A 23<sup>rd</sup> *Conference on Isoprenoids* terá lugar em Minsk, República da Bielorrússia, entre 4 e 7 de Setembro de 2016. A conferência é organizada pelo Instituto de Química Bio-orgânica, pela Academia Nacional de Ciências da Bielorrússia, em cooperação com a Sociedade Química Checa, sendo reconhecida pela EuChemS. Esta série de eventos teve a sua origem 1966 por colaboração entre investigadores polacos e checos.

Esta conferência bienal junta investigadores de áreas como química, bioquímica, biologia e ecologia, interessados em diferentes aspectos dos isoprenóides e incluirá lições convidadas, comunicações orais e em painel que irão oferecer o máximo de informações no campo da química e bioquímica de isoprenóides (por exemplo, isolamento, análise, elucidação estrutural, reactividade, síntese e biossíntese), a sua actividade biológica e mecanismo de acção, vias metabólicas, aplicações, etc.

Os investigadores são encorajados a apresentar trabalhos que reflectam tendências actuais no estudo de isoprenóides incluindo por exemplo, o seu envolvimento na resolução de problemas de *design* de fármacos, em Ecologia química, Evolução química, Bio-sinalização, Química supramolecular e Nanomateriais entre outros.

[conf@isoprenoids-23.basnet.by](mailto:conf@isoprenoids-23.basnet.by)  
<http://isoprenoids-23.basnet.by>



**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 Costa de Caparica**

2<sup>nd</sup> International Symposium on Nanoparticles-Nanomaterials and Applications (2nd ISN<sup>2</sup>A-2016)

jlcm@fct.unl.pt

www.isn2a2016.com

**27 – 29 Janeiro 2016 em Ghent, Bélgica**

14<sup>th</sup> International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Separation Technology (HTC-14)

info@LDOrganisation.com

www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english

&clic\_menus=1238916061

**27 – 30 Janeiro 2016 em Kolkata, Índia**

11<sup>th</sup> 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 / 15<sup>th</sup> Iberian Peptide Meeting (EPI2016)

peptidesynthesisporto@gmail.com

www.fc.up.pt/epi2016

**18 – 20 Fevereiro 2016 em Florença, Itália**

ENERCHEM-1

www.enerchem-1.it

**13 – 16 Março 2016 em Bona, Alemanha**

Frontiers in Medicinal Chemistry

tg@gdch.de

www.gdch.de/veranstaltungen/tagungen/gdch-tagungen-2016/frontiers-in-medicinal-chemistry.html

**16 – 18 Março 2016 em Blankenberge, Bélgica**

13<sup>th</sup> Chemistry Conference for Young Scientists (ChemCYS 2016)

geert-jan.graulus@chemcys.be

www.chemcys.be

**20 – 23 Março 2016 em Graz, Áustria**

EUROPT(R)ODE XIII - Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors

info@europrode2016.eu

www.europrode2016.eu/

**29 Março – 1 Abril 2016 em Orleães, França**

15<sup>th</sup> International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC XV)

htmc15@cnrs-orleans.fr

htmc15.sciencesconf.org

**4 – 6 Abril 2016 em Berlim, Alemanha**

Green and Sustainable Chemistry Conference

conferenceinfo@elsevier.com

www.greensuschemconf.com/

**6 – 8 Abril 2016 em Roma, Itália**

Solid Urban Waste Management – XXI IUPAC CHEMRAWN Conference

mario.malinconico@ictp.cnr.it

www.iupac-rome2016.it

**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/

**23 – 27 Maio 2016 em Frejus, França**

French Conference on Catalysis (FCCAT 1)

fccat@sciencesconf.org

www.fccat.sciencesconf.org/

**6 – 10 Junho 2016 em Winnipeg, Canadá**

9<sup>th</sup> Conference of The World Mycotoxin Forum® / XIV<sup>th</sup>

IUPAC International Symposium on Mycotoxins (WMF-meetsIUPAC)

WMF@bastiaanse-communication.com

www.wmfmeetsiupac.org

**13 – 17 Junho 2016 em Estrasburgo, França**

9<sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA)

spea9-contact@unistra.fr

www.spea9.unistra.fr

**3 – 6 Julho 2016 em Amesterdão, Holanda**

27<sup>th</sup> European Colloquium on Heterocyclic Chemistry (EHC 2016)

info@LDOrganisation.com

www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english

&clic\_menus=1238916009

**3 – 8 Julho 2016 em Sydney, Austrália**

23<sup>rd</sup> IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC23)

j.harper@unsw.edu.au

www.icpoc23.unsw.edu.au/

**4 – 7 Julho 2016 em Barcelona, Espanha**

Formula VIII

formula8bcn@pacificworld.com

www.formula8bcn.com

**17 – 21 Julho 2016 em Istambul, Turquia**

46<sup>th</sup> IUPAC World Polymer Congress (MACRO2016)

bilge.yuksel@brosgroup.net

www.macro2016.org

**24 – 29 Julho em Jena 2016, Alemanha**

27<sup>th</sup> International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS 27)

felix.angermueller@conventus.de

www.isocs-27.org

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

Neste Boletim publicam-se entrevistas, reportagens, artigos solicitados e propostos, noticiário, recensões de livros e outras publicações e correspondência dos leitores. É incentivada a submissão voluntária de manuscritos de carácter relativamente geral e escritos de modo a despertar interesse a um vasto leque de leitores.

O QUÍMICA, embora não sendo especializado na História e Filosofia da Química, encoraja a submissão de contribuições nesta área, podendo também incluir artigos de autores especialmente convidados para publicarem sobre temas específicos deste domínio.

## NORMAS DE COLABORAÇÃO E INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES

- Os manuscritos devem ser enviados por correio electrónico, para o endereço **bquimica@quimica.uminho.pt**, dirigidos ao Editor do QUÍMICA. O material submetido deverá conter o seguinte:
  - Um arquivo **MS Word** com as figuras e tabelas incorporadas. O texto deve ser escrito com espaçamento duplo. Tabelas, gráficos e ilustrações devem ser numerados e incorporados com as respectivas legendas descrevendo sumariamente o seu conteúdo. As citações longas devem ficar destacadas no texto; as curtas devem ser colocadas entre aspas.
  - Um arquivo adicional devidamente identificado, por cada gráfico ou ilustração, em formato **JPEG** ou **TIFF**, com a resolução adequada a uma boa reprodução gráfica no tamanho original.
- Os manuscritos devem conter **um resumo em português e outro em inglês** (50 a 200 palavras); igualmente **o título deverá ser em português e em inglês**. Salvo casos excepcionais, os textos não devem exceder cerca de 30 000 caracteres.
- Os manuscritos devem seguir, tanto quanto possível, as recomendações da IUPAC quanto à nomenclatura e unidades.
- As referências devem ser numeradas sequencialmente à medida que sejam citadas ao longo do texto e indicadas por um número colocado entre parênteses rectos (por exemplo: [1] ou [2,3] ou [4-8]). As referências devem ser compiladas no fim do texto, obedecendo aos seguintes formatos:

### Livros:

[1] S.J. Formosinho, "Fundamentos de Cinética Química", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982

[2] R.S. Turner, *University Reformers and Professional Scholarship in Germany, 1760-1806*, in L. Stone (ed.), "The University in Society", Princeton University Press, Princeton, 1974, 495-531

[3] R.S. Turner, *op. cit.*, 496-497

### Publicações Periódicas:

[4] G. Krager, *Nachr. Chem.* **53** (2005) 136-138

[5] A.N.L. Lopes, J.G. Ferreira, *Anal. Biochem.* **342** (2005) 195-197

### Fontes Manuscritas:

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

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

### Endereços Electrónicos:

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

[7] SDBS Web: <http://www.aist.go.jp/RIODDB/SDBS> (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, acessado a 01-01-2015).

- Os agradecimentos devem ser colocados no fim dos artigos, antes das referências.
- O corpo editorial acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores. Com base nas apreciações obtidas, será decidida a aceitação, a recusa ou eventualmente a revisão dos textos pelos autores antes de ser tomada uma decisão definitiva.
- Em casos especiais, sujeitos à concordância da Comissão Editorial do QUÍMICA, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.
- Os manuscritos submetidos para publicação no QUÍMICA não podem ser submetidos a outras revistas. A reprodução de figuras já publicadas carece da devida autorização pelo detentor dos direitos. A autorização para reproduzir imagens é inteiramente da responsabilidade do autor, o que deverá ser referido nos casos em que se aplique.
- Os direitos de autor dos artigos publicados são propriedade da Sociedade Portuguesa de Química, não se autorizando a sua reprodução total ou parcial, mesmo sob a forma de tradução numa língua diferente, salvo com autorização escrita da Comissão Editorial.
- No caso dos autores desejarem corrigir as provas dos textos aceites para publicação, deverão indicá-lo expressamente aquando da submissão do manuscrito.
- As provas tipográficas dos artigos em co-autoria, bem como as separatas, serão enviadas para o autor, correspondente a menos que o Editor seja informado do contrário.
- A inobservância de qualquer das normas de colaboração poderá levar à devolução do texto recebido.

### CONTACTOS:

Editor do QUÍMICA - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química: **JOÃO PAULO ANDRÉ**

Departamento de Química - Universidade do Minho - 4710-057 Braga

Tel.: 253 604 383 - E-mail: [bquimica@quimica.uminho.pt](mailto:bquimica@quimica.uminho.pt)