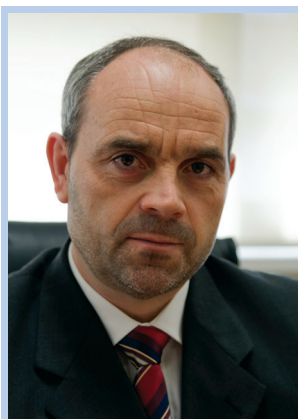


Índice

Editorial	2
Coluna do Presidente	3
Noticiário SPQ	4
Artigos	
Poderão os líquidos iónicos revolucionar a indústria farmacêutica?	7
<i>Ana Teresa Silva, Ricardo Ferraz, Cátia Teixeira, Cristina Prudêncio, Paula Gomes</i>	
A Economia Circular na procura de soluções para o tratamento de águas residuais	15
<i>Vânia Calisto, Carla Patrícia Silva, Guilaine Jaria, Catarina I.A. Ferreira, Diana L.D. Lima, João A.B.P. Oliveira, María Victoria Gil, Marta Otero, Valdemar Esteves</i>	
Concentradores solares luminescentes: o que são e para que servem	22
<i>S.F.H. Correia, A.R. Frias, P.S. André, R.A.S. Ferreira, R.C. Evans, e L.D. Carlos</i>	
Acerca de perovskitas em células solares	31
<i>Catherine Suenne De Castro e Matthew Lloyd Davies</i>	
Os ciclos termoquímicos e o armazenamento de energia solar térmica	36
<i>Olívia Furtado Burke e Carmen M. Rangel</i>	
Pensar a quatro dimensões	43
<i>Jorge C. G. Calado</i>	
Wallace Hume Carothers – Nylon, a primeira fibra sintética; Neopreno, a primeira borracha sintética	50
<i>Raquel Gonçalves Maia</i>	
Antropocénico e plásticos	56
<i>Maria Elvira Callapez e Teresa Salomé Mota</i>	
Sobre a tridimensionalidade do Universo e as origens da vida: indo além da existência dos químicos	60
<i>F. Caruso</i>	
Química e Ensino	
O tratamento da Economia Atómica no programa e manuais do ensino secundário	67
<i>Rita C. C. Duarte, M. Gabriela T. C. Ribeiro, Adélio A. S. C. Machado</i>	
Química para os Mais Novos	79
<i>Marta C. Corvo</i>	
Destaques	82
Agenda	83



A Tabela Periódica é, certamente, o instrumento didático mais conhecido na área das ciências. A Tabela Periódica que hoje conhecemos, e que temos sempre à mão, é uma versão atualizada da tabela elaborada em 1869 pelo cientista russo Dmitri Mendeleev (1834–1907) quando preparava o segundo volume do livro “Princípios de Química” para os seus alunos da Universidade de S. Petersburgo. Ao organizar em linhas e colunas os 63 elementos conhecidos nessa altura, de modo a realçar as semelhanças nas suas propriedades químicas, Mendeleev descobriu que elas variavam periodicamente com a massa atómica dos elementos. A publicação de uma tabela dos elementos químicos por Mendeleev não representou nenhuma novidade pois já eram conhecidas outras tabelas com o mesmo propósito. No entanto, a sua tabela distinguiu-se das anteriores – além de ter espaços vazios para elementos ainda não descobertos, já incluía as massas atómicas de elementos que ainda não eram conhecidos mas que deveriam existir. As descobertas do gálio (em 1875), do escândio (em 1879), do germânio (em 1886) e do tecnécio (em 1937) vieram confirmar, inequivocamente, que as previsões de Mendeleev estavam corretas. É inquestionável que a Tabela Periódica de Mendeleev potenciou muitas das grandes descobertas da Química e da Física verificadas entre o final do século XIX e meados do século XX. Por isso, Mendeleev é considerado um dos pais da química moderna. Na Tabela Periódica que hoje usamos, os elementos estão organizados pelo número atómico (e não pela massa atómica) e a explicação das suas propriedades baseia-se nas suas configurações eletrónicas. Mas isso só viria a ser descoberto muito mais tarde!

Este ano comemora-se o 150.º aniversário da Tabela Periódica de Mendeleev. Como reconhecimento da sua importância para o desenvolvimento da ciência, as Nações Unidas proclamaram 2019 como “Ano Internacional da Tabela Periódica dos Elementos Químicos”. A SPQ associa-se a esta comemoração dinamizando, por todo o país, várias atividades sobre esta temática. Uma dessas atividades consistiu na construção de *tabelas periódicas humanas*, amplamente ilustrada nas páginas 5 e 6.

O legado de Dmitri Mendeleev vai muito além da Tabela Periódica. Aos interessados na sua vida e obra, aconselho a leitura dos artigos publicados no *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* n.º 25 (1986) 11–16 no âmbito da comemoração do 150.º aniversário do seu nascimento e do artigo “A química comanda a vida”, do Prof. Jorge Calado, publicado na *Revista do Expresso* em 16 de fevereiro de 2019.

Augusto Tomé

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
NIPC: 501 139 265
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 152, janeiro-março 2019

Redação e Administração

Av. da República, 45 - 3.º Esq. – 1050-187 Lisboa
Tel.: 217 934 637 ■ Fax: 217 952 349
bspq@ua.pt
www.spq.pt

Diretor

Augusto Tomé

Diretores-adjuntos

Ana Paula Esteves, Carlos Serpa, Paulo Mendes,
Sérgio M. Santos, Vasco D.B. Bonifácio

Comissão de Aconselhamento Editorial

A.M. Nunes dos Santos, Helder T. Gomes, Hugh D.
Burrows, João Paulo R. F. André, Joaquim L. Faria,
Jorge Morgado, Mário N. Berberan-Santos

Estatuto Editorial – disponível em

www.spq.pt/boletim/estatuto_editorial

Publicidade

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

1 250 exemplares

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

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

As normas de colaboração e as instruções para os autores podem ser encontradas no 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

Cerimónia de lançamento do Ano Internacional da Tabela Periódica, Paris, UNESCO

No dia 29 de janeiro de 2019, na sede da UNESCO em Paris, celebrou-se o lançamento oficial do Ano Internacional da Tabela Periódica (IYPT2019). “...A Tabela Periódica conta-nos uma história – o seu objetivo é compreender a essência de todas as coisas...”, foi assim que na alocução inicial, Audrey Azoulay, Diretora Geral da UNESCO, fez questão de centrar a tónica das celebrações no papel da Tabela Periódica, enquanto linguagem comum das ciências, na educação para uma cidadania ativa e informada, como veículo de transmissão do papel da química no desenvolvimento sustentável global. Deste modo foi lançado o repto para que se use o conhecimento químico na resolução dos desafios emergentes nas áreas da energia, agricultura, saúde e educação. O tema dos desafios sociais foi também retomado por Bernard Feringa (Nobel da Química 2016 e Sócio Honorário da SPQ) ao considerar a tabela periódica a gramática da ciência – mantendo ainda o seu papel de farol para o desenvolvimento dos compostos do futuro –, e o seu criador, Mendeleev, o seu herói pessoal, pelo caráter sistematizador do conhecimento sobre os elementos do seu legado, e também pela capacidade de previsão de novos elementos e dos compostos deles derivados.

Seguiram-se várias apresentações de caráter eminentemente político (Emelia Arthur, IUCN/IIED/FAO, acessibilidade do conhecimento em zonas remotas), científico (Youri Organessian e o elemento superpesado 118), ou pedagógico (Sir Martin Poliakoff e as suas Tabelas Periódicas, que poderemos visitar em julho no XXVI Encontro Nacional da SPQ).

Paralelamente às comunicações que se sucediam no grande auditório havia uma zona de exposição com várias demonstrações, zonas multimédia onde era possível entrar virtualmente no gabinete de trabalho de Mendeleev (com direito a *selfie* com o próprio), ou mesmo ser servido num bar molecular. O espaço, os novos elementos, a arte, a filatelia, o artesanato e a educação eram outras zonas temáticas passíveis de visita.

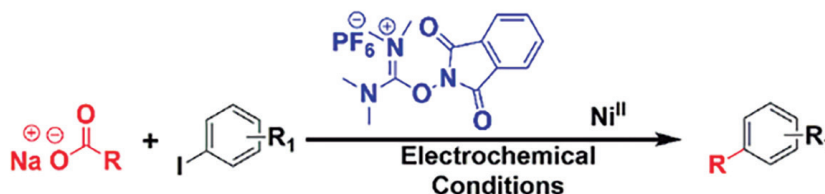
A finalizar, o físico Sandro Scandolo (Abdus Salam ICTP) trouxe a ficção para o auditório principal e enfatizou dois “novos” elementos que nos podem conduzir a um futuro mais solidário o ^{92}Ed (*Educacium*) e ^{119}Id (*Investigacium*)... A cerimónia terminou com o desafio dos copresidentes da Comissão de Gestão do IYPT2019, Jan Reedijk e Natalia Terasova (IUPAC) para que a colaboração internacional envolvendo a cooperação e coordenação de todos os parceiros vá para além de 2019.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Acoplamento cruzado *one-pot* por via eletroquímica

A síntese de moléculas com elevada tridimensionalidade (favorecendo a existência de hibridização sp^3) tem ganho importância crescente na indústria farmacêutica. A tridimensionalidade permite aumentar a especificidade regio- e estereoquímica das moléculas para determinadas proteínas-alvo. Vários grupos de investigação têm trabalhado neste domínio. Por exemplo, novas ligações C–C têm sido geradas através de reações de acoplamento cruzado de Negishi, catalisadas por níquel, de ácidos alquilcarboxílicos de baixo custo e disponíveis comercialmente, ou ésteres redox-ativos, com haletos de arilo. No entanto, este método requer o uso de catalisadores de irídio, de custo elevado, reagentes altamente reativos (organozinco ou Zn pulverizado) ou um passo de síntese e purificação adicionais para a preparação do éster redox-ativo antes das reações de acoplamento cruzado.

Jon Loren e colegas, do Genomics Institute of the Novartis Research Foundation, EUA, desenvolveram um método de acoplamento cruzado sp^2 – sp^3 descarboxilativo *one-pot*, catalisado por níquel, por via eletroquímica. A equipa usou hexafluorofosfato de *N*-hidroxifalimidatotrametilurónio (PITU) para converter os carboxilatos nos ésteres redox-ativos *in situ*. As reações do acoplamento entre o éster gerado e os iodetos de arilo foram realizadas eletroquimicamente, à temperatura ambiente, em *N,N*-dimetilacetamida (DMA), usando o sistema $\text{NiCl}_2\text{dme/dtbbpy}$ (dme = dimetoxietano; dtbbpy = 4,4'-di-*terc*-butil-2,2'-bipiridina) como catalisador. Este método possibilitou a formação de ligações C–C usando reagentes baratos e estáveis, com boa seletividade, tolerância a vários grupos funcionais e com rendimentos até 95%.



Fonte:

T. Koyanagi, A. Herath, A. Chong, M. Ratnikov, A. Valiere, J. Chang, V. Molteni, J. Loren, *Org. Lett.* **21** (2019) 816–820.

Paulo Mendes
(pjm@uevora.pt)

Nuno Maulide distinguido com Prémio de Cientista do Ano

Nuno Maulide, Professor Catedrático de Química Orgânica na Universidade de Viena, e membro da SPQ, foi eleito cientista do ano pelo Clube de Jornalistas Científicos austríacos. O anúncio desta distinção realizou-se no dia 7 de janeiro em Viena e valeu a este professor catedrático as felicitações do Ministro da Ciência e do Presidente da República austríacos.

Com apenas 39 anos, Nuno Maulide tem já uma carreira consolidada na docência e investigação, sendo um especialista reconhecido internacionalmente em Química Orgânica, área sobre a qual se debruça o grupo de investigação que lidera. Além disso, “é um cientista que se dedica de forma muito eficaz e empenhada na divulgação do seu trabalho”, como Eva Stanzl, presidente do Clube de Jornalistas de Ciência e Educação da Áustria o caracteriza no comunicado que o anuncia como vencedor. Nuno prefere transformar o elogio numa demanda da carreira que decidiu escolher: “enquanto cientista, é nosso dever sair das paredes dos nossos institutos e conseguir explicar o que fazemos para que qualquer pessoa possa perceber e, mais ainda, gostar de ouvir e querer saber mais”. “A ciência é fascinante e cabe-nos a nós, investigadores, contagiarmos as pessoas com a nossa paixão e interesse”, refere ainda o galardoado.

Estabelecer pontes com a sociedade em geral para a divulgação científica tem sido, aliás, uma das suas grandes prioridades desde que chegou a Viena, há cinco anos. “Nesse âmbito, demos duas palestras para auditórios de mais de 650 crianças; fomos até um parque público de jogos numa zona menos privilegiada da cidade para fazer experiências químicas e interagir com o público – crianças e adultos; temos recebido, no Instituto de Química Orgânica, grupos de escolas para autênticas “matinéas de química”; e quando publicamos artigos de alto impacto, procuramos sempre comunicar aos media o conteúdo do trabalho de forma tão pedagógica quanto nos é possível”, assinala Nuno Maulide. Ciente de que o digital é cada vez mais um aliado de peso, Nuno Maulide tem também seis vídeos para divulgação de conceitos simples de química no Youtube realizados em conjunto com uma campanha nacional de promoção da disciplina, com um total de mais de 100.000 visualizações. E nesta enumeração de iniciativas percebe-se-lhe bem o gosto pelo que faz e o prazer de o fazer chegar a outros, o mesmo que lhe valeu este prémio.



Eva Stanzl (presidente do Clube de Jornalistas de Ciência e Educação da Áustria) entrega o Prémio Cientista do Ano ao Professor Nuno Maulide.

O prémio “cientista do ano”, atribuído há 25 anos pelo Clube de Jornalistas Científicos austríacos, homenageia os investigadores que deram uma contribuição especial à divulgação do seu trabalho e que trabalhem na Áustria, contribuindo para o aumento da cultura científica dos cidadãos. Os premiados são eleitos pelos cerca de 150 membros da associação, que incluem os principais meios de comunicação social austríacos, sendo a primeira vez que o contemplado é um português e um químico.

Grupo de Químicos no Estrangeiro

A Sociedade Portuguesa de Química aprovou na sua última reunião do Conselho Diretivo (14/12/2018) a criação do Grupo de Químicos no Estrangeiro (GQE). O GQE tem como missão servir como um mecanismo bidirecional, facultando a proximidade dos sócios emigrantes à SPQ e à comunidade química portuguesa em geral. Pretende também promover oportunidades de internacionalização a membros da SPQ, assim como cooperações institucionais internacionais. Os objetivos do GQE são de: a) manter ou criar o laço de emigrantes com a SPQ; b) criar oportunidades para o acolhimento de químicos nacionais em laboratórios estrangeiros; c) aumentar a visibilidade a nível nacional de químicos portugueses espalhados pelo mundo; d) fomentar a criação de redes de contactos para *calls* de financiamento internacionais; e) manter os emigrantes atualizados no que diz respeito às atividades da SPQ e do desenvolvimento da química em Portugal; f) publicitar oportunidades que possibilitem o regresso de emigrantes ao país de origem. A primeira iniciativa agendada será a criação de uma *newsletter* (sob a forma de *email*) a ser difundida pelos vários membros do grupo, pelo que se apela à atualização dos dados e inscrição de potenciais interessados na área de sócio da SPQ. A direção do grupo para o primeiro triénio ficará a cargo dos impulsores deste projeto, nomeadamente: Presidente – Nuno Candeias (Tampere University, Finlândia); vice-presidentes: Muna Sidarus (Metrohm AG, Suíça) e Nuno Maulide (University of Wien, Áustria).

Rede Europeia de Químicos Jovens (EYCN)




A Rede Europeia de Químicos Jovens (*European Young Chemists' Network* – EYCN) é a divisão de químicos jovens da Sociedade Europeia de Química (European Chemical Society – EuChemS), que reúne químicos jovens (menos de 35 anos) pertencentes a uma sociedade europeia. A EYCN foi fundada em 2006. A ideia de criar a EYCN dentro da EuChemS surgiu após várias reuniões de jovens cientistas na Europa. Em 31 de agosto de 2006, durante o 1.º Congresso Europeu de Química (*European Chemistry Congress*) em Budapeste, foi escrito um artigo intitulado “*Aims, Tasks and Goals of EYCN*”. Em março de 2007, Jens Breffke (Alemanha) e Csaba Janáky (Hungria) convidaram todas as sociedades europeias a enviar os respetivos delegados nacionais a Berlim, a fim de estabelecer as regras da EYCN, que foram posteriormente confirmadas pelo comité executivo da EuChemS. Enquanto isso, a EYCN juntou todos os quími-

cos jovens dentro da estrutura da EuChemS para fomentar a partilha de conhecimento, experiências e ideias.

A EYCN dispõe de uma direção constituída por quatro equipas individuais (Equipa de Recrutamento, Equipa de *Networking*, Equipa de Ciência e Equipa de Comunicação), que têm responsabilidades específicas, sendo cada uma delas gerida por um líder. Sendo uma das divisões mais ativas da EuChemS, o principal objetivo da EYCN é apoiar e orientar estudantes, jovens investigadores em início de carreira e profissionais através de prémios (prémios de melhor póster e melhor apresentação oral e o Prémio Europeu de Químico Jovem – *European Young Chemist Award (EYCA)*), programas de intercâmbio (bolsas de estudo, programa de jovens químicos que atravessam fronteiras – *Young Chemists Crossing Borders program (YCCB)* e atividades educativas (conferências, atividades de planeamento e gestão de carreira, simpósios de *soft-skills*).

É importante salientar que a EYCN colabora com outras redes de químicos jovens na Europa e para além desta. É de destacar a colaboração particularmente frutífera com o Comité de Químicos Jovens da Sociedade Americana de Química – *American Chemical Society - Younger Chemists Committee (ACS-YCC)*, assim como a recente e ativa cooperação com a Rede Internacional de Químicos Mais Jovens (*International Younger Chemists Network – IYCN*).

Para além do apoio financeiro assegurado pela EuChemS, a EYCN tem sido apoiada pela EVONIK Industries  ao longo dos últimos anos.

João Borges (Delegado Português e Membro da Equipa de *Networking* da EYCN)

Carina Crucho (Delegada Portuguesa da EYCN)

Dimitra Pournara (Delegada Grega e Membro da Equipa de *Networking* da EYCN)

Tabelas Periódicas Humanas

A Assembleia Geral das Nações Unidas e a UNESCO proclamaram 2019 como Ano Internacional da Tabela Periódica, celebrando assim os 150 anos da publicação da primeira tabela periódica pelo químico russo Dmitry Mendeleev.

No âmbito das celebrações do Ano Internacional da Tabela Periódica, a SPQ organizou, em colaboração com diversas Universidades e Institutos Politécnicos, a construção de “Tabelas Periódicas Humanas”. Essa atividade decorreu no dia 29 de janeiro e envolveu muitas centenas de estudantes e de professores por todo o país (continente e Madeira). Este evento teve como principal objetivo sensibilizar os estudantes dos ensinos básico e secundário, e o público em geral, para a importância da Tabela Periódica e mostrar a importância da Química como ciência promotora de desenvolvimento e bem-estar em áreas como o ambiente, a energia, a alimentação ou a saúde, numa perspetiva de desenvolvimento sustentável. O resultado dessa atividade está patente nas imagens seguintes:



1. Almada – no Parque Urbano Júlio Ferraz, Praça São João Baptista



2. Aveiro – no passeio ao longo do canal principal da Ria de Aveiro



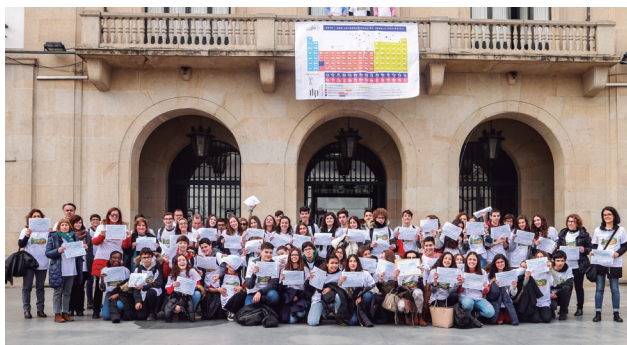
3. Braga – no pavilhão desportivo do Campus de Gualtar



4. Castelo Branco – na escadaria da Câmara Municipal



5. Coimbra – na Praça 8 de Maio, em frente à igreja de Santa Cruz e da Câmara Municipal



6. Covilhã – junto à Câmara Municipal



11. Lisboa – no Departamento de Química e Bioquímica – FCUL



7. Évora – no Claustro Maior do Colégio do Espírito Santo



12. Lisboa – no Instituto Superior Técnico (Campus da Alameda)



8. Faro – no Parque das Figuras, junto ao Teatro Municipal



13. Porto – na Praça Almeida Garrett (junto à Câmara Municipal)



9. Funchal – na Escola Secundária Jaime Moniz



14. Tomar – junto à Igreja de Santa Maria do Olival



10. Lisboa – na Escola Gil Vicente



15. Vila Real – na Praça do Município, em frente à Câmara Municipal

Poderão os líquidos iônicos revolucionar a indústria farmacêutica?

Ana Teresa Silva¹, Ricardo Ferraz^{1,2}, Cátia Teixeira¹, Cristina Prudêncio^{1,2,3}, Paula Gomes¹

¹ LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, Portugal

² Ciências Químicas e das Biomoléculas, Centro de Investigação em Saúde e Ambiente, Escola Superior de Saúde, Politécnico do Porto, Porto, Portugal

³ I3S – Instituto de Investigação e Inovação em Saúde, Universidade do Porto, Portugal

Can ionic liquids revolutionise the pharmaceutical industry? – *Ionic liquids are currently defined as salts (with at least one organic ion) that are stable above their melting point. They are a particular type of salts that possess very interesting and unique properties, at physical, chemical and biological levels. This class of compounds has recently become a subject of study for both the pharmaceutical industry and the life sciences. Some of the characteristics that are relevant for pharmaceutical applications of ionic liquids include favourable physico-chemical descriptors such as, for instance, aqueous solubility and absence of polymorphism issues (at room temperature or at body temperature) that often limit the use (or shelf-life) of solid active pharmaceutical ingredients. Moreover, the ability to tune the properties of an ionic liquid, by careful selection of the ions to be paired, not only allows for tailoring physico-chemical features but also offers the possibility to combine two biologically active molecules possessing ionisable groups of opposed charge, creating a salt with dual therapeutic effect. In view of this and other appealing features of ionic liquids, could ionic liquids revolutionise the pharmaceutical industry?*

Os líquidos iônicos definem-se, atualmente, como sais (com pelo menos um ião orgânico) estáveis acima do seu ponto de fusão. Este tipo especial de sais apresenta propriedades muito interessantes a nível físico, químico e biológico. Recentemente, os líquidos iônicos despertaram a atenção da indústria farmacêutica e das Ciências da Vida, na medida em que algumas das características daqueles compostos podem ser relevantes tendo em vista as suas potenciais aplicações terapêuticas. Nomeadamente, os líquidos iônicos poderão apresentar propriedades físico-químicas mais favoráveis como, por exemplo, hidrossolubilidade, para além do facto de os líquidos iônicos (líquidos à temperatura ambiente e/ou à temperatura do corpo humano) não apresentarem polimorfismo, um aspeto que frequentemente limita as condições de uso e a eficácia terapêutica de ingredientes farmacêuticos ativos sólidos. Adicionalmente, uma escolha criteriosa dos iões a emparelhar permite afinar essas propriedades, oferecendo ainda a possibilidade de combinar duas moléculas bioativas que tenham grupos ionizáveis de carga oposta, formando líquidos iônicos com efeito terapêutico dual. Em virtude desta e de outras características apelativas dos líquidos iônicos, poderão estes vir a revolucionar a indústria farmacêutica?

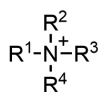
As três gerações de líquidos iônicos no contexto da indústria farmacêutica

Os líquidos Iónicos (ILs) são uma classe de compostos que sempre existiu, mas que apenas se popularizou a partir de meados de 1990 [1]. Os ILs foram inicialmente definidos como sais orgânicos com pontos de fusão inferiores a 100°C. No entanto, veio a verificar-se que a definição era algo restrita, tendo Freire *et al.* proposto uma definição mais lata, em que um IL é tido como um composto iónico com características duais (polar e não polar) e propriedades específicas [2]. Esta classe de compostos iónicos pode apresentar inúmeras vantagens, tais como: baixa pressão de vapor; elevada estabilidade térmica, química e eletroquímica; e propriedades amplamente ajustáveis em relação à polaridade, hidrofobicidade e miscibilidade em solventes [3]. Essas propriedades resultam de uma combinação das características específicas dos iões que constituem o IL, algumas das quais poderão ser úteis no contexto da indústria farmacêutica.

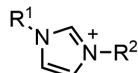
O desenvolvimento de ILs foi evoluindo ao longo do tempo, em termos de estrutura, diversidade e áreas de aplicação. Na sua primeira geração, esta classe de com-

postos iónicos foi desenvolvida tendo como propósito a substituição dos solventes orgânicos clássicos [4–8], devido às vantagens que oferecem sobre estes, nomeadamente, ao nível da toxicidade e da volatilidade. Neste âmbito, um dos aspetos inicialmente explorados com os ILs, visando a sua utilização na indústria farmacêutica, foi o seu uso como solventes para extração de ingredientes farmacêuticos ativos (APIs) a partir de soluções aquosas (Figura 1). Desta forma, os ILs poderiam permitir responder à constante procura, por parte daquela indústria, de novos processos de extração, mais baratos e seguros, dado que estes processos estão associados a 20–50% dos custos totais da produção dos medicamentos [9]. A produção industrial de APIs envolve frequentemente o uso de solventes orgânicos que, para além da toxicidade que lhes está frequentemente associada, são responsáveis pela contaminação do produto final, quer pelo próprio solvente, quer por impurezas residuais que este contenha [10]. Portanto, a utilização de ILs como substitutos de solventes orgânicos na indústria farmacêutica, poderá vir a diminuir substancialmente, quer os custos, quer a pegada ambiental, desta indústria [11].

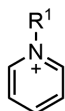
Catiões comuns



Tetraalquilamónio



Dialquilimidazólio

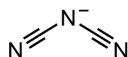


Alquilpiridínio

Aniões comuns



Halogenetos



Dicianoamideto

Figura 1 – Exemplos dos catiões e aniões mais comuns na primeira geração de IL.

A segunda geração de ILs foi desenvolvida tendo em vista a sua aplicação como novos materiais funcionais relevantes em Engenharia e em Ciências dos Materiais. Esta geração é marcada também pelo estudo dos ILs não como compostos biologicamente ativos, mas como parte integrante de formulações farmacêuticas. Neste sentido, os ILs podem ser úteis na formação de microemulsões capazes de transportar moléculas pouco solúveis através da pele (transporte transdérmico), como descrito por Moniruzzaman e colaboradores [12,13]. Estes autores dispersaram uma pequena quantidade de IL numa grande quantidade de óleo (miristato de isopropilo), sendo a emulsão estabilizada por uma mistura dos surfactantes não tóxicos Tween-80 e Span-20, e o fármaco colocado no seio do IL (Figura 2). Foram testados vários ILs, destacando-se o $[C_{12}mim][[(CH_3O)_2PO_2^-]$ como o mais eficaz, bem como três fármacos distintos, aciclovir, dantrolene de sódio e metotrexato, escolhidos devido à sua baixa solubilidade no óleo. A solubilização dos fármacos na presença dos ILs foi melhorada relativamente a abordagens clássicas, o que foi atribuído à formação de ligações de hidrogénio entre o anião do IL e os grupos polares do fármaco. Foi também possível comprovar que a solubilidade do aciclovir aumenta com o aumento da percentagem de IL na microemulsão.

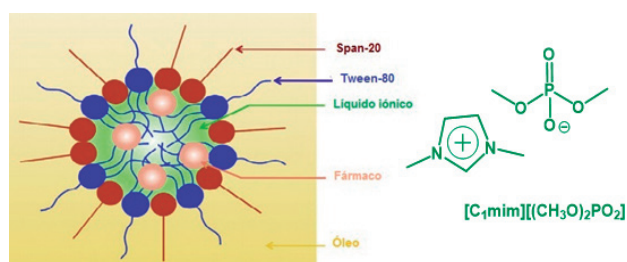


Figura 2 – Representação esquemática de uma microemulsão de um líquido iónico em óleo contendo moléculas biologicamente ativas [13].

Foi também estudado o tipo de interação entre ILs baseados em catiões imidazólio e fármacos como a dopamina ou a acetilcolina, para averiguar se ILs possuindo uma cadeia alquílica longa seriam superficialmente ativos (definindo-se como líquidos iónicos de superfície ativa, ou SAILs), dada a sua semelhança estrutural com surfactantes catiónicos convencionais [14]. De facto, com base no estabelecimento de relações estrutura-atividade, pode-se assumir que os SAILs possuem propriedades de superfície ativa análoga às dos tensoativos catiónicos clássicos, com tendência para formar micelas em meio aquoso e constituindo,

assim, uma nova família de surfactantes “verdes” [15]. O papel da micelização de surfactantes é reconhecidamente relevante para a indústria farmacêutica, fundamentalmente devido à sua capacidade de aumentar a permeabilidade dos fármacos através das membranas biológicas, mas também porque a utilização de micelas na veiculação de fármacos é vantajosa, em relação a outros sistemas, devido ao seu pequeno tamanho (~10–30 nm), baixa dispersão de tamanho e melhoria mais significativa da biodisponibilidade e estabilidade do fármaco [14]. Assim, a importância dos SAILs para a indústria farmacêutica é evidente. De entre os SAILs baseados em catiões de imidazólio, os mais estudados têm estrutura geral $[C_nmim][X]$, onde $n = 8, 10, 12, 14$ e 16 e X é um halogeneto [16–20]. Neste âmbito, o brometo de 1-metil-3-(tetradecil)imidazólio ($[C_{14}mim][Br]$) tem sido dos mais promissores, devido à sua boa solubilidade e excelente atividade superficial, marcadamente superiores às de surfactantes convencionais, como o brometo de trimetil(tetradecil)amónio ($[TTA][Br]$) [14]. De facto, o $[C_{14}mim][Br]$ revelou-se mais eficaz para a veiculação, quer de acetilcolina, quer de dopamina, tendo esta última apresentado maior capacidade de interação com o $[C_{14}mim][Br]$ do que com o $([TTA][Br])$, provavelmente devido às interações $\pi-\pi$ entre o sistema π do fármaco e o anel de imidazole do IL [12]. A figura 3 ilustra a possível localização dos fármacos nas micelas de $[C_{14}mim][Br]$.

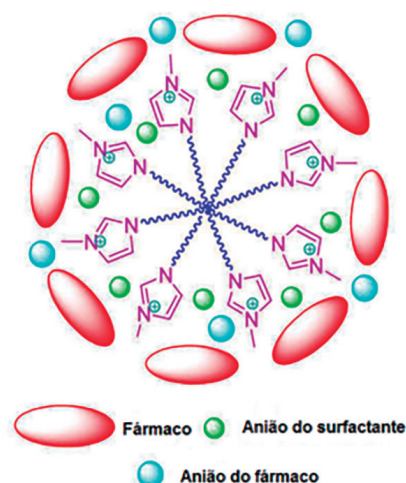


Figura 3 – Possível localização dos pontos de adsorção dos fármacos nas micelas de $[C_{14}mim][Br]$ [14].

A partir de 2007, os ILs começaram a ser vistos de uma nova perspectiva, focada nas propriedades biológicas que poderiam exibir *per se* – foi, assim, definida a denominada terceira geração de ILs.

Foi nesta altura que se começaram a desenvolver novos ILs derivados de ingredientes farmacêuticos ativos (APIs), ou API-ILs, tendo Rogers e colaboradores sido pioneiros nesta área, com a preparação de três API-ILs através de simples reações de metátese (Figura 4) [21]. O interesse crescente em API-ILs tem sido suscitado não só pela própria novidade do conceito em si, como também pelo facto de a indústria farmacêutica estar rapidamente a aproximar-se de um estado de estagnação, enfrentando grandes quebras nos lucros, devidas à expiração de patentes, ao alongamento dos ciclos de desenvolvimento de novos fármacos e

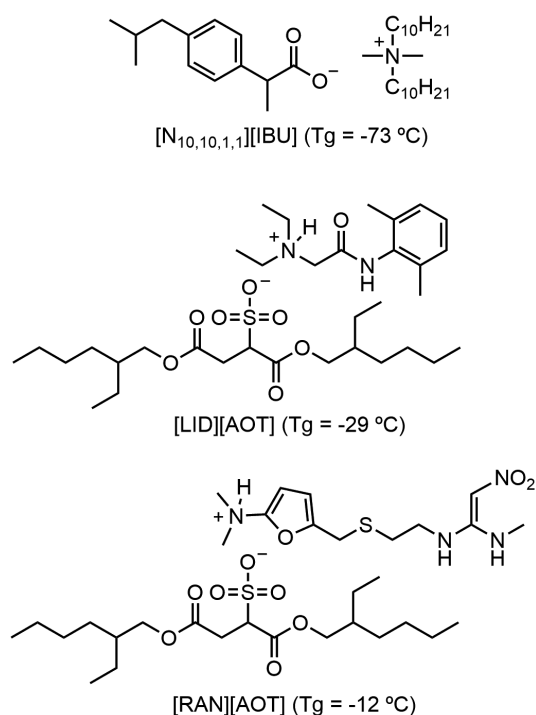


Figura 4 – Estrutura e temperatura de transição vítrea (T_g) dos primeiros líquidos iônicos desenvolvidos a partir de ingredientes farmacêuticos ativos (API-IL): ibuprofenato de di(decil)dimetilamônio, [N_{10,10,1,1}][IBU]; docusato de lidocaina, [LID][AOT]; docusato de ranitidina, [RAN][AOT] [21].

a requisitos regulamentares cada vez mais exigentes [22]. Ou seja, os indicadores de desempenho revelam que a pesquisa e desenvolvimento (R&D) farmacêuticos estão a gerar um número cada vez menor de novas entidades químicas úteis como APIs, e a custos manifestamente crescentes [22]. Neste contexto, a possibilidade de produzir fármacos "à medida", passando obrigatoriamente pela otimização de formulações farmacêuticas de APIs, quer novos, quer já existentes, poderá permitir revolucionar o *status quo* e revitalizar esta indústria [22]. Para tal, não bastará usar o conhecimento gerado pela análise de relações quantitativas estrutura-atividade para otimizar estruturas moleculares visando APIs com potente ação biológica, pois isso, por si só, não garante a obtenção de APIs com propriedades físico-químicas adequadas para um bom desempenho farmacocinético e farmacodinâmico [22]. Este continua a ser dos maiores desafios da indústria farmacêutica, para o qual se poderá encontrar resposta através de novas formulações que permitam ultrapassar obstáculos associados a APIs sólidos, como, por exemplo, o polimorfismo, [23] ou a solubilização insuficiente e/ou demasiado lenta em fluidos biológicos, que é um dos fatores subjacentes a uma eficácia clínica sub-ótima [22].

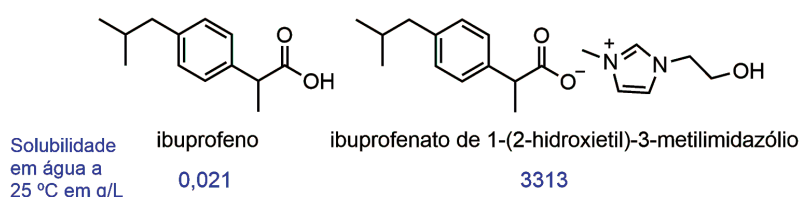


Figura 5 – Solubilidade em água do ibuprofeno e do ibuprofenato de 1-(2-hidroxiethyl)-3-metilimidazólio.

Líquidos iônicos na modulação da solubilidade de fármacos

A eficiência de um medicamento está diretamente relacionada com a sua biodisponibilidade que, entre outros fatores, é influenciada pela permeabilidade e solubilidade do fármaco em tecidos e fluidos corporais, respetivamente [24]. Uma baixa solubilidade resulta em baixas taxas de absorção, sendo necessárias doses mais elevadas para atingir um dado efeito terapêutico [25–27]. Várias estratégias têm sido desenvolvidas para contornar problemas de solubilidade e biodisponibilidade de APIs, visando a melhoria da sua eficácia terapêutica [28]. Entre elas, podem enumerar-se o desenvolvimento de pró-fármacos, [24,29] a produção de derivados salinos [30–32], a engenharia de cristal [33–35], ou a formulação de dispersões sólidas [36,37] ou sistemas micelares [38].

A solubilidade, enquanto fator-chave para a absorção de fármacos [39], pode ser modulada através da formação de pares de iões (sais) [40]. De facto, hoje em dia, metade de todos os fármacos usados na prática clínica são formulados como sais, cuja formação e formulação são reconhecidas como etapas essenciais do desenvolvimento pré-clínico de fármacos [32,41]. Portanto, é lógico assumir que o desenvolvimento de ILs a partir de um dado API ionizável poderá oferecer um aumento de hidrossolubilidade, comparativamente à do API parental. Tal pode ser alcançado combinando um API ionizável (contendo, por exemplo, grupos amina ou grupos carboxílicos) com uma molécula orgânica ou inorgânica igualmente ionizável, mas de carga oposta, obtendo-se um IL onde a bioatividade do API original é preservada e cujas propriedades físico-químicas relevantes estejam melhoradas. Tal já foi claramente demonstrado para APIs bem conhecidos, como o ibuprofeno, cuja baixa solubilidade em água diminui a sua eficácia clínica [42]: o ibuprofenato de 1-(2-hidroxiethyl)-3-metilimidazólio, um IL desenvolvido em 2015, apresenta uma solubilidade em água 100 000 vezes superior à do fármaco original (Figura 5) [28].

Às vantagens que a formulação de um API sob a forma de um IL pode aportar em termos de solubilidade e, conseqüentemente, biodisponibilidade, acresce a possibilidade de se poder ajustar essa e outras propriedades físico-químicas através de uma escolha criteriosa dos iões que se combinam com o API visado. Para tal, têm sido feitos amplos estudos sobre vários catiões e aniões, de modo a estabelecer a sua influência na hidrossolubilidade de ILs seus derivados. Por exemplo, foram estudados ILs produzidos por combinação de catiões heteroaromáticos com o anião bis(trifluorometilsulfonyl)imida [43], concluindo-se que a hidrossolubilidade desses ILs variava da seguinte forma: sais de imidazólio > sais de pirrolidínio > sais de piridínio

> sais de piperidínio, possivelmente sob influência do tamanho e aromaticidade do catião [43,44].

Líquidos iônicos na supressão de polimorfismo em fármacos sólidos

Um outro problema frequentemente associado a fármacos sólidos é o polimorfismo. Um fármaco que se apresente como um sólido cristalino ou micro-cristalino pode existir sob várias fases polimórficas ou pseudo-polimórficas (polimorfismo), que possuem propriedades distintas a vários níveis, como características mecânicas, estabilidade, ponto de fusão, solubilidade e biodisponibilidade. As diferentes fases polimórficas podem sofrer intercâmbios imprevisíveis que, portanto, são de difícil controlo [25,45–48]. Assim, o polimorfismo em fármacos pode acarretar problemas sérios, tais como, por exemplo, a ingestão de doses que se revelem ineficazes e/ou tóxicas, em consequência de transições entre fases polimórficas cuja biodisponibilidade e/ou bioequivalência sejam marcadamente distintas. Apesar disso, dado que a administração oral de medicamentos sólidos está, normalmente, associada a custos mais baixos e melhor cooperação por parte dos pacientes, a maioria das formulações farmacêuticas para via oral continuam a ser sólidas. Medicamentos líquidos para uso por via oral são muito menos comuns e geralmente baseados em misturas eutécticas [40,49].

Uma estratégia para contornar os problemas associados ao polimorfismo de fármacos poderá ser a produção de API-ILs [22,50]. Porém, esta estratégia poderá não ser totalmente eficaz para API-ILs cujo ponto de fusão seja superior à temperatura ambiente, como demonstraram Nangia *et al.*, usando ILs derivados do agente tuberculostático etambutol [51]. O etambutol é normalmente administrado como um sal de cloreto, sólido, que apresenta elevada higroscopicidade e quatro fases polimórficas [23]. Nangia *et al.* sintetizaram o dibenzoato de etambutol que, por ter um ponto de fusão inferior a 100 °C e não se degradar a essa ou temperaturas superiores, pode ser considerado um IL [40,52]; no entanto, este API-IL continua a apresentar três fases polimórficas.

O verdadeiro potencial dos API-IL como formas isentas de polimorfismo poderá, portanto, ser encontrado em líquidos iônicos com ponto de fusão igual ou inferior à temperatura ambiente (RTILs). As vantagens de converter APIs sólidos em RTILs podem ser ilustradas com o exemplo do cloridrato de ranitidina, um antagonista do receptor H₂ usado no tratamento de úlceras e que apresenta polimorfismo [53]. Para ultrapassar este problema, foram sintetizados dois API-ILs, usando a ranitidina como catião (Figura 6), que se apresentaram como óleos à temperatura ambiente, logo, são RTILs isentos de polimorfismo [54]. Estes RTILs foram estudados por calorimetria diferencial de varrimento (DSC), apresentando temperaturas de transição vítrea de -5,56 e 25,13 °C, para o [Ran][Ibu] e o [Ran][Sulf], respetivamente.

No caso dos problemas do polimorfismo, existe neste momento uma extensa investigação na utilização de ILs como solventes para evitar este obstáculo nos fármacos convencionais [55–58]. Pode-se considerar esta a quarta grande aplicação de ILs na área farmacêutica. Por exem-

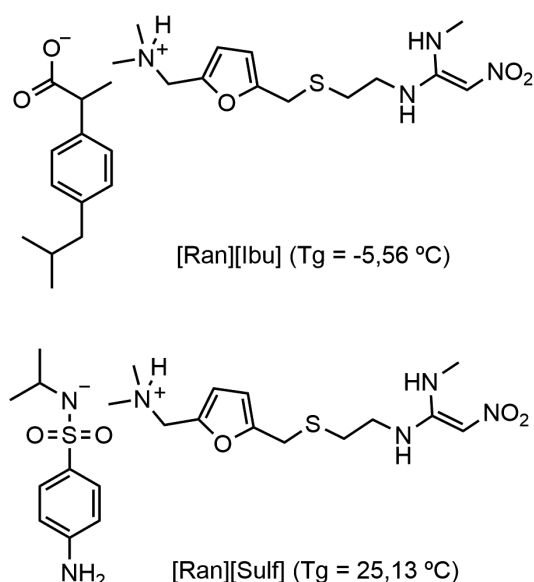


Figura 6 – ILs derivados da ranitidina: ibuprofenato de ranitidina, [Ran][Ibu] e sulfacetamido de ranitidina, [Ran][Sulf]. Entre parêntesis, os valores da temperatura de transição vítrea (Tg).

plo, Zeng *et al.* [57] demonstraram que se pode usar ILs para ajustar as propriedades polimórficas de um composto. Abbott *et al.* [55] tentaram resolver o problema do polimorfismo da ranitidina com o recurso a solventes eutécticos.

Toxicidade e biodegradabilidade de líquidos iônicos

Com o surgimento da terceira geração de ILs, e face à sua potencial aplicação terapêutica, emergiu também a necessidade de aprofundar conhecimentos acerca da sua toxicidade. A noção generalizada que os ILs não são tóxicos deve-se ao facto de se ter verificado que os ILs de primeira geração são essencialmente inócuos, *quando comparados* com solventes orgânicos clássicos [5]. No entanto, a toxicidade de ILs é tão variável quanto a sua diversidade, sendo que alguns são pouco tóxicos, enquanto que outros apresentam um grau substancial de toxicidade para diversos organismos biológicos [59]. Têm sido realizados alguns estudos com o objetivo de encontrar uma correlação entre a estrutura do IL e a sua toxicidade; neste sentido, uma compilação de vários ILs permitiu avançar que a sua toxicidade será moldada por: i) comprimento da cadeia alquílica do catião orgânico; ii) grau de ramificação da cadeia alquílica do catião orgânico; iii) modificações na cadeia alquílica do catião orgânico; iv) natureza do anião; e v) influência mútua do anião e catião [60–62].

O uso crescente dos ILs nas mais variadas áreas, desde a Química e a Bioquímica [60], à Engenharia dos Materiais [5] e à Indústria Farmacêutica [22], implica uma crescente pegada ecológica destes compostos iônicos. Assim, o conhecimento da sua biodegradabilidade reveste-se de extrema importância, de forma a garantir que se criem ILs facilmente degradáveis, gerando substâncias inofensivas que não se acumulem no meio ambiente [63,64]. De um modo geral, há vários fatores que facilitam ou dificultam a biodegradabilidade de um composto [66]. Por exemplo, a presença de cadeias alquílicas lineares, grupos funcionais de oxigénio (hidroxilo, carbonilo, carboxilo) ou passíveis

de sofrer hidrólise enzimática (grupos éster ou amida), bem como sistemas aromáticos, são fatores normalmente associados a maior biodegradabilidade do que quando existam cadeias alquílicas ramificadas, carbonos quaternários, nitrogénios terciários, halogenetos ou sistemas heterocíclicos [65,66]. Em consonância com esta tendência geral, foi verificado que o aumento de cadeias alquílicas laterais pode estar subjacente ao aumento da biodegradação de ILs, devido a uma maior suscetibilidade dos carbonos da cadeia à degradação oxidativa [67].

Comportamento do par iónico em meio aquoso e na presença de bicamadas fosfolipídicas

Uma das questões mais pertinentes que se coloca quanto à viabilidade de se usar API-ILs para fins terapêuticos prende-se com a estabilidade do par iónico, enquanto tal, em meio fisiológico. Estudos revelaram API-ILs com melhor atividade biológica do que o fármaco parental, mesmo quando este fora formulado como um sal convencional [68,69]. À luz destes estudos, é razoável assumir que, pelo menos em tais casos, o API-IL é um par iónico estável em meio fisiológico. Dito de outra forma, não tende a dissociar-se da mesma forma que ocorreria num sal convencional do mesmo API. Ainda que tal possa suscitar dúvidas, foi já apontado, no início deste artigo, que um IL é um composto iónico com características muito peculiares e comportamento dual em termos de polaridade (polar e não polar). Estas características refletem-se, também, na preservação da bioatividade de API-ILs em meio aquoso, tendo Ohno e colaboradores encontrado algumas evidências que tal possa depender do estado de hidratação do próprio IL [70]. Estes autores propuseram um limiar de grau de hidratação a partir do qual o par iónico se comporta como uma molécula una, indissociável, capaz de exibir plenamente a sua bioatividade intrínseca; para os autores, o “número mágico” encontrado para os pares iónicos estudados traduz uma “encapsulação” do API-IL por seis moléculas de água que com ele estabelecem fortes interações [71]. Estudos semelhantes sugerem que, quando a razão entre moléculas de água e moléculas de IL não excede três, o IL se comporta como um sal comum, mantendo uma rede iónica polar [43], pelo que, uma vez em meio aquoso, acabará por se dissociar e perder as propriedades características do par iónico [71]. Para razões superiores, a situação altera-se.

Em segundo lugar, os ILs terão que atravessar barreiras fisiológicas como, por exemplo, as bicamadas fosfolipídicas que constituem as membranas celulares. Neste contexto, têm sido descritos trabalhos centrados, quer em estudos experimentais, quer em simulações de interações entre ILs e bicamadas fosfolipídicas [1,72,73]. Estes estudos mostram que os ILs são capazes de interagir com as membranas fosfolipídicas, e que tal interação é significativamente dependente da lipofilicidade do IL [72], sendo tanto mais forte quando maior o comprimento da cadeia alquílica do catião orgânico do IL [72]. De acordo com um estudo recente envolvendo ILs derivados do fármaco antimalárico primaquina, a permeabilidade de API-ILs pode ser não só superior à do fármaco parental, como diferir entre membranas-modelo mimetizando eritrócitos saudáveis ou parasitados [1].

A próxima fronteira: líquidos iónicos com ação terapêutica dual

Como atrás referido, tem sido amplamente demonstrada a possibilidade de modular propriedades físico-químicas e biológicas de API-ILs, por seleção cuidadosa do contra-íon que será conjugado com o API ionizável. Assim, parece razoável prever que a combinação de dois APIs ionizáveis e de polaridade oposta poderá conduzir a um novo IL que tenha não só propriedades físico-químicas mais favoráveis, como também atividade terapêutica dual [70]. Ou seja, ao combinar-se um fármaco ácido com um fármaco básico, poder-se-á produzir um novo IL que, para além de eventualmente exibir um perfil farmacocinético melhorado relativamente aos fármacos parentais, poderá simultaneamente combater duas patologias ou dois estádios de desenvolvimento de um mesmo agente patogénico. Tal possibilidade poderá assumir particular relevância para o tratamento de co-morbidades como, por exemplo, uma infeção e um processo inflamatório decorrente da mesma. Também poderá ser útil no combate a infeções causadas por microrganismos caracterizados por ciclos de vida complexos, contra os quais não existam fármacos capazes de atuar em simultâneo contra os múltiplos estádios de desenvolvimento do agente infeccioso, como se verifica com o parasita da malária [1,69].

Em última análise, todas as combinações de dois API são possíveis, desde que ambos os API formem iões estáveis de cargas opostas. Uma seleção de iões ativos apropriada poderá proporcionar não só o desempenho dual, mas também possíveis efeitos sinérgicos, introduzindo novas propriedades terapêuticas não inerentes às formas neutras, ou sais comuns, dos iões selecionados [74]. Exemplo disso é o ibuprofenato de difenidramónio (Figura 7), um IL que congrega um anti-histamínico (catião) com um anti-inflamatório (anião) e que exibe atividade antifúngica marcadamente superior à das formulações salinas comuns dos dois APIs isolados (cloreto de difenidramónio e ibuprofenato de sódio) [54]. Portanto, o futuro advinha-se promissor no que diz respeito ao desenvolvimento de API-ILs com ação terapêutica dual.

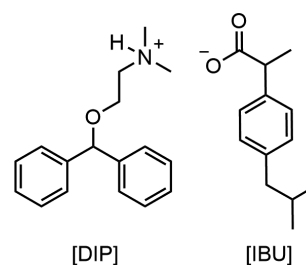


Figura 7 – Ibuprofenato de difenidramónio, [Dip][Ibu].

Principais problemas associados à produção de ILs

Os principais problemas associados aos API-ILs estão relacionados com a sua obtenção. Embora a síntese de ILs pareça simples, existem algumas dificuldades [22,75,76]. Os dois métodos principais de síntese de ILs são a metátese e a neutralização ácido-base (Figura 8). A metátese, geralmente, envolve a reação entre um halogeneto de tetraalquilamónio e um sal de prata ou de um metal alcalino;

a escolha dos sais é efetuada em função do IL pretendido. A neutralização é o método “mais intuitivo” para produção de um IL, assentando numa simples reação ácido-base entre uma base orgânica e um ácido que pode ser orgânico ou inorgânico. No entanto, a degradação dos fármacos, quando se adiciona uma base ou um ácido, pode ser um problema deste método [75,77]. Este problema pode ser evitado utilizando o método de neutralização com tampão [75].

A constante de acidez dos iões orgânicos utilizados leva à seguinte questão: como se comportarão estes ILs a pH fisiológico? Os estudos biológicos que se fazem com estes API-ILs são sempre feitos a determinados valores de pH (próximos dos fisiológicos) [78–80] e demonstram que existe melhoria quando comparados com o fármaco de partida [79–82]. Os próximos passos na investigação dos ILs nesta área deverão permitir elucidar os seus mecanismos de ação e indicar como é que os compostos se vão comportar: estarão protonados ou desprotonados?; haverá forte atração entre o par iónico ou não?

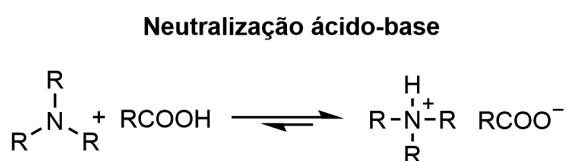
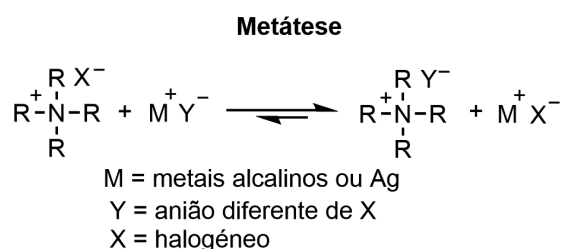


Figura 8 – Síntese de líquidos iónicos por metátese e por neutralização ácido-base.

O futuro

Os ILs e, em particular, os RTILs, têm características únicas, algumas das quais relevantes para o desenvolvimento de novas formulações farmacêuticas hidrossolúveis e isentas de polimorfismo. Apresentam, também, grande estabilidade química e térmica, propriedades desejáveis para qualquer fármaco. Além disso, uma escolha criteriosa dos iões permite modular e afinar as propriedades dos ILs e proporciona a criação de entidades iónicas com atividade terapêutica dual, por conjugação de dois APIs distintos que sejam ionizáveis e tenham polaridade oposta. Outras alternativas poderão envolver a combinação de API-ILs com outros ILs para aumento de biodisponibilidade, ILs usados diretamente na formulação, entre outras.

Por tudo isto, as expectativas mantêm-se altas no que concerne aos benefícios que os ILs poderão apresentar para o desenvolvimento de novos medicamentos de baixo custo. O caminho a percorrer ainda é longo, especialmente a nível de estudos biológicos mais amplos e profundos, para determinação de atividade não só *in vitro* como também *in vivo*, e para o estabelecimento de perfis completos de toxicidade e biodegradabilidade. Ainda assim, esta parece ser

uma área de investigação muito promissora e que poderá vir a revolucionar a indústria farmacêutica.

Agradecimentos

Agradece-se à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal), por financiar a unidade de investigação LAQV-REQUIMTE (ref. UID/QUI/50006/2013) e o projeto PTDC/BTM-SAL/29786/2017 – “243”. Agradece-se, também, à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento do Norte (CCDR-N, Porto, Portugal), por financiar o DesignBiotechHealth (ref. Norte-01-0145-FEDER-000024).

Referências

- [1] R. Ferraz, M. Pinheiro, A. Gomes, C. Teixeira, C. Prudencio, S. Reis, P. Gomes, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **27** (2017) 4190–4193.
- [2] F.A.E. Silva, J.F.B. Pereira, K.A. Kurnia, S.P.M. Ventura, A.M.S. Silva, R.D. Rogers, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Chem. Commun.* **53** (2017) 7298–7301.
- [3] R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *AIChE J.* **55** (2009) 1274–1290.
- [4] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.C. Tseng, Y.H. Chu, *Molecules* **14** (2009) 3780–3813.
- [5] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.* **22** (2010) 1196–1221.
- [6] P. Wasserscheid, T. Welton, (eds.) "Ionic liquids in synthesis", Wiley, 2008.
- [7] M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, **76** (1998) 32–37.
- [8] D.B. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Catal. Today* **74** (2002) 157–189.
- [9] J. Larpent, J. Sanglier, (eds.) "Biotechnologie des antibiotiques", Masson, 1989.
- [10] K. Grodowska, A. Parczewski, *Acta Pol. Pharm.* **67** (2010) 3–12.
- [11] E.L. de Faria, R.S. do Carmo, A.F.M. Cláudio, C.S. Freire, M.G. Freire, A.J. Silvestre, *Int. J. Mol. Sci.* **18** (2017) 2276.
- [12] N. Adawiyah, M. Moniruzzaman, S. Hawatulaila, M. Goto, *MedChemComm* **7** (2016) 1881–1897.
- [13] M. Moniruzzaman, N. Kamiya, M. Goto, *J. Colloid Interface Sci.* **352** (2010) 136–142.
- [14] S. Mahajan, R. Sharma, R.K. Mahajan, *Langmuir* **28** (2012) 17238–17246.
- [15] Z. Miskolczy, K. Sebők-Nagy, L. Biczók, S. Göktürk, *Chem. Phys. Lett.* **400** (2004) 296–300.
- [16] J. Łuczak, J. Hupka, J. Thöming, C. Jungnickel, *Colloids Surf. A* **329** (2008) 125–133.
- [17] R. Vanyúr, L. Biczók, Z. Miskolczy, *Colloids Surf. A* **299** (2007) 256–261.
- [18] J. Bowers, C.P. Butts, P.J. Martin, M.C. Vergara-Gutierrez, R.K. Heenan, *Langmuir* **20** (2004) 2191–2198.
- [19] B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu, T. Inoue, *Langmuir* **23** (2007) 4178–4182.
- [20] J. Wang, L. Zhang, H. Wang, C. Wu, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 4955–4962.
- [21] W.L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, 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.
- [22] I.M. Marrucho, L.C. Branco, L.P.N. Rebelo, Ionic Liquids in Pharmaceutical Applications. in: J.M. Prausnitz, M.F.

- Doherty, R.A. Segalman, (Eds.), *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, Vol. 5, 2014, pp. 527–546.
- [23] J.M. Rubin-Preminger, J. Bernstein, R.K. Harris, I.R. Evans, P.Y. Ghi, *Cryst. Growth Des.* **4** (2004) 431–439.
- [24] K.M. Huttunen, H. Raunio, J. Rautio, *Pharmacol. Rev.* **63** (2011) 750–771.
- [25] J.I. M. Bernstein. "Polymorphism in molecular crystals". Vol. 14. Oxford University Press, New York, 2002.
- [26] K.T. Savjani, A.K. Gajjar, J.K. Savjani, *ISRN Pharm.* **2012** (2012) 195727.
- [27] S. Jain, N. Patel, S.S. Lin, *Drug. Dev. Ind. Pharm.* **41** (2015) 875–887.
- [28] M.T. Viciosa, G. Santos, A. Costa, F. Danede, L.C. Branco, N. Jordão, N.T. Correia, M. Dionísio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 24108–24120.
- [29] V.J. Stella, *J. Pharm. Sci.* **99** (2010) 4755–4765.
- [30] A.T.M. Serajuddin, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59** (2007) 603–616.
- [31] R. Banerjee, P.M. Bhatt, N.V. Ravindra, G.R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **5** (2005) 2299–2309.
- [32] S.M. Berge, L.D. Bighley, D.C. Monkhouse, *J. Pharm. Sci.* **66** (1977) 1–19.
- [33] S.L. Childs, L.J. Chyall, J.T. Dunlap, V.N. Smolenskaya, B.C. Stahly, G.P. Stahly, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13335–13342.
- [34] P.M. Dean, J. Turanjanin, M. Yoshizawa-Fujita, D.R. MacFarlane, J.L. Scott, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1137–1145.
- [35] D.P. Elder, R. Holm, H.L. de Diego, *J. Pharm. Sci.* **453** (2013) 88–100.
- [36] C. Leuner, J. Dressman, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **5** (2000) 47–60.
- [37] T. Vasconcelos, B. Sarmiento, P. Costa, *Drug Discov. Today* **12** (2007) 1068–1075.
- [38] V.P. Torchilin, *Nat. Rev. Drug Discov.* **4** (2005) 145–160.
- [39] L. Di, E.H. Kerns, "Drug-like properties: concepts, structure design and methods from ADME to toxicity optimization", Academic Press, 2015.
- [40] J. Stoimenovski, D.R. MacFarlane, K. Bica, R.D. Rogers, *Pharm. Res.* **27** (2010) 521–526.
- [41] P.H. Stahl, C.G. Wermuth, "Handbook of Pharmaceutical salts properties, selection, and use", Wiley, 2008.
- [42] M.A. Filippa, E.I. Gasull, *Fluid Phase Equilib.* **354** (2013) 185–190.
- [43] K.A. Kurnia, T.E. Sintra, C. Neves, K. Shimizu, J.N.C. Lopes, F. Goncalves, S.P.M. Ventura, M.G. Freire, L. Santos, J.A.P. Coutinho, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 19952–19963.
- [44] Y. Wang, H.R. Li, S.J. Han, *J. Phys. Chem. Lett.* **110** (2006) 24646–24651.
- [45] D. Singhal, W. Curatolo, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **56** (2004) 335–347.
- [46] R. Hilfiker, *Polymorphism: In the Pharmaceutical Industry*, 2006. John Wiley & Sons, 2006.
- [47] A. Florence, D. Attwood, *Physicochemical principles of pharmacy*. 1988 Macmillan International Higher Education, 2016.
- [48] H.G. Brittain, "Polymorphism in pharmaceutical solids", CRC Press, 2016.
- [49] A. Brodin, A. Nyqvistmayer, T. Wadsten, B. Forslund, F. Broberg, *J. Pharm. Sci.* **73** (1984) 481–484.
- [50] R. Ferraz, L.C. Branco, C. Prudencio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, *ChemMedChem* **6** (2011) 975–985.
- [51] S. Cherukuvada, A. Nangia, *Cryst. Eng. Comm.* **14** (2012) 7840–7843.
- [52] K. Bica, R.D. Rogers, *Chem. Commun.* **46** (2010) 1215–1217.
- [53] W.L. Hough, R.D. Rogers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80** (2007) 2262–2269.
- [54] C.P. Frizzo, K. Wust, A.Z. Tier, T.S. Beck, L.V. Rodrigues, R.A. Vaucher, L.P. Bolzan, S. Terra, F. Soares, M.A.P. Martins, *RSC Adv.* **6** (2016) 100476–100486.
- [55] A.P. Abbott, E.I. Ahmed, K. Prasad, I.B. Qader, K.S. Ryder, *Fluid Phase Equilib.* **448** (2017) 2–8.
- [56] J.H. An, F. Jin, H.S. Kim, H.C. Ryu, J.S. Kim, H.M. Kim, A.N. Kiyonga, D.S. Min, W. Youn, K.H. Kim, K. Jung, *Arch Pharm. Res.* **39** (2016) 646–659.
- [57] Q.Y. Zeng, A. Mukherjee, P. Muller, R.D. Rogers, A.S. Myerson, *Chem. Sci.* **9** (2018) 1510–1520.
- [58] J.H. An, J.M. Kim, S.M. Chang, W.S. Kim, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 3044–3050.
- [59] K.S. Egorova, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, *Chem. Rev.* **117** (2017) 7132–7189.
- [60] K.S. Egorova, V.P. Ananikov, *ChemSusChem* **7** (2014) 336–360.
- [61] P.T.P. Thi, C.W. Cho, Y.S. Yun, *Water Res.* **44** (2010) 352–372.
- [62] J. Ranke, A. Mueller, U. Bottin-Weber, F. Stock, S. Stolte, J. Arning, R. Stoermann, B. Jastorff, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **67** (2007) 430–438.
- [63] P. Anastase, J. C. Warner. "Green chemistry: theory and practice", 2000. Vol. 30. Oxford: Oxford university press.
- [64] K. Sanderson, *Nature* **469** (2011) 18–20.
- [65] A. Jordan, N. Gathergood, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 8200–8237.
- [66] R.S. Boethling, E. Sommer, D. DiFiore, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2207–2227.
- [67] B. Peric, J. Sierra, E. Martí, R. Cruañas, M.A. Garau, J. Arning, U. Bottin-Weber, S. Stolte, *J. Hazard Mater.* **261** (2013) 99–105.
- [68] R. Ferraz, V. Teixeira, D. Rodrigues, R. Fernandes, C. Prudêncio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, L.C. Branco, *RSC Adv.* **4** (2014) 4301–4307.
- [69] R. Ferraz, J. Noronha, F. Murtinheira, F. Nogueira, M. Machado, M. Prudêncio, S. Parapini, S. D'Alessandro, C. Teixeira, A. Gomes, C. Prudêncio, P. Gomes, *RSC Adv.* **6** (2016) 56134–56138.
- [70] H. Ohno, K. Fujita, Y. Kohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 14454–14460.
- [71] C.E.S. Bernardes, M.E.M. da Piedade, J.N.C. Lopes, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 2067–2074.
- [72] V.K. Sharma, R. Mukhopadhyay, *Biophys. Rev.* **10** (2018) 721–734.
- [73] B. Jing, N. Lan, J. Qiu, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **120** (2016) 2781–2789.
- [74] J.L. Shamshina, P.S. Barber, R.D. Rogers, *Expert Opin. Drug Deliv.* **10** (2013) 1367–1381.
- [75] R. Ferraz, L.C. Branco, I.M. Marrucho, J.M.M. Araujo, L.P.N. Rebelo, M.N. da Ponte, C. Prudencio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, *MedChemComm* **3** (2012) 494–497.
- [76] C.P. Frizzo, I.M. Gindri, A.Z. Tier, L. Buriol, D.N. Moreira, M.A.P. Martins, *Pharmaceutical Salts: Solids to Liquids by Using Ionic Liquid Design*, in J. Kadokawa (ed.) "Ionic Liquids - New Aspects for the Future" InTech., 2013, pp. 557–580.

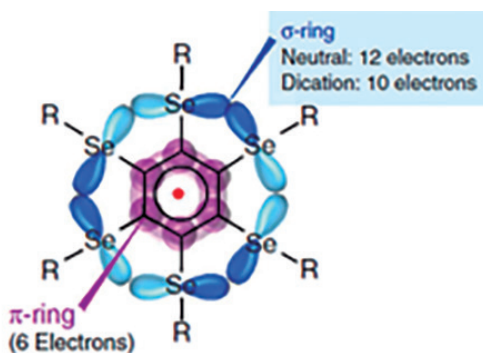
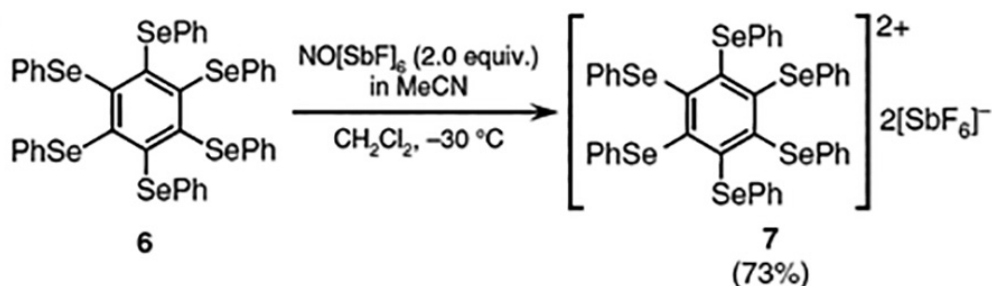
- [77] J.P. Hou, J.W. Poole, *J. Pharm. Sci.* **58** (1969) 447–454.
- [78] R.M. Moshikur, M.R. Chowdhury, R. Wakabayashi, Y. Tahara, M. Moniruzzaman, M. Goto, *Int. J. Pharm.* **546** (2018) 31–38.
- [79] C. Agatemor, K.N. Ibsen, E.E.L. Tanner, S. Mitragotri, *Bio-eng. Transl. Med.* **3** (2018) 7–25.
- [80] A.M.O. Azevedo, S.P.F. Costa, A.F.V. Dias, A.H.O. Marques, P. Pinto, K. Bica, A.K. Ressimann, M.L.C. Passos, A. Araujo, S. Reis, M. Saraiva, *J. Mol. Liq.* **232** (2017) 20–26.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Composto estável com dupla aromaticidade

A aromaticidade é um conceito fundamental em química. A aromaticidade de compostos aromáticos convencionais advém da sobreposição de orbitais π com formação de um único anel com $4n+2$ elétrons deslocalizados (de acordo com a regra Hückel). No entanto, orbitais com outras simetrias também podem formar sistemas aromáticos. A existência de “dupla aromaticidade”, na qual uma molécula possui aromaticidade σ e π formando dois anéis concêntricos de elétrons deslocalizados foi prevista pela teoria, e já foram caracterizados clusters metálicos e compostos monocíclicos com anéis de carbono/boro, gerados em fase gasosa, que possuem aromaticidade dupla. No entanto, ainda não se conseguiu fazer a caracterização estrutural da dupla aromaticidade em compostos estáveis.

Investigadores da Universidade de Saitama, Japão, lograram sintetizar e isolar o dicatão hexa(fenilselenil)benzeno, $C_6(SePh)_6^{2+}$, que apresenta dupla aromaticidade. Esta espécie foi obtida através da oxidação do precursor neutro usando $NOSbF_6$. O composto $[C_6(SePh)_6](SbF_6)_2$ foi obtido com um rendimento de 73%. O catião possui um anel de benzeno interior, com seis elétrons em orbitais π e um anel exterior com seis átomos de selênio, com dez elétrons em orbitais σ . Ambos os anéis obedecem à regra de Hückel. A difração de raios-X mostrou que as distâncias entre os átomos de selênio adjacentes são semelhantes, o que seria de esperar para um sistema aromático. Resultados de RMN mostraram a evidência para uma corrente induzida σ no grupo Se_6 , que é igualmente consistente com a existência de aromaticidade.



Fontes:

Two Aromatic Rings in One, https://www.chemistryviews.org/details/news/11106667/Two_Aromatic_Rings_in_One.html (Acedido em 17/10/2018)

S. Furukawa, M. Fujita, Y. Kanatomi, M. Minoura, M. Hatanaka, K. Morokuma, K. Ishimura, M. Saito, *Commun. Chem.* **1** (2018) 60.

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

A Economia Circular na procura de soluções para o tratamento de águas residuais

Vânia Calisto^{a*}, Carla Patrícia Silva^a, Guilaine Jaria^a, Catarina I.A. Ferreira^a, Diana L.D. Lima^{a,b}, João A.B.P. Oliveira^a, María Victoria Gil^c, Marta Otero^d, Valdemar Esteves^a

^aDepartamento de Química & CESAM (Centro de Estudos do Ambiente e do Mar), Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

^bInstituto Politécnico de Coimbra, ESTESC - Escola Superior de Saúde de Coimbra, Ciências Complementares, Rua 5 de Outubro, S. Martinho do Bispo, 3046-854 Coimbra, Portugal

^cInstituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Calle Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Espanha

^dDepartamento de Ambiente e Ordenamento & CESAM (Centro de Estudos do Ambiente e do Mar), Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

*vania.calisto@ua.pt

Searching for solutions for wastewater treatment in the context of Circular Economy – The different industrial sectors have been facing the challenge of transforming their processes and products to reduce their environmental impact. An environmental and economical sustainable management depends on the introduction of new practices for waste valorization, in line with the Circular Economy principles. In this context, the use of pulp and paper mill solid wastes as raw materials to produce added-value materials, aimed to be applied in the removal of pharmaceuticals from contaminated effluents, allows to interlink the valorization of industrial wastes with the development of alternative solutions for the removal of emerging pollutants from water. With this approach, the cost-effectiveness of the currently available water treatments is also improved. Biochars and powdered/granular activated carbons were produced from the sludge resulting from the water treatment of pulp and paper industry. Next, the efficiency of the produced materials for the removal of pharmaceuticals that commonly occur as environmental contaminants was tested, allowing to prove the high potential of these wastes for the target application.

Os diferentes setores industriais têm vindo a ser confrontados com o desafio de transformarem os seus processos e produtos de forma a minimizarem o seu impacto ambiental. Assim, uma gestão económica e ambientalmente sustentável carece da introdução de novas práticas de valorização dos resíduos gerados, em linha com a transição para uma Economia Circular. Neste contexto, a utilização de resíduos sólidos da indústria da pasta e do papel como matéria-prima para a produção de materiais de valor acrescentado, com aplicação na remoção de fármacos de efluentes contaminados, permite associar a valorização de um resíduo industrial ao desenvolvimento de soluções alternativas para a remoção de poluentes emergentes da água. Adicionalmente, é também melhorada a relação custo-eficácia dos tratamentos de água atualmente existentes. Foram produzidos *biochars* e carvões ativados (em pó e granular) a partir de lamas da indústria da pasta e do papel, e foi testada a sua eficácia para a remoção de fármacos, permitindo demonstrar o elevado potencial destes resíduos para a aplicação estudada.

1. A inevitabilidade da Economia Circular

A nossa sociedade é dominada pelo paradigma da Economia Linear, assente na extração, produção, utilização, e eliminação de um produto como resíduo. Este modelo implica uma economia baseada na exploração de recursos, nomeadamente, de origem fóssil e, não menos importante, uma elevada produção de resíduos, maioritariamente depositados em aterro e, frequentemente, desperdiçando o seu potencial económico. Este modelo, ao qual devemos o crescimento económico do último século e um aumento significativo da qualidade de vida, levou, no entanto, a uma depleção preocupante dos recursos naturais, com um decréscimo significativo da eficiência material (consumo de mais recursos para a produção do mesmo valor económico). Além disso, a geração descontrolada de resíduos urbanos e industriais a que assistimos, e a subsequente ausência de políticas sustentáveis de gestão de resíduos, têm um elevado impacto ambiental e de saúde pública.

Neste contexto, a transição para uma Economia (mais) Circular, que prevê a utilização dos resíduos como novas matérias-primas de forma a otimizar a geração de valor e

minimizar a produção de resíduos não aproveitados, tem vindo a ganhar expressão a nível mundial. A urgência desta transição já foi reconhecida pela União Europeia (UE) que, em 2015, publicou o documento “Fechar o ciclo – plano de ação da UE para a economia circular” [1] onde está descrito um conjunto de medidas e incentivos de forma a atuar na produção, consumo, gestão de resíduos e transformação de resíduos em matérias-primas secundárias. Neste plano de ação, a gestão de resíduos tem um papel central, sendo reconhecido que é essencial criar mecanismos para que os conceitos de “resíduo” e “recurso” sejam reinventados, permitindo injetar os resíduos na economia de forma a minimizar o uso de matérias-primas virgens. Desta forma, a transformação do resíduo de uma indústria na matéria-prima de outra criará novas simbioses industriais e permitirá desacoplar o crescimento económico do consumo contínuo de recursos naturais.

1.1 A indústria da pasta e do papel

A necessidade de novas estratégias para a minimização e gestão de resíduos não se restringe aos resíduos urbanos, e deve ser também estendida aos resíduos industriais. A in-

dústria da pasta e do papel é considerada um dos setores industriais com maior relevância a nível mundial. Apesar do decréscimo do número de unidades fabris nos últimos anos, a produção de pasta e papel não acompanhou a mesma tendência, verificando-se um aumento da percentagem de unidades de maior dimensão. Só na UE foram produzidos, em 2016, 90,9 milhões de toneladas de papel e cartão (aproximadamente 22% da produção mundial, que atingiu os 407,6 milhões de toneladas). Portugal é o terceiro país da UE com maior produção de pasta de papel (apenas atrás da Suécia e da Finlândia), atingindo, também em 2016, 2,7 milhões de toneladas, sendo uma das indústrias com maior peso no tecido industrial português [2]. Esta indústria requer um elevado consumo de água (aproximadamente 3506 milhões de m³ na UE, em 2015) resultando, consequentemente, na produção de enormes volumes de águas residuais (tipicamente entre 1,5 e 60 m³ de efluente por tonelada de papel) [3,4]. Desta forma, como consequência do tratamento destas águas residuais, são produzidos 30 a 40 kg de resíduos sólidos secos por tonelada de papel, dos quais, aproximadamente, 70% são lamas primárias (LP) e 30% são lamas biológicas (LB) [5].

Nos últimos anos, e como consequência de políticas ambientais e legislação mais exigente, a gestão sustentável dos resíduos da indústria da pasta e do papel tem representado um desafio. No caso das lamas geradas pelo tratamento de águas residuais, as opções mais comuns incluem incineração para aproveitamento energético, aplicação em solos agrícolas ou florestais e, maioritariamente, deposição em aterro [6,7]. No entanto, devido a questões ambientais, a deposição em aterro tem vindo a ser progressivamente desencorajada [8] e a própria Confederação Europeia das Indústrias do Papel (CEPI) apoia a eliminação da incineração e deposição em aterro na UE, de acordo com a Diretiva relativa aos resíduos (2008/98/CE), que prioriza a reciclagem em relação às referidas práticas [9]. Considerando a importância que a gestão dos resíduos sólidos tem para este setor industrial, nos últimos anos têm surgido abordagens inovadoras que incluem a sua utilização como matérias-primas para materiais de isolamento térmico, materiais de construção, componentes de pesticidas e fertilizantes para agricultura [6,7,10] e produção de materiais com propriedades adsorventes para subsequente aplicação em sistemas de tratamento de água [11–19].

1.2 Os novos desafios no tratamento de águas residuais

Apesar do conceito de Economia Circular estar intrinsecamente ligado a novos paradigmas de gestão de resíduos sólidos, não descarta a importância da implementação de medidas de eficiência hídrica. Com a crescente proximidade a um cenário de escassez de água potável, a reutilização de águas residuais tratadas pode constituir uma importante fonte de abastecimento de água que tem sido subutilizada, permitindo aliviar a pressão exercida sobre recursos hídricos potáveis convencionais [1]. Um dos principais focos desta reutilização poderá incidir sobre a atividade agrícola, que consome elevados volumes de água. No entanto, a reutilização de efluentes apenas pode ser uma realidade segura com a aplicação de métodos de tratamento de água que sejam eficazes e simultaneamente economicamente viáveis.

A redução, para metade, da proporção de águas residuais não tratadas e o aumento substancial da sua reciclagem e reutilização, a nível global, fazem parte dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030, nomeadamente no âmbito do Objetivo 6 - Água Potável e Saneamento. Quanto ao tratamento de águas residuais, a comunidade científica tem vindo, durante os últimos anos, a chamar a atenção para um novo desafio: a eliminação de novos poluentes, nomeadamente compostos com atividade biológica, como é o caso dos fármacos. É importante considerar que as Estações de Tratamentos de Águas Residuais (ETAR) foram desenhadas para a redução de parâmetros legislados, sendo que os fármacos ainda não se incluem entre estes. Um elevado número de estudos comprova que os tratamentos convencionais aplicados nas ETAR não são adequados para a remoção eficaz de fármacos, o que implica a sua entrada no ambiente, aquando da descarga de efluentes tratados mas contaminados [20,21]. Os fármacos, considerados contaminantes emergentes devido à falta de regulamentação relativamente à sua presença na água, são motivo de preocupação por serem, no geral, persistentes e tóxicos para organismos não-alvo, mesmo quando presentes nas baixas concentrações que ocorrem no ambiente (ng-µg/L). Com o aumento exponencial de estudos que reportam a sua ocorrência em efluentes tratados de ETAR, águas de superfície, águas de subsolo e mesmo em águas potáveis [22,23], urge desenvolver métodos, com relações custo-eficácia favoráveis, que possam atuar na mitigação da entrada destes compostos no ambiente. A importância dos fármacos como contaminantes não regulamentados já foi reconhecida pela UE, através da introdução de cinco fármacos na lista de substâncias sob vigilância [24,25]. Estas medidas são particularmente relevantes quando estão em causa compostos cujo consumo deverá aumentar nas próximas décadas, a nível mundial, devido a vários fatores, como o contínuo desenvolvimento de novos fármacos, o aumento populacional, e/ou o aumento da esperança média de vida que conduz a uma elevada prevalência de doenças crónicas.

2. Transformação de resíduos industriais em materiais de alto desempenho para a remoção de fármacos da água

Como forma de ultrapassar a ineficácia dos métodos convencionais aplicadas nas ETAR para a remoção de compostos com atividade biológica, vários processos de tratamento avançados têm sido alvo de estudo, nomeadamente processos físicos (adsorção, filtração por membranas), processos biológicos (tratamentos potenciados por bactérias, enzimas, microalgas) ou processos de oxidação avançados (fotocatálise, utilização de oxidantes fortes, sonólise) [26,27]. Os referidos tratamentos diferem na sua relação custo-eficácia e todos eles apresentam um conjunto de vantagens e desvantagens. De entre os referidos métodos, a adsorção tem sido apontada como uma das soluções mais promissoras na remoção de fármacos (e outros contaminantes recalcitrantes) de águas contaminadas, devido à sua eficácia, versatilidade, e não geração de subprodutos tóxicos [28]. Os carvões ativados (CA) são os materiais adsorventes mais frequentemente aplicados neste contexto, devido à sua grande capacidade de remoção de con-

taminantes orgânicos, consequência das suas propriedades físico-químicas das quais se destaca uma elevada área superficial específica (S_{BET} , tipicamente entre 400 e 2500 $m^2 g^{-1}$). Os CA podem ser produzidos a partir de uma enorme variedade de materiais, sendo o carvão mineral betuminoso o mais comum. A utilização de matérias-primas virgens que impliquem a exploração, recursos naturais de origem fóssil diminuí, no entanto, a exequibilidade económica da aplicação de CA em larga escala, devido ao elevado custo associado. Esta é a principal motivação para a investigação de precursores que, pelo seu baixo custo e impacto ambiental, possam ser alternativos aos precursores convencionais [29]. Neste contexto, foram estudadas as lamas da indústria da pasta e do papel como matérias-primas para a produção de materiais adsorventes para a remoção de fármacos da água. A conversão destes resíduos - renováveis, sem custos associados e disponíveis em larga escala - em materiais de valor acrescentado a aplicar no tratamento de águas residuais permite o desenvolvimento de uma estratégia integrada de valorização de um resíduo industrial em simultâneo com a proteção dos recursos hídricos, em linha com os princípios da Economia Circular já abordados. As vantagens para as diferentes indústrias envolvidas encontram-se sumariadas no Esquema 1.

No âmbito deste trabalho, a produção de materiais adsorventes a partir de LP e LB da indústria da pasta e do papel foi feita através da conversão pirolítica destes materiais em *biochar*, CA em pó e CA granular, consoante se efetuou apenas pirólise, pirólise combinada com ativação química ou pirólise combinada com aglomeração e ativação química, respetivamente. As diferentes abordagens, sumariamente descritas no Esquema 2, permitiram a obtenção de materiais com características e aplicações distintas, decorrentes de processos de produção com diferente complexidade. As lamas foram cedidas por unidades fabris nacionais de produção de pasta e/ou papel que utilizam madeira de *Eucalyptus globulus* e processo de produção de pasta *kraft* (sem cloro elementar). Nas próximas subsecções descreve-se, de forma sucinta, a produção e aplicação dos diferentes materiais desenvolvidos.

2.1 Produção de *biochar*

O estudo da utilização de LP e LB para a produção de materiais adsorventes iniciou-se pela pirólise dos referidos resíduos, resultando num *biochar*, tendo sido avaliado o efeito da temperatura de pirólise e tempo de residência nas características dos materiais obtidos. Os resultados indicaram o elevado potencial destas lamas como fonte de carbono para a obtenção de adsorventes carbonáceos [13,14,17,18,30]. Os *biochars* produzidos revelaram ter S_{BET} relativamente elevadas (até $\sim 200 m^2 g^{-1}$), em particular quando comparados com materiais obtidos através da aplicação das mesmas condições a resíduos agrícolas e da indústria alimentar (tais como caroços de pêssego, cascas de noz, caroços de azeitonas, entre outros) que, após o processo de pirólise, apresentavam S_{BET} até $\sim 11 m^2 g^{-1}$ [18]. A introdução de um passo final de lavagem ácida, para remoção de carbonatos e outra matéria inorgânica, permitiu aumentar significativamente a S_{BET} dos materiais (até $\sim 400 m^2 g^{-1}$) [12]. As características dos materiais produzidos e o seu desempenho na remoção de fármacos de uso humano e veterinário (nomeadamente, em

aquacultura), orientaram a investigação no sentido de avaliar a adequação das LP e LB para a produção de *biochar* no que diz respeito à repetibilidade das características dos materiais obtidos, incluindo a utilização de lamas de unidades fabris com distintos modos de operação [15]. Desta forma, foram realizadas quatro recolhas de LP e LB em duas unidades fabris nacionais (Fábrica 1 e Fábrica 2), ao longo de dois meses. Os resultados obtidos relativos à S_{BET} dos materiais produzidos (Figura 1), permitiram verificar que a LP resulta na produção de *biochars* com características consistentes ($RSD(S_{BET}) = 16\%$, para os *biochars* obtidos após lavagem ácida). Contrariamente, as LB revelaram ser uma matéria-prima com uma variabilidade significativa, o que se deverá ao facto de ser um resíduo resultante da ação de micro-organismos sendo, consequentemente, mais expectável a variação das suas características como precursor.

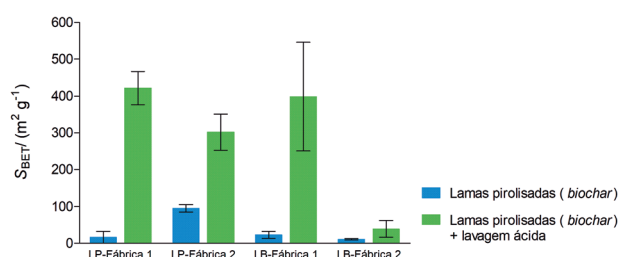


Figura 1 – Área superficial específica (S_{BET}) para *biochars* obtidos através da pirólise ou pirólise seguida de lavagem ácida, das lamas primárias (LP) e biológicas (LB) da indústria da pasta e do papel. Os dados representam a média (\pm desvio padrão) de materiais produzidos a partir de quatro amostragens. Mais informação pode ser consultada em [15].

Testes de adsorção em sistemas em descontinuo para a remoção de fármacos (o antiepiléptico carbamazepina (CBZ), o antibiótico sulfametoxazole (SMX), o antidepressivo paroxetina (PAR), e o ansiolítico oxazepam (OXZ)) revelaram que os *biochars* produzidos a partir da LP têm capacidades de remoção, na generalidade dos casos, quatro a oito vezes inferiores a carvão ativado disponível no mercado (Chem-Viron, PBF4) (Figura 2). Neste contexto, e considerando também a avaliação da repetibilidade das características dos materiais obtidos a partir dos dois tipos de lamas testados, foram selecionadas as LP como precursores da produção de CA em pó, tal como se descreve na secção 2.2.

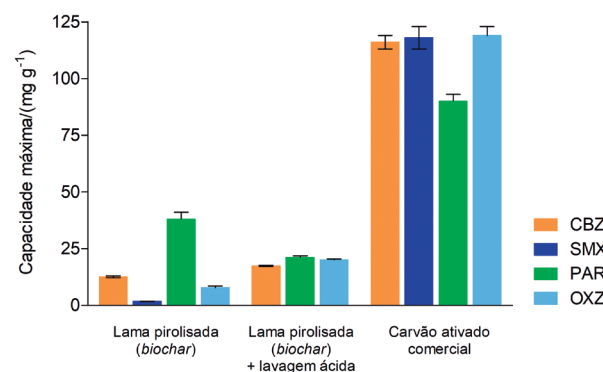
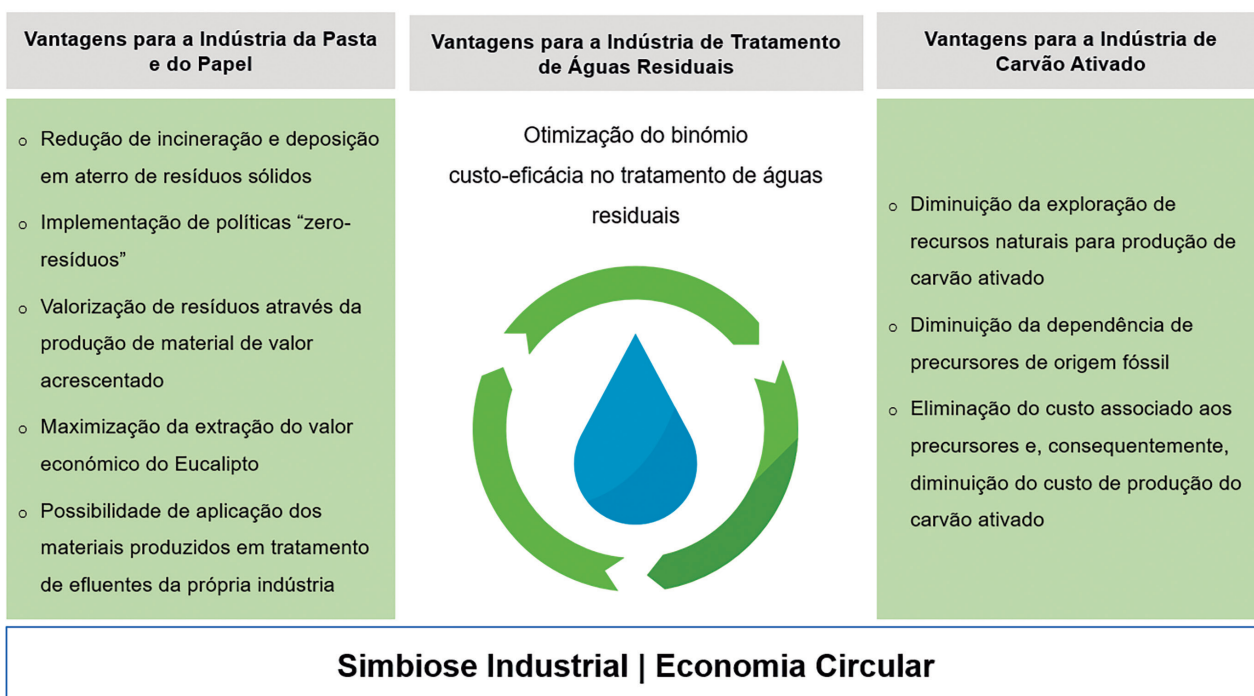
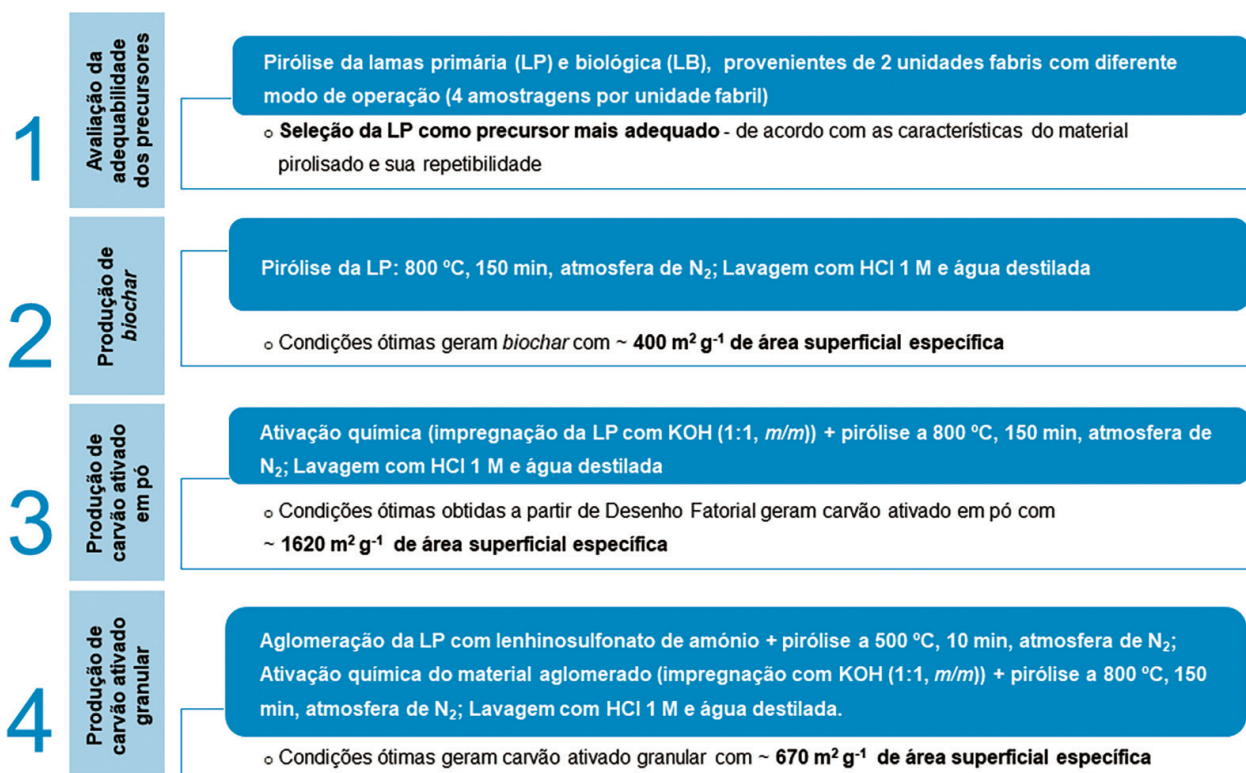


Figura 2 – Capacidades máximas de adsorção (obtidas através do modelo de Langmuir) para os *biochars* produzidos a partir da pirólise ou pirólise e lavagem ácida das lamas primárias (LP) da indústria da pasta e do papel, relativas à remoção dos fármacos carbamazepina (CBZ), sulfametoxazole (SMX), paroxetina (PAR) e oxazepam (OXZ). Mais informação pode ser consultada em [12,17].



Esquema 1 – Produção de carvão ativado a partir de resíduos sólidos da indústria da pasta e do papel – Vantagens para as indústrias envolvidas.



Esquema 2 – Abordagem experimental para a transformação de resíduos sólidos da indústria da pasta e do papel em *biochar* e carvão ativado em pó e granular.

2.2 Produção de carvão ativado em pó

Após estudos preliminares para a definição das variáveis mais importantes a considerar para a transformação de LP em CA, a otimização do processo de produção foi feita recorrendo a um desenho fatorial completo com quatro variáveis, estudadas a dois níveis: temperatura de pirólise (650 e 800 °C), tempo de pirólise (60 e 150 minutos), natureza do agente ativante (KOH e K_2CO_3) e razão agente ativante:precursor (m/m 1:10 e 1:1). Foram avaliadas quatro respostas (S_{BET} , conteúdo em carbono orgânico, rendimento de produção e percentagem de remoção de três fármacos (SMX, CBZ, PAR)) para os dezasseis CA resultantes. A aplicação de uma Análise de Componentes Principais revelou a existência de um grupo de quatro CA que se destaca dos restantes pelas suas elevadas S_{BET} e percentagens de remoção dos fármacos estudados. Adicionalmente, a análise estatística das respostas obtidas através da função de *Deringer* permitiu identificar as condições ótimas para maximizar as quatro respostas avaliadas, sendo estas condições as relativas à produção do CA denominado por CA 3: ativação com KOH na razão agente ativante:precursor m/m 1:1, com pirólise a 800 °C durante 150 minutos (ver imagens de Microscopia Eletrônica de Varrimento do carvão selecionado na Figura 3). A comparação dos materiais produzidos com um CA em pó comercial da ChemViron (PBF4), indica que a LP origina materiais com S_{BET} e percentagens de

remoção superiores ao material comercial usado como referência, o que corrobora o elevado potencial deste resíduo como precursor de CA. É interessante verificar que, apesar dos rendimentos de produção obtidos para as condições que geram as melhores respostas serem baixos (3–4%), há várias condições de produção, consideradas sub-ótimas para a generalidade das quatro respostas, com rendimentos muito superiores (24–31%) e que, ainda assim, geram materiais com características comparáveis ao CA comercial.

O desempenho do material produzido através das condições ótimas selecionadas pelo desenho fatorial completo (CA 3) foi avaliado através da determinação da sua capacidade máxima de remoção dos fármacos CBZ, SMX e PAR. Este estudo foi feito em soluções com água ultrapura (Figura 4 a)) e em efluente final de uma ETAR urbana (efluente após tratamento biológico, tal como descartado no ambiente, enriquecido com os fármacos em questão) (Figura 4 b)). Os resultados obtidos revelam que, quando comparado com o CA comercial usado como referência (neste caso, Norit SAE SUPER 8003.6, $S_{BET} = 996 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o material produzido a partir da LP (CA 3) apresenta, na generalidade dos casos, maiores capacidades de remoção dos fármacos em estudo, para as duas matrizes. Estes resultados corroboram a adequabilidade da LP como precursor de CA de alta eficiência, capaz de competir com os materiais atualmente disponíveis no mercado e recomendados para esta aplicação.

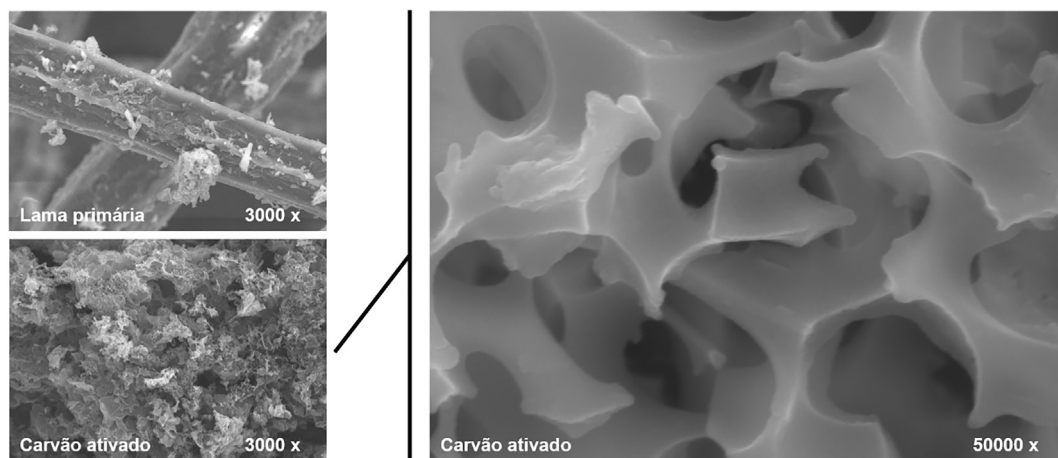


Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varrimento da lama primária (LP, precursor) e carvão ativado (CA) resultante das condições experimentais otimizadas (CA 3) em ampliações de 3000 e 50000 vezes.

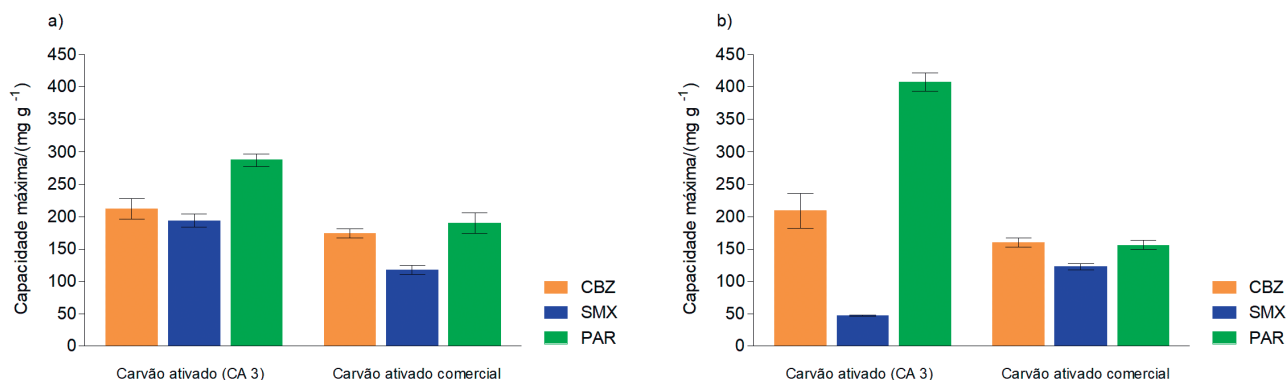


Figura 4 – Capacidades máximas de adsorção (obtidas através do modelo de Langmuir) para o carvão ativado (CA) produzido a partir das condições selecionadas pelo desenho fatorial completo (CA 3) para a remoção dos fármacos carbamazepina (CBZ), sulfametoxazole (SMX), paroxetina (PAR), e comparação com carvão ativado comercial em a) água ultrapura; b) efluente final de uma ETAR urbana.

2.3 Produção de carvão ativado granular

O processo de produção de CA a partir de LP descrito na secção 2.2 resultou num material em pó, com granulometria inferior a 180 μm . De forma a aumentar a aplicabilidade dos CA produzidos, em particular em sistemas em contínuo do tipo colunas de leito-fixado, foi investigada a possibilidade de obter um CA granular através da inserção de um passo de aglomeração no esquema de produção. Neste contexto, e com o intuito de minimizar a utilização de matérias-primas virgens no processo, foi testado outro subproduto da indústria da pasta e do papel como agente aglomerante, o lenhinosulfonato de amónio (LSA). A obtenção de um material granular com suficiente resistência mecânica foi possível através de uma pirólise a dois passos. Inicialmente, a LP foi impregnada com LSA, seca e pirolisada a 500 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos. Num segundo passo, o produto resultante foi submetido a ativação química utilizando o procedimento otimizado para a produção de CA em pó. Este processo resultou num material com S_{BET} de 671 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, valor muito próximo de CA granulares comerciais, nomeadamente o carvão Norit DARCO 12 \times 20, com S_{BET} de 629 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Analogamente aos estudos efetuados com o CA em pó, o desempenho do CA granular foi avaliado através da determinação da sua capacidade máxima de remoção dos fármacos CBZ, SMX e PAR, em água ultrapura (Figura 5 a)) e em efluente final enriquecido de uma ETAR urbana (Figura 5 b)). Neste caso, e contrariamente ao verificado para o CA em pó, as capacidades de adsorção determinadas foram sistematicamente inferiores ao CA granular comercial usado como referência, apesar da elevada semelhança na S_{BET} dos dois materiais. Uma análise mais aprofundada das características físico-químicas dos dois materiais, revelou que esta diferença deverá estar relacionada com uma distinta distribuição de tamanho de poros nos dois carvões, sendo que a elevada prevalência de microporos e baixa abundância de meso e macroporos no carvão produzido pode dificultar o acesso dos fármacos à estrutura porosa do carvão. No entanto, apesar de não serem tão satisfatórios como no caso da produção de CA em pó, os resultados obtidos são bastante interessantes considerando que se trata de uma primeira abordagem para a obtenção de um material granular a partir de um resíduo de origem celulósica.

3. Conclusões

Esta investigação pretende contribuir para a resolução integrada de dois problemas ambientais, aliando a otimização de sistemas de tratamento de águas residuais à redução da incineração e aterro de resíduos industriais através da sua valorização. As LP resultantes do tratamento de efluentes da indústria da pasta e do papel, maioritariamente constituídas por celulose, revelaram ser precursores adequados para a produção de *biochars* e CA. A otimização do processo de produção de CA, baseado em pirólise combinada com ativação química, permitiu obter CA em pó com propriedades e desempenhos (no que toca à remoção de fármacos da água) superiores aos verificados para CA disponíveis no mercado e usados como referência, demonstrando o potencial destes resíduos para serem usados como novas matérias-primas. Apesar de não ser possível a obtenção direta de um CA granular, foi também desenvolvido um procedimento de aglomeração de LP que permitiu a produção de um CA granular com potencial para aplicação em colunas de leito-fixado sendo que, no entanto, a comparação com CA granular de referência não é tão favorável ao material produzido a partir da LP como no caso do CA em pó.

Agradecimentos

Este trabalho foi cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Compete 2020 e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) no âmbito do projeto de investigação RemPharm (PTDC/AAG-TEC/1762/2014), e pela Medalha de Honra para as Mulheres na Ciência (2014) atribuída a V. Calisto pela L'Oréal, FCT e UNESCO. V. Calisto, D. Lima e M. Otero agradecem à FCT pela atribuição de bolsas de pós-doutoramento (SFRH/BPD/78645/2011 e SFRH/BPD/80315/2011) e do Programa de Investigadores FCT (IF/00314/2015), respetivamente. É também devido um agradecimento ao Laboratório Associado CESAM - Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (UID/AMB/50017) financiado por fundos nacionais (PIDDAC) através da FCT/MCTES e cofinanciado pelo FEDER (POCI-01-0145-FEDER-007638), no âmbito do Acordo de Parceria PT2020, e Compete 2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI). A equi-

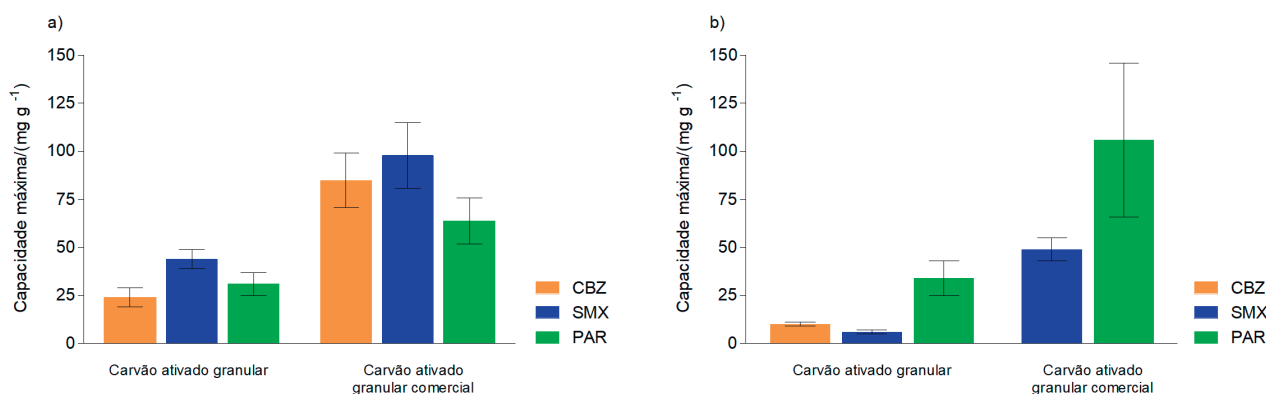


Figura 5 – Capacidades máximas de adsorção (obtidas através do modelo de Langmuir) para o carvão ativado granular produzido a partir da aglomeração da lama primária (LP) da indústria da pasta e do papel, para a remoção dos fármacos carbamazepina (CBZ), sulfametoxazole (SMX), paroxetina (PAR), e comparação com carvão ativado granular comercial em a) água ultrapura; b) efluente final de uma ETAR urbana (dados para a CBZ e carvão comercial não apresentados devido à não convergência do modelo aplicado).

pa agradece a colaboração das empresas Luságua, Águas do Centro Litoral e Rayonier Advanced Materials.

Referências

- [1] Comissão Europeia, “Fechar o ciclo - plano de ação da UE para a economia circular”, COM(2015) 614 final, 2015.
- [2] Confederation of European Paper Industries, “Key statistics 2016 - European pulp and paper industry”: <http://www.cepi.org/publication/key-statistics-2016> (acedido em 24 junho 2018).
- [3] G. Adhikari, K.G. Bhattacharyya, *Environ. Monit. Assess.* **187** (2015) 98.
- [4] J. Soucy, A. Koubaa, S. Migneault, B. Riedl, *Ind. Crops Prod.* **54** (2014) 248–256.
- [5] P. Bajpai, “Management of Pulp and Paper Mill Waste”, 1st edition, Springer International Publishing, Switzerland, 2015.
- [6] P. Likon, M., Trebše, *Recent advances in paper mill sludge management*, 73–90 in “Industrial Waste”, InTech, 2012.
- [7] P. Muhammad, S. Mohini, *CLEAN – Soil, Air, Water* **43** (2014) 919–926.
- [8] J.M. Reckamp, R.A. Garrido, J.A. Satrio, *Biomass Bioenerg.* **71** (2014) 235–244.
- [9] Parlamento Europeu, Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa aos resíduos e que revoga certas diretivas, Jornal Oficial da União Europeia, 2008.
- [10] L.H. Buruberry, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, *J. Hazard. Mater.* **286** (2015) 252–260.
- [11] G. Jaria, V. Calisto, M.V. Gil, M. Otero, V.I. Esteves, *J. Colloid Interface Sci.* **448** (2015) 32–40.
- [12] V. Calisto, G. Jaria, C.P. Silva, C.I.A. Ferreira, M. Otero, V.I. Esteves, *J. Environ. Manage.* **192** (2017) 15–24.
- [13] C.I.A. Ferreira, V. Calisto, M. Otero, H. Nadais, V.I. Esteves, *Chemosphere* **168** (2017) 139–146.
- [14] V. Calisto, C.I.A. Ferreira, S.M. Santos, M.V. Gil, M. Otero, V.I. Esteves, *Bioresour. Technol.* **166** (2014) 335–344.
- [15] G. Jaria, C.P. Silva, C.I.A. Ferreira, M. Otero, V. Calisto, *J. Environ. Manage.* **188** (2017) 203–211.
- [16] G. Jaria, C.P. Silva, J.A.B.P. Oliveira, S.M. Santos, M.V. Gil, M. Otero, V. Calisto, V.I. Esteves, *J. Hazard. Mater.* (2018) *In Press* (10.1016/j.jhazmat.2018.02.053).
- [17] V. Calisto, C.I.A. Ferreira, J.A.B.P. Oliveira, M. Otero, V.I. Esteves, *J. Environ. Manage.* **152** (2015) 83–90.
- [18] C.I.A. Ferreira, V. Calisto, S.M. Santos, E.M. Cuerda-Correa, M. Otero, H. Nadais, V.I. Esteves, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **112** (2015) 313–324.
- [19] C.I.A. Ferreira, V. Calisto, M. Otero, H. Nadais, V.I. Esteves, *Aquac. Eng.* **77** (2017) 53–60.
- [20] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, *Water Res.* **45** (2011) 1165–1176.
- [21] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, *Sci. Total Environ.* **473–474** (2014) 619–641.
- [22] Y. Yang, Y.S. Ok, K.-H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, *Sci. Total Environ.* **596** (2017) 303–320.
- [23] R. Loos, G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi, B.M. Gawlik, *Water Res.* **44** (2010) 4115–4126.
- [24] E. Parliament, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, Off. J. Eur. Union. (2013).
- [25] Parlamento Europeu, Decisão de execução (UE) 2015/495 da Comissão, Jornal Oficial da União Europeia, 2015.
- [26] C.P. Silva, M. Otero, V. Esteves, *Environ. Pollut.* **165** (2012) 38–58.
- [27] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, *Chemosphere* **93** (2013) 1268–1287.
- [28] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 1467–1473.
- [29] C.P. Silva, G. Jaria, M. Otero, V.I. Esteves, V. Calisto, *Bioresour. Technol.* **250** (2018) 888–901.
- [30] C.I.A. Ferreira, V. Calisto, M. Otero, H. Nadais, V.I. Esteves, *Aquac. Eng.* **74** (2016) 76–83.



**SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA**

Submit to your society's journals
www.chempubsoc.eu





Concentradores solares luminescentes: o que são e para que servem

S.F.H. Correia,^a A.R. Frias,^{a,b} P.S. André,^c R.A.S. Ferreira,^a R.C. Evans,^{d*} e L.D. Carlos^{a*}

^aDepartment of Physics and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^bInstituto de Telecomunicações, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^cDepartment of Electric and Computer Engineering and Instituto de Telecomunicações, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal

^dDepartment of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 27 Charles Babbage Road, Cambridge CB3 0FS, UK
lcarlos@ua.pt

Luminescent Solar Concentrators: What are they and what are they good for? – *The ability of photovoltaic devices to convert sunlight into electricity is limited by the mismatch between the solar spectrum and the absorption of such devices, which leads to inefficient harvesting of ultraviolet and infrared photons. Some materials are able to convert non-captured photons into photons whose energy is more effectively used by a given solar cell. The integration of such materials with photovoltaic cells can enhance the potential for incorporation of these devices into buildings, introducing the possibility of creating urban infrastructure that is capable of absorbing and generating energy. Some challenges for research in this field include the study of materials which can be used as optically active centres and as matrix hosts, including the use of naturally-occurring organic lumophores and, also, the search for efficient near-infrared-emitting optical centres, which match the spectral region for maximum performance of Si-based PV cells.*

A capacidade de células fotovoltaicas converterem luz solar em eletricidade é limitada pelo desfasamento entre o espectro da radiação solar e a absorção dessas células, levando a uma ineficiente captura de fótons nas regiões ultravioleta e infravermelha do espectro solar. Existem materiais capazes de converter os fótons não aproveitados em fótons cuja energia pode ser efetivamente utilizada. A incorporação deste tipo de materiais em células fotovoltaicas pode promover a integração destas em edifícios, abrindo a possibilidade de criação de elementos urbanos com capacidade para absorver e gerar energia.

Os desafios na investigação nesta área incluem o estudo de materiais que possam ser utilizados como centros óticos ativos e como matrizes hospedeiras, a utilização de centros óticos ativos à base de moléculas orgânicas e naturais e, também, a pesquisa por novos centros óticos ativos com emissão na região espectral do infravermelho, onde o desempenho das células fotovoltaicas de Si é máximo.

Introdução

Atualmente, os combustíveis fósseis fornecem a maior parte da energia consumida a nível mundial, com um esgotamento provável a médio prazo. As energias renováveis surgem como alternativa de uso crescente, ainda que o consumo de combustíveis fósseis continue a dominar o panorama energético. Um exemplo interessante ilustrativo desta tendência verificou-se em Portugal, em maio de 2016, quando o país funcionou durante 107 horas consecutivas apenas com recurso a energias renováveis. Acresce que, em março do presente ano, a eletricidade de origem renovável produzida foi de 4812 Gigawatts por hora (GWh), ultrapassando as necessidades de consumo de Portugal Continental, que foi de 4647 GWh.

De entre as várias energias renováveis, destaca-se a energia solar, cujo valor incidente na Terra é cerca de 14 000 vezes superior ao consumo energético mundial. Se armazenada durante um ano, torna-se, também, superior à energia proveniente de qualquer um dos combustíveis fósseis [1]. Ao longo do último quarto de século a adoção de tecnologias solares aumentou exponencialmente. A *corrida ao sol*, impulsionada pela necessidade de abandonar a utilização de combustíveis fósseis, conduziu a avanços tecnológicos na conceção de novos materiais e de dispositivos mais eficientes. Além disso, a concorrência mundial resultou numa

redução significativa do custo da energia solar, que diminuiu 86% entre 2009 e 2017 [2].

A energia solar é convertida em energia elétrica através da utilização de células fotovoltaicas, cujo mercado é, hoje em dia, dominado pelos dispositivos baseados em silício monocristalino (c-Si), com um valor máximo de eficiência reportado de 26,7% [3], que é bastante próximo do limite teórico de Shockley–Queisser, 33% [4]. Importa referir o desenvolvimento de outras tecnologias no campo das células fotovoltaicas, nomeadamente células baseadas em perovskita que apresentaram um aumento notável nos valores de eficiência nos últimos ~6 anos com um valor recorde de 23,6% para uma célula composta de perovskita e c-Si [5]. Apesar destes avanços, a eficiência das células de perovskita ainda é baixa, principalmente na região espectral do ultravioleta (UV), à semelhança da tecnologia de c-Si, apresentando, ainda, alguns problemas de estabilidade, uma vez que degradam rapidamente quando expostas ao ar, humidade e radiação UV [6].

Um dos fatores que limita a utilização de células fotovoltaicas baseadas em c-Si é o desfasamento entre o espectro solar e a sua gama de absorção, que faz com que apenas uma parte do espectro solar incidente na Terra seja absorvido [7]. Para enfrentar este desafio, o uso de materiais luminescentes capazes de fazer a conversão espectral da radiação

surge como uma estratégia simples para aproveitar os fótons provenientes da radiação solar que seriam desperdiçados [8]. Este tipo de materiais têm a vantagem de poder ser integrados diretamente nas células fotovoltaicas, sem necessidade de modificar a sua estrutura eletrônica. São aplicados como um filme luminescente na superfície do dispositivo, ou, em alternativa, numa estrutura de concentrador, onde fótons de energia mais elevada, tipicamente na região UV/azul do espectro solar são absorvidos e reemitidos com menor energia pelo processo de fotoluminescência. Os fótons reemitidos são absorvidos pela célula fotovoltaica e, depois, transformados em energia elétrica. Assim, através de uma seleção criteriosa do centro ótico ativo, é possível ajustar a energia dos fótons reemitidos para coincidir ou, mais realisticamente, se aproximar da energia necessária para retirar um elétron da banda de valência e colocá-lo na banda de condução do semiconductor na célula fotovoltaica (*band gap energy*, E_g), resultando numa redução de perdas térmicas por absorção de fótons da região espectral UV.

Além dos aspetos referidos acima, a integração urbana de células fotovoltaicas convencionais é dificultada pelo seu aspeto e falta de transparência. A utilização de materiais e estruturas capazes de converter a radiação solar são uma forma de ultrapassar estes constrangimentos e permitir a integração urbana das células fotovoltaicas. A possibilidade de sintonizar a cor dos materiais luminescentes oferece uma oportunidade fantástica ao desenho de materiais fotovoltaicos integrados em edifícios (BIPV, *building integrated photovoltaics*) esteticamente agradáveis. Existem já bastantes edifícios cuja fachada é colorida (Figura 1) e faria todo o sentido utilizá-los para coletar energia solar.

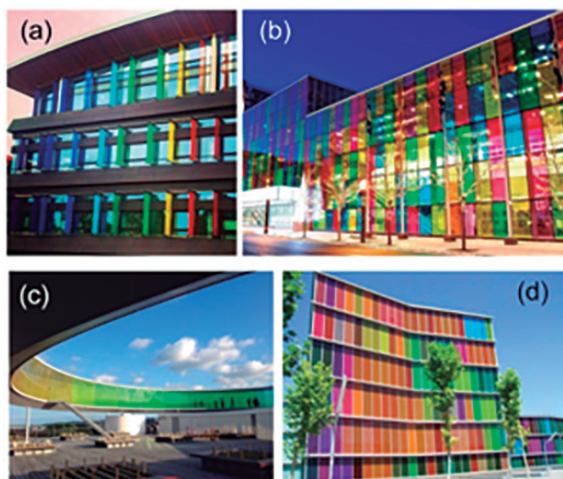


Figura 1 – Edifícios cuja fachada é colorida podem ser utilizados para coletar energia solar: (a) o Maxwell Centre, Universidade de Cambridge (foto de R. Evans), (b) Palais de Congrès de Montreal (foto de French Picman sob licença CC BY 2.0); (c) ARoS Aarhus Kunstmuseum (foto reproduzida com permissão de Andrew Cairns) e (d) o Museo de Arte Contemporáneo de Castilla e León (foto de Zarateman sob licença CC BY 2.0).

O presente trabalho aborda os recentes avanços no desenvolvimento de novos materiais com o objetivo de obter concentradores solares luminescentes (*luminescent solar concentrators*, LSCs) capazes de fazer a conversão espectral de fótons de forma mais eficiente. Essencialmente discutem-se materiais que absorvem fótons nas regiões es-

petrais do UV e do azul reemitindo-os a menores energias, nas regiões espectrais do vermelho e do infravermelho próximo (NIR), um processo denominado desvio descendente de energia (*down-shifting*). Para uma perspetiva geral da tecnologia, remete-se o leitor para as referências [9–12] onde é discutido o processo complementar de conversão ascendente de energia (*upconversion*).

Estrutura dos dispositivos e modo de funcionamento

Como ilustrado na Figura 2, existem dois tipos de estruturas comuns para a integração de materiais luminescentes num LSC. No caso mais simples, denominado de camada para desvio descendente de energia (*luminescent downshifting*, LDS), representado na Figura 2a, a superfície do dispositivo é revestida com um filme luminescente, que absorve os fótons de energia elevada provenientes do sol, reemitindo-os com energia mais baixa [9]. Os requisitos fotofísicos mais importantes para esta estrutura são um elevado coeficiente de absorção da radiação na região espectral onde o dispositivo fotovoltaico não absorve e um rendimento quântico de emissão (rácio entre o número de fótons emitidos e absorvidos) próximo da unidade.

No caso da arquitetura representada na Figura 2b, denominada de concentrador solar luminescente, a conversão espectral dos fótons é combinada com a concentração ótica da radiação no próprio dispositivo [13]. Estes dispositivos consistem num substrato transparente, que pode ser dopado ou revestido por uma camada que contém centros óticos ativos com absorção complementar à da célula fotovoltaica e emissão na região espectral correspondente à absorção da mesma. Se o índice de refração da superfície do LSC for superior ao do ar, a radiação emitida é confinada no LSC e guiada por reflexão interna total (TIR) até às suas extremidades, onde estão acopladas as células fotovoltaicas [14]. A luz pode, assim, ser captada por uma superfície de grandes dimensões e concentrada numa área menor, onde se pode colocar um dispositivo fotovoltaico de alta eficiência – por exemplo células de GaAs que, embora de custo elevado, têm uma eficiência de 28,8% (Alta Devices, Sunnyvale, CA, USA) [3]. Além das propriedades fotofísicas referidas, o centro ótico ativo deve, também, apresentar o mínimo de sobreposição dos espectros de absorção e emissão. Esta exigência é crucial para evitar a reabsorção dos fótons emitidos pelas moléculas vizinhas dentro do LSC [13].

Apesar da arquitetura simples dos LSCs, a eficiência ótica teórica, ou seja o rácio entre a energia que chega ao dispositivo solar e a energia solar incidente na sua superfície (η_{opt}), é limitada em cerca de 20% para um LSC em condições ideais [13]. Este valor relativamente baixo sugere a existência de múltiplas vias óticas concorrentes, que limitam a eficiência de captura e de conversão da radiação dentro do dispositivo. A figura 2c mostra que, além dos requisitos fotofísicos do centro ótico ativo, que por si só já introduzem uma fonte de ineficiência caso não sejam totalmente satisfeitos, outros processos óticos como o espalhamento, transmissão ou absorção parasitária da luz resultam numa diminuição crítica da eficiência do LSC. A expressão teórica da eficiência ótica de um LSC mostra os desafios existentes [15]:

$$\eta_{opt} = (1 - R)P_{TIR} \cdot \eta_{abs} \cdot \eta_{PLQY} \cdot \eta_{Stokes} \cdot \eta_{host} \cdot \eta_{TIR} \cdot \eta_{self}$$

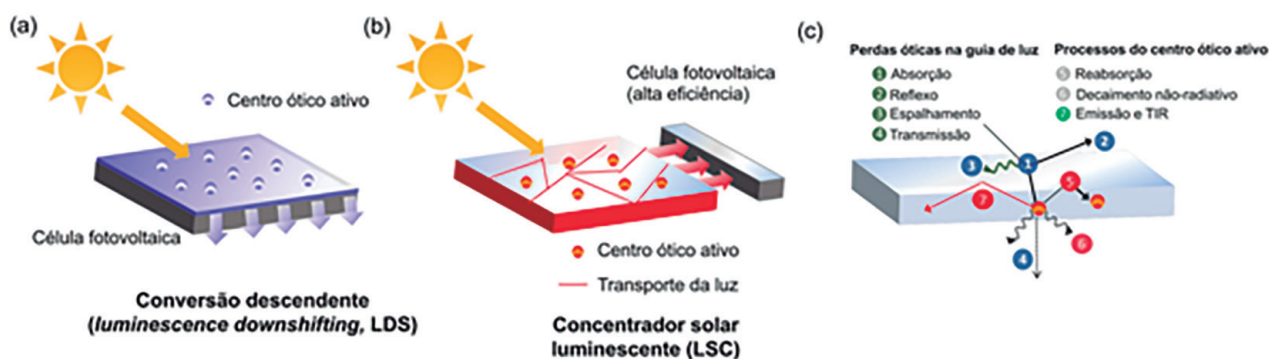


Figura 2 – Arquiteturas de dispositivos luminescentes para conversão espectral: (a) LDS, (b) LSC e (c) principais mecanismos de perdas óticas num LSC.

Os termos relacionados com o centro ótico ativo são η_{abs} (a fração da luz solar absorvida pelo centro ótico ativo), $\eta_{P_{LQY}}$ (o rendimento quântico de emissão), η_{Stokes} (energia perdida como resultado de decaimento não-radiativo entre os eventos de absorção e emissão) e η_{self} (a eficiência do transporte de fótons por reflexão interna total, TIR, relativo a reabsorção de fótons emitidos por um centro ótico ativo vizinho). Os termos relacionados com o substrato são R (o reflexo da luz solar na superfície do LSC), P_{TIR} (a eficiência de TIR), η_{host} (a eficácia do transporte de fótons pelo efeito de TIR) e η_{TIR} (a eficácia de reflexo da guia de luz, determinada pela polidez da superfície).

No entanto, se analisarmos os termos mais atentamente, torna-se claro que faz pouco sentido isolar as contribuições do centro ótico ativo e do substrato, pois a maioria dos termos estão inerentemente associados. Apesar desta observação, a grande maioria dos trabalhos na área tem como objetivo principal a compreensão do desempenho discreto do centro ótico ativo ou do substrato, existindo poucos estudos que considerem o efeito combinado dos dois componentes. Este efeito é particularmente importante quando consideramos a incorporação do centro ótico ativo no próprio substrato, que pode resultar em agregação dos centros óticos ativos (η_{abs} , $\eta_{P_{LQY}}$, η_{Stokes}), no aumento da reabsorção ($\eta_{P_{LQY}}$, η_{self}) ou alterar as propriedades óticas do centro ótico ativo (R , P_{TIR} , η_{TIR}). No caso das camadas para LDS, o requisito de reflexão interna total não existe e a matriz de suporte/hospedeira não precisa de funcionar como guia de onda. Mesmo assim, é preferível encapsular os centros óticos ativos num material hospedeiro para garantir uma deposição homogénea na superfície do dispositivo fotovoltaico e para aumentar a sua estabilidade a longo prazo. Também no caso das camadas de LDS, os fenómenos de agregação e reabsorção dos centros óticos ativos são fatores condicionantes para a sua eficiência.

Nos últimos anos, o número de estudos relacionados com LSCs tem vindo a aumentar devido ao seu potencial para facilitar a integração urbana de dispositivos fotovoltaicos, permitindo o funcionamento das células fotovoltaicas em condições distintas daquelas em que tipicamente são encontradas [13]. Esta é uma estratégia atrativa que pode contribuir para a criação de edifícios de balanço energético zero (*zero-energy buildings*), nos quais os LSCs podem ser incorporados nas fachadas ou nas janelas, transformando-os em unidades de captação de energia (Figura 3) [13]. Outras aplicações incluem a obtenção de energia

móvel, através da incorporação de LSCs em têxteis [16]. De acordo com os valores de eficiência de conversão típica conhecidos para os LSCs, estes são capazes de gerar valores de potência da ordem de 10–20 W, o que torna possível o carregamento de dispositivos de baixa tensão, tais como telemóveis, sensores ou *routers wi-fi* [17].

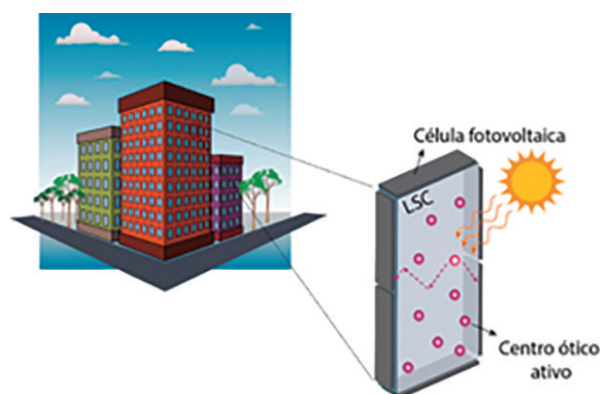


Figura 3 – Representação esquemática da possibilidade de integração urbana de LSCs planares.

Um dos desafios para os LSCs, cuja geometria é, tradicionalmente, planar, está relacionado com o aumento da área da sua superfície (A_s), por forma a maximizar a área de coleção de radiação solar, o que exige substratos flexíveis e a capacidade de os revestir de forma homogénea. No sentido de ter um LSC com valores elevados de A_s , a utilização da geometria cilíndrica é vantajosa, comparativamente à geometria planar [18]. Existe, ainda, a possibilidade de fabricar LSCs com valores elevados de A_s à base de conjuntos de fibras acopladas lateralmente [19], o que apresenta vantagens adicionais provenientes das características das próprias fibras (baixo peso, flexibilidade e facilidade de acoplamento a outras fibras óticas para guiagem da radiação) que permitem a coleção remota da luz solar.

Centros óticos ativos: oportunidades e desafios

Em relação à seleção do material a usar nos LSCs para otimizar o seu desempenho, existem, ainda, alguns desafios a superar. Já foram testados diferentes tipos de centros óticos ativos, como tem sido revisto em alguns trabalhos [7,20], incluindo corantes orgânicos, pontos quânticos (*quantum dots*, QDs) e iões de lantanídeos (Ln^{3+}).

Nos primeiros estudos publicados no domínio dos LSCs, os centros óticos ativos mais utilizados pertenciam à família dos corantes de laser [21] e outros corantes orgânicos conjugados como, por exemplo, a rodamina e o Lumogen Red LR305 (Figura 4a). Este tipo de centro ótico ativo oferece muitas vantagens, uma vez que apresenta valores elevados do coeficiente de absorção e do rendimento quântico de emissão ($>0,90$). Todavia, apresenta dois problemas significativos para a sua utilização em LSCs: em primeiro lugar, os corantes orgânicos conjugados tipicamente exibem um baixo desvio de Stokes (*i.e.* pequena diferença energética entre a posição dos máximos dos espectros de absorção e emissão) que resulta na reabsorção dos fótons emitidos (Figura 4b). O segundo problema está relacionado com o facto de os centros óticos ativos orgânicos conjugados terem tendência a agregar no estado sólido, o que introduz um novo mecanismo de decaimento não-radiativo do estado excitado, que por sua vez leva a um decréscimo do rendimento quântico de emissão. Como resultado da combinação destes problemas (e também da queda do preço do petróleo nos anos oitenta) o interesse científico em materiais e estruturas capazes de efetuar a conversão espectral dos fótons provenientes da radiação solar diminuiu, em grande medida pela inexistência de centros óticos ativos com as propriedades óticas exigidas para criar um dispositivo eficiente.

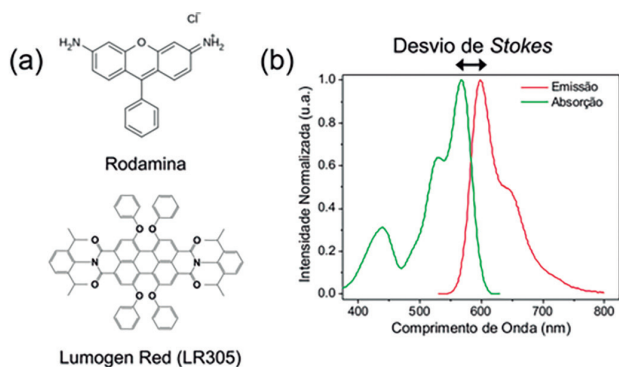


Figura 4 – (a) Estruturas químicas de rodamina e Lumogen Red LR305 (corantes orgânicos conjugados) e (b) espectros de absorção e de emissão do corante Lumogen Red LR305.

Entretanto, tem vindo a ser observada uma revolução na disponibilidade de materiais luminescentes. Esta revolução foi, em grande parte, impulsionada pela exploração de novos materiais orgânicos, inorgânicos e híbridos para dispositivos eletroluminescentes com aplicação em monitores [22,23] e sensores [24]. Atualmente, existe uma grande variedade de novos tipos de centros óticos ativos que estão a ser explorados pela primeira vez para uso em LSCs, por exemplo QDs [25,26], polímeros conjugados [27,28] e complexos de metais de transição [29]. Este interesse é estimulado pela necessidade de uma melhor compreensão e possibilidade de desenho de centros óticos ativos com propriedades óticas adaptadas à sua utilização final, tal como uma melhor sobreposição do espectro de absorção do centro ótico ativo e o espectro solar, um aumento do desvio de Stokes e uma maior sobreposição do espectro de emissão com o espectro de absorção do dispositivo fotovoltaico. Esta evolução significa que será possível superar as limita-

ções inerentes aos centros óticos ativos tradicionais, de forma a que os conversores espectrais alcancem o rendimento teórico máximo.

Um exemplo duma nova família de centros óticos ativos orgânicos conjugados que surgiu na última década são os emissores induzidos por agregação (*aggregation-induced emitters*, AIEgens) [30]. Para estes centros óticos ativos, ao invés de supressão da intensidade de emissão, a agregação resulta num aumento da sua intensidade. Os AIEgens têm tipicamente uma estrutura molecular bastante torcida que inibe o empilhamento intermolecular π - π . Após agregação, a estrutura torcida, em conjunto com a restrição do movimento molecular rotacional e vibracional, restabelece a emissão do centro ótico ativo. O arquétipo AIEgen, tetrafeniletano (TPE), foi incorporado num LSC composto por um filme fino de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) pela primeira vez em 2014 [31]. Este primeiro estudo demonstrou o potencial de AIEgens em LSCs, mas também sublinhou o principal desafio relacionado com estes materiais: a maioria dos AIEgens reportados emitem na região espectral azul-verde que é incompatível com a curva de absorção dos dispositivos fotovoltaicos convencionais, como é o caso do Si. Em estudos posteriores, o foco foi a modificação da estrutura molecular do AIEgen no sentido de deslocar a emissão para a região espectral vermelha. Esta estratégia foi, em parte, bem-sucedida, mas a deslocação espectral veio acompanhada por um decréscimo do rendimento quântico de emissão, que passou de 49,5% para 31,2% [31].

A engenharia do desvio de Stokes foi aplicada com bastante sucesso aos QDs, de forma a reduzir a reabsorção dos fótons emitidos e também para sintonizar a sua emissão com a absorção do dispositivo fotovoltaico. As propriedades fotofísicas dos QDs são determinadas pela combinação específica do material semiconductor e pela arquitetura utilizada, por exemplo, pelo uso de estruturas de núcleo-involúcro (*core-shell*) [32], de ligas (*alloys*) [33] ou dopadas [34]. Zhao e Lunt demonstraram que nanoagregados hexanucleares de halogenetos de metais ($M(II)_6X_{12}$, $M = Mo, W, X = Cl, Br, I$) encapsulados em poli(metacrilato butileno-co-metacrilato)/poli(metacrilato de etilo) exibem um desvio de Stokes de 400 nm e sensibilizam uma célula fotovoltaica convencional de Si [35]. Como resultado da redução da reabsorção, têm sido investigados LSCs à base de QDs com A_s elevada. Meinardi *et al.* utilizaram QDs de CdSe/CdS para desenvolver LSCs com dimensões de 10 cm \times 1,5 cm \times 0,2 cm, resultando em $\eta_{opt} = 10,2\%$ sob iluminação AM1.5G (1000 $W \cdot m^{-2}$) [25]. Mais recentemente, Vomiero e colaboradores demonstraram também que LSCs planares (5 cm \times 1,5 cm \times 0,3 cm) podem ser fabricados com QDs de PbS/CdS (de estrutura núcleo-involúcro) incorporados num copolímero de poli(metacrilato de dodecilo) e etilenoglicol dimetacrilato (pLMA-co-EGDM) [36]. A emissão destes centros óticos ativos situa-se na região espectral do infravermelho próximo (NIR), resultando num LSC com $\eta_{opt} = 6,1\%$.

A facilidade na modulação da emissão de QDs oferece uma janela de oportunidade para o desenvolvimento de LSCs para dispositivos fotovoltaicos de última geração como, por exemplo, células solares sensibilizadas por corantes (*dye-sensitized solar cell*, DSSC). Recentemente,

foram apresentados LSCs com A_s elevada (90 cm²) dopados com QDs de CdSe@ZnS/ZnS (núcleo–invólucro) com emissão verde (Figura 5) [26]. O máximo de emissão destes QDs coincide com a região espectral de máxima eficiência na curva de eficiência quântica externa (EQE) de uma DSSC baseada no corante complexo de rutênio N719. O LSC mais eficiente apresentou $\eta_{opt} = 1,2\%$ sob iluminação AM1.5G, estimulando a produção de fotocorrente na célula fotovoltaica. Este trabalho destacou, ainda, a dificuldade na quantificação de η_{opt} em LSCs com A_s elevada, devido à variação da intensidade da emissão ao longo da superfície do LSC, nomeadamente nas suas extremidades. Há, assim, uma necessidade urgente de estabelecimento de métodos normalizados para caracterizar o rendimento de LSCs e facilitar comparações entre tecnologias distintas.

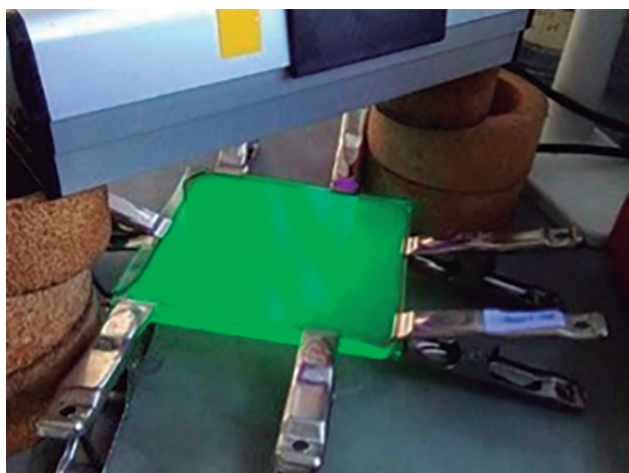


Figura 5 – LSC com $A_s = 90$ cm² constituído à base do polímero pLMA-co-EGDM dopado com QDs de CdSe@ZnS/ZnS, com emissão verde [26].

Matriz: mais do que apenas um suporte?

O desenvolvimento de materiais para funcionarem como matriz hospedeira tem recebido uma menor atenção, relativamente ao desenvolvimento de centros óticos ativos. Na maioria dos estudos reportados, o centro ótico ativo está encapsulado ou disperso num filme polimérico que, tipicamente, é o PMMA ou, ainda que menos comum, o policarbonato (PC) [13]. Nos LSCs, a matriz deve ter uma elevada capacidade de captar a luz e de ser transparente ao longo da gama espectral da radiação solar. O índice de refração (n_λ) da matriz é o parâmetro crítico que condiciona a eficiência da captação de luz ($\eta_{trap} = (1-1/n_\lambda^2)^{1/2}$), bem como a reflexão dos fótons incidentes na sua superfície (o coeficiente de reflexão Fresnel, $R = (1-n_\lambda^2)/(1+n_\lambda^2)$). As perdas por reflexão ocorrem para fótons que atinjam a superfície do LSC em ângulos $\theta_i \leq \theta_c$, onde θ_c é o ângulo crítico representado por $\theta_c = \sin^{-1}(1/n_\lambda)$. Com base nestas relações, a gama ótima para o índice de refração situa-se entre 1,5 e 2,0, maximizando a captação de luz, enquanto minimiza as perdas por reflexão na superfície do LSC. No caso das camadas para LDS, a matriz não necessita de possibilitar TIR. No entanto, um índice de refração entre 1,4 e 2,4 é desejável de maneira a que as perdas por reflexão na superfície sejam minimizadas.

Além das propriedades óticas, a matriz desempenha um papel importante para controlar a integração e a orientação do centro ótico ativo e também para a estabilidade a longo prazo do dispositivo. No entanto, aproveitar estas oportunidades requer o abandono de materiais tradicionais, existindo presentemente um crescente interesse na exploração de novos materiais de forma a atingir estes objetivos.

A matriz deve, ainda, fornecer um ambiente estável para o centro ótico ativo, de forma a maximizar a estabilidade do dispositivo. Polímeros tradicionais, como é o caso do PMMA, têm uma boa estabilidade térmica e mecânica, mas são suscetíveis à fotodegradação, da qual resulta um amarelecimento do material [37]. Uma matriz hidrofóbica é, também, desejável para minimizar o contacto do centro ótico ativo com a humidade. Este requisito é particularmente importante para as novas tecnologias de células solares como DSSCs e perovskitas nos quais o centro ótico ativo degrada rapidamente em contacto com humidade [38]. Materiais fluorados são, geralmente, hidrofóbicos e polímeros fluorados foram utilizados com sucesso no desenvolvimento de dispositivos para conversão espectral com elevada estabilidade [39]. Num estudo recente, um complexo de Eu^{3+} foi incorporado num polímero fluorado para criar uma camada para LDS que sensibilizou uma DSSC orgânica [40]. A camada para LDS aumentou a eficiência de conversão em potência (*power conversion efficiency*, PCE) em 70%, quando comparada apenas com o dispositivo fotovoltaico. Os dispositivos revestidos mostraram uma alta resistência à corrosão do meio ambiente em estudos de longo prazo (>2000 h), mantendo o seu desempenho inicial. O mesmo grupo também mostrou que uma camada para LDS, composto por um polímero fluorado dopado com o *Lumogen Violet*, aumentou a PCE de um dispositivo fotovoltaico à base de perovskita de 17,3% até 18,7% [41]. A célula revestida demonstrou estabilidade melhorada durante seis meses sob iluminação UV contínua. Este resultado indica que as camadas LDS podem desempenhar um papel muito útil na redução da degradação de células fotovoltaicas à base de perovskitas causada pela componente UV do espectro solar.

Materiais com matriz e centros óticos ativos integrados

Em todos os exemplos referidos acima, o centro ótico ativo e a matriz de suporte/hospedeira foram tratados de forma independente. No entanto, os dois componentes estão intimamente ligados e uma solução mais satisfatória seria a construção de raiz (*bottom-up*) de um material único constituído pelo centro ótico ativo e matriz integrados, de forma a facilitar o isolamento das moléculas dos centros óticos ativos (ou a agregação no caso dos AIEgens) e de manter a sua localização e orientação bem controladas. Com vista a atingir esta meta, têm sido investigados materiais híbridos orgânicos–inorgânicos para serem utilizados como matriz hospedeira e, simultaneamente, como substrato. Um exemplo interessante e muito estudado é a família dos ureasils, materiais híbridos constituídos por um esqueleto silicioso ligado quimicamente a cadeias de poli(óxido de etileno) ou poli(óxido de propileno) através de pontes de ureia (Figura 6). Os ureasils possuem emissão intrínseca e podem funcionar como matriz fotoativa para uma variedade de centros óticos ativos como, por exem-

plo, complexos de íons de lantanídeos [16], corantes moleculares [42] ou polímeros conjugados [47,48]. A absorção de banda larga do ureasil facilita a absorção da luz UV que pode sensibilizar a emissão de centros óticos ativos conjugados pelo processo de transferência da energia de Förster (FRET) [45]. Os ureasils têm também um índice de refração compatível com a aplicação em camadas para LDS ou LSCs (~1,5), facilitando a TIR e, também, funcionam como guias de onda. Um estudo reportou um LSC composto por um di-ureasil (híbrido orgânico–inorgânico com duas pontes de ureia) dopado com o corante LR305, resultando num $\eta_{opt} = 14,5\%$ e com capacidade para sensibilizar uma célula fotovoltaica de Si, com um PCE de 0,54% [45].

Além das propriedades óticas, as características físico-químicas dos ureasils são também interessantes. Como materiais híbridos, conjugam as vantagens dos polímeros orgânicos (processabilidade, funcionalidade química) e dos vidros silicosos (transparência ótica, estabilidade térmica e fotoestabilidade). Os ureasils são fabricados utilizando o método de sol–gel, que possibilita o seu processamento em várias formas, tais como monólitos [47–49], filmes finos [46], cola ótica [45] ou fibras óticas [16]. A grande variedade de polímeros orgânicos disponíveis introduz também a possibilidade de controlar as propriedades mecânicas do ureasil (um polímero com elevado peso molecular resulta num monólito mais flexível do que um de baixo peso molecular [47]). Esta versatilidade química proporciona também a possibilidade de considerar estratégias de localização do centro ótico ativo dentro da matriz. Por exemplo, os centros óticos ativos hidrofóbicos favorecem interações

intermoleculares físicas com o esqueleto polimérico e este efeito hidrofóbico pode ser explorado para causar agregação controlada de AIEgens.

A ligação covalente tem demonstrado ser uma estratégia interessante para controlar a localização de centros óticos ativos dentro dos domínios orgânicos ou inorgânicos do ureasil. Um perileno modificado com silano (PDI-Sil) foi ligado especificamente aos domínios silicosos de uma matriz de ureasil (Figura 6) [47]. O estudo mostrou que o peso molecular e ramificação do polímero orgânico controlam não só a flexibilidade do material resultante, mas, também, a eficiência de transferência da energia do ureasil ao centro ótico ativo, o que resultou na modulação da cor de emissão de rosa para laranja. Num outro estudo, um poli(floureno) de peso molecular médio foi modificado com grupos funcionais de silano e ligado aos domínios de silício de uma matriz de ureasil [48]. Neste caso, a ramificação do polímero orgânico de ureasil controlou o empilhamento das cadeias do poli(floureno) dentro dos domínios orgânicos. Um esqueleto polimérico linear promoveu as interações intermoleculares π – π entre as cadeias e resultou na formação preferencial da fase beta do poli(floureno).

Ureasils incorporando vários tipos de centros óticos ativos têm sido utilizados na produção de LSCs com diferentes geometrias. O valor de η_{opt} mais elevado foi reportado para um LSC de comprimento na escala do metro à base de fibra ótica de PMMA com núcleo oco preenchido com um híbrido orgânico–inorgânico (tri-ureasil) dopado com rodamina 6G (Figura 7) [16] que apresentou η_{opt} de 8,0%, sob condições reais de iluminação solar.

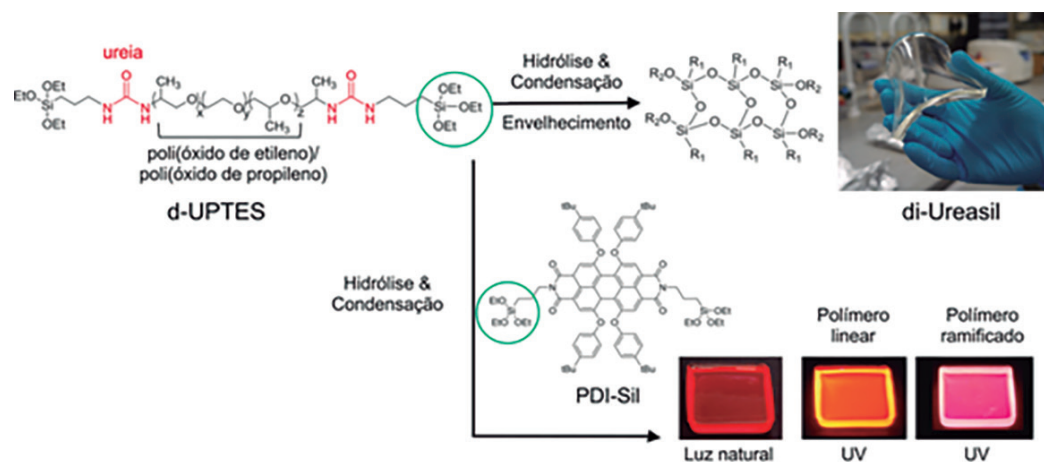


Figura 6 – Representação esquemática da aplicação do método sol–gel para a fabricação de *ureasils* e a sua funcionalização com um centro ótico ativo ligado (PDI-Sil). O peso molecular e ramificação do polímero no precursor d-UPTES controla a eficiência da transferência de energia da matriz para o centro ótico ativo que define a emissão final.

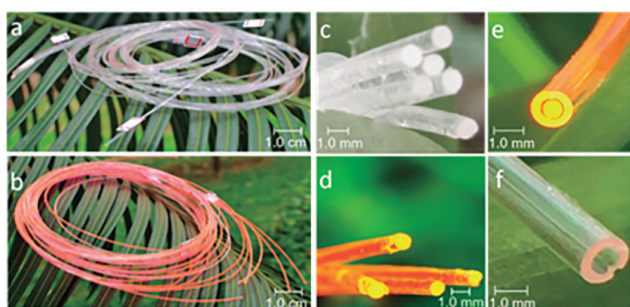


Figura 7 – Fotografias de LSCs com comprimento na escala do metro constituídos por uma fibra ótica de plástico cuja camada ótica ativa é uma matriz híbrida orgânica–inorgânica dopada com complexo de íons Eu^{3+} (a,c,f) ou rodamina 6G (b,d,e). Estão representadas fibras revestidas (c,d) e fibras de núcleo oco preenchido (e,f). Adaptado com permissão da ref. [16].

Novos desafios para LSCs

A investigação em materiais e dispositivos capazes de converter a radiação solar tem vindo a desenvolver-se bastante nos últimos anos. No entanto, ainda existem alguns pontos que merecem atenção:

1. Corantes extraídos da natureza. A possibilidade de substituir os corantes orgânicos sintéticos por pigmentos naturais pode tornar os LSCs dispositivos mais baratos e sustentáveis. Os poucos exemplos descritos de LSCs com base em pigmentos naturais envolvem a utilização de ficobilissomas [49]. Estes são complexos fotossintéticos, maioritariamente compostos por ficobiliproteínas, com capacidade de captação de radiação ao longo de uma vasta gama do espectro visível e que concentram a energia capturada no seu centro reacional fotossintético [49]. Um outro exemplo reporta o uso de emissores BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazas-indaceno) covalentemente ligados a oligofluoreno e dispersos em metacrilato de dodecilo e dimetacrilato de etilenoglicol que, quando acoplado a células fotovoltaicas de Si, resulta num valor máximo de eficiência quântica externa de ~2,44% [50]. Outro trabalho reporta um LSC planar baseado em ficobilissomas dispersos em filmes de acrilamida, com $\eta_{opt} = 12,5\%$ [49]. Recentemente, um trabalho reportou um LSC planar à base de clorofila incorporada numa matriz híbrida orgânica-inorgânica, com η_{opt} máximo de 3,7% (Figura 8) [17].

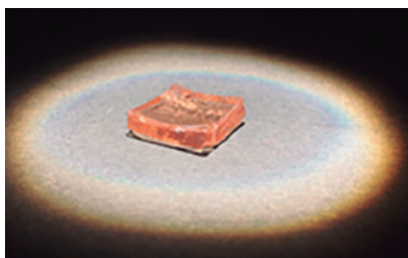


Figura 8 – Fotografia de um LSC planar à base de clorofila incorporada numa matriz híbrida orgânica-inorgânica. Reproduzido a partir da ref. [17] com permissão da The Royal Society of Chemistry.

2. Matrizes de suporte/hospedeiras em estado líquido. A maioria dos LSCs reportados dizem respeito a matrizes sólidas onde se encontram dispersos os centros óticos, embora existam alguns trabalhos que descrevem a dispersão dos centros óticos em meio líquido. Neste caso, a quantificação do desempenho pode ser facilitada, comparativamente aos casos em que os centros óticos estão dispersos numa matriz sólida. Três exemplos: i) as células fotovoltaicas podem permanecer acopladas ao recipiente, removendo a variabilidade associada à mudança de célula ou de recipiente quando a intenção for comparar diferentes centros óticos ou concentrações; ii) a concentração das soluções pode ser facilmente modificada e o seu efeito no desempenho do dispositivo facilmente quantificado; e iii) os líquidos adaptam-se facilmente à geometria do recipiente e são de fácil substituição. Foram já propostos na literatura vários LSCs cujos centros óticos ativos se encontram dispersos em meio líquido, mas poucos são os que reportam quantificação do seu desempenho em termos de

η_{opt} . Os valores de η_{opt} mais elevados correspondem a QDs de PbS dispersos em tolueno ($\eta_{opt} = 12,6\%$, considerando coleção de radiação nas quatro extremidades do LSC) [51] e para o corante orgânico K₁ disperso num polímero líquido ($\eta_{opt} = 20,2\%$, com radiação direta) [52]. Recentemente, foi publicado um trabalho interessante que reporta LSCs cuja resposta varia com a temperatura. Este LSC à base de um cristal líquido dopado com uma mistura de corantes orgânicos apresenta $\eta_{opt} = 2,4\%$ quando arrefecido e $\eta_{opt} = 3,2\%$ quando aquecido, reforçando o potencial dos LSCs cuja camada ótica ativa se encontra no estado líquido (Figura 9) [53].



Figura 9 – Fotografias de um LSC à base de um cristal líquido dopado com uma mistura de corantes orgânicos à temperatura ambiente (esquerda) e após aquecer até atingir 85 °C (direita). Reproduzido, com permissão, da ref. [53].

3. Centros óticos ativos com emissão na região espectral do NIR. Tanto as células fotovoltaicas de c-Si como as de perovskita apresentam os seus valores máximos de eficiência na região espectral do NIR (~700 nm a 1100 nm) e, por isso, são desejáveis LSCs cuja camada ótica ativa possui emissão nessa região espectral e absorção na região do UV. Existem alguns trabalhos que mencionam o potencial de QDs com emissão no NIR, afirmando que os valores de η_{opt} podem ir até 14,6% [54], embora os valores obtidos experimentalmente sejam inferiores. Para coleção numa das extremidades de LSCs com QDs, os valores de η_{opt} não vão além de 6,1% [36] e para LSCs à base de corantes orgânicos dispersos numa matriz híbrida orgânica-inorgânica $\eta_{opt} = 1,5\%$ [42]. Os valores de η_{opt} mais elevados para LSCs com emissão no NIR foram reportados para dispositivos cilíndricos cujo centros óticos ativos são QDs de PbS ($\eta_{opt} = 6,5\%$) [55]. Também o LSC à base de clorofila mencionado acima (Figura 8), preenche o requisito de emissão na região espectral do NIR (~675 nm) [17], além de fazer uso de um corante natural.

Aplicações de LSCs

Como referido acima, os LSCs podem facilitar a integração urbana de dispositivos fotovoltaicos e já foram implementados e testados em algumas situações. Detweiler *et al.* reportaram o uso de LSCs numa estufa de produção de algas [56]. Neste caso, os centros óticos ativos são um corante orgânico (Lumogen Red 305) que transmite radiação azul e vermelha, eficientemente utilizada pelas algas na fotossíntese, e absorve radiação verde, que é reemitida como radiação vermelha. Esta radiação emitida pode ser transmitida para incentivar o crescimento das algas ou guiada através do LSC até às células fotovoltaicas nas suas extremidades e ser convertida em eletricidade. Assim, existe uma situação em que o crescimento das algas é fomentado e os custos da sua produção são cobertos pela produção de energia elétrica proveniente dos LSCs.

Outro teste relacionado com a integração urbana de LSCs está relacionado com as barreiras sonoras em autoestradas. O conceito de barreira sonora solar (*solar noise barrier*, SONOB) surgiu com o objetivo de substituir as barreiras sonoras convencionais, com a novidade da tecnologia de um LSC (Figura 10) [57]. Assim, a tradicional placa opaca e incolor da barreira sonora é substituída por um painel LSC colorido, que pode ser de várias cores, tornando o dispositivo esteticamente agradável comparativamente à situação anterior. Simultaneamente, gera energia elétrica através das células fotovoltaicas acopladas nas suas extremidades [57].



Figura 10 – Fotografias dos protótipos das barreiras sonoras. Adaptado, com permissão, da ref. [57].

Conclusões

Os dispositivos com capacidade para efetuar conversão espectral de fótons provenientes da radiação solar oferecem uma oportunidade significativa para aumentar a eficiência, estabilidade e implantação de células fotovoltaicas no ambiente urbano. Nos últimos anos, tem sido desenvolvido muito trabalho nesta área, em termos de pesquisa de novos centros óticos ativos, matrizes e geometrias, para que o desempenho dos LSCs seja maximizado. O potencial destes dispositivos tem vindo a ser evidenciado, principalmente por abrir a possibilidade da sua integração em ambiente urbano ao permitir transformar estruturas e edifícios em unidades de geração de energia, por exemplo, substituindo janelas de edifícios por LSCs de geometria planar, ou tornando as barreiras sonoras de autoestradas capazes de produzir energia.

O estudo das propriedades dos centros óticos ativos e a sua incorporação numa matriz hospedeira é absolutamente necessário para garantir a estabilidade do dispositivo a longo prazo. Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos apresentam-se como uma possibilidade de matriz hospedeira de centros óticos ativos, com resultados muito promissores: a estrutura do material híbrido facilita o isolamento de centros óticos ativos para garantir um elevado rendimento quântico de emissão e pequenas modificações na estrutura do híbrido levam a alterações interessantes nas propriedades óticas como, por exemplo, na cor da emissão. Com o avanço dos estudos, os materiais com matriz e centro ótico ativo integrados irão decerto desempenhar

um papel importante na transferência desta tecnologia da bancada do laboratório para o mercado.

Referências

- [1] S.C.W. Krauter, "Solar Electric Power Generation – Photovoltaic Energy Systems". Springer Berlin Heidelberg, New York, 2006.
- [2] "Lazard's Levelized cost of energy analysis - version 11.0," 2017. [Online]. Available: <https://www.lazard.com/media/450337/lazard-levelized-cost-of-energy-version-11.0.pdf>. [Accessed: 06-Nov-2018].
- [3] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **26** (2018) 427–436.
- [4] W. Shockley, H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510–519.
- [5] K.A. Bush, A.F. Palmstrom, Z.J. Yu, M. Boccard, R. Checharoen, J.P. Mailoa, D.P. McMeekin, R.L.Z. Hoye, C.D. Bailie, T. Leijtens, I.M. Peters, M.C. Minichetti, N. Rolston, R. Prasanna, S. Sofia, D. Harwood, W. Ma, F. Moghadam, H.J. Snaith, T. Buonassisi, Z.C. Holman, S.F. Bent, M.D. McGehee, *Nat. Energy* **2** (2017) 17009.
- [6] A.B. Djuricic, F.Z. Liu, H.W. Tam, M.K. Wong, A. Ng, C. Surya, W. Chen, Z.B. He, *Prog. Quantum Electron.* **53** (2017) 1–37.
- [7] S.F.H. Correia, V.Z. Bermudez, S.J.L. Ribeiro, P.S. Andre, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 5580–5596.
- [8] B. McKenna, R.C. Evans, *Adv. Mater.* **29** (2017) 1606491.
- [9] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 173–201.
- [10] J.C. Goldschmidt, S. Fischer, *Adv. Opt. Mater.* **3** (2015) 510–535.
- [11] C.E. McCusker, F.N. Castellano, *Top. Curr. Chem.* **374** (2016) 19.
- [12] A.L. Hagstrom, F. Deng, J.-H. Kim, *ACS Photonics* **4** (2017) 127–137.
- [13] M.G. Debije, P.P.C. Verbunt, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 12–35.
- [14] W.H. Weber, J. Lambe, *Appl. Opt.* **15** (1976) 2299–2300.
- [15] A. Goetzberger, W. Greubel, *Appl. Phys.* **14** (1977) 123–139.
- [16] S.F.H. Correia, Patrícia P. Lima, E. Pecoraro, S.J.L. Ribeiro, P.S. André, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **24** (2016) 1178–1193.
- [17] A.R. Frias, E. Pecoraro, S. F. H. Correia, L. M. G. Minas, A. R. Bastos, S. García-Revilla, R. Balda, S. J. L. Ribeiro, P. S. André, L. D. Carlos R. A. S. Ferreira, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 8712–8723.
- [18] K.R.R. McIntosh, N. Yamada, B.S.S. Richards, *Appl. Phys. B* **88** (2007) 285–290.
- [19] S. F. H. Correia, A.R. Frias, L. Fu, R. Rondão, E. Pecoraro, S.J.L. Ribeiro, P.S. André, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, *Adv. Sustain. Syst.* **2** (2018) 1800002.
- [20] F. Purcell-Milton, Y.K. Gun'ko, *J. Lumin.* **22** (2012) 16687–16697.
- [21] R. Reifeld, D. Shamrakov, C. Jorgensen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **33** (1994) 417–427.
- [22] G.M. Farinola, R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3467–3482.

- [23] R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 2093–2126.
- [24] A. Alvarez, A. Salinas-Castillo, J.M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Trends Anal. Chem.* **30** (2011) 1513–1525.
- [25] F. Meinard, A. Colombo, K.A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V.I. Klimov, S. Brovelli, *Nat. Photonics* **8** (2014) 392–399.
- [26] L.J. Brennan, F. Purcell-Milton, B. McKenna, T.M. Watson, Y.K. Gun'ko, R.C. Evans, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 2671–2680.
- [27] V. Sholin, J.D. Olson, S.A. Carter, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 123114.
- [28] I. Meazzini, C. Blayo, J. Arlt, A.-T. Marques, U. Scherf, H.D. Burrows, R.C. Evans, *Mater. Chem. Front.* **1** (2017) 2271–2282.
- [29] M.J. Currie, J.K. Mapel, T.D. Heidel, S. Goffri, M.A. Baldo, *Science* **321** (2008) 226–228.
- [30] J. Mei, N.L.C. Leung, R.T.K. Kwok, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, *Chem. Rev.* **115** (2015) 11718–11940.
- [31] J.L. Banal, J.M. White, K.P. Ghiggino, W.W.H. Wong, *Sci. Rep.* **4** (2014) 4635.
- [32] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, B. Dubertret, *Nat. Mater.* **7** (2008) 659–664.
- [33] K. Yu, J. Ouyang, Y. Zhang, H.-T. Tung, S. Lin, R.A.L. Nagelkerke, D. Kingston, X. Wu, D.M. Leek, D. Wilkinson, C. Li, I.-G. Chen, Y. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 1511–1520.
- [34] W. Zhang, Y. Li, H. Zhang, X. Zhou, X. Zhong, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 10432–10438.
- [35] Y.M. Zhao, R.R. Lunt, *Adv. Energy Mater.* **3** (2013) 1143–1148.
- [36] Y. Zhou, D. Benetti, Z. Fan, H. Zhao, D. Ma, A.O. Govorov, A. Vomiero, F. Rosei, *Adv. Energy Mater.* **6** (2016) 1501913.
- [37] B.G. Ranby, J.F. Rabek, "Photodegradation, photo-oxidation, and photostabilization of polymers; principles and applications". Wiley, 1975.
- [38] G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong, Y. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 705–710.
- [39] D. Pintossi, A. Colombo, M. Levi, C. Dragonetti, S. Turri, G. Griffini, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 9067–9075.
- [40] F. Bella, G. Griffini, M. Gerosa, S. Turri, R. Bongiovanni, *J. Power Sources* **283** (2015) 195–203.
- [41] F. Bella, G. Griffini, J.-P. Correa-Baena, G. Saracco, M. Grätzel, A. Hagfeldt, S. Turri, C. Gerbaldi, *Science* **354** (2016) 203–206.
- [42] R. Rondão, A.R. Frias, S.F.H. Correia, L. Fu, V.Z. Bermudez, P.S. André, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 12540–12546.
- [43] N. Willis-Fox, A.-T. Marques, J. Arlt, U. Scherf, L.D. Carlos, H.D. Burrows, R.C. Evans, *Chem. Sci.* **6** (2015) 7227–7237.
- [44] N. Willis-Fox, M. Kraft, J. Arlt, U. Scherf, R.C. Evans, *Adv. Funct. Mater.* **26** (2016) 532–542.
- [45] A. Kaniyoor, B. McKenna, S. Comby, R.C. Evans, *Adv. Opt. Mater.* **4** (2016) 444–456.
- [46] M.M. Nolasco, P.M. Vaz, V.T. Freitas, P.P. Lima, P.S. André, R.A.S. Ferreira, P.D. Vaz, P. Ribeiro-Claro, L.D. Carlos, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 7339–7350.
- [47] I. Meazzini, N. Willis-Fox, C. Blayo, J. Arlt, S. Clement, R.C. Evans, *J. Mater. Chem. C* **4** (2016) 4049–4059.
- [48] I. Meazzini, J.M. Behrendt, M.L. Turner, R.C. Evans, *Macromolecules* **50** (2017) 4235–4243.
- [49] C.L. Mulder, L. Theogarajan, M. Currie, J.K. Mapel, M.A. Baldo, M. Vaughn, P. Willard, B.D. Bruce, M.W. Moss, C.E. McLain, J.P. Morseman, *Adv. Mater.* **21** (2009) 3181–3185.
- [50] N.J.L.K. Davis, R.W. MacQueen, S.T.E. Jones, C. Orofino-Pena, D. Cortizo-Lacalle, R.G.D. Taylor, D. Credgington, P.J. Skabarac, N.C. Greenham, *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 1952–1962.
- [51] G.V. Shcherbatyuk, R.H.H. Inman, C. Wang, R. Winston, S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 191901.
- [52] A.F. Mansour, *Polym. Test.* **17** (1998) 153–162.
- [53] J.A.H.P. Sol, V. Dehm, R. Hecht, F. Würthner, A.P.H.J. Schenning, M.G. Debije, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 1030–1033.
- [54] S.R. Wilton, M.R. Fetterman, J.J. Low, G.J. You, Z.Y. Jiang, J. Xu, *Opt. Express* **22** (2014) A35–A43.
- [55] R.H. Inman, G.V. Shcherbatyuk, D. Medvedko, A. Gopinathan, S. Ghosh, *Opt. Express* **19** (2011) 24308–24313.
- [56] A.M. Detweiler, C.E. Mioni, K.L. Hellier, J.J. Allen, S.A. Carter, B.M. Bebout, E.E. Fleming, C. Corrado, L.E. Prufert-Bebout, *Algal Res.* **9** (2015) 170–177.
- [57] M. Kanellis, M.M. de Jong, L. Slooff, M.G. Debije, *Renew. Energy* **103** (2017) 647–652.



**SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA**



**ChemPubSoc
Europe**

Acerca de perovskitas em células solares

Catherine Suenne De Castro e Matthew Lloyd Davies

Applied Photochemistry Group, SPECIFIC IKC, Materials Research Centre, Engineering East, College of Engineering, Fabian Way, Crymlyn Burrows, Skewen, Swansea SA1 8EN, United Kingdom

About perovskites in solar cells – Here, we briefly discuss the history of photovoltaic technology and highlight recent progression in its “next generation” of technology – solar cells that we can print in a variety of colours, shapes and sizes, and that can be integrated into the buildings around us. In this paper, we focus on the development of perovskite solar cells and discuss some of the challenges for this technology in its push toward commercialisation.

Aqui, discutimos brevemente a história da tecnologia fotovoltaica e destacamos o recente progresso na sua “próxima geração” tecnológica – células solares que podem ser impressas numa variedade de cores, formas e tamanhos, e que podem ser integradas em edifícios à nossa volta. Neste artigo concentramo-nos no desenvolvimento de células solares de perovskita e discutimos alguns dos desafios enfrentados por esta tecnologia no seu percurso até à comercialização.

Como tudo começou

Em 1839, Alexandre Edmond Becquerel, com apenas 19 anos, quando se encontrava a fazer experiências no laboratório do pai, descobriu o efeito fotovoltaico (a criação de tensão e corrente elétrica num material após iluminação) expondo à luz cloreto de prata depositado em camada fina numa lâmina de platina mergulhada numa solução ácida [1].

A primeira célula solar (à base de selênio) foi desenvolvida por Charles Fritt em 1883 [2], mas as células solares que atualmente predominam no mercado são à base de silício e foram originalmente descobertas por Ohl em 1941 [3,4]. Em 1954, os laboratórios Bell anunciaram a invenção da primeira célula solar prática de silício com uma eficiência de cerca de 6% [5]. O *New York Times* escreveu que a célula solar de silício “pode marcar o início de uma nova era, levando eventualmente à realização de um dos sonhos mais queridos da humanidade – o aproveitamento da energia quase ilimitada do sol para os usos da civilização” [6]. Com a crise energética no início dos anos 1970, observa-se um grande desenvolvimento de métodos de conversão (e de armazenamento) de energia solar.

A resposta da comunidade científica não parou de crescer desde então, com um aumento evidente de publicações

acerca de reações fotoquímicas e de foto-oxidação de complexos metálicos [7,8]. Isso levou também a melhorias significativas na tecnologia das células de silício, com aumentos drásticos de eficiência e redução de custos durante as décadas seguintes. Atualmente, os painéis solares de silício têm um custo competitivo, eficiência relativamente alta e com vida útil de 25 anos. Os principais desenvolvimentos observados na tecnologia fotovoltaica encontram-se resumidos na Figura 1.

Consequentemente pode colocar-se a seguinte questão: porquê estudar outros tipos de células solares? Durante muito tempo procurou-se uma alternativa às células solares de Si devido ao alto custo de fabricação de *wafers* de Si, tanto em termos monetários como energéticos. No entanto, o custo desta tecnologia foi reduzido drasticamente e os desenvolvimentos nesta área permitiram a redução do tempo de retorno de energia [11]. Apesar disso, comparada com as tecnologias de impressão emergentes, a tecnologia fotovoltaica (PV, de *photovoltaics*) de Si ainda é relativamente exigente em termos de energia de fabricação e, além disso, os painéis de Si são rígidos, o que limita a sua aplicação em construção com PV integrada. Tecnologias fotovoltaicas com potencial de impressão (células solares orgânicas, sensibilizadas por corantes e perovskitas) po-

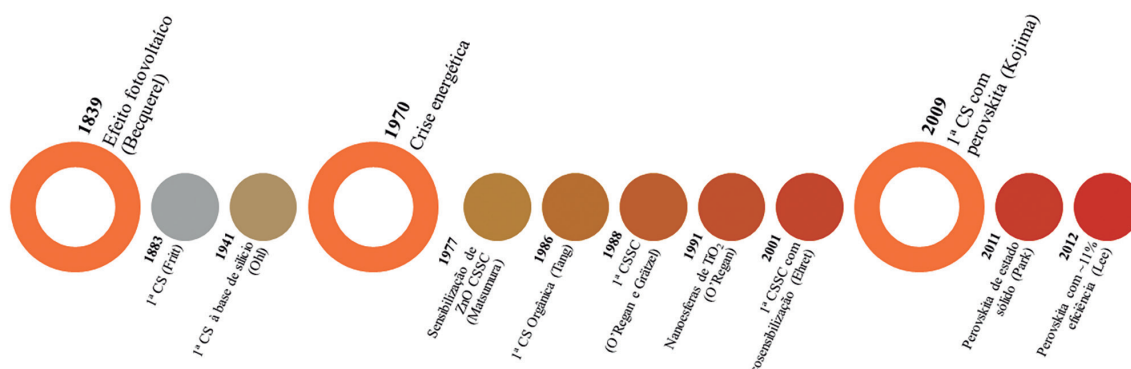


Figura 1 – Evolução das células fotovoltaicas [9,10].

dem ser feitas numa variedade de cores (Figuras 2B e 5B) [12] e em substratos flexíveis [13] para uma multiplicidade de aplicações. Adicionalmente, têm a capacidade de trabalhar relativamente melhor que as de Si em condições de luz fraca e difusa [14]. A visão de um futuro com energia limpa exigirá uma variedade de fontes de energia renovável que alimentem uma infinidade de edifícios e dispositivos ao nosso redor.

Células solares sensibilizadas por corantes

A primeira célula solar sensibilizada por corante (CSSC) foi desenvolvida por O'Regan e Grätzel e publicada apenas em 1991 [15]. Nas CSSCs, a geração (processo 1 na Figura 2A) e o transporte de carga são separados e facilitados por um corante adsorvido num semiconductor com um hiato de energia apropriado (designado por material de transporte de elétrons, MTE), geralmente dióxido de titânio (TiO_2), mas outros materiais, como o óxido de zinco (ZnO), também têm sido utilizados [16,17]. É necessário um par redox eletrolítico, geralmente iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) ou cobalto(II)/cobalto(III) (7 na Figura 2A), para reduzir o corante oxidado após a injeção do elétron no semiconductor (3 na Figura 2A). A transferência de elétrons do eletrólito para o corante oxidado impede a recombinação do elétron injetado no semiconductor, e o par redox recebe um elétron do contraelétrodo, que é alimentado por uma carga externa, para completar o circuito. Numa CSSC otimizada, a injeção e o transporte eletrónico são mais rápidos que os processos de recombinação (desativação do estado excitado), minimizando assim as perdas através dessa via (Figura 2A).

Entre 1991 e 2017, as eficiências de células solares em escala laboratorial aumentaram progressivamente para pouco mais de 14% [20,21]. Grande parte da melhoria nas eficiências das células solares deveu-se ao aparecimento de novos sensibilizadores (corantes orgânicos e inorgânicos) que foram desenvolvidos propositadamente para melhorar a eficiência da colheita de luz. Os corantes orgânicos têm tipicamente absorvidades molares mais elevadas que os corantes à base de rutênio e podem oferecer melhor resposta na região do infravermelho próximo, mas apresentam algumas limitações, nomeadamente têm faixas de absorção mais estreitas e, além disso, podem ter problemas de agregação [22]. Com o desenvolvimento da cossensibilização (o uso de mais do que um corante) [23], passou a ser possível a absorção de luz em regiões complementares do espectro solar, aumentando assim a eficiência global da colheita de luz dos dispositivos [20,21,24–26]. Um desenvolvimento importante nesta área ocorreu após a produção de um material de perovskita orgânico-inorgânico que foi usado em substituição do corante sensibilizador numa CSSC. Nasceu assim a área fotovoltaica de perovskita.

Células solares de perovskita

A perovskita mineral foi descoberta em 1839 por Gustav Rose nos Montes Urais, na Rússia. Recebeu esse nome em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich von Perovski [27]. Embora o nome perovskita tenha sido originalmente usado para descrever o mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), atualmente esse nome é comumente usado para designar minerais com uma estrutura cristalina de fórmula geral ABX_3 (Figura 3).

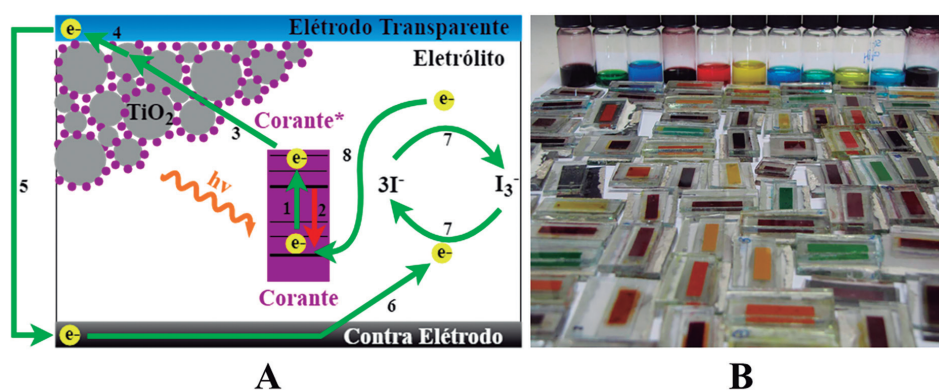


Figura 2 – A) Esquema genérico de uma célula solar sensibilizada por corante. As vias desejáveis encontram-se a verde enquanto as indesejáveis estão a vermelho, adaptada de [18]; B) fotografia de um conjunto de CSSCs.

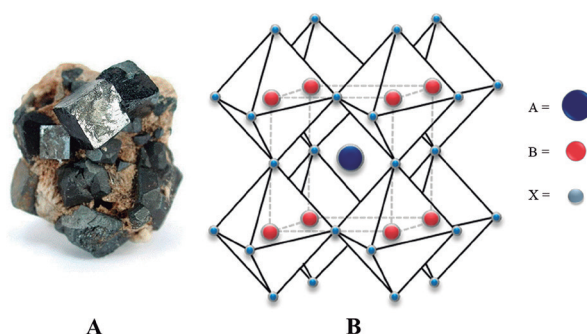


Figura 3 – A) Fotografia de uma perovskita encontrada em Magnet Cove, Hot Spring County, Arkansas, EUA [28]; B) Estrutura esquemática da rede de perovskita, adaptada de [29].

A fórmula química das perovskitas, ABX_3 , pode dar origem à estrutura cristalina que é comumente descrita como de "compartilhamento de canto" devido à presença de oito octaedros tridimensionais, cada um de fórmula BX_6 compartilhando um átomo X (no canto) (Figura 3B). O catião (A) reside dentro da cavidade cubo-octaédrica criada no centro da formação octaédrica [30]. A transição de fase da perovskita durante o processamento (usando estímulos como temperatura, pressão e campos magnéticos ou elétricos) dá origem a vários polímeros estruturais que podem incluir as formas cúbica, tetragonal, ortorrômbica, trigonal ou monoclinica [31]. Cada forma é tipicamente ditada pela rotação e inclinação dos poliedros BX_3 dentro da estrutura da perovskita, isto é, o posicionamento octaédrico [32].

A primeira publicação sobre perovskitas de haleto de chumbo e metilamônio ($CH_3NH_3PbX_3$) para aplicação em células solares pertence a Kojima *et al.* e data de 2009 [9]. Nesse trabalho, o corante da CSSC foi substituído por uma perovskita. As perovskitas usadas foram as de brometo de chumbo e metilamônio e as de iodeto de chumbo e metilamônio e produziram, respectivamente, eficiências de 3,1% e 3,8% [9]. No entanto, os dispositivos obtidos eram bastante instáveis uma vez que o eletrólito dissolvia a perovskita. Três anos depois, Park e colaboradores substituíram o eletrólito líquido por um material sólido de transporte de lacunas [33] e obtiveram uma célula com eficiência superior a 9%. Um ano depois, Lee *et al.* [34] alcançaram uma eficiência próxima de 11% usando alumina. As eficiências deste tipo de dispositivos continuaram a subir até ao atual recorde de eficiência certificada de 23,7% [35].

O trabalho com alumina produziu uma mudança de ritmo no desenvolvimento da área: a alumina é um isolante e, portanto, a injeção de carga não é energeticamente possível nesta interface, mostrando que o próprio material de perovskita tem propriedades de transporte de carga suficientes para funcionar eficientemente (idêntico a uma célula solar de filme fino). Isso ampliou a pesquisa na área, aumentando o número de potenciais arquiteturas de dispositivos que poderiam ser usados (Figura 4) [36–38].

Nas perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas atualmente em desenvolvimento para aplicações fotovoltaicas, os cátions A (Figura 3B) são orgânicos (tipicamente metilamônio, etilamônio, formamidínio, *etc.*) e geralmente maiores e mais eletropositivos que os cátions B, que são tipica-

mente iões divalentes [chumbo(II), estanho(II), európio(II), cobre(II), *etc.*], enquanto X é um ião halogeneto, normalmente iodeto, brometo ou cloreto, ou uma mistura destes [39,40]. Para além destas, foram desenvolvidas novas perovskitas, nomeadamente catiónicas duplas (com ácido 5-aminopentanoico e metilamônio), [41] catiónicas triplas [42] (que contêm misturas de cátions de metilamônio, formamidínio e cézio) e catiónicas quádruplas [43] (como as triplas mas com a adição de potássio, por exemplo). Para além destas, é importante realçar outras arquiteturas (Figura 4) descritas na literatura, em particular o *stack* de carbono, onde carbono é usado como contraelétrodo (Figura 4D, onde o MTE compacto e mesoporoso é o TiO_2) [44], à base de *quantum dots* [45] e com estrutura invertida [46] (Figura 4F) onde o aceitador de elétrons se encontra no topo em oposição à estrutura normal (Figura 4E). Ambas estruturas (normal e invertida) podem ser planares ou mesoscópicas (isto é, na ausência ou presença de um material de transporte mesoporoso). A estrutura invertida tem-se tornado cada vez mais atrativa devido à sua fácil fabricação, às suas características de *histerese* suprimidas e à sua relação custo-eficiência, tendo sido já atingidas eficiências de conversão de energia superiores a 20% [47,48]. Dentro dessas arquiteturas existem também diferentes combinações de materiais condutivos (cátodos e ânodos), materiais de transporte de lacunas (MTL) e de elétrons (MTE), em diferentes substratos [40].

As perovskitas apresentam várias características que as tornam bastante atrativas, nomeadamente uma absorção elevada e espectralmente ampla que permite o uso de filmes ultrafinos do material absorvente. Dessa forma, as cargas fotogeradas não têm que percorrer longas distâncias (apesar de conseguirem) antes de serem coletadas, o que leva consequentemente a uma redução da taxa de recombinação não radiativa. A caracterização destes materiais através de foto- e eletroluminescência [50] ou a determinação da eficiência de conversão de energia, entre outras, não são tarefas simples como inicialmente se poderia pensar, o que realça a natureza, por vezes surpreendente, destes materiais. Uma vez que os valores obtidos variam em função do tempo, eles dependem da velocidade de varrimento e de outras características de medida, histórico de medição, método de preparação, arquitetura dos filmes/dispositivos, ambiente, *etc.* Dependendo de diversos fatores, a determinação da eficiência de conversão de energia numa célula solar de perovskita pode originar

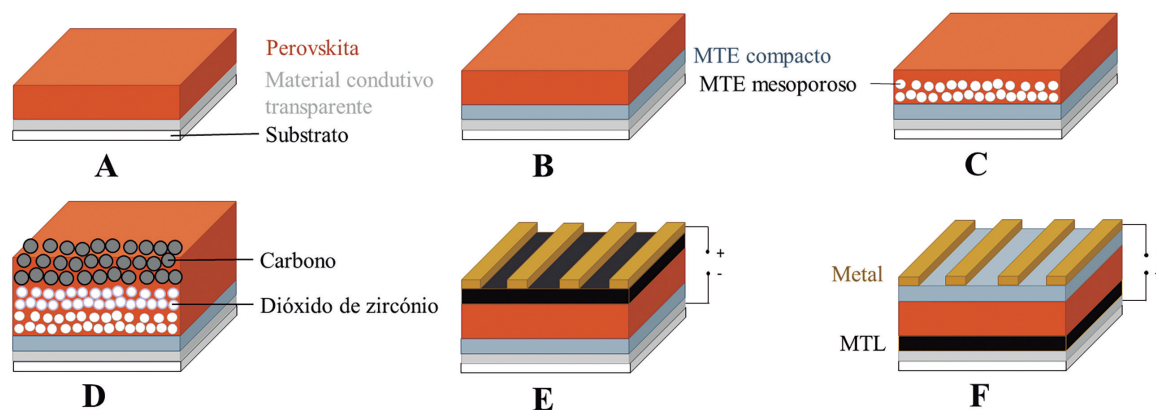


Figura 4 – Representação de diferentes arquiteturas: A) "pura", B) heterojunção planar, C) mesoscópica ou mesoporosa (MP), D) "stack" de carbono, E) n-i-p ou normal planar e F) p-i-n ou invertida planar. Adaptada de [49].

valores diferentes tornando essas medições não confiáveis ou não reproduzíveis. Para ultrapassar esse problema, recentemente foi proposto como método reproduzível a estabilização do ponto de potência máxima [51]. Relativamente à fotoluminescência, foi observado fotobrilho (Figura 5A) e/ou fotoescurecimento (aumento e diminuição da intensidade de emissão com o tempo, respectivamente) [52], e também variações no comprimento de onda máximo de emissão, na largura a meia altura e nos tempos de vida em função do tempo [53].

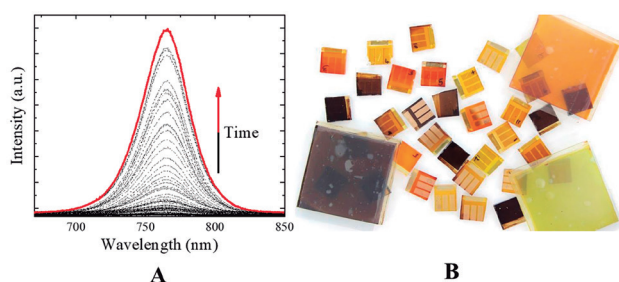


Figura 5 – A) Fotoluminescência (fotobrilho) de um filme de perovskita mesoporosa (processado num forno de infravermelho) em função do tempo e B) fotografia de um conjunto de células solares de perovskita.

Outra curiosidade sobre perovskitas é que apesar de a água poder dissolver o metilamônio e degradar os dispositivos, mostrou-se que ela também pode melhorar a eficiência quando usada em pequena percentagem (5% em volume) na solução do iodeto de metilamônio em álcool isopropílico [54]. E esta é uma tendência comum – o que pode degradar a perovskita, se usado em pequenas quantidades e/ou sob condições diferentes, pode melhorar o desempenho dos dispositivos. E isso é verdade para a luz, o oxigênio ou a humidade.

Atualmente, o principal desafio é aumentar a estabilidade do material, pois é suscetível à degradação pela humidade e pela combinação de luz e oxigênio através da dissolução do metilamônio e da formação de superóxidos, respectivamente [55,56]. Para superar este problema foram desenvolvidas várias perovskitas catiónicas e aniónicas mistas, tendo-se obtido melhorias na sua estabilidade. A mudança dos halogenetos (por exemplo, substituindo alguns dos aniões iodeto por brometo) permite alterar o hiato de energia entre bandas e, conseqüentemente, sintonizar a cor [42,57,58]. Há também preocupações ambientais relativamente ao uso do chumbo que é necessário resolver, possivelmente através de encapsulamento [59–61] ou da substituição do chumbo [62,63], para se conseguir uma comercialização bem-sucedida.

Estes dispositivos mostram uma notável eficiência, especialmente numa arquitetura *stack* de carbono (Figura 4E) que potencialmente pode ser produzida em larga escala e a custo reduzido [64]. Assim, dispositivos solares baseados em perovskita poderão competir seriamente com as tecnologias de silício e filme fino, sendo que estas exigem no seu fabrico deposição a vácuo e/ou processamentos não triviais e de alto custo.

A cossensibilização usando perovskitas e corantes permite o ajuste da cor dos dispositivos proporcionando assim um maior apelo estético, que poderá ser benéfico para a construção de painéis fotovoltaicos integrados em edifícios com desempenho global melhorado (Figura 6) [12].

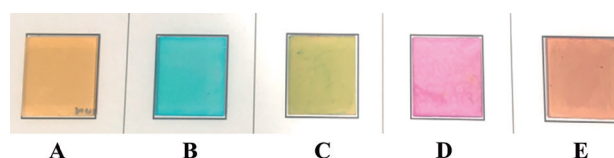


Figura 6 – Perovskitas de brometo de chumbo e metilamônio antes e depois da co-sensibilização. A) perovskita, B) squarina SQ2, C) perovskita cossensibilizada com SQ2, D) indolina D205; E) perovskita cossensibilizada com D205 [12].

A situação atual no desenvolvimento de células solares baseadas em perovskitas é que, apesar das preocupações relativamente à sua estabilidade e à necessidade de progredir na produção em larga escala, as suas altas eficiências estão ao nível das células fotovoltaicas de silício dominantes no mercado e encontram-se a uma fração do potencial custo monetário e energético fazendo com que a investigação em perovskitas seja muito competitiva [65].

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro do EPSRC (EP/R016666/1 e EP/S001336/1) e do *Innovate UK* ao Centro de Inovação e Conhecimento SPECIFIC e pelo suporte do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional através do Governo galês no programa Sêr Solar (MLD e CDC).

Referências

- [1] E. Becquerel, *Comptes Rendus* **9** (1839) 561–567.
- [2] C.E. Fritts, *Am. J. Sci.* **26** (1883) 465–472.
- [3] R.S. Ohl, Light-Sensitive Electric Device, US Patent 2402662, 1946.
- [4] R.S. Ohl, Light-Sensitive Electric Device Including Silicon, US Patent 2443542, 1948.
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676–677.
- [6] *APS News* **18** (2009) 2.
- [7] J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **44** (1982) 83–126.
- [8] N. Sutin, C. Creutz, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2717–2738.
- [9] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6050–6051.
- [10] M.A. Green, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **17** (2009) 183–189.
- [11] A. Louwen, W. van Sark, R. Schropp, A. Faaij, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **147** (2016) 295–314.
- [12] T.D. McFarlane, C.S. De Castro, P.J. Holliman, M.L. Davies, *Chem. Commun.* **55** (2018) 35–38.
- [13] J. Troughton, D. Bryant, K. Wojciechowski, M.J. Carnie, H. Snaith, D.A. Worsley, T.M. Watson, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 9141–9145.
- [14] J. Kettle, N. Bristow, T.K.N. Sweet, N. Jenkins, G.A.R. Benatto, M. Jørgensen, F.C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **8** (2015) 3266–3273.
- [15] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737–740.
- [16] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6595–6663.
- [17] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4** (2003) 145–153.

- [18] C.S. De Castro, S. Dimitrov, H.D. Burrows, P. Douglas, M.L. Davies, *Sci. Prog.* **100** (2017) 212–230.
- [19] M. Matsumura, Y. Nomura, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 2533–2537.
- [20] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, C.F. E., N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, N. Khaja, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **6** (2014) 242–247.
- [21] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **51** (2015) 15894–15897.
- [22] S.M. Abdalhadi, A. Connell, X. Zhang, A.A. Wiles, M.L. Davies, P.J. Holliman, G. Cooke, *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 15655–15661.
- [23] A. Ehret, L. Stuhl, M.T. Spitler, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9960–9965.
- [24] P.J. Holliman, K.J. Al-Salihi, A. Connell, M.L. Davies, E.W. Jones, D.A. Worsley, *RSC Adv.* **4** (2014) 2515–2522.
- [25] M.L. Davies, T.M. Watson, P.J. Holliman, A. Connell, D.A. Worsley, *Chem. Commun.* **50** (2014) 12512–12514.
- [26] A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **334** (2011) 629–634.
- [27] E.C.C. de Souza, R. Muccillo, *Mater. Res.* **13** (2010) 385–394.
- [28] The Arkenstone. <https://www.irocks.com> (acedido em 07-01-2019).
- [29] Chemical Structure. <https://chemicalstructure.net/portfolio/perovskite/> (acedido em 07-01-2019).
- [30] M. Johnsson, P. Lemmens, in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, H. Kronmüller, S. Parkin (Eds.), Wiley, 2007.
- [31] J.M. Frost, A. Walsh, in *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: from Fundamentals to Device Architectures*, N.-G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka (Eds.) Springer, 2016.
- [32] A.M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28** (1972) 3384–3392.
- [33] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.* **2** (2012) 591.
- [34] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, *Science* **338** (2012) 643–647.
- [35] Best Research-Cell Efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf> (acedido em 31-01-2019).
- [36] M.J. Carnie, C. Charbonneau, M.L. Davies, J. Troughton, T.M. Watson, K. Wojciechowski, H. Snaith, D.A. Worsley, *Chem. Commun.* **49** (2013) 7893–7895.
- [37] H.-S. Kim, S.H. Im, N.-G. Park, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 5615–5625.
- [38] M.J. Carnie, C. Charbonneau, M.L. Davies, B.O. Regan, D.A. Worsley, T.M. Watson, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 17077–17084.
- [39] S.F. Hoefler, G. Trimmel, T. Rath, *Monatsh. Chemie - Chem. Monthly* **148** (2017) 795–826.
- [40] L. Yang, A.T. Barrows, D.G. Lidzey, T. Wang, *Reports Prog. Phys.* **79** (2016) 026501.
- [41] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, *Science* **345** (2014) 295–298.
- [42] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 1989–1997.
- [43] T. Bu, X. Liu, Y. Zhou, J. Yi, X. Huang, L. Luo, J. Xiao, Z. Ku, Y. Peng, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, *Energy Environ. Sci.* **10** (2017) 2509–2515.
- [44] J. Baker, K. Hooper, S. Meroni, A. Pockett, J. McGettrick, Z. Wei, R. Escalante, G. Oskam, M. Carnie, T. Watson, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 18643–18650.
- [45] Q. Van Le, K. Hong, H.W. Jang, S.Y. Kim, *Adv. Electron. Mater.* **4** (2018) 1800335.
- [46] Z. Zhu, Y. Bai, X. Liu, C.-C. Chueh, S. Yang, A.K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **28** (2016) 6478–6484.
- [47] T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, Q. Gong, *Adv. Energy Mater.* **6** (2016) 1600457.
- [48] D. Luo, W. Yang, Z. Wang, A. Sadhanala, Q. Hu, R. Su, R. Shivanna, G.F. Trindade, J.F. Watts, Z. Xu, T. Liu, K. Chen, F. Ye, P. Wu, L. Zhao, J. Wu, Y. Tu, Y. Zhang, X. Yang, W. Zhang, R.H. Friend, Q. Gong, H.J. Snaith, R. Zhu, *Science* **360** (2018) 1442–1446.
- [49] F. De Rossi, J.A. Baker, D. Beynon, K.E.A. Hooper, S.M.P. Meroni, D. Williams, Z. Wei, A. Yasin, C. Charbonneau, E.H. Jewell, T.M. Watson, *Adv. Mater. Technol.* **3** (2018) 1–9.
- [50] A.M. Soufiani, J. Kim, A. Ho-Baillie, M. Green, Z. Hameiri, *Adv. Energy Mater.* **8** (2018) 1702256.
- [51] E. Zimmermann, K.K. Wong, M. Müller, H. Hu, P. Ehrenreich, M. Kohlstädt, U. Würfel, S. Mastroianni, G. Mathiazhagan, A. Hinsch, T.P. Gujar, M. Thelakkat, T. Pfadler, L. Schmidt-Mende, *APL Mater.* **4** (2016) 91901.
- [52] J.F. Galisteo-López, M. Anaya, M.E. Calvo, H. Míguez, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 2200–2205.
- [53] R. Sheng, X. Wen, S. Huang, X. Hao, S. Chen, Y. Jiang, X. Deng, M.A. Green, A.W.Y. Ho-Baillie, *Nanoscale* **8** (2016) 1926–1931.
- [54] N. Adhikari, A. Dubey, E.A. Gaml, B. Vaagensmith, K.M. Reza, S.A.A. Mabrouk, S. Gu, J. Zai, X. Qian, Q. Qiao, *Nanoscale* **8** (2016) 2693–2703.
- [55] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S.A. Haque, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 8208–8212.
- [56] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, S. Wheeler, J.R. Durrant, S.A. Haque, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 1655–1660.
- [57] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S. Il Seok, *Nano Lett.* **13** (2013) 1764–1769.
- [58] M.L. Davies, M. Carnie, P.J. Holliman, A. Connell, P. Douglas, T. Watson, C. Charbonneau, J. Troughton, D. Worsley, *Mater. Res. Innov.* **18** (2014) 482–485.
- [59] S. Emami, J. Martins, L. Andrade, J. Mendes, A. Mendes, *Opt. Lasers Eng.* **96** (2017) 107–116.
- [60] J.M. Kadro, A. Hagfeldt, *Joule* **1** (2017) 29–46.
- [61] A. Babayigit, H.-G. Boyen, B. Conings, *MRS Energy Sustain.* **5** (2018) E1.
- [62] Q. Zhang, H. Ting, S. Wei, D. Huang, C. Wu, W. Sun, B. Qu, S. Wang, Z. Chen, L. Xiao, *Mater. Today Energy* **8** (2018) 157–165.
- [63] S.M. Jain, D. Phuyal, M.L. Davies, M. Li, B. Philippe, C. De Castro, Z. Qiu, J. Kim, T. Watson, W.C. Tsoi, O. Karis, H. Rensmo, G. Boschloo, T. Edvinsson, J.R. Durrant, *Nano Energy* **49** (2018) 614–624.
- [64] J.-A. Alberola-Borràs, J.A. Baker, F. De Rossi, R. Vidal, D. Beynon, K.E.A. Hooper, T.M. Watson, I. Mora-Seró, *IScience* **9** (2018) 542–551.
- [65] L. Qiu, L.K. Ono, Y. Qi, *Mater. Today Energy* **7** (2018) 169–189.

Os ciclos termoquímicos e o armazenamento de energia solar térmica

Olívia Furtado Burke e Carmen M. Rangel

Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Estrada do Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa, Portugal
olivia.furtado@lneg.pt; carmen.rangel@lneg.pt

Thermochemical cycles and the storage of solar thermal energy – *The increasing contribution of renewables to the grid reduces the participation of conventional energy sources. However, due to the reduced capability of storing electricity, wind and photovoltaic energy have limitations in the flexibility of the electricity grid. Solar thermal power plants use concentrated solar energy to produce electricity and allow energy storage, essential for balancing energy demand between day and night or during periods of intermittent sunlight.*

This paper focusses on thermochemical energy storage as a way to efficiently store high temperature solar heat in the form of chemical bonds of stable and safe solid materials. The existing high concentration solar thermal technologies are summarized and the thermochemical cycles using metal oxides are discussed in particular, as a promising form of thermochemical storage for the production of electricity and solar fuels. Solar energy stored in the form of solar fuels offers as main advantages the fact that it is transportable and can be stored for long periods.

A contribuição crescente das energias renováveis na rede elétrica faz diminuir a participação das fontes de energia convencionais. Contudo, devido à reduzida capacidade de armazenamento de eletricidade, as energias eólica e fotovoltaica têm limitações na flexibilidade da rede elétrica. As centrais térmicas solares usam energia solar concentrada durante as horas de luz solar para produzir eletricidade e permitir o armazenamento de energia, fundamental para equilibrar a procura de energia entre o dia e a noite ou durante períodos de luz solar intermitente.

O armazenamento termoquímico de energia é uma forma de armazenar eficientemente calor solar a temperatura elevada, na forma de ligações químicas de materiais sólidos estáveis e seguros. Neste artigo apresentam-se, de forma sumária, as tecnologias de alta concentração solar existentes e descreve-se, em particular, o armazenamento de energia térmica através dos ciclos termoquímicos usando óxidos metálicos, uma forma promissora de armazenamento de energia para a produção de eletricidade e combustíveis solares. A energia solar armazenada na forma de combustíveis solares oferece como principais vantagens, o facto de ser transportável e poder ser armazenada por longos períodos de tempo.

Introdução

A energia solar é a fonte de energia renovável mais abundante na Terra e não envolve emissões poluentes ou preocupações ambientais associadas, em geral, à geração de energia convencional, fóssil ou de base nuclear. A exploração das energias renováveis deve-se a uma preocupação crescente de proteção ambiental e de independência dos recursos energéticos fósseis, responsáveis pelo aumento dos gases com efeito de estufa [1]. O desenvolvimento de tecnologias de fontes de energia solar acessíveis, eficientes e economicamente viáveis tem sido alvo de investigação intensiva [2].

A energia solar pode ser convertida e armazenada em diferentes formas de energia, tendo em conta que (a) a energia química é a energia armazenada nas ligações químicas; (b) a energia elétrica é a energia associada ao fluxo de eletrões; (c) a energia térmica é a energia associada ao movimento aleatório de átomos e moléculas. Apresentam-se na Fig.1, de forma resumida, as tecnologias solares existentes para a conversão da energia solar em eletricidade, calor e combustíveis solares [3]. Continuam a desenvolver-se esforços para a otimização dessas tecnologias e redução dos custos envolvidos.

Os painéis fotovoltaicos, formados por conjuntos de células solares fotovoltaicas, transformam a energia da luz solar (fotões) em energia elétrica (fluxo de eletrões), através do

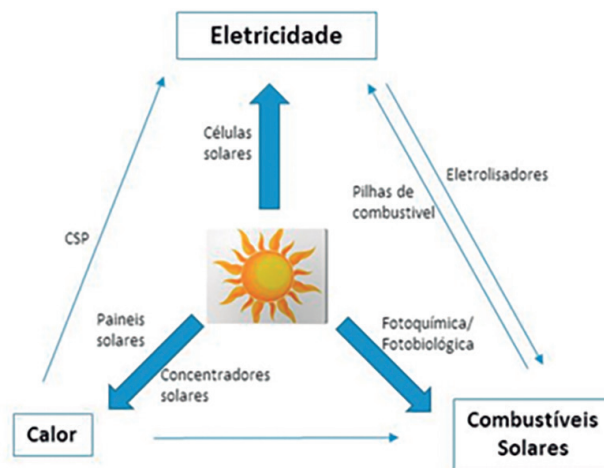


Figura 1 – Representação esquemática de diferentes tecnologias para conversão da energia solar.

efeito fotoelétrico ou fotovoltaico. Por ação da luz, é criada uma diferença de potencial elétrico, fazendo com que a corrente elétrica flua entre duas camadas com cargas opostas. A massa dos painéis solares é reduzida utilizando células fotovoltaicas solares de filme fino de materiais orgânicos, organometálicos ou substâncias inorgânicas. A eficiência pode ser aumentada ao utilizar novos materiais e concentradores solares para intensificar a luz incidente [2].

A concentração fotovoltaica (CPV) conduz ao aumento significativo da eficiência do processo uma vez que, através da utilização de lentes e espelhos curvos, permite capturar uma grande área da luz do sol e concentrá-la num pequeno conjunto de células solares. Desta forma, a quantidade de células solares é reduzida pelo aumento da concentração da luz [2].

As tecnologias de alta concentração são sistemas mais eficientes para conversão da energia solar. A CPV usa o efeito fotovoltaico para gerar eletricidade diretamente da luz solar, enquanto as centrais de concentração de energia termossolar (CSP) utilizam a radiação solar para produzir calor, o qual é utilizado para operar um ciclo de potência convencional (*e. g.* Rankine).

Existem quatro tecnologias disponíveis em centrais CSP, nomeadamente, Torre Solar (“Central Receiver”),

Coletores Cilindro-Parabólicos (“Parabolic Trough”), Refletores Lineares de Fresnel (“Linear Fresnel Reflector”) e Discos Parabólicos com Motor Stirling (“Parabolic Dish”) (Fig. 2). As três primeiras tecnologias concentram a radiação solar direta do sol num fluido de transferência de calor (HTF), podendo ser equipadas com sistemas de armazenamento de energia térmica.

A geração de energia elétrica nas centrais de concentração solar ocorre em vários passos (exemplo na Fig. 3). Inicialmente, os raios solares concentrados aquecem um recetor (coletor solar) sendo este responsável pela transferência da sua energia para o fluido de transferência de calor (água, óleo, etc.), aquecendo-o. O calor produzido é usado para produzir vapor e acionar uma turbina, dando início ao processo convencional da geração de energia elétrica [8].



Coletores cilindro-parabólicos [4]



Torre solar [6]



Refletores lineares de Fresnel [5]



Disco parabólico com motor Sterling [7]

Figura 2 – Exemplos das tecnologias disponíveis de concentração solar (CSP): Coletores cilindro-parabólicos (“Parabolic trough”) [4]; Refletores lineares de Fresnel (“Linear Fresnel reflector”) [5]; Torre solar (“Central receiver”) [6]; Disco parabólico com motor Sterling (“Parabolic dish”) [7].

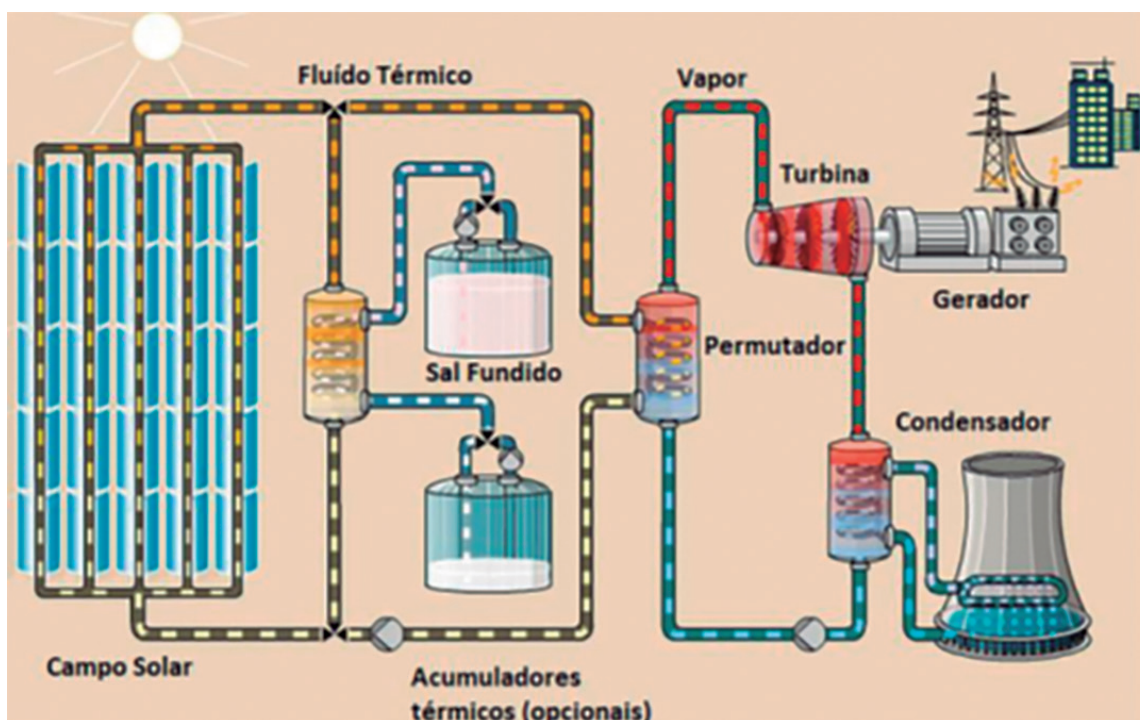


Figura 3 – Esquema de funcionamento de uma central CSP com armazenamento de energia (sais fundidos) e Concentradores Lineares Parabólicos [8].

O armazenamento de energia térmica

O armazenamento de energia térmica é uma tecnologia avançada que permite armazenar energia durante as horas de luz solar e utilizá-la à noite ou durante condições de tempo nublado [9]. Desta forma, os custos operacionais das centrais térmicas são reduzidos uma vez que estas podem operar em períodos de ausência de sol. O armazenamento de calor térmico pode ser classificado de acordo com a forma como é armazenada a energia térmica. O calor pode ser armazenado por processos físicos como calor sensível ou latente ou como energia química (calor termoquímico) obtida por processos químicos ou reações químicas [10].

O armazenamento de calor sensível é largamente utilizado em sistemas domésticos ou industriais, sendo obtido por aquecimento do meio de armazenamento sem mudança de fase (como água, sal fundido ou areia). A energia é absorvida ou libertada pelo meio quando a sua temperatura aumenta ou diminui [10].

O armazenamento de calor latente está associado a mudanças de fase. O material absorve ou liberta energia durante a mudança de fase a determinada temperatura [9, 11]. A energia é geralmente utilizada para converter um material sólido num material líquido ou um material líquido num gás (esta não é muito utilizada devido às grandes variações de volume associadas).

Os materiais de mudança de fase (*phase change materials*, PCM), tais como parafinas, ácidos gordos, sais fundidos ou materiais eutéticos possuem condutividade e capacidade térmicas elevadas, no entanto, têm um efeito corrosivo em alguns materiais provocando a sua degradação. Diferentes estratégias têm sido investigadas no sentido de melhorar o desempenho destes materiais [9, 11]. O encapsulamento das partículas de PCM, por exemplo, permite obter maior estabilidade, melhores propriedades térmicas, aumentar a área de transferência de calor, e controlar as variações de volume ocorridas nas mudanças de fase. Também podem ser obtidos PCM sólido-líquido dispersos em materiais de suporte para que a sua estrutura seja preservada durante a mudança de fase. Os pontos de fusão são mais elevados que os dos PCM não suportados. PCM metálicos também podem ser utilizados no armazenamento de calor latente. Estes materiais possuem condutividade térmica, densidade e pontos de fusão elevados e são necessários menores volumes de material utilizado. Não há necessidade de permutadores de calor grandes uma vez que os PCM metálicos possuem difusividade térmica elevada [12]. Encontram-se em desenvolvimento misturas eutéticas de sais fundidos, tais como $MgCl_2-KCl$, a utilizar como fluidos de armazenamento térmico e transferência de calor a temperatura elevada (temperaturas até 800 °C) para aplicações industriais, nomeadamente em CSP [13].

As centrais CSP e as tecnologias de armazenamento térmico

A principal vantagem do CSP em relação a outras tecnologias que utilizam fontes de energia renovável, nomeadamente as tecnologias de energia fotovoltaica e de energia eólica, é a capacidade de fornecer energia despachável com armazenamento de energia solar [9]. No entanto, apenas

ainda um terço (36%) das centrais CSP instaladas utilizam o armazenamento de energia. Das centrais CSP em construção, mais de metade (53%) irá ter armazenamento de energia [14].

Atualmente, todos os sistemas de armazenamento de energia existentes em centrais CSP, baseiam-se em armazenamento de calor sensível. As tecnologias de armazenamento de calor latente e armazenamento termoquímico de energia ainda não têm aplicação comercial em CSP. No entanto, apresentam propriedades adequadas para integrarem futuras centrais CSP, nomeadamente elevadas capacidades volumétricas de armazenamento de energia [14].

O armazenamento de calor sensível é estável e seguro. No entanto, a densidade de energia obtida é pequena em comparação com sistemas de armazenamento de calor latente e armazenamento termoquímico de energia. O armazenamento de calor sensível pode ser obtido por (i) um material sólido indiretamente aquecido ou arrefecido por um fluido de transferência de calor ou (ii) um material líquido armazenado em um ou dois tanques. Os materiais sólidos apresentam como principal desvantagem serem necessários grandes volumes de material devido à sua reduzida capacidade específica de calor. Apesar disso, a disponibilidade de materiais, custos e impacto ambiental pode tornar os materiais sólidos atraentes. No entanto, os materiais de calor sensível sob a forma de óleos sintéticos e sais fundidos são muito utilizados nas centrais CSP [14].

A água a temperatura elevada (acima de 100 °C) não é adequada como fluido de transferência de calor ou fluido de armazenamento de energia térmica para centrais de energia solar. É necessária uma pressão elevada para manter a água no estado líquido quando a temperatura é superior a 100 °C, o que resulta em custos elevados [15].

Os óleos térmicos podem manter a fase líquida até cerca de 300 °C e podem ser usados como fluidos de armazenamento térmico e fluidos de transferência de calor. No entanto, as suas aplicações são limitadas por várias desvantagens, como densidade e temperatura de decomposição reduzidas, inflamabilidade e pressão de vapor elevada, tendência fumegante e reduzida estabilidade química [15].

Os sais fundidos foram propostos como fluidos de transferência de calor para temperaturas elevadas de 250 a 1000 °C [15]. Os sais fundidos podem ser utilizados no armazenamento de calor sensível devido a mudanças de temperatura dos materiais utilizados ou no armazenamento de calor latente gerado se o material sofre mudança de fase. Os sais de nitrato e suas misturas eutéticas, conhecidos como fluidos de armazenamento de líquidos para calor sensível, também podem ser usados para aplicações de calor latente. Os sais fundidos são atualmente os materiais de armazenamento de energia térmica mais utilizados nas centrais CSP devido ao seu custo razoável e boas propriedades térmicas tais como, maior densidade de armazenamento de energia e menor pressão de vapor do que a água. É desejável que os sais fundidos tenham um ponto de fusão baixo, próximo da temperatura ambiente, para que permaneçam líquidos e não haja necessidade da adição de anticongelantes. Muita investigação continua a ser realizada, nomeadamente na utilização de sais fundidos como fluidos de transferência de calor e no desenvolvimento de novos sais fundidos com temperaturas de congelamento mais baixas, temperaturas

de decomposição, capacidade específica de calor e condutividade térmica mais elevadas [14].

As tecnologias de armazenamento de energia térmica atualmente existentes em centrais de concentração solar baseiam-se em sistemas de dois tanques ou sistemas de tanque único [16], consoante o tipo de material utilizado no armazenamento de calor sensível seja sólido ou líquido.

Se o fluido de armazenamento também é usado como fluido de transferência de calor, o sistema é chamado de sistema direto. Este conceito é utilizado, por exemplo, para o sistema de armazenamento de 16 horas do projeto Gemasolar em Fuentes de Andalucía (Espanha) que utiliza sais fundidos (NaNO_3 e KNO_3) como HTF e fluido de armazenamento, operando entre 290 °C e 566 °C, com uma tecnologia CSP de Torre Solar [14].

Quando o fluido de armazenamento e o fluido de transferência de calor são diferentes é necessário um permutador de calor adicional e o sistema é denominado indireto. A primeira unidade comercial de armazenamento de sal fundido com tecnologia CSP de coletores cilindro-parabólicos foi um sistema indireto de dois tanques, integrado na central Andasol-1, que opera entre 292 °C e 386 °C. Utiliza um sal fundido de nitrato binário como fluido de armazenamento e um óleo térmico como fluido de transferência de calor [14].

Nos sistemas de dois tanques diretos, com o fluido de armazenamento também usado como HTF, o fluido é armazenado em dois tanques, um de temperatura elevada e outro de baixa temperatura. O fluido passa do tanque de baixa temperatura, pelo coletor solar e é armazenado no tanque de temperatura elevada. Quando é necessário, este fluido passa pelo permutador de calor, sendo gerado vapor para produção de eletricidade. O fluido frio regressa ao tanque de temperatura baixa.

Nos sistemas de dois tanques indiretos, onde são utilizados fluidos diferentes de armazenamento e de transferência de calor, existe um permutador de calor e o fluido de armazenamento de energia é aquecido pelo fluido de transferência de calor que passa a temperatura elevada. Este fluido de transferência de calor regressa ao coletor solar para ser reaquecido. O fluido de armazenamento de energia aquecido prossegue para o tanque de armazenamento de temperatura elevada e, quando necessário, passa por um permutador de calor para gerar vapor para a produção de eletricidade.

Os sistemas de tanque único (ou sistemas “thermocline”) armazenam energia em meio sólido. Existe um gradiente de temperaturas entre a parte superior quente e a parte inferior fria. Quando o fluido de transferência de calor atravessa o tanque de cima para baixo, é adicionada energia térmica ao sistema; quando passa pelo tanque no sentido contrário, é retirada energia térmica ao sistema para gerar vapor.

Os ciclos termoquímicos e o armazenamento termoquímico de energia solar térmica

O armazenamento termoquímico de energia solar térmica, é um método que permite armazenar densidades elevadas de energia na forma de ligações químicas, sendo necessárias apenas pequenas quantidades de material para armazenar quantidades elevadas de energia. Apesar de ain-

da não haver aplicações comerciais desta tecnologia, muita investigação está a decorrer nesse sentido. É possível integrar eficientemente o armazenamento termoquímico em tecnologias CSP de torre solar que podem atingir temperaturas de 1300–1500 °C.

Numa central de concentração solar, CSP, acoplada com uma unidade de armazenamento solar baseada em reações químicas, o calor recebido será usado para pré-aquecer e decompor o material termoquímico (passo de carga, endotérmico). Os produtos dissociados da decomposição poderão ser armazenados separadamente. No passo de descarga, ocorrerá a reação inversa com libertação de calor (Fig. 4).

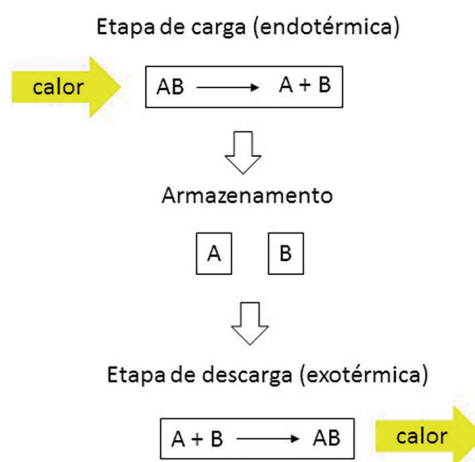


Figura 4 – Esquema ilustrativo de um ciclo termoquímico no armazenamento de energia solar térmica (no caso de óxidos metálicos com redução completa, por exemplo, AB representa um óxido de metal de transição, A o óxido metálico na forma reduzida e B, o oxigénio libertado na etapa de carga e consumido na etapa de descarga).

O armazenamento termoquímico com base em reações químicas reversíveis é uma abordagem promissora. Várias reações termoquímicas [17] podem ser usadas para armazenar quantidades elevadas de energia térmica, tais como desidrogenação de hidretos metálicos (80–400 °C), desidratação de hidróxidos de metais (250–800 °C) e descarboxilação de carbonatos metálicos (100–950 °C). No entanto, para temperaturas superiores (700–1400 °C), as reações redox com óxidos metálicos são consideradas promissoras no armazenamento termoquímico de energia a temperatura elevada.

O sistema redox utiliza ciclos de reações de redução e oxidação para armazenar e libertar calor. Os ciclos termoquímicos redox de dois passos, além de permitir armazenar o calor a temperaturas mais elevadas, permitem obter uma produção de eletricidade mais eficiente, com maior armazenamento de energia [18].

Quando aquecidos, os óxidos metálicos podem armazenar energia solar sob a forma de energia química. Uma vez que a energia é capturada nas ligações químicas, pode ser armazenada durante longos períodos e libertada quando necessário, mesmo na ausência de sol.

Os ciclos termoquímicos com óxidos metálicos permitem armazenar energia na forma de óxidos de metal reduzido. Estes óxidos podem ser utilizados em centrais de concentração solar (CSP) para armazenar o calor e para gerar eletricidade ou produzir combustíveis [19].

Na Fig. 5 está representado um projeto [20] para produção de energia a partir da absorção da energia solar térmica concentrada utilizando óxidos metálicos como material de armazenamento.

No primeiro passo, dá-se a redução do óxido metálico através de uma reação endotérmica a temperatura elevada. Neste passo, é utilizada a energia calorífica da luz solar concentrada. Os óxidos são armazenados na forma reduzida. No passo seguinte, não-solar e através de reações exotérmicas, os óxidos metálicos são reoxidados, podendo reagir com CO_2 e H_2O para produzir H_2 e CO ou o calor produzido pode ser utilizado no processo de geração de eletricidade.

A energia é desta forma, armazenada no passo de redução e utilizada no passo de oxidação. A quantidade de energia que é armazenada no passo de redução determina a eficiência do processo.

Para a escolha dos materiais a utilizar para aplicação em ciclos termoquímicos redox é fundamental ter em conta as propriedades dos materiais, a termodinâmica das reações redox e as limitações cinéticas e de degradação dos materiais [21]. O acoplamento de um cromatógrafo de gases ao reator permite analisar e determinar a quantidade de hidrogénio produzido em cada ciclo. A cinética das reações permite estimar a quantidade de tempo requerida para completar um ciclo. A análise termogravimétrica (TGA) permite seguir o comportamento não-estequiométrico do material (materiais que sofrem apenas redução parcial) em função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio [21]. O desvio da estequiometria para a redução completa, δ , é conhecido como oxigénio não-estequiométrico e indica a capacidade de armazenamento de oxigénio [21].

Os óxidos reduzidos com mudança de fase estequiométrica, como ZnO ou Co_3O_4 , possuem uma capacidade de armazenamento específico de energia muito maior que os materiais de redução parcial, como os óxidos de cério

e óxidos de perovskites [18]. No entanto, os materiais de redução parcial têm em geral, cinéticas mais rápidas e melhor atividade redox a temperaturas mais baixas pelo que a seleção dos materiais é um compromisso entre a importância de uma capacidade de armazenamento específico de energia elevada ou uma cinética rápida a menores temperaturas [18].

Bulfin *et al.* resumiram diferentes estudos teóricos descritos na literatura para determinação das propriedades termodinâmicas dos principais óxidos metálicos utilizados no armazenamento termoquímico de energia [18]. Estes autores mostraram que os materiais redox com mudança de fase, tais como os pares ZnO/Zn , NiO/Ni , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, possuem um elevado armazenamento de energia específico, mas a temperaturas muito elevadas.

André *et al.* realçaram recentemente a importância dos óxidos mistos à base de óxido de cobalto e óxido de manganês com potencial aplicação no armazenamento termoquímico de energia térmica [22]. Com o intuito de estudar o impacto da adição de óxido de ferro a óxidos de cobalto ou manganês, os autores analisaram vários casos de estudo combinando cálculos termodinâmicos, análises termogravimétricas e de calorimetria de forma a verificar a adequabilidade dos óxidos para serem utilizados no armazenamento termoquímico de energia [22].

Até à data, os óxidos de cério têm sido objeto de muita investigação, tendo demonstrado ser muito eficientes e possuir estabilidade química e térmica em ciclos termoquímicos para produção dos combustíveis solares. No entanto, os materiais de perovskites são apontados com potencial para substituir os materiais de cério. A dopagem das perovskites permite obter um número substancialmente superior de configurações possíveis de perovskites modificadas relativamente às obtidas nos sistemas à base de cério. Os óxidos de perovskites permitem manter uma única fase durante os processos de redução e oxidação, fator impor-

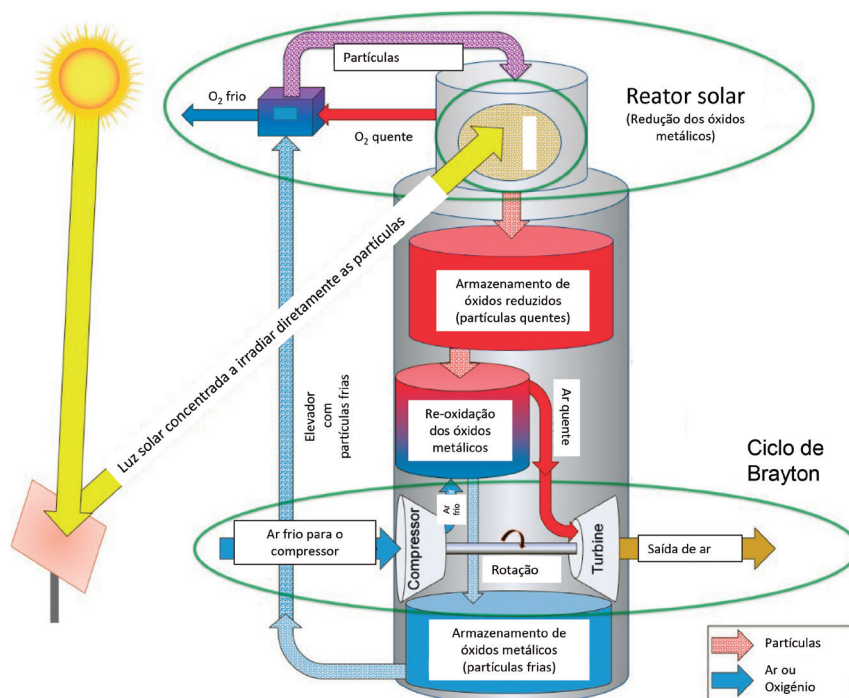


Figura 5 – Esquema representativo de uma central solar com tecnologia de armazenamento de energia usando ciclos termoquímicos [20].

tante para a sua durabilidade a longo prazo. Os óxidos de perovskites possuem estruturas muito estáveis. Diferentes combinações de elementos químicos permitem obter novos materiais ou otimizar os materiais já existentes, havendo possibilidades de ajustar as propriedades termodinâmicas dos materiais às necessidades específicas dos ciclos termoquímicos.

O hidrogénio e os combustíveis solares

O hidrogénio como vetor energético é uma das opções mais promissoras, sendo considerado como um transportador de energia verde. O hidrogénio tem alta densidade de energia, é sustentável e tem um impacto ambiental mínimo em comparação com os combustíveis fósseis.

A produção de hidrogénio a partir dos ciclos termoquímicos tendo como fonte a energia solar é uma opção ecológica e sustentável. Relativamente a outros processos alternativos de produção de hidrogénio, os ciclos termoquímicos apresentam como principais vantagens o facto de não ser necessário separar o oxigénio do hidrogénio (produzidos em etapas diferentes), realizar-se a temperaturas inferiores à da termólise e não necessitar de consumir energia elétrica (como é o caso da eletrólise, onde é necessário o consumo de grandes quantidades de energia elétrica) [23].

Os ciclos termoquímicos permitem a produção dos combustíveis solares sem emissões de gases de estufa, usando apenas água e/ou CO₂ e energia solar concentrada. A via termoquímica utiliza o espectro completo de radiação solar concentrada para fornecer o calor de temperatura elevada para a produção de CO(g) e H₂(g) (*gás de síntese*). Esta mistura de gases de síntese é convertida cataliticamente em combustíveis de hidrocarbonetos líquidos (síntese de Fischer–Tropsch) [23]. A energia solar armazenada na forma de combustíveis oferece como principais vantagens o facto de ser transportável e poder ser armazenada por longos períodos [23].

Cabeza e colaboradores [24] apresentam num artigo de revisão recente, os reatores com potencial utilização no armazenamento de energia termoquímica em centrais de concentração solar. Segundo estes autores, a literatura disponível revela que muita investigação precisa ainda de ser desenvolvida no que diz respeito ao projeto e otimização das configurações dos reatores a serem aplicados nos processos termoquímicos solares, tendo em conta a química das reações, os mecanismos de transferência e a compatibilidade dos materiais. A maioria dos problemas encontrados ao trabalhar experimentalmente com esses reatores deve-se à resistência do material e às conversões químicas reduzidas obtidas devido a uma radiação insuficiente. Ao trabalhar com um reator CSP, deve-se considerar também, entre outros, a geometria do reator, o pré-aquecimento do gás de entrada e as perdas por rerradiação. Todos estes fatores devem ser considerados por forma a otimizar a eficiência e minimizar o custo da central de concentração solar.

Comentários finais

O armazenamento de energia por via dos ciclos termoquímicos apresenta-se como uma opção promissora. Os óxidos metálicos usados nesses ciclos podem tornar-se inat

tivos pela sua crescente sinterização após ciclos reacionais sucessivos. Como alternativa, utilizam-se materiais com elevada capacidade de armazenamento de oxigénio, ou seja, grau de redutibilidade elevado, como os óxidos de cério e os óxidos de perovskites. Para o desenvolvimento de novos materiais, mais eficientes para a produção de combustíveis solares através de ciclos termoquímicos, a principal prioridade é a otimização das propriedades termodinâmicas e mecânicas dos materiais, a estabilidade térmica, a reatividade química e a cinética das reações. É importante avaliar as limitações cinéticas e termodinâmicas dos materiais nas velocidades de produção de combustível para determinar as características dos reatores e dos sistemas a projetar. No que diz respeito ao projeto e otimização das configurações dos reatores a serem aplicados nos processos termoquímicos solares, estes ainda carecem de muita investigação no sentido de minorar problemas como, por exemplo, a resistência dos materiais e conversões químicas reduzidas obtidas devido a radiações insuficientes.

Referências

- [1] Md T. Islam, N. Huda, A. B. Abdullah, R. Saidur, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **91** (2018) 987–1018.
- [2] F. Alharbi, S. Kais, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **43** (2015) 1073–1089.
- [3] https://www.inship.eu/docs/SF%201%202011%20solar_fuels%20by%20SolarPACES.pdf (acedido em 30/10/2018).
- [4] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Array.jpg (acedido em 24/01/2019).
- [5] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Novatec_Solar_Puerto_Errado_2_BoP_PI.jpg (acedido em 24/01/2019).
- [6] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PS10_solar_power_tower_2.jpg (acedido em 24/01/2019).
- [7] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolarStirlingEngine.jpg> (acedido em 24/01/2019).
- [8] M.P. Silva, “*Central de produção de energia eléctrica a partir de energia solar térmica*”, Tese de Mestrado (2013) ISEL, Portugal.
- [9] E. Roubaud, D. Osorio, C. Prieto, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **80** (2017) 133–148.
- [10] B. Stutz, N. Pierres, F. Kuznik, K. Johannes, E. Barrio, J. Bédécarrats, S. Gibout, P. Marty, L. Zalewski, J. Soto, N. Mazet, R. Olives, J. Bezia, D. Minh, *Comptes Rendus Physique* **18** (2017) 401–414.
- [11] H. Nazir, M. Batool, F. Osorio, M.-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Inamuddin, A. Kannan, *Int. J. Heat Mass Transf.* **129** (2019) 491–523.
- [12] J. Kotzé, T. Backström, P. Erens, *J. Sol. Energ. Eng.* **135** (2013) 035001.
- [13] X. Xu, X. Wang, P. Li, Y. Li, Q. Hao, B. Xiao, H. Elsentriecy, D. Gervasio, *J. Sol. Energ. Eng.* **140** (2018) 051011.
- [14] A. M. Khoshbaf, C. Orozco, “*Thermal energy storage in CSP technologies: from commercialized to innovative solutions*”, Technical Report (2018), French National Centre for Scientific Research. https://www.researchgate.net/publication/325253940_Thermal_energy_storage_in_CSP_technologies_from_commercialized_to_innovative_solutions (acedido em 24/01/2019).
- [15] R.G. Reddy, *J. Phase Equilib. Diffus.* **32** (2011) 269–270.

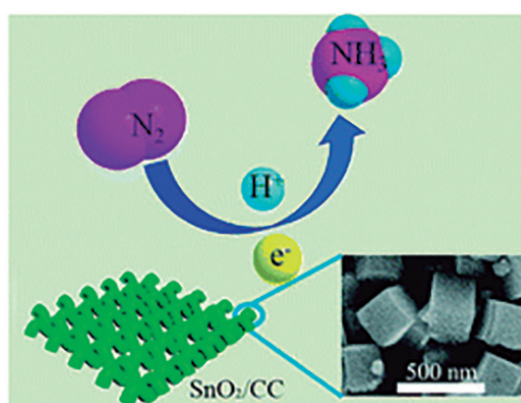
- [16] G. Alva, L. Liu, X. Huang, G. Fang, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **68** (2017) 693–706.
- [17] L. André, S. Abanades, *J. Energy Storage* **13** (2017) 193–205.
- [18] B. Bulfin, J. Vieten, C. Agrafiotis, M. Roeb and C. Sattler, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 18951–18966.
- [19] O.R. Furtado, *Chimica Oggi - Chemistry Today* (2019), *in press*.
- [20] <http://energy.sandia.gov/sandia-researchers-win-cspelements-funding-award/> (acedido em 24/10/2018).
- [21] J.R. Scheffe, A. Steinfeld, *Materials Today* **17** (2014) 341–348.
- [22] L. André, S. Abanades, L. Cassayre, *J. Solid State Chem.* **253** (2017) 6–14.
- [23] J. Petrasch, J. Klausner, *Wiley Interdiscipl. Rev.: Energy Environ.* **1** (2012) 347–361.
- [24] G. Zsembinszki, A. Solé, C. Barreneche, C. Prieto, A. Fernández, L. Cabeza, *Energies* **11** (2018) 2358–2381.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Avanços na fixação eletroquímica de N₂

A fixação de N₂ para produzir amoníaco é realizada em larga escala usando o bem conhecido processo Haber–Bosch ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$). Este processo requer altas temperaturas e pressões e, conseqüentemente, consome bastante energia. Além disso, o H₂ necessário provém geralmente do gás natural ($CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$), pelo que a conseqüente libertação de CO₂ leva a problemas ambientais. Portanto, é de grande interesse científico encontrar um processo de síntese de NH₃ ambientalmente sustentável e com menor consumo de energia. A fixação eletroquímica de N₂ nas condições ambientais é vista como uma alternativa promissora. No entanto, a dificuldade de ativação do N₂ implica o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para a sua redução. Os catalisadores de metais nobres (Au, Ru, Pd e Rh) desempenham bem essa função mas a sua escassez e o elevado custo impedem a sua aplicação prática. Por isso, catalisadores de baixo custo, feitos de elementos mais abundantes, têm vindo a ser desenvolvidos como alternativas promissoras. Ao mesmo tempo, a utilização de catalisadores em eletrólitos neutros pode evitar os problemas de corrosão que ocorrem em meio ácido e básico e, portanto, promover a produção eletroquímica de NH₃ de uma forma mais amiga do ambiente.

Investigadores da Universidade de Ciência Eletrónica e Tecnologia da China, Sichuan, desenvolveram um eletrocatalisador eficiente para a redução de N₂ composto por partículas de SnO₂ cúbico com dimensões sub-micron numa superfície de carbono, SnO₂/CC (CC - *Carbon Cloth*). O sistema SnO₂/CC foi preparado mergulhando uma faixa de CC numa solução aquosa de SnCl₄ e NaOH seguido de aquecimento a 200 °C durante 24 h. Foi possível obter um rendimento elevado de formação de NH₃, $1,47 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ a -0,8 V, e uma alta eficiência faradaica (2,17% a -0,7 V em Na₂SO₄ 0,1 M), superando muitos outros eletrocatalisadores já testados. Além da elevada estabilidade eletroquímica demonstrada, este sistema combina baixo custo e baixa toxicidade, tornando-o promissor nos processos de fixação de N₂.



Fontes:

Nitrogen Fixation under Ambient Conditions, https://www.chemistryviews.org/details/news/11106357/Nitrogen_Fixation_under_Ambient_Conditions.html (Acedido em 15/10/2018)

L. Zhang, X. Ren, Y. Luo, X. Shi, A.M. Asiri, T. Li, X. Sun, *Chem. Commun.* **54** (2018) 12966–12969.

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

Pensar a quatro dimensões*

Jorge C. G. Calado

Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa
jcalado@tecnico.ulisboa.pt

Thinking in Four Dimensions – *Chemistry and architecture are closely related. Atoms are the building blocks of chemistry and molecular structure (stereochemistry) is architecture by other means. The phenomenon of right (dextro) and left (levo) molecules led to the identification of the so-called asymmetric carbon atom. The traditional classification of the arts (and sciences?) according to space or time (and space-time) provides another link between the two disciplines. They both use mathematics and aspire to the condition of music. I firmly believe that some knowledge of modern architecture can be a useful tool in the teaching of physical chemistry.*

São óbvias as relações entre a química e a arquitetura. Uma vez aceite a teoria atômica, seguiu-se a descoberta da estrutura das moléculas, e a realização de que a química tinha de ser pensada tridimensionalmente (estereoquímica). A noção de átomo (de carbono) assimétrico explicou a existência de esquerdo-direito em química. Outros paralelos entre a química e a arquitetura podem ir buscar-se à tradicional classificação das artes (e das ciências?) em artes do espaço e do tempo (ou do espaço-tempo). A variável tempo aproxima-as da música, e a luz faz o resto. O conhecimento da arquitetura moderna poderá ser um auxiliar eficaz no ensino de questões complexas no domínio da química-física.

1. Introdução

Creio que a química e a arquitetura são primas em primeiro grau. Ambas se constroem no espaço-tempo. A química tem duas preocupações: saber de que é que as coisas são feitas e, aproveitando esse conhecimento, fazer coisas novas. A química trabalha com átomos e moléculas para imaginar e construir novas moléculas. Os átomos são as pedras, vidros, tijolos, betão e aço da química. Quando se discutem as relações entre a química e a arquitetura, pensa-se em geral nos materiais, velhos e novos, proporcionados – isto é, modificados ou inventados – pela química. São importantes, mas não é isso que me interessa hoje.

Já ouvi a arquitetura descrita como a *artful science*. Gosto da expressão inglesa porque a palavra *artful* parece 'cheia de arte'. A tradução portuguesa para astuta/artificiosa não funciona tão bem. Artificioso ainda mete as raízes na arte, mas aponta para outras direções menos nobres. Ora eu sempre achei que a química era a *artful science*, por excelência. Tem um alfabeto e uma numerologia – a Tabela Periódica – que requer uma nova maneira de pensar (tal como a música o faz com as notas musicais, que não são apenas o dó, ré, mi, ...). São cerca de 120 elementos, muito mais do que as letras do nosso alfabeto, mas menos do que os três mil e tal caracteres ideográficos chineses (Fig. 1).

Eu vejo a arquitetura como uma 'arte científica'. Como disse recentemente o arquiteto Manuel Aires Mateus, "Se a arquitetura não fosse arte, o barroco era ridículo". Steven Holl – um arquiteto e professor da Escola de Arquitetura da Universidade de Columbia, NY, que muito admiro, e que será uma figura recorrente nesta palestra – chama à arquitetura a 'arte do espaço', mas aprofunda a ideia com

caracterizações muito interessantes, que discutirei mais adiante. Aqui têm uma das obras dele, o Simmons Hall no MIT: uma residência de estudantes em dez pisos, com anfiteatro, refeitório, café, etc., e 350 quartos, cada um com nove janelas (Fig. 2).

Não sei porquê, vejo aqui a Tabela Periódica; mas é também uma sinfonia de espaços cheios e espaços vazios (por onde entra a luz e circula o ar) que funciona como uma espécie de esponja ou pulmão. A teoria atômica de Demócrito de Abdera (século V a.C), posta em verso por Lucrecio em "Da natureza das coisas" (ca. 57 a.C) e estabelecida por John Dalton (1802), também vê a matéria em termos de partículas e espaços vazios [1]. Aliás, a maior parte da matéria é espaço vazio (como se percebe pela estrutura atômica).

Mas sementes sólidas existem, que encham o espaço;
E fazem a diferença entre cheio e vazio.
E aquelas, como já provei antes, nenhuma chama ativa
Ou frio subtil consegue furar ou quebrar.

De rerum natura

A química também é uma ciência do espaço. Nos meus tempos de estudante do liceu (desculpem o anacronismo da palavra) a química ainda era vista, ensinada e estudada a duas dimensões, mas eu já sabia que tinha de ser pensada a três dimensões – a chamada estereoquímica ou química no espaço. Sim, gosto da palavra liceu, que vem do Latim *lyceum*, que por sua vez deriva do Grego *likeion* – o local de passeio em Atenas onde Aristóteles ensinava os seus discípulos; a palavra liceu entrou na língua portuguesa no século XVI. É pena ter desaparecido, substituída pela mais prosaica 'escola secundária'...


Nos anos 1950 e 60, por razões tipográficas (linotípia), a representação estrutural das moléculas nos livros de

* Palestra proferida na Faculdade de Arquitetura da Universidade do Porto a 15 de março de 2018 na sequência de um convite duplo da mesma Faculdade e do Departamento de Química da Faculdade de Ciências

Tabela Periódica dos Elementos Químicos

Chave

número atómico		Símbolo		nome		massa atómica padrão ^{a,h,c,k}	
----------------	--	---------	--	------	--	---	--



57 La lantânio 138.91	58 Ce cério 140.12	59 Pr praseodímio 140.91	60 Nd neodímio 144.24	61 Pm promécio	62 Sm samário 150.36(2)	63 Eu europio 151.96	64 Gd gadolínio 157.25(3)	65 Tb térbio 158.93	66 Dy disprósio 162.50	67 Ho hólmio 164.93	68 Er érbio 167.26	69 Tm túlio 168.93	70 Yb itêrbio 173.05	71 Lu lutécio 174.97
89 Ac actínio	90 Th tório 232.04	91 Pa protactínio 231.04	92 U urânio 238.03	93 Np neptúnio	94 Pu plutónio	95 Am américio	96 Cm cúrio	97 Bk berkélium	98 Cf califórnio	99 Es estênisio	100 Fm fêrmio	101 Md mendelêvio	102 No nobélio	103 Lr lawrêncio

Figura 1 – Tabela Periódica.

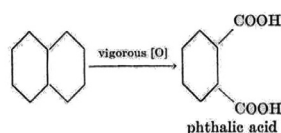


Figura 2 – STEVEN HOLL, Simmons Hall, MIT, 2003.

química – mesmo as das melhores editoras universitárias estrangeiras – era extremamente deficiente. Por exemplo, eu estudei química orgânica através de um livro de dois professores da Universidade de Yale, onde as moléculas aromáticas (que envolvem núcleos benzénicos) eram assinaladas desta maneira (Fig. 3):

Chap. 6] HYDROCARBONS: THE AROMATIC HYDROCARBONS 117

Naphthalene and its derivatives behave toward oxidizing agents as though at any given moment one ring is more susceptible to attack than the other.



This oxidation of an aromatic nucleus can be carried out under proper conditions even with benzene.

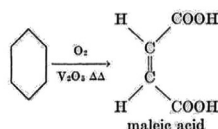


Figura 3 – Parte da página 117 do livro *Princípios de Química Orgânica* de James English e Harold Cassidy [2].

A razão era simples: os núcleos hexagonais eram construídos no teclado da linotipia com os traços verticais e oblíquos (*slash* ou barra) da praxe (que não formam ângulos de 120°). O pior é que o erro é contagioso. Lembro-me de o meu professor de química orgânica no IST – que era francês – desenhar no quadro preto os núcleos benzénicos do mesmo modo! Quando eu lhe fiz o reparo, ficou muito admirado. Não sabia que a estrutura do benzeno era um hexágono regular! (Os seis átomos de carbono da molécula são equivalentes e as três ligações duplas passeiam-se por toda a molécula, isto é, são deslocalizadas.)

2. Pensar a três dimensões

Tive a sorte de o meu professor de ciências físico-químicas no liceu (que era doutorado em química pela famosa Escola Politécnica de Zurique ou Eidgenössische Technische Hochschule, ETH) nos ter aconselhado no 6.º ano (atual 10.º ano de escolaridade) o livro "Química Geral", de Linus Pauling (na tradução espanhola), onde os átomos e as moléculas eram representados volumetricamente [3]. Uma década depois de ganhar o seu primeiro Prémio Nobel (da Química) em 1954, Pauling publicou um dos seus livros de estimação, "A Arquitectura das Moléculas", em colaboração com o seu amigo Roger Hayward, arquiteto, aquarelista e ilustrador [4]. (Pauling viria também a receber o Prémio Nobel da Paz em 1962; até hoje, só quatro cientistas foram galardoados com dois Prémios Nobel, a primeira sendo Marie Curie.) Devo acrescentar que Pauling considerava o amigo Roger – que também ilustrara a referida "Química Geral" – um verdadeiro cientista.

"A Arquitectura das Moléculas" é um livro onde a arte dá as mãos à ciência: 57 desenhos aquarelados de várias estruturas moleculares, cada um acompanhado do respetivo ensaio explicativo, da autoria de Pauling. Apenas um exemplo: a estrutura do cristal cúbico do azul da prússia (também chamado azul de Berlim), o primeiro pigmento

sintético moderno. Trata-se de um hexacianoferrato hidratado de ferro ou potássio (átomos de ferro nos vértices do cubo, grupos ciano $C\equiv N$ ao longo das arestas, com iões potássio (ou ferro) a verde, e moléculas de água alternando no centro dos cubos) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ (Fig. 4).

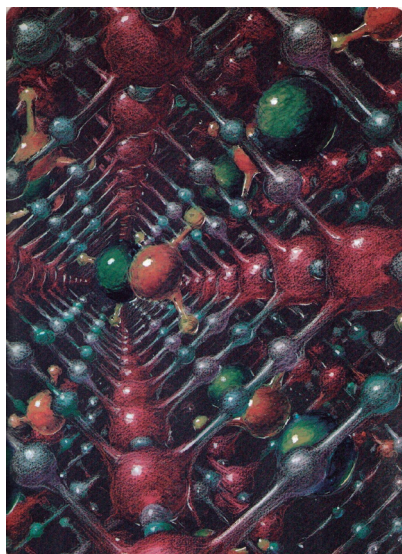


Figura 4 – ROGER HAYWARD, Cristal cúbico de azul da prússia.

Infelizmente, constato que os alunos portugueses (e o povo, em geral) continuam com dificuldade em analisar o carácter – nomeadamente a simetria – dos objetos a três dimensões. Podem ter um cubo em frente dos olhos e não veem os quatro eixos ternários que passam pelos vértices. Muito menos são capazes de visualizar e raciocinar quimicamente a três dimensões, uma deficiência que os estudantes de arquitetura nunca tiveram, mesmo antes da generalização dos modelos tridimensionais e dos *computer graphics*. Olhavam para as plantas e para os alçados e mentalmente viam erguer-se à sua frente uma casa proporcionada em comprimento, profundidade e altura. A verdade é que passar das três para as duas dimensões é bem mais fácil do que a operação inversa (como se aprendia na prática liceal da geometria descritiva de Gaspard Monge (1748–1818), desenhando as projeções ortogonais horizontal e vertical, separadas por uma linha de terra, de objetos geométricos a três dimensões).

A este respeito, uma das minhas fotografias favoritas foi tirada pelo grande retratista americano Arnold Newman e mostra o estendal dos componentes de uma casa Lustron pré-fabricada, em Columbus, Ohio (1949). Espalhadas pelo chão, cobrindo uma área de mais de 1000 m², temos em duas dimensões as 3000 partes necessárias à construção de uma casa com dois quartos, sala, casa de jantar, cozinha, casa de lavar, dispensa, casa de banho e alpendre, que podia ser comprada em 1950 por US \$7000 (incluindo roupeiros, fogão lava-louças, lavatório, sanita, etc.). O resultado final pode admirar-se na Fig. 5. Na década de 1950 foram construídas mais de 2500 unidades no Midwest e na Costa Leste americanas.

Quando, em meados dos anos 1950, entrei como estudante de engenharia químico-industrial no Instituto Superior Técnico, não só tinha (no 1.º ano) uma cadeira de desenho industrial, como outra de cristalografia (onde li-



Figura 5 – Casa Lustron, anos 1950.

dávamos diariamente com modelos de madeira tridimensionais). Só muito mais tarde percebi a importância destas disciplinas: ajudavam-nos a visualizar os objetos nas três dimensões do espaço (mesmo sem os ter à nossa frente). O aparato matemático para lidar com estas questões é a teoria dos grupos de simetria – essencial em química para a interpretação da hibridação de orbitais ou dos espectros de vibração. Em meados dos anos 1960 introduzi estas matérias nos programas das cadeiras de química-física do IST (o que causou engulhos a muita gente das outras universidades).

Pensamos e sonhamos através da associação de imagens – chama-se a isto imaginação! Para associarmos ideias e imagens precisamos de nos lembrar delas. Decorar listas (sejam elas os rios e as serras de Portugal de Norte a Sul, os versos de um poema ou a Tabela Periódica), cultivar e exercitar a memória é fundamental para abrir horizontes e inovar! Estou absolutamente convencido de que a tendência moderna para não decorar nada – está tudo na Net – é altamente nociva para o desenvolvimento intelectual e inovação. Aliás, já se notam os efeitos perversos [5]. O mesmo acontece com a linguagem abreviada e semi-abstrata (mas eminentemente redutora) das SMS. Para isso já temos a matemática! Há uns anos atrás, o Prémio Nobel da Literatura (2010) Mario Vargas Llosa afirmou que a Net liquidou a gramática, gerando uma espécie de barbárie sintática: "se escreves assim, é porque falas assim; se falas assim, é porque pensas assim, e se pensas assim pensas como um macaco. Isso parece-me preocupante. Talvez as pessoas sejam mais felizes assim. Não sei. Talvez os macacos sejam mais felizes do que os seres humanos. Não sei".

Acreditamos numa teoria da evolução. O problema é que o bicho-homem e o bicho-mulher e todos os géneros intermédios tornaram-se demasiado inteligentes para poder evoluir. Ocupamos o topo da cadeia evolutiva. Não haverá espécie mais inteligente, a menos que caminhemos para a criação de espécies mistas, com chips implantados no cérebro que nos tornem artificialmente mais inteligentes. Infelizmente, acredito que já iniciámos uma fase da regressão. Veja-se o estado do mundo, a situação da União Europeia, o inferno no Médio Oriente (a guerra civil na Síria dura há quase oito anos, já é mais longa do que a II Guerra Mundial), as *trumpalhadas* na América, etc. Sabemos que grandes civilizações declinaram e desapareceram. O mesmo sucederá à espécie humana – os novos dinossauros vulneráveis a cataclismos naturais ou terrorismo humano.

Há pouco referi e exibi a estrutura do azul da prússia, um pigmento importantíssimo a vários níveis. A estrutura e

a imagem são bonitas, mas a escolha não foi aleatória. Foi por duas razões principais. Uma delas, o facto de ter sido uma descoberta acidental, fruto da notável serendipidade em ciência: em 1706, um alquimista e fabricante de corantes, Johann Jacob Diesbach, a trabalhar em Berlim no laboratório de outro alquimista, Johann Dippel, usou o reagente errado e viu precipitar um belo composto azul, insolúvel em água mas estável à luz, que viria a revolucionar o uso e moda da cor azul. A outra razão é de carácter económico. Como pigmento sintético, o azul da prússia veio substituir os pigmentos azuis ou aparentados ao azul, minerais ou orgânicos, muito mais caros, como o *lapis lazuli* ou mesmo o índigo (este último dependente do trabalho escravo). Em dispersão coloidal o azul da prússia viria a ser muito usado em tinturaria (por exemplo, para tingir de azul escuro as fardas do exército prussiano). Muito mais barato do que os corantes naturais, passou a ser a cor da moda. Johann Wolfgang von Goethe popularizou-a vestindo de azul o protagonista do seu romance e *bestseller* no século XVIII, "As mágoas do jovem Werther" (1774). O azul da prússia também teve aplicação imediata na pintura, cabendo as honras de primeira utilização (1709) a Pieter van der Werff (na pintura do céu e das vestes da Virgem Maria no "Sepultamento de Cristo", um quadro hoje no Palácio-Museu de Sanssouci, em Potsdam).

3. Esquerdo e direito

O azul da prússia marca também a abertura do Japão ao Ocidente. Ainda antes do enviado americano, Comodoro Matthew Perry, ter apresentado um ultimato ao Japão para abrir os seus portos aos navios estrangeiros (1853), já o grande pintor e gravador Katsushika Hokusai usava o azul da prússia (introduzido através da China). Incluída na série de gravuras "36 Vistas do Monte Fuji" (1829–1833) temos a colossal obra-prima da "Grande Onda" (Fig. 6).



Figura 6 – KATSUSHIKA HOKUSAI, A Grande Onda de Kanagawa, 1829–1833.

Gosto sempre de notar que ninguém no Ocidente consegue apreciar a sublimidade da composição desta gravura. Por uma razão simples: os japoneses leem e apreciam as imagens da direita para esquerda, e nós lemos da esquerda para a direita. Os primeiros apanham com a onda na cara e no corpo; os segundos, apreciam-na em segurança, pois a onda já passou... Infelizmente ainda não avançámos o suficiente na globalização para que o sentido da leitura

visual seja indiferente. Se é verdade que Hokusai aproveitou as descobertas ocidentais, também a arte ocidental foi muito influenciada pela pintura e gravura japonesas. Basta lembrar o caso de Vincent van Gogh! Porém, a influência japonesa também foi muito sentida na música. Claude Debussy, cujo centenário da morte ocorreu em 2018, colecionava gravuras japonesas. Inspirado pela "Grande Onda" compôs os seus três esboços sinfónicos "La mer" (1905), e escolheu uma secção da gravura japonesa para capa da partitura (colocando o seu nome onde estava o de Hokusai). Em 1910, quando estava em Paris para a estreia do "Pássaro de Fogo" pelos Ballets Russes de Sergei Diaghilev, Igor Stravinsky aproveitou para visitar Debussy e fotografou-o. O resultado mostra o compositor francês sentado num canto do seu escritório; em cima, na parede, é bem visível a gravura de Hokusai devidamente encaixilhada (Fig. 7).



Figura 7 – IGOR STRAVINSKY, Claude Debussy em casa, 1908.

Há, pois, esquerda e direita na pintura, na arte em geral, na química – e, portanto, também na arquitetura (no enrolar das escadas, por exemplo). Ainda me lembro da piada dos restaurantes com os lavabos sempre "ao fundo, à esquerda"... Os químicos sabem que o descobridor das moléculas esquerda e direita na química foi Louis Pasteur (quando em 1847 conseguiu separar a olho os cristais esquerdos e direitos de tartarato duplo de sódio e de amónio) – o que conduziu ao entendimento do importante fenómeno da quiralidade, isto é, a possibilidade de as moléculas de uma dada substância poderem existir sob a forma de duas estruturas, esquerda e direita. Esta circunstância é uma consequência do chamado átomo de carbono assimétrico (ligado a quatro átomos ou grupos de átomos diferentes (Fig. 8) [6]. Objetos esquerdos e direitos (como as mãos ou os pés) não são sobreponíveis.

Embora com a mesma composição e estrutura atómica, as moléculas esquerdas e direitas da mesma substância têm algumas propriedades completamente diferentes. O aspartame (uma combinação de dois aminoácidos), na sua forma direita (*dextro-*), é cerca de 200 vezes mais doce do que o açúcar e é um dos adoçantes mais utilizados em bebidas re-

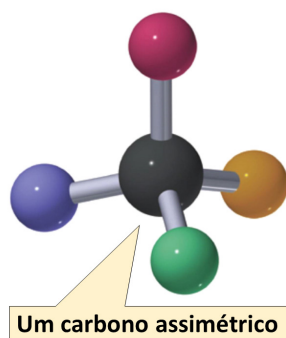


Figura 8 – Átomo de carbono assimétrico.

frigerantes; a forma esquerda (*levo-*) é praticamente amarga. Sucede que as moléculas da vida são todas esquerdas. O deus que nos criou fez-nos a todos e todas esquerdas. Provavelmente era canhota.

4. Artes do espaço e do tempo

É tempo de referir a velha discussão (que vem dos Gregos), do primado relativo da poesia e da pintura, retomada com toda a força no século XVIII por filósofos e ensaístas como Jean-Baptiste Dubos (o Abade Dubos) e Gotthold Lessing. O primeiro, num ensaio "Reflexões críticas sobre a poesia e a pintura", publicado em 1719, distinguia a pintura por ser espacial e intemporal, enquanto a poesia criava uma sequência de imagens que inevitavelmente estabeleciam uma narrativa. Em 1766, no seu famoso ensaio sobre o Laocoonte (a escultura clássica do século I a.C., redescoberta em 1506), intitulado "Um Ensaio sobre os Limites da Pintura e da Poesia", Lessing classificou as artes em artes do espaço (como a pintura e a escultura) e artes do tempo (como a literatura e a música). No entanto, foram logo notadas diferenças entre a pintura e a escultura, ambas consideradas artes do espaço. Por duas razões principais. Primeira: a pintura processa-se por adição, e a escultura, por subtração, como no célebre sermão do Pe. António Vieira, "O estatuário":

"Arranca o estatuário uma pedra dessas montanhas, tosca, bruta, dura, informe; e, depois que desbastou o mais grosso, toma o maço e o cinzel na mão, e começa a formar um homem – primeiro, membro a membro, e depois feição por feição até à mais miúda".

A segunda diferença é mais interessante: enquanto a pintura exige apenas um ponto de observação ideal, a escultura requer vários. Como escreveu Benvenuto Cellini (século XVI), "a escultura é sete vezes maior [que a pintura], porque uma estátua deve exigir oito vistas [*vedute*] e todas elas devem ser igualmente boas". A luz torna-se aqui muito mais importante! Esta é uma qualidade que a escultura partilha com a arquitetura.

No final do século XIX, Walter Pater afirmou (nos seus importantes "Estudos sobre a História da Renascença", 1873) que "toda a arte aspira constantemente à condição de música". Tal como todas as candidatas a ciência aspiram à condição de matemática, acrescento eu. Enquanto uma porção de conhecimento não está matematizada (de modo a tornar possível a previsão quantitativa), não é ciência. As chamadas ciências sociais são conhecimento não-científi-

co. A música é, aliás, a mais matemática de todas as artes. A harmonia dos sons (intervalos, acordes) traduz-se em relações de números inteiros e pequenos. Uma oitava é 2:1, e uma quinta perfeita, 3:2. (A maior parte das moléculas também é constituída por números pequenos de átomos, por exemplo, Fe_2O_3 ou óxido férrico ou ferrugem.) Para o matemático do século XVII Gottfried Leibniz, "a música é a sensação de contar sem nos apercebermos de que estamos a contar". Em 1722, Jean-Philippe Rameau, compositor e teórico da música, confessou que "foi só com a ajuda da matemática que as minhas ideias se tornaram claras".

Será a música a mais matemática das artes? Então a arquitetura, ainda mais antiga? Sim, creio que a espécie humana primeiro construiu um abrigo ou recolheu-se a uma caverna e só depois é que cantou ou tocou a flauta de Pã. É verdade que a música não tem porta nem fachada; logo que começa, envolve-nos e ficamos dentro dela. Do mesmo modo, só sabemos se a arquitetura funciona quando transpomos o portal e entramos no edifício. Como disse John Cage, "uma composição [musical] é como uma casa onde nos podemos mexer ('where you can walk around in')".

5. Música e arquitetura

Sei que Steven Holl (que mencionei no princípio desta palestra) se inspira em peças de música com potencial matemático e geométrico para a conceção das suas obras. A música vive de esquemas, ritmos, contrapontos, *etc.*, que também são essenciais em arquitetura. Uma das obras seminais de Holl, a Stretto House (1991) (Fig. 9), uma casa para colecionadores de arte, em Dallas, Texas, foi inspirada pela "Música para Cordas, Percussão e Celesta" (1937), de Béla Bartók. Tal como a obra de Bartók tem quatro andamentos e opõe os sons leves das cordas e da celesta aos sons duros e pesados da percussão, também a Stretto House está estruturada em quatro secções e alterna dois modos: a alvenaria pesada e ortogonal e elementos metálicos, leves e curvilíneos que deixam entrar a luz. Aos volumes sonoros correspondem volumes espaciais.



Figura 9 – STEVEN HOLL, Stretto House, 1991.

Outros compositores a que Holl tem recorrido são Olivier Messiaen e Iannis Xenakis, este último também arquiteto (trabalhou com Le Corbusier) e matemático. Holl explica que a música, tal como a arquitetura, é um espaço imersivo. "Não podemos virar-lhe as costas, como fazemos com a pintura ou a escultura". Ambas – música e arquitetura – são experiências coletivas, para serem apreciadas em comunidade. "Só a música é aérea", diz o Escarlante (Dome-

nico Scarlatti) no "Memorial do Convento" (1982), de José Saramago. Quer dizer, a música, embora seja uma arte do tempo, enche o espaço. O mesmo, adiante eu, sucede com a química. Tudo o que existe é feito de substâncias químicas e funciona na base delas. Não lhe podemos escapar. Por isso me rio quando ouço alguém dizer que 'detesta os químicos', referindo-se aos produtos, não aos e às cientistas que praticam a química. A propósito, Holl dirige um seminário/workshop sobre "A Arquitetônica da Música" na Universidade de Columbia. As suas ideias podem ser resumidas numa espécie de equação envolvendo som, luz, tempo e espaço que mostra a analogia entre a arquitetura e a música [7]:

ENQUANTO A MÚSICA PODE SER DEFINIDA POR MATÉRIA VEZES SOM SOBRE TEMPO, A ARQUITETURA É MATÉRIA VEZES LUZ SOBRE ESPAÇO

A arquitetura organiza e dá forma ao espaço. A música organiza os sons ao longo do tempo. Os químicos fazem ambas as coisas com as moléculas.

6. A beleza dos números

Relações de números inteiros dão-nos conforto, mas o segredo da beleza está nos chamados números irracionais, transcendentais e imaginários (i). A beleza da circunferência reside no número $\pi = 3.14159265\dots$, a razão entre o perímetro e o diâmetro, que é um número transcendente; a secção áurea está contida no pentágono, a razão entre o lado e a diagonal, $1: (\sqrt{5}+1)/2 = 1.618034\dots$ que é também a base da espiral logarítmica – a *spira mirabilis* de Jacob Bernoulli, definida pela equação (em coordenadas polares), $\log r = a \varnothing$ (Fig. 10).

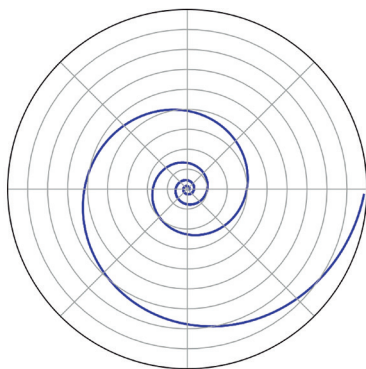


Figura 10 – Espiral logarítmica.

Os diâmetros sucessivos da espiral são bem aproximados pela série de Fibonacci, onde cada número é a soma dos dois anteriores, e cuja razão (quociente entre cada número e o anterior) se aproxima tendencialmente da secção áurea:

1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, ...
2,000, 1,500, 1,667, 1,625, 1,615, 1,619, 1,618, ...

Muitas geometrias naturais, das conchas de moluscos aos arranjos das inflorescências e infrutescências e aos furacões e galáxias espirais (como a Via Láctea) seguem aproximadamente esta sequência [8]. Steven Holl acredita que a única coisa que liga todos os seus edifícios é a secção áurea. Por isso é que são todos tão atraentes, digão eu.

Mais do que arte do espaço, a arquitetura, tal como a química, é uma arte do espaço-tempo. Os edifícios são construídos para ser ocupados (espaço) e vividos (tempo). Onde há movimento, há tempo. De acordo com a teoria cinética dos gases, as moléculas movimentam-se a grandes velocidades. À temperatura ambiente, as velocidades médias das moléculas de oxigénio ou nitrogénio do ar são da ordem das centenas de m/s (o que equivale a milhares de km/h). Para reagir, as moléculas têm de se encontrar, formar um conjunto complexo de átomos (complexo ativado) que depois se fragmenta e desintegra para dar origem aos produtos da reação. Em termos energéticos, o sistema de átomos em ação é, em geral, representado por superfícies que lembram uma paisagem acidentada de montanhas e vales, com o mecanismo reacional a seguir (em geral) o percurso de mínima energia (Fig. 11).

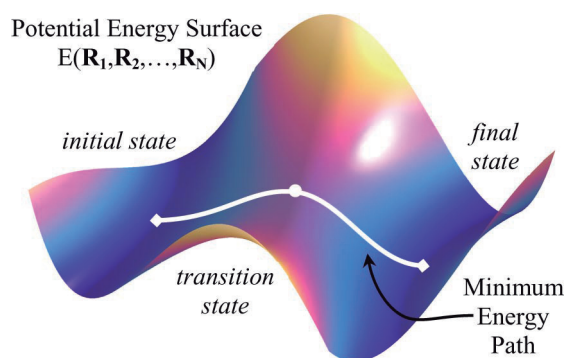


Figura 11 – Energia potencial e percurso reacional.

Os vales (onde a energia é mais baixa) correspondem à estabilidade dos reagentes e dos produtos de reação; os picos, ao estado intermédio e instável do complexo ativado. Quando mais alta a montanha a escalar, mais lenta será a reação. Suspeito que o arquiteto Frank Gehry se tenha inspirado em alguns destes diagramas (Fig. 12).



Figura 12 – FRANK GEHRY, Escola de Gestão Weatherhead, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 1992.

7. E fez-se luz!

Hoje é banal falar-se do espaço-tempo como uma entidade integrada a quatro dimensões: as três coordenadas do espaço mais o tempo. Como assim? Dois tipos de coordenadas tão diferentes: o que é que o tempo tem a

ver com o comprimento, a largura e a altura? Aqui socorro-me de um grande romancista (de ficção científica), H. G. Wells. Num dos seus livros mais célebres, "A Máquina do Tempo" (1895), que trata de uma viagem a um futuro muito distante (o ano de 802 701 d.C.), ele lembra-nos que as três coordenadas do espaço não são humanamente equivalentes, pois é mais fácil andar em frente ou para os lados do que saltar em altura (por causa da gravidade). O tempo não se pode misturar com o espaço, mas multiplicado por uma velocidade transforma-se em espaço. Por um passe de mágica, apliquemos um coeficiente, i (a tal unidade imaginária cujo quadrado é -1): ict . Aqui temos o companheiro relativista das três dimensões do espaço. Não gostam do i ? Tomem, então o quadrado, $-c^2t^2$. Eis a origem dos chamados fatores de (Hendrik) Lorentz, $\sqrt{1-v^2/c^2}$ e o seu inverso, que explicam a contração do espaço e a dilatação do tempo relativistas (tão bem antecipados por Alice na obra-prima de Lewis Carroll). (O fator é multiplicativo no caso das dimensões do espaço e divisivo no caso do tempo.) A propósito, c é uma constante universal – a velocidade da luz no vácuo! Será preciso lembrar que a luz também é *tempo* que mede o espaço (ou não exprimíssemos as distâncias a objetos distantes no Universo em anos-luz)?

Qualquer mudança, transformação (reação?) implica tempo. No I ato de "Parsifal" (1882), de Richard Wagner, ao caminharem pela floresta em direção ao templo do Santo Graal, Gurnemanz diz ao protagonista: "Aqui o tempo torna-se espaço". Ainda não evoluímos (nem evoluiremos) o suficiente para nos sentirmos confortáveis a imaginar um espaço-tempo a quatro dimensões. O que eu recomendo é uma metodologia semelhante à da geometria descritiva, tentando imaginar as projeções da entidade tetra-dimensional nos espaços a três dimensões. O inseto *Gerris lacustris* (comumente conhecido pelo nome de 'alfaiate') que desliza com facilidade nas águas paradas (graças à tensão superficial) provavelmente também não se apercebe de que vive num espaço a três dimensões...

A luz é fundamental na arquitetura (e na fotoquímica). De certo modo a arquitetura pega nos materiais para organizar e dar forma ao espaço e liga tudo com a luz. Há mesmo quem use a luz como material, criando não só janelas de luz, como também tetos, paredes ou toalhas de luz, como acontece com o artista ou arquiteto de luz James Turrell. Um exemplo público do seu trabalho é "A Luz Por Dentro" (The Light Inside, 2000) que liga dois edifícios (Law e Beck) no Museu de Belas-Artes de Houston, Texas (Fig. 13).



Figura 13 – JAMES TURRELL, "The Light Inside", 2000.

Sempre me fez espécie o facto da palavra luz em inglês, *light*, ter dois significados: leve e a luz propriamente dita. Ora

sabemos também que a luz (feita de fótons) é pesada. Quando passam perto de grandes massas, os raios de luz encurvam-se, atraídos por elas. Foi assim que Arthur Eddington provou experimentalmente uma das consequências da teoria da relatividade (observando um eclipse total do Sol na ilha do Príncipe a 29 de maio de 1919, fará em breve cem anos).

A rematar: se é verdade que há arquitetos que se inspiram nas estruturas da química, também é verdade que as grandes obras de arquitetura podem ajudar os químicos a pensar tridimensionalmente. Lembro-me que no final dos anos 1990, numa viagem a Tóquio, quis visitar o Fórum Internacional, um projeto do arquiteto Rafael Viñoly, inaugurado em 1997 (Fig. 14). Ao entrar no impressionante Átrio de Vidro tive uma epifania. Ali estava uma espetacular realização do diagrama tridimensional de equilíbrio de fases líquida e gasosa de tipo I (na classificação de Scott e Van Konynenburg). Até nem faltavam as *tie-lines*!

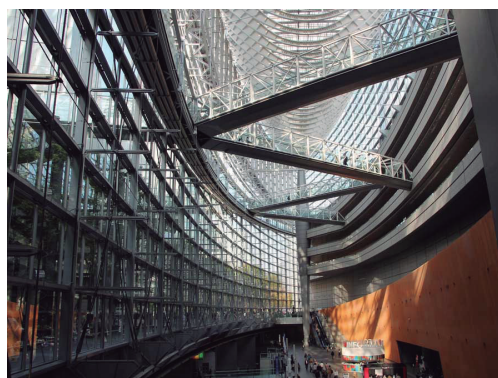


Figura 14 – RAFAEL VIÑOLY, Fórum Internacional de Tóquio, 1997.

Ah, se os meus estudantes pudessem ver isto (disse eu para os meus botões), lembrando-me da tradicional dificuldade dos estudantes portugueses em visualizar no espaço as construções geométricas. Foi assim que concebi o tema da minha lição plenária, "The Building-Up of Phase Diagrams" na 15.ª Conferência Internacional de Termodinâmica Química em 1998, aqui no Porto. Infelizmente, a Conferência realizou-se numa altura em que eu acumulava funções docentes e de investigação no Instituto Superior Técnico e na Universidade de Cornell, em Ithaca, NY. Conflitos de datas obrigaram-me a delegar o pronunciamento da lição no meu jovem colega e ex-doutorando, José Nuno Canongia Lopes. Passaram 20 anos! Creio que foi esse acidente que justifica hoje a minha presença aqui. Termina com uma confissão: se não tivesse sido químico gostava de ter sido arquiteto.

Bibliografia

- [1] J. Calado, *Haja Luz! – Uma História da Química Através de Tudo*, IST Press, Lisboa, 3.ª edição, 2015.
- [2] J. English, H. Cassidy, *Principles of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1949.
- [3] L. Pauling, *Química Geral*, Aguilar, Madrid, 2.ª ed., 1951
- [4] L. Pauling, R. Hayward, *The Architecture of Molecules*, W.H. Freeman e Co., San Francisco, 1964.
- [5] H. Abadzi, "Training 21st-century workers: facts, fiction and memory illusions", *Int. Rev. Educ.* **62** (2016) 253–278.
- [6] J. Calado, *ob. cit.*, 481–493.
- [7] S. Holl, "The Architectonics of Music", *PAJ: A Journal of Performance and Art*, **39** (2017) 50–64.
- [8] T.A. Cook, *The Curves of Life*, Dover, New York, 1979.

Wallace Hume Carothers – Nylon, a primeira fibra sintética; Neopreno, a primeira borracha sintética

Raquel Gonçalves Maia¹

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
rmcgonc@gmail.com

Wallace Hume Carothers – Nylon, the first synthetic fiber; Neoprene, the first synthetic rubber – *Many of the essential components of our world have a deep debt to the scientific achievements of Wallace Hume Carothers. In a meteoric career, Carothers' mind has outlined synthetic rubber – neoprene, polyesters and the first and exciting totally synthetic fiber – nylon; and, from the "Purity Hall", the famous DuPont Experimental Station laboratory where Carothers worked, they jumped into the industrial stardom. Neoprene serves the automotive, the electrical and the civil construction industries... and dresses the lover of water sports like diving and surfing. The textile industry weaves stockings and tights, lingerie and bathing suits in a thousand shapes and a thousand colors – with nylon always present.*

Born in 1896 in Burlington, Iowa, Wallace Carothers received his Ph.D. from the University of Illinois and taught at the Universities of Illinois and Harvard before joining DuPont as Director of Research in Organic Chemistry and Polymers.

He was a man of culture, loved music, singing and poetry as well as chemistry. Tormented by mental disorders, he died before the age of 41, several months before his daughter was born.

Muitos dos componentes essenciais do nosso mundo têm uma profunda dívida para com as conquistas científicas de Wallace Hume Carothers. A mente de Carothers delineou, numa carreira meteórica, a borracha sintética – o neopreno, poliésteres e a primeira e excitante fibra totalmente sintética – o nylon; e, da Purity Hall, o famoso laboratório da Experimental Station da DuPont onde Carothers trabalhava, saltaram para o estrelado industrial. O neopreno serve a indústria automóvel, elétrica, de construção civil... e veste o amante de desportos náuticos, mergulho, surf. A indústria têxtil tece as meias e os collants, a lingerie e os fatos de banho de mil formas e mil cores – com o nylon sempre presente.

Nascido em 1896 em Burlington, Iowa, Wallace Carothers doutorou-se na Universidade de Illinois e foi professor nas Universidades de Illinois e de Harvard, antes de integrar a DuPont como diretor de investigação em Química Orgânica e Polímeros.

Muito culto, amava a música, o canto e a poesia tanto quanto a química. Atormentado por distúrbios mentais, partiu antes de completar 41 anos de idade e vários meses antes da filha nascer.

1. O novo conhecimento

Wallace Hume Carothers foi o mais velho dos quatro filhos do casal Ira Hume Carothers e Mary Evalena McMullin. Nasceu em 27 de abril de 1896 em Burlington, no Iowa [1-4].

O pai era professor e vice-presidente no Capital City Commercial College. Este primoroso amanuense via o seu filho como seu seguidor, eventualmente com estudos mais avançados de estenografia e contabilidade. Vir Wallace a ser cientista, investigador – químico, físico..., professor universitário, nunca tal terá ocorrido a Ira Carothers. O rapaz era tímido, submisso, *slow learner*, a seu ver. A mãe foi mais perspicaz. Descobriu que o filho se interessava por ciência; que, sentado nos degraus da Biblioteca Pública, devorava *The New Knowledge* de Duncan [5]. A radioatividade, a energia, as teorias atômicas, a origem da vida... a resolução dos mistérios! Os elementos da Tabela Periódica, os verdadeiros deuses do Universo... No seu quarto, o jovem Wallace construiu um laboratório.

Wallace completou o ensino secundário em 1914, passou o ano seguinte a estudar no Commercial College, e partiu para o Tarkio College no Missouri, fundado pela Igreja Presbiteriana Unida. Estudava e trabalhava em *part-time* no Departamento Comercial. Desde cedo ganhou o cognome de *Prof* por parte dos colegas.

O laboratório! Wallace delira na pequena cave onde uma bancada e um par de secretárias quase preenchem o espaço. Os tubos de ensaio, os balões, os *gobelets* e os *erlenmeyers*... termómetros, manómetros, uma balança analítica... Os elementos, o carbono, a química orgânica... As moléculas, a sua composição atômica, as suas propriedades, a sua estrutura... Sente que está ali a sua casa, um sonho tornado realidade. Arthur Pardee (1885–1962), o professor de química do *College*, dirá que Wallace era “uma pessoa notável”, com uma destreza intelectual e manual invulgar; incita-o a ir mais longe, a enfrentar um doutoramento.

Entretanto, Wallace Carothers é nomeado “instrutor de química” no Tarkio College, atrasando a sua própria formação institucional. Propositadamente? Receio de enfrentar o pai? Carothers sabe que não regressará a Des Moines, que não será professor de ensino comercial técnico. Será

¹ Professora Catedrática aposentada.

químico, cientista, investigador na fronteira do desconhecido. Mas ciência nova não se faz no *little old Tarkio*. Inscreve, então, o seu nome no programa de doutoramento da Universidade de Illinois, em Urbana.

2. Illinois e Dakota do Sul

Quando no outono de 1920 Wallace Carothers iniciou o seu trabalho para doutoramento, o Departamento de Química da Universidade de Illinois era já um dos maiores e mais conceituados nos EUA – liderado pelo proeminente William A. Noyes (1857–1941), assistido pelo brilhante químico orgânico Roger Adams (1889–1971) desde 1916.

Professores-investigadores e alunos viviam em eferescente entusiasmo científico. Carothers integrou o ambiente com o mesmo ânimo. Aí permanecerá cinco anos, com um ano de intervalo, sob a orientação de Adams, *The Chief*, e a supervisão do seu “braço direito”, Carl Shipp Marvel (1894–1988), mais conhecido por *Speed Marvel*. Problemas monetários obrigaram-no a aceitar, por um ano letivo, o posto de professor-instrutor no Departamento de Química da Universidade de Dakota do Sul. Foi um ano extraordinário. Carothers envolve-se com os problemas científicos em profundidade. Sente que tem de compreender o que é uma ligação química, qual o papel dos eletrões dos átomos na formação das moléculas, como e porquê ocorrem as reações químicas. Estuda os trabalhos de Gilbert Lewis (1875–1946) e de Irving Langmuir (1881–1957; Prémio Nobel da Química em 1932) e, em 1923, publica o seu primeiro artigo científico, fruto de investigação independente, sobre a aplicação da teoria do octeto, no *Journal of the American Chemical Society* [6].

De regresso a Illinois, Carothers trás uma reputação de investigador em crescendo. Considerado por todos o melhor aluno de química orgânica e, por muitos, o melhor aluno de química-física, matemática, física e técnicas laboratoriais, Carothers finaliza a sua tese de doutoramento sobre a ação catalítica do óxido de platina (vulgarmente chamado “catalisador de Adams”) na hidrogenação de lípidos insaturados. Trabalho interessante, mas rotineiro, excessivamente empírico a seu ver.

Em princípios de 1924 envia um novo trabalho independente para publicação: *The Double Bond* [7], onde explicitamente começa por citar Lewis e o seu famoso artigo *The Atom and the Molecule* [8], para em seguida justificar a reatividade da dupla ligação e propor um mecanismo para a hidrogenação catalítica. Polémico... Corajoso... Pouco resistiu à erosão do tempo, mas abriu caminho a novas revelações. *Speed Marvel* dirá que Carothers foi protagonista de um dos artigos fundamentais em química orgânica. Demonstrado fica que Wallace Carothers era muito mais do que um bom aluno, era um cientista de ideias próprias, vitais, potencialmente um líder.

A Universidade de Illinois nomeia Carothers assistente no Departamento de Química. Carothers está cansado. Tem vinte e oito anos, deseja um futuro, sonha com um laboratório próprio, testar as suas ideias, porventura de interesse comercial. Mas as indecisões levam-no a aguardar o destino passivamente.

3. DuPont, em Wilmington, Delaware

Em 1916, Roger Adams tinha deixado a Universidade de Harvard, em Cambridge, Massachusetts, a fim de integrar a Universidade de Illinois. Em seu lugar ficou James Bryant Conant (1893–1978) que associou ao ensino o espírito competitivo da investigação académica. Dez anos depois, a Universidade de Harvard era já uma escola de elevado nível de excelência. O preenchimento de uma vaga de instrutor em Química Orgânica Estrutural e a recomendação de Adams levam Carothers para Harvard. Embora reconhecendo a enorme expansão da Universidade, os fundos substanciais para investigação, a grande liberdade e independência temática e o benefício de se lecionar poucas horas, *academic paradise*, Wallace sentiu dificuldade de adaptação ao regime da Universidade de Harvard. O seu progresso científico foi lento, perdido em múltiplas hipóteses que não concretizava. E, porventura, o feliz “assédio” da DuPont ter-lhe-á prendido ideias e movimentos.

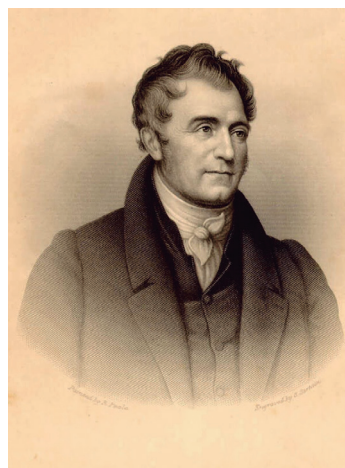


Figura 1 – Éleuthère Irénée du Pont de Nemours.

A E. I. du Pont de Nemours and Company, a DuPont, era uma das maiores e mais bem sucedidas sociedades comerciais dos EUA. Foi fundada por Éleuthère Irénée du Pont de Nemours (1771–1834), que estudara química com Antoine Lavoisier, em 1802; era, então, uma fábrica de manufatura de pólvora. Os filhos e genro de Éleuthère Irénée continuaram a obra e, em sucessão no interior da família du Pont, o legado continuou. Abandonou em devido tempo a pólvora e outros artefactos bélicos e expandiu-se por áreas comerciais de relevo. Lamot du Pont (1880–1952) foi seu presidente entre 1926 e 1940.

Em 1903 foi criada a *Experimental Station*, junto da fábrica de pólvora de Brandywine – com o fim de promover a investigação científica “como uma grande plataforma para o crescimento industrial”. A química era dominante. Charles Stine (1882–1954) foi diretor do Departamento de Química da DuPont desde 1924 até 1930. Stine era um apoiante incondicional dos benefícios da investigação fundamental. Sustentando que os interesses comerciais ficavam defendidos com uma abordagem teórica e nunca simplesmente empírica, conseguiu que Lamot du Pont e a administração da DuPont lhe dessem a oportunidade de

pôr em prática o seu programa: *Pure Science Work*. O recrutamento de investigadores universitários de excelência começou de imediato e, durante um bom número de anos, as criações por eles protagonizadas foram altamente lucrativas. Na *Experimental Station*, um novo espaço ganhou o nome informal de *Purity Hall*; e, jocosamente, os seus investigadores o de *Virgins*.

Estamos em 1927. Ainda nesse ano, a DuPont oferece a Wallace Carothers o cargo de líder de investigação em química orgânica. Uma troca de correspondência, uma visita convidada à *Experimental Station*... Seria necessário que a DuPont adquirisse a instrumentação adequada, o pessoal qualificado... que lhe fosse garantido um tempo “indefinido” para investigação fundamental, escreve Carothers. É o próprio Stine que a tudo responde e tudo assegura; e o ordenado sugerido vai aumentando em cada nova carta.

Em 9 de outubro de 1927, Wallace Carothers recusa a proposta, em 13 do mesmo mês escreve afirmando a sua relutância em rejeitar a oferta, e em 1 de novembro decide aceitar o cargo na DuPont. E apresenta desde logo um programa de investigação: construir macromoléculas, polímeros, com massa molecular superior a 4021 [9] e testar a hipótese de Hermann Staudinger (1881–1965; Prémio Nobel da Química em 1953) de que as grandes moléculas orgânicas... eram mesmo moléculas, macromoléculas, e não agregados de pequenas moléculas justapostas por forças desconhecidas. Stine encoraja Carothers a perseguir o seu interesse em polímeros e reações de polimerização.

4. Construção de macromoléculas

Em fevereiro de 1928, Wallace Carothers instalou-se em Wilmington e começou a trabalhar de imediato na *Experimental Station*.



© Smithsonian Institution Archives. Image # SIA2008-0359

Figura 2 – Wallace Carothers no seu laboratório na DuPont.

Para sintetizar macromoléculas, comprovar a hipótese de Staudinger e evitar confusões sobre o produto formado, Carothers escolheu uma reação comum, a reação de ácidos carboxílicos com álcoois a fim de produzir ésteres. Mas, e aqui vem o toque de génio, quer as moléculas de álcool, quer as de ácido deveriam ser bifuncionais. Sendo cada molécula bifuncional, com duas extremidades que podem reagir, vai-se formando passo a passo uma cadeia polimérica longa com estrutura bem conhecida.

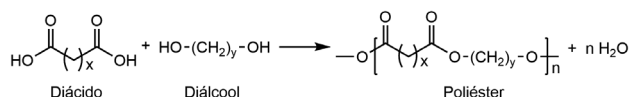


Figura 3 – Reação geral de formação de poliésteres.

Carothers projetava as experiências e os seus assistentes efetuavam-nas. Ao longo dos anos, o grupo de investigação pôde contar com cerca de 20 assistentes, em geral, não mais de 10 de cada vez: Donald Coffman, James Arvin, Frank van Natta, Ralph Jacobson, George Dorough, Glen Jones, Gerard Berchet, Arnold Collins, Martin Cupery, Harry Dykstra, Edgar Spanagel, James Kirby, Joseph Labovsky, Paul Flory (1910–1985; Prémio Nobel da Química em 1974) e um colaborador e amigo de elite: Julian Hill (1904–1996).

Os poliésteres obtidos por síntese entre 1929 e 1931 responderam a todas as questões levantadas. Tinham massa molecular muito elevada, e eram “construídos” com ligações de valência comuns.

Staudinger tinha razão. Carothers demonstrou-o. O caos na química orgânica dos polímeros foi eliminado. Grande feito! Publicado na *Chemical Reviews* em 1931, tendo por único autor Wallace Carothers, este documento de 74 páginas, é uma referência na história da polimerização [10]. Novos termos foram por ele introduzidos: “unidade repetitiva”, “copolímero”, “terminador”... Os polímeros naturais, a celulose e a seda, e os polímeros sintéticos, os poliésteres, eram “superpolímeros” – uma vez que a sua massa molecular ultrapassava 10000, obtidos por “condensação polimérica” – dado que na união de moléculas eram eliminadas moléculas pequenas. A borracha natural era também um superpolímero, mas um “polímero por adição” – visto que todos os átomos das moléculas que se unem passam a fazer parte do polímero.

Entretanto, Wallace Carothers usava a sua “varinha mágica” e fazia emergir um produto de grande interesse comercial – borracha sintética, o neopreno.

5. Neopreno

Na DuPont já há muito que se procurava obter uma “borracha” sintética. Elmer Bolton (1886–1968), o novo diretor do Departamento de Química da DuPont, sucessor de Charles Stine, fora o primeiro a pensar no risonho futuro de um composto que pudesse substituir a borracha natural.



Figura 4 – Julius Nieuwland no seu laboratório na Universidade de Notre Dame.

Por volta de 1920, o Reverendo Julius Nieuwland (1878–1936), professor na Universidade de Notre Dame em South Bend, Indiana, tinha conseguido polimerizar acetileno usando como catalisador um sal de cobre. Bolton pensou que tal processo poderia conduzir à formação de butadieno e, a partir deste, a um polímero por adição com as características da borracha natural. Bolton pôs Carothers ao corrente e, em janeiro de 1930, Carothers visitou Nieuwland em Notre Dame. Ambos amantes de ciência e de poesia, entenderam-se na perfeição. Nieuwland preparava então divinilacetileno, em presença de cloreto de cobre e ácido clorídrico, mas formava-se sempre uma “impureza”, o vinilacetileno.

De regresso, Carothers isola o vinilacetileno, trata-o com diferentes reagentes e pede a Gerard Berchet, que analise as transformações ocorridas. As amostras aguardavam o reconhecimento de Berchet quando Arnold Collins verificou que na água de lavagem permanecia uma substância em emulsão, que dava lugar a um produto sólido. Sólido, mas extremamente elástico e extensível! Era policloropreno, a primeira borracha sintética produzida no mundo!

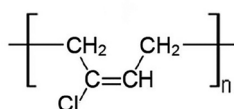


Figura 5 – Policloropreno.

A invenção da primeira borracha sintética só foi anunciada em novembro de 1931, no *Organic Chemistry Symposium* da American Chemical Society que teve lugar na Yale University, em New Haven. Foi registada sob o nome de *DuPrene*. Em 1936 tomou o nome de *Neoprene* (ou Neopreno, em português). Aparência, elasticidade, resiliência, robustez e resistência ao calor, a abrasivos, a óleos, a gasolina e a outros solventes, resistência ao tempo de armazenamento, ao ozono, ao oxigénio e a outros gases destrutivos... Em suma, em muitos aspetos melhor do que a borracha natural.



© Hagley Museum & Library

Figura 6 – Wallace Carothers e o neopreno.

6. Nylon

Os poliésteres de Carothers originavam fibras, mas estas não tinham a resistência necessária para se tornarem

fibras têxteis com interesse comercial. Por que não criar, então, poliamidas? As poliamidas são semelhantes aos poliésteres, mas a ligação amida é muito mais estável. Se fosse possível reduzi-las a fio, muito provavelmente resistiriam à água quente e aos materiais comuns de lavagem. Em julho de 1931 já Julian Hill tinha conseguido produzir superpoliamidas, mas não em matéria filamentosa – talvez fossem “super” demais... O tempo e o estudo ajudaram a superar os problemas essencialmente técnicos. Foram testadas 81 potenciais combinações entre diaminas e diácidos.

Com uma diamina de cinco átomos de carbono (pentano-1,5-diamina ou cadaverina) e um diácido de 10 átomos de carbono (ácido decanodioico ou ácido sebácico), em julho de 1934 Donald Coffman e o seu colega W.R. Peterson fizeram surgir o tão promissor polímero-5,10. Carothers não estava presente. A fibra, comparada com a seda natural, era mais forte, mais elástica, mais resistente ao mofo e à traça. A poliamida-5,10 era muito interessante dum ponto de vista de ciência pura, mas não de investimento industrial, uma vez que os reagentes eram produtos caros e escassos. O estudo sistemático continuou.

Foi Gerard Berchet que, em 28 de fevereiro de 1935, coadjuvado por Harry Dykstra, produziu um atraente superpolímero, com brilho de pérola. A poliamida-6,6 fora obtida a partir de derivados químicos do benzeno, um subproduto de baixo valor do carvão ou do petróleo bruto: hexano-1,6-diamina e ácido hexanodioico (ou ácido adípico).

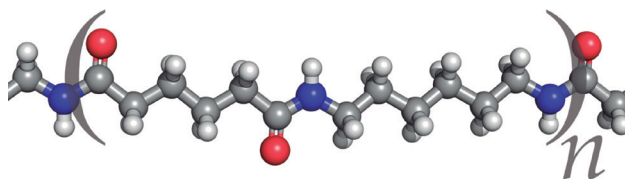
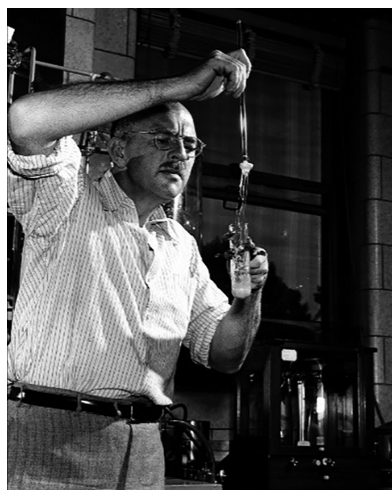


Figura 7 – Nylon-6,6.

A poliamida-6,6 foi um dos maiores êxitos de sempre da DuPont. As suas excepcionais qualidades mecânicas, elétricas e térmicas permitiam a sua introdução num grande conjunto de indústrias. Para além de poder substituir a seda na manufatura de vestuário, o seu objetivo principal, podia também substituir com vantagem metais e materiais de construção, atendendo à sua leveza, baixo coeficiente de atrito, bom isolamento elétrico e boa resistência à fadiga e a agentes químicos. A escolha do seu nome passou por várias versões. Em sucessão: “No-run”, “Nuron”, “Nilon” e, finalmente, para soar como um *nerve tonic*, *Nylon*. O nylon foi a primeira fibra totalmente sintética a ser comercializada. Mas entre a sua invenção e o seu lançamento no mercado muito foi necessário ultrapassar: problemas técnicos, testes, avaliação, melhoramentos, fição.

A estratégia de *marketing* da DuPont foi espantosa. Vários meses antes do começo das vendas de produtos de nylon podia ler-se nos jornais que tinham sido confeccionados com a “primeira fibra têxtil orgânica produzida pelo homem”, que era “tão forte quanto o aço e tão fina quanto uma teia de aranha”. O público entusiasmou-se, as mulheres deliraram. No dia 15 de maio de 1940, um certo número de lojas selecionadas lançou 5 milhões de pares de meias de nylon com um sucesso retumbante. Todas se venderam nesse mesmo dia!



© Hagley Museum & Library

Figura 8 – Julian Hill recriando a síntese do nylon (1941).

Durante a Segunda Guerra Mundial, toda a produção de nylon foi dirigida para o fabrico de paraquedas. Terminada a guerra, o retorno foi igualmente deslumbrante. Em muitos locais formaram-se longas filas para aquisição das famosas meias.



© Hagley Museum & Library

Figura 9 – Uma multidão alinha-se para a compra de meias de nylon. São Francisco, 1946.

7. Em memória

Alto, elegante, atlético, Wallace Carothers dos dias bons sempre se mostrava impecavelmente vestido para a ocasião. O fato escuro de lã, casaco e colete meticulosamente abotoados, camisa formal e gravata a preceito. Corte de cabelo severo. E, para uma boa pescaria, as calças impermeáveis e as botas de abotoadura até aos joelhos. Tinha um trato gentil, cuidadoso, isento. *Will you please...* era um dos seus começos de frase favoritos, a que se seguia uma prescrição de trabalho.

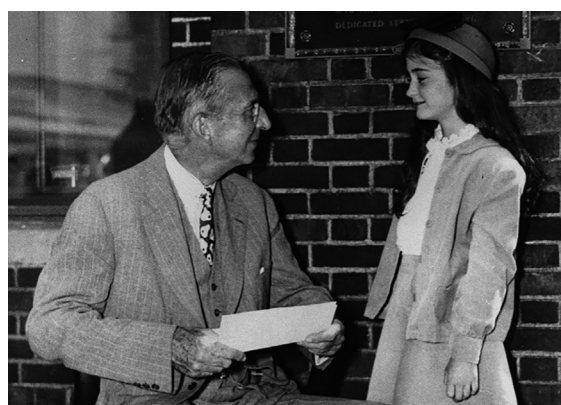
Desde cedo que um transtorno mental o acompanhava. Melancolia e pessimismo... por vezes, até a sua tão amada investigação científica perdia o encantamento. Vivia em permanente obsessão de nunca mais vir a ter uma ideia científica inovadora. Fixado na sua própria depressão, apoderava-se dele um mutismo soturno que o impedia de fazer as escolhas mais simples, escrever uma carta,

levantar um braço. “Quando estava deprimido, era um ser humano muito triste”, assim o descreveu Labovsky. Bem pelo contrário, quando *in high spirits* era jovial, brilhante, a pessoa mais interessante que gostamos de ter por perto. O avanço da medicina permite diagnosticar, hoje em dia, a sua perturbação mental de doença “maníaco-depressiva”, ou “transtorno bipolar”.

Wallace Carothers adorava poesia. Dizia ele que a poesia não aliviava as dores da depressão, mas pintava a melancolia de bonitas cores. Sempre o atraíram profundamente os poemas sobre a morte. Citava com frequência Swinburne e o seu poema “O Jardim de Proserpina”: [...] *Que nenhuma vida viva para sempre;/ Que homens mortos nunca se levantem* [11]; e sempre transportava uma cápsula de cianeto de potássio no seu bolso.

A partir de 1934 foi várias vezes internado, de *motu próprio*, para tratamento psiquiátrico. Em 28 de abril de 1937 deslocou-se até Filadélfia e pediu para ser internado no The Institute of the Pennsylvania Hospital. Contudo, logo na manhã seguinte, saiu e hospedou-se num hotel próximo. A cápsula de cianeto arrancou-o à vida e ao insuportável sofrimento. O seu corpo foi transportado para Wilmington e aí cremado.

Por volta de 1931, Carothers apaixonara-se por Sylvia Chalfant Windle, Moore por casamento. Era uma jovem extremamente sedutora. Tornaram-se amantes. Ela veio a divorciar-se em 1933, mas um previsível comprometimento com Wallace não se verificou. O romance acabou, mas as consequências sobre Carothers talvez não. Algum tempo depois, casou com Helen Everett Sweetman, bem conhecida de todos, uma vez que trabalhava na repartição de patentes da DuPont. Helen estudara química e graduara-se no *Women's College* da Universidade de Delaware em 1933. O casamento teve lugar em Nova Iorque, em fevereiro de 1936, na ausência de qualquer familiar. A filha de Wallace e Helen Carothers nasceu em 26 de novembro de 1937, cerca de sete meses depois do falecimento do pai. Chamou-se Jane.



© Hagley Museum & Library

Figura 10 – Lammot DuPont conversando com Jane Carothers (1946).

Como investigador, Carothers foi extraordinário. Nos nove anos passados na DuPont, registou mais de cinco dezenas de patentes e foram muitos os artigos científicos que publicou. Acreditava que, ao longo de toda a sua vida, tinha tido uma única “boa ideia” – a síntese e a estrutura dos polímeros. Mas que grande “ideia”! Com ela abarcou e deu asas a um vastíssimo campo reacional de construção

de polímeros de condensação em “bancada de laboratório”, com extensa aplicação industrial e comercial.

Na primavera de 1936, foi eleito membro da National Academy of Sciences, juntamente com Orville Wright, criador do aeroplano com seu irmão Wilbur, e Leo Baekeland, o inventor do primeiro plástico sintético, a baquelite. Que grande honra! Carothers e Baekeland foram os primeiros químicos orgânicos industriais a serem reconhecidos com o maior prêmio científico que os EUA concedem.

Hermann Staudinger, em 1953, e Paul Flory, em 1974, receberam o Prêmio Nobel da Química pelos seus estudos sobre polimerização. Fosse Wallace Carothers vivo que a probabilidade de o ter recebido, sozinho ou partilhado, não é pura especulação. Assim escreveu Paul Flory na sua *Biographical – The Nobel Prize* [12]: “Após a conclusão do meu doutoramento em 1934, entrei para o Departamento de Investigação Central da DuPont Company. Tive a boa sorte de integrar o pequeno grupo chefiado pelo Dr. Wallace H. Carothers, inventor do nylon e do neopreno, e um cientista de extraordinário fôlego e originalidade. Foi através da minha associação com ele que comecei a interessar-me pela exploração dos fundamentos da polimerização e das substâncias poliméricas. A sua convicção de que os polímeros eram objetos merecedores de investigação científica mostrou-se contagiante”.

Agradecimento

Ao Hagley Museum and Library, que tão generosamente permitiu a reprodução de fotografias da sua formidável coleção de arquivo e, em particular, a Angela Achad, arquivista de referência e especialista em arquivos digitais.

Referências

- [1] R. Gonçalves-Maia, “Wallace Carothers – Nylon, a primeira fibra sintética; Neopreno, a primeira borracha sintética”, Coleção “Dos Átomos e das Moléculas”, vol. 7, Edições Colibri, Lisboa (em publicação).
- [2] M.E. Hermes, “Enough for one Lifetime: Wallace Carothers, Inventor of Nylon”, American Chemical Society e Chemical Heritage Foundation, 1996.
- [3] S.B. McGrayne, “Prometheans in the Lab: Chemistry and the Making of Modern World”, Cap. 7: “Nylon and Wallace Hume Carothers”, McGraw-Hill, Nova Iorque, 2001.
- [4] Y. Furukawa, “Inventing Polymer Science – Staudinger, Carothers, and the Emergence of Macromolecular Chemistry”, Chemical Sciences in Society, University of Pennsylvania Press, Filadélfia, 1998.
- [5] R.K. Duncan, “The New Knowledge”, A.S. Barnes & Company, Nova Iorque, 1906.
<https://archive.org/details/newknowledge00dunrich>
- [6] W.H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 1734–1738.
- [7] W.H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **46** (1924) 2226–2236.
- [8] G.L. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 762–785.
- [9] O número mágico 4021 era pertença do químico orgânico alemão Emil Fischer (1852–1919; Prêmio Nobel da Química em 1902). A ele se deve a síntese de um derivado da maltose, cuja massa molecular tinha o elevadíssimo valor de 4021 – excedia o de qualquer produto de síntese.
- [10] W.H. Carothers, *Chem. Rev.* **8** (1931) 353–426.
- [11] A.C. Swinburne, “Poems and Ballads and Atalanta in Calydon”, ed. K. Haynes, pag. 136–138, Penguin Classics, Londres, 2000.
- [12] P.J. Flory, *Biographical – The Nobel Prize*
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1974/flory/auto-biography/>



Antropocénico e plásticos¹

Maria Elvira Callapez e Teresa Salomé Mota

Centro Interuniversitário de História das Ciências e da Tecnologia (CIUHCT), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Edifício C4 - Piso 3, Sala 4.3.28, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

Anthropocene and plastics – *In this article we will address the controversial circumstances regarding the definition of the Anthropocene as a geological unit by using plastics as a stratigraphic marker. Worldwide distribution of plastics and some of their particular characteristics led Jan Zalasiewicz and co-workers to propose this material as an indicator of the basal boundary of the Anthropocene. However, this suggestion was not accepted by the working group on the Anthropocene at the 35th International Geological Congress meeting that took place in 2016 in Cape Town. Besides plastics, several other stratigraphical markers were proposed, being artificial radionuclides elected.*

Plastics are inert, durable, non-biodegradable and easily disposable. They are materials of our modern society that can be found everywhere, in several fields of activity, such as agriculture, medicine, architecture, art and design, engineering, among others. Just like artificial radionuclides, plastics are spread all over the world throughout land and sea. Why were they not selected as a stratigraphic marker of the Anthropocene?

We will discuss the reasons that support that decision in the context of the procedures to be followed by the international geological community regarding the validation of new geological units. Scepticism among geologists about the possibility of finding a global stratigraphic marker that confirms the Anthropocene as a geological unit of the chronostratigraphic scale will also be considered.

Neste artigo são discutidas as controvérsias em redor da definição do Antropocénico como uma unidade geológica, usando o plástico como um marcador estratigráfico. A distribuição mundial de plásticos e algumas de suas características particulares levaram o geólogo Jan Zalasiewicz e colaboradores a propor este material como um possível indicador para o limite inferior/início do Antropocénico. No entanto, essa sugestão não foi aceite na 35.ª reunião do Congresso Internacional de Geologia, realizada em 2016 na Cidade do Cabo. Além dos plásticos, foram propostos vários outros marcadores estratigráficos. Os radionuclídeos artificiais foram o indicador que reuniu maior consenso. Os plásticos são inertes, duráveis, não biodegradáveis e facilmente descartáveis. São materiais da nossa sociedade moderna que podem ser encontrados em todos os lugares, em vários campos de aplicação, como agricultura, medicina, arquitetura, arte e design, engenharia, entre outros. Assim como os radionuclídeos artificiais, os plásticos estão espalhados pela terra e pelo mar. Por que motivo não foram então selecionados como ‘marcador primário’ do Antropocénico?

Analisamos os motivos que sustentam essa decisão, no contexto dos procedimentos seguidos pela comunidade geológica internacional quanto à validação de novas unidades geológicas. O ceticismo entre os geólogos sobre a possibilidade de encontrar um marcador estratigráfico global que confirme o Antropocénico como unidade geológica da escala cronestratigráfica também é abordado.

Introdução¹

O conceito de Antropocénico passou a ser mais amplamente discutido a partir de 2000, quando Paul Crutzen (1933–), químico atmosférico, laureado com um Prémio Nobel da Química em 1995, e Eugene Stoermer (1934–2012), biólogo, publicaram um artigo dedicado ao tema na *Newsletter* do Programa Internacional da Geosfera-Biosfera [1]. Esse Programa foi criado em 1987 pelo Conselho Internacional de Uniões Científicas com o propósito de estudar os fenómenos das alterações a nível global, tendo terminado em 2012. Desde então, a utilização informal do termo/conceito de Antropocénico veio a revelar-se proveitosa em diversas áreas de investigação, desde as alterações climáticas à história ambiental. Muitos investigadores das ciências naturais e sociais consideram que existem nume-

rosas provas do impacto humano nos sistemas geológicos, tendo sugerido a formalização do termo/conceito de Antropocénico na escala internacional de tempo geológica: a Tabela Cronostratigráfica. (A Tabela Cronostratigráfica é da responsabilidade da Comissão Internacional de Estratigrafia e estabelece a relação entre os estratos geológicos e o tempo, permitindo identificar o momento da ocorrência de determinados acontecimentos da História da Terra e relacioná-los). Todavia, o caminho para que a formalização do Antropocénico ocorra é longo e complexo, podendo mesmo nunca se concretizar.

Os plásticos enquanto marcador do início do Antropocénico

Jan Zalasiewicz, geólogo e professor na Universidade de Leicester, propôs, juntamente com outros investigadores, que o Antropocénico fosse considerado uma nova época geológica [2]. Atualmente, de acordo com a Tabela Cronostratigráfica, encontramos-nos no Holocénico (significa ‘inteiramente novo’, do grego antigo *holos* e *kainos*), uma

¹ O presente texto tem por base a comunicação “*Plastics, Anthropocene and Geological Time*” apresentada pelas autoras na 11th *International Conference on the History of Chemistry* que teve lugar em Trondheim, na Noruega, entre 24 de agosto e 2 de setembro de 2017.

época geológica que se iniciou há cerca de 11 700 anos e que faz parte do período Quaternário. Mas para que o Antropocénico passe a constar da Tabela Cronoestratigráfica é necessário que este apresente um conjunto de evidências observáveis de natureza física, química e biológica distintas, devendo ainda possuir uma base sincrónica, existência à escala global e ter um potencial de preservação elevado. Tal implica que seja necessário identificar um ‘marcador’ que defina o início/limite inferior do Antropocénico na Tabela Cronoestratigráfica, quer enquanto uma nova época, marcando assim o final do Holocénico, quer como uma nova idade que faça parte deste último.

Zalasiewicz [3] defende que a superfície da Terra estará a ser drasticamente alterada pela produção de materiais sintéticos e duradouros, nomeadamente de plásticos, pelo que é recorrente ouvir-se falar da “Idade dos Plásticos”. Argumenta que os plásticos são um importante indicador geológico do impacto humano no planeta. Em particular, os microplásticos podem ser utilizados na identificação e caracterização de estratos que se formam na atualidade, constituindo um bom indicador de depósitos sedimentares do Antropocénico. Diversos tipos de plásticos foram desenvolvidos em diferentes momentos do século XX; todavia, todos apresentam as seguintes características: são resistentes à degradação biológica e química, insolúveis na água, relativamente inertes e extensamente mobilizáveis. Facilmente transportados pela água ou pelo vento, acumulam-se no

ambiente e, ainda de acordo com Zalasiewicz [3], tornam-se, deste modo, um componente relevante do atual ciclo sedimentar. São estas características que, de acordo com os autores, levam a que o potencial dos plásticos enquanto indicadores de tempo seja elevado. Consequentemente, argumentam, os plásticos podem ser utilizados de um modo muito idêntico ao dos fósseis para caracterizar e datar estratos recentes. No entanto, os autores também reconhecem que, apesar dos plásticos poderem ser úteis na identificação e caracterização de estratos do Antropocénico, é difícil usá-los enquanto indicador primário da localização do seu início ou limite inferior na Tabela Cronoestratigráfica, uma vez que não é fácil encontrar um ‘primeiro momento’ para o aparecimento dos plásticos. Esta circunstância deve-se à propagação gradual dos mesmos ao longo dos anos e à sua desigual distribuição no planeta.

Investigadores da Universidade de *Western Ontario*, no Canadá, e o *Algalita Marine Research Institute*, na Califórnia, afirmam ter descoberto em Kamilo Beach, Havai, um tipo de “rocha” completamente novo, formado quando o plástico descartado amolece e se une com sedimentos, fragmentos de lava basáltica, e resíduos orgânicos como conchas, areia e corais – o plastiglomerado (Fig. 1). “O plastiglomerado permanecerá *para sempre* no registo geológico da Terra e servirá, futuramente, como marcador geológico do impacto da humanidade no planeta”, defendem os investigadores [4].



Figura 1 – Plastiglomerados (Kelly Jazvac, 2013).

Os plastiglomerados são bastante mais densos do que as partículas constituídas somente por plástico, portanto com maior possibilidade de serem enterrados. Desta forma, ficando cobertos por materiais que se vai depositando terão maior potencial para ser preservados, protegidos da erosão, contribuindo assim para a sua incorporação na coluna litológica. Por conseguinte, gerações futuras de cientistas poderão olhar para o registo geológico do planeta e encontrar plastiglomerados [5]. Zalasiewicz considera-os ‘tecno-fósseis’ [6] e a geóloga Patricia Corcoran afirma: “É sem dúvida claro o modo como os humanos interagem com o sistema biofísico da Terra” [3].

A decisão do Grupo de Trabalho para o Antropocénico

Em 2009, a Subcomissão de Estratigrafia do Quaternário, pertencente à Comissão Internacional de Estratigrafia, (entidade responsável pela determinação das divisões da Tabela Cronoestratigráfica) criou o Grupo de Trabalho para o Antropocénico, constituído por investigadores provenientes de uma série de áreas do conhecimento que vão da geologia, geografia, ciências do ambiente e química atmosférica à arqueologia, história da ciência e direito internacional. Zalasiewicz, primeiro autor do artigo anteriormente mencionado [3] sobre a utilização dos plásticos na caracterização do Antropocénico, é atualmente o coordenador deste Grupo de Trabalho.

A principal tarefa do Grupo consiste em apresentar à Comissão Internacional de Estratigrafia uma proposta relativa à inclusão do Antropocénico na Tabela Cronoestratigráfica. Para tal, é necessário reunir evidência geológica da existência do Antropocénico em todo o planeta, propor o seu ‘marcador primário’, localizar o seu início e recomendar a sua inclusão na Tabela Cronoestratigráfica enquanto período, época ou idade, de acordo com os padrões e regras estabelecidos pela Comissão Internacional de Estratigrafia.

No decorrer da 35.ª sessão do Congresso Internacional de Geologia, que decorreu na Cidade do Cabo em 2016, o

Grupo de Trabalho do Antropocénico reuniu-se e decidiu, por votação dos seus 35 elementos, que a precipitação radioativa resultante dos testes com armas termonucleares é o marcador mais adequado para o início do Antropocénico. Entre os vários marcadores propostos, os radionuclídeos reuniram 10 votos e os plásticos apenas três [7].

A propagação de radionuclídeos subsequente aos testes com armas termonucleares ocorridos entre 1952 e 1998 foi abrupta e global, tanto em terra como no mar e no gelo, imprimindo uma assinatura radiogénica bem definida nos estratos contemporâneos, pelo que pode ser considerada um sinal primário efetivo do início do Antropocénico. A grande vantagem que os radionuclídeos, em particular o plutónio, apresentam relativamente a outros putativos marcadores, nomeadamente os plásticos, prende-se com a circunstância de poderem ser relacionados com um tempo e uma localização específicos nos sedimentos. Além disso, o plutónio tem uma meia-vida longa, baixa solubilidade, é pouco móvel e está presente em quantidades significativas para poder ser facilmente detetado em toda a Terra.

Para quando o Antropocénico?

Até que o Antropocénico possa ser considerado uma nova época na Tabela Cronoestratigráfica, o Grupo de Trabalho do Antropocénico tem ainda muito trabalho pela frente. Os seus elementos devem recolher evidência que permita propor um *Global Boundary Stratotype Section and Point* (GSPP) para o Antropocénico. Um GSPP é um ponto de referência acordado internacionalmente e simbolicamente assinalado por um ‘prego dourado’ (Fig. 2) numa determinada secção estratigráfica em qualquer parte do planeta e que define o limite inferior de um andar na Tabela Cronoestratigráfica. A proposta formal do GSPP deve ser apresentada à Subcomissão de Estratigrafia do Quaternário e, se votada e aprovada por maioria qualificada, segue para a Comissão Internacional de Estratigrafia a fim de ser novamente sujeita a votação.



Figura 2 – GSPP para o Toarciano, andar do Jurássico Inferior, situado em Peniche, Portugal (fotografia de José Brilha).

Caso seja favoravelmente votada, a proposta em causa necessita ainda de ratificação por parte do Comité Executivo da União Internacional de Ciências Geológicas. É apenas no final de todo este processo, que pode durar entre cinco a dez anos, que o Antropocénico pode vir a constar da Tabela Cronoestratigráfica como uma nova época.

Considerações finais

O conceito do Antropocénico tem sido amplamente utilizado nas ciências naturais e, talvez de modo ainda mais significativo, nas ciências sociais, tendo-se tornado rapidamente popular nos *media* e entre o público em geral, mesmo não sendo o seu significado muitas vezes claramente percecionado. Apesar da recente expansão da utilização do conceito não ser da responsabilidade da comunidade geológica, é, no entanto, a esta que se pede que o caucione cientificamente.

O processo requerido para que a formalização do Antropocénico se concretize – e de qualquer outra divisão a constar da Tabela Cronoestratigráfica – consta de toda uma série de procedimentos baseados em critérios que foram estabelecidos e adotados pela comunidade geológica ao longo de quase dois séculos. Os geocientistas que se dedicam à investigação de formações geológicas recentes estão mais dispostos a aceitar o Antropocénico do que aqueles que estudam tempos geológicos mais remotos. No final, acabará por ser a comunidade geológica a ter uma palavra

final sobre se o Antropocénico deve ou não constar da Tabela Cronoestratigráfica.

Referências

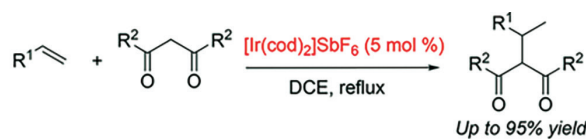
- [1] P.J. Crutzen, E.F. Stoermer, *IGBP Newsletter* **41** (2000) 17–18.
- [2] J. Zalasiewicz, M. Williams, A. Smith, T.L. Barry, A.L. Coe, P.R. Bown, P. Brenchley, D. Cantrill, A. Gale, P. Gibbard, F.J. Gregory, M.W. Hounslow, A.C. Kerr, P. Pearson, R. Knox, J. Powell, C. Waters, J. Marshall, M. Oates, P. Rawson, P. Stone, *Geol. Soc. Am. Today* **18** (2008) 4–8.
- [3] J. Zalasiewicz, C.N. Waters, J.A.I. do Sul, P.L. Corcoran, A.D. Barnosky, A. Cearreta, M. Edgeworth, A. Galuszka, C. Jeandel, R. Leinfelder, J.R. McNeill, W. Steffen, C. Summerhayes, M. Wagemann, M. Williams, A.P. Wolfe, Y. Yonah, *Anthropocene* **13** (2016) 4–17.
- [4] J. Castro, *Live Science* (2014). <http://www.livescience.com/46057-human-trash-becomes-new-plastiglomerate-rock.html> (acedido em 30-10-2018).
- [5] K. Potraz, *Sierra Magazine* (2014). <http://sierraclub.org/sierra/2014-4-july-august/green-life/plastic-permanence-our-litter-now-part-geologic-record> (acedido em 30-10-2018)
- [6] S. Taffel, *Cultural Politics* **12** (2016) 355–375.
- [7] Media note: Anthropocene Working Group (AWG): <https://www2.le.ac.uk/offices/press/press-releases/2016/august/media-note-anthropocene-working-group-awg> (acedido em 30-10-2018).

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Adição de 1,3-dicetonas a alcenos pouco reativos

A adição eletrofílica a alcenos é uma reação fundamental em síntese orgânica. O desenvolvimento de reações catalíticas de adição altamente eficientes a alcenos que vista à formação de ligações C–C tem atraído muita atenção. Neste contexto, a reação de hidroalquilação catalisada por metais de transição assume particular relevância. Nestas reações, alcenos inertes (não ativados) relativamente ao ataque por nucleófilos de carbono são ativados por complexação com metais de transição. Vários exemplos têm sido reportados envolvendo, em particular, hidroalquilações intramoleculares de alcenos com 1,3-dicetonas, cetonas, β -cetoésteres e β -cetoamidas catalisadas por Pd, Au ou Cu. Em contraste com as reações intramoleculares, pouco se sabe sobre as hidroalquilações intermoleculares de alcenos não ativados, em particular aqueles de cadeia mais longa, sem o auxílio de um grupo que facilite a reação.

Ryo Takeuchi e colegas, da Universidade Aoyama Gakuin, Japão, desenvolveram um protocolo para uma hidroalquilação intermolecular de alcenos terminais não ativados, catalisada por um complexo catiónico de irídio. A equipa usou como catalisador o complexo $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{SbF}_6$ (cod = cicloocta-1,5-dieno) e 1,2-dicloroetano (DCE) como solvente para fazer reagir uma série de alcenos terminais com diferentes 1,3-dicetonas. Os produtos do tipo Markovnikov foram obtidos com bons rendimentos. As dicetonas obtidas são facilmente convertidas em compostos heterocíclicos substituídos. Segundo os autores, o protocolo de síntese desenvolvido fornece uma nova abordagem para estender a cadeia carbonada de alcenos terminais alifáticos não ativados.



Unactivated aliphatic terminal alkenes can be used.
R¹=Alkyl, R²=Alkyl, Aryl, Heteroaryl

Fonte:

R. Takeuchi, J. Sagawa, M. Fujii, *Org. Lett.* **21** (2019) 741–744.

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Sobre a tridimensionalidade do Universo e as origens da vida: indo além da existência dos químicos

F. Caruso

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, 22290-180, Urca,
Rio de Janeiro, Brasil
email: francisco.caruso@gmail.com

On the three-dimensionality of the Universe and the origins of life: going beyond the existence of chemists – *A general outline of how the problem of spatial dimensionality depends on the anthropic arguments is presented. An attempt is made to put in evidence how the requirements for the existence of life, as we know it, and the dimensionality of space are entangled. In particular, the influence of three-dimensionality on the solar system stability and on the origin of life on Earth is reviewed. A new constraint on space dimensionality and on its invariance in a very large (cosmological) time and spatial scales is proposed based on chemical clues.*

Apresenta-se um esboço geral de como o problema da dimensionalidade espacial depende dos argumentos antrópicos. Procura-se evidenciar como os requisitos para a existência da vida, tal qual a conhecemos, e a dimensionalidade do espaço estão emaranhados. Em particular, é revista a influência da tridimensionalidade na estabilidade do sistema solar e na origem da vida na Terra. Uma nova restrição na dimensionalidade do espaço e em sua invariância em escalas temporais e espaciais muito grandes (cosmológicas) é proposta com base em pistas químicas.

I. Introdução

A enorme maioria dos trabalhos escritos sobre a origem da vida procura estabelecer o seu *background* químico e biológico. Indaga-se, por exemplo, em que atmosfera e a partir de quais elementos inorgânicos e orgânicos a vida poderia ter surgido, como na experiência clássica de Stanley Miller e Harold C. Urey, ainda que considerando críticas mais recentes [1]. Deve-se recordar que, no caso geral, o aparato experimental, contendo certa mistura no estado gasoso, é submetido a descargas elétricas intensas, simulando raios numa atmosfera primordial, em condições físicas bem controladas. Portanto, a Física deve ter também um papel fundamental na criação da vida, que vai bem além do senso comum baseado na convicção de Paul Dirac, segundo a qual “toda a Química pode ser explicada pela Mecânica Quântica” [2]. De facto, é certo que o tipo de vida que se conhece depende das teorias físicas das interações fundamentais entre átomos e moléculas, mas pode também depender de propriedades do espaço na qual se desenvolveu, dentre as quais a sua dimensionalidade. Pode, inclusive, depender da violação da paridade (que é uma simetria espacial) nas interações fracas, como bem ressalta o Prémio Nobel da Física Abdus Salam [3]. Por outro lado, não se deve esquecer que aspetos do metabolismo dos seres vivos suscitam questões, ainda sem resposta na Biologia do desenvolvimento, envolvendo a quiralidade. Uma delas é exatamente como é possível, por exemplo, que um animal desenvolva um corpo bilateralmente simétrico com componentes elementares assimétricos (L-aminoácidos e D-açúcares, para citar alguns) [4]. O nosso objetivo nesse ensaio é duplo: por um lado, destacar em que sentido se espera que a vida dependa da dimensionalidade do espaço; por outro, deixar claro ao leitor como é que *todas* as tentativas de compreensão da tridimensionalidade do espaço acabam por evocar a vida, de um modo ou de outro.

Para os leigos – e até mesmo para uma grande parte dos cientistas – é tão óbvio que o espaço é tridimensional que é difícil considerar que esse atributo do espaço seja parte de um problema científico, algo a ser justificado de alguma forma. De facto, em quase todas as teorias físicas e químicas desenvolvidas ao longo dos séculos, admite-se que a *dimensionalidade* – uma característica topológica essencial do espaço – é simplesmente um dado de facto, algo contingente e inquestionável. Esta visão é apoiada pela percepção visual, tátil e sinestésica do espaço. Mas será que a Física pode dar uma resposta a essa questão? O matemático alemão Hermann Weyl, por exemplo, coloca a questão: “quais peculiaridades internas distinguem o caso [do espaço tridimensional] de todos os outros?”. E vai adiante: “Se Deus, ao criar o mundo, escolheu fazer o espaço 3-dimensional, pode ser dada uma explicação ‘razoável’ deste facto desvendando-se tais peculiaridades?” [5].

Espera-se mostrar nesse artigo que as coisas podem caminhar em sentido diferente, e que é possível alcançar uma melhor compreensão do problema da dimensionalidade do espaço pressupondo que a dimensionalidade do espaço físico possa flutuar em uma grande escala de espaço e tempo, e como isso poderia afetar a origem da vida.

O matemático e cosmólogo britânico Gerald James Whitrow, por exemplo, num artigo importante de 1955, afirma que para tentar isolar “o espaço tridimensional como o único possível para o mundo no qual nos encontramos, precisamos agora invocar algum argumento para mostrar o porquê de o número de dimensões não poder ser menor que três” [6]. Para isso, ele adaptou o bem conhecido resultado topológico da Teoria dos Nós – segundo o qual não se pode dar um nó num fio num espaço de dimensões pares – para a necessidade de formas mais elevadas de vida animal terem um cérebro no qual as informações carregadas por impulsos elétricos nos nervos não podem interferir entre si destrutivamente, o que exclui o

plano bidimensional e outros espaços de dimensões pares. Tal argumento automaticamente obriga o espaço a ter um número ímpar de dimensões ≥ 3 . Então, reconhecendo que o problema da dimensão espacial ainda não está resolvido – o que é verdade em nossa opinião – Whitrow escreve na conclusão do seu artigo:

“Apesar de várias tentativas recentes de mostrar que [a dimensionalidade espacial] é um atributo necessário da nossa concepção de espaço físico ou é parcialmente convencional e parcialmente contingente, o problema não pode ser considerado como finalmente resolvido. Uma nova tentativa de esclarecer a questão indica que essa propriedade topológica fundamental do mundo pode ser considerada como parcialmente contingente e parcialmente necessária, uma vez que pode ser inferida como a única concomitante natural de certas outras características contingentes associadas às formas mais elevadas de vida terrena, em particular do homem, *o formulador do problema.*” [7].

Seguindo uma abordagem diferente, baseada na *estabilidade de átomos em espaços com número de dimensões maiores* [8–11] e no Princípio de Incerteza de Heisenberg, Barrow e Tipler enfatizaram que:

“(…) *tem sido alegado que, se admitirmos que a estrutura das leis da Física é independente da dimensão, os átomos estáveis, a Química e a vida só poderiam existir em dimensões $N < 4$.*” [12].

Então, talvez inspirados nas ideias de Whitrow acima mencionadas, esses autores concluem que “*a dimensionalidade do Universo é a razão para a existência da Química e, portanto, muito provavelmente, dos químicos também*” [13].

Assim, os químicos devem ficar orgulhosos, não apenas pelo facto de existirem, como também por a sua existência poder estar, de alguma forma, relacionada com a compreensão da dimensionalidade do espaço. Esta não é, no entanto, uma ideia totalmente original; ela remete-nos para o “Princípio Antrópico”.

II. Marco antrópico para a discussão da dimensionalidade do espaço

Tanto quanto se sabe, a expressão “Princípio Antrópico” foi cunhada em 1973 pelo astrofísico Brandon Carter como uma espécie de reação ao tremendo impacto da Revolução Copernicana na Ciência e na Sociedade, que tirou os homens do centro do Universo [14]. No entanto, como o próprio Carter enfatiza, “embora a nossa situação não seja necessariamente central, é inevitavelmente privilegiada até certo ponto”.

Hoje em dia, esta expressão esconde muitos significados diferentes. O que hoje é conhecido como “Princípio Antrópico Fraco” tem origem na ideia anterior de Dicke [15], que foi reformulada por Carr e Rees [16], e que essencialmente nos diz que os valores observados de grandezas físicas não são arbitrários, mas restringem-se a serem compatíveis com a evolução sustentada da vida no que se refere à espacialidade, e temporalmente é consistente com a evolução biológica e cosmológica dos seres vivos e de seus nichos. Há também o “Princípio Antrópico Forte” devido a Carter [17], que pressupõe que o Universo deve necessariamente conter a vida, e o “Princípio Antrópico Parti-

cipativo” defendido por Wheeler que, levando em conta o problema de medição em Mecânica Quântica, argumentou que são necessários observadores para a existência do Universo [18]. Mais detalhes podem ser encontrados na literatura [19].

Em qualquer caso, a relevância para este artigo é o próprio facto de que argumentos antrópicos foram propostos, independentemente, por filósofos e cientistas, para explicar por que percebemos um Universo tridimensional (para uma revisão, ver [12]). Na verdade, pode-se ir além e afirmar que parece inevitável fazer uso – implícito ou explícito – de algum argumento antrópico quando se busca justificar e entender a tridimensionalidade do espaço. Algumas dessas propostas serão brevemente revistas nesta seção e uma possível relação entre a estrutura tetraédrica do carbono, a origem da vida e a dimensionalidade espacial serão apontadas na próxima.

A conjectura do jovem Kant [20] – formulada antes de seu período crítico – de que a tridimensionalidade espacial pode, de alguma forma, estar relacionada com a lei da Gravitação do Quadrado Inverso de Newton foi o primeiro passo na direção de uma explicação científica da dimensionalidade. Embora tenha sido demonstrado [21,22] que Kant não conseguiu realmente provar essa conjectura – na verdade, ele apenas concluiu que deveria haver uma relação entre essa lei e a extensão –, a sua contribuição tem o mérito de sugerir que o problema da dimensionalidade também pode ser tratado no âmbito da física e não pertence exclusivamente ao domínio da matemática, nem ao da pura especulação filosófica.

Como segundo passo, pode-se citar o trabalho de William Paley [23], que pode ser considerado como a primeira tentativa de lançar luz sobre o problema da dimensionalidade espacial claramente a partir dos argumentos antrópicos. No seu trabalho, Paley analisa as consequências das mudanças na forma da lei gravitacional de Newton e da estabilidade do sistema solar na existência humana. Partindo de uma tese teleológica, as suas especulações levam em conta uma série de argumentos matemáticos para um projeto antropocêntrico do mundo, que repousam sobre a estabilidade das órbitas planetárias no nosso sistema solar e numa *Weltanschauung* mecânica newtoniana, como seria de esperar nesse tempo.

No século XX, a ideia de como a dimensionalidade do espaço decorre da estabilidade das órbitas planetárias no sistema solar foi revisitada nos trabalhos seminais de Ehrenfest [8,9] nos quais vários fenômenos físicos foram discutidos, tentando revelar qualquer diferença qualitativa entre as três dimensões e outros espaços n -dimensionais. A existência de órbitas planetárias estáveis e a estabilidade de átomos e moléculas são apenas um ponto. Esses aspetos, dependendo da dimensionalidade do espaço, que distinguem a Física de um tipo de espaço para outro, são chamados por ele de “aspetos singulares” e as suas obras visavam enfatizá-los. Uma suposição crucial é construída nas ideias de Ehrenfest, a saber, que é possível fazer a extensão formal do espaço tridimensional para uma particular lei da física e, então, deve-se encontrar um ou mais princípios que, em conjunto com esta lei, pode(m) ser usado(s) para destacar a dimensionalidade do espaço apropriada. A generalidade dessa abordagem foi notada por Tangherlini [10].

Ele propôs que, para o problema de Newton–Kepler, generalizado para o espaço n -dimensional, o princípio para determinar a dimensionalidade espacial poderia ser resumido no postulado de que *deveria haver estados estáveis em órbita* – ou simplesmente “estados” – para a equação de movimento, que rege a interação dos corpos, tratados como pontos materiais. Isso será genericamente chamado, a partir de agora, o *postulado da estabilidade*. Nesse mesmo artigo, Tangherlini mostrou que os resultados essenciais da investigação de Ehrenfest–Whitrow permanecem inalterados quando a teoria gravitacional de Newton é substituída pela relatividade geral, atribuindo assim um novo significado científico às conjecturas de Paley. A aplicação dessa mesma ideia à estabilidade do átomo de hidrogênio, descrita por uma equação generalizada de Schrödinger, leva ao mesmo tipo de restrição numa escala espacial muito grande e diferente.

Em sua essência, a abordagem de Ehrenfest para o movimento planetário baseia-se em dois postulados: a) a equação de Poisson para o campo gravitacional, que descreve (em um nível newtoniano) o movimento planetário para qualquer dimensionalidade espacial, explica corretamente o mesmo fenômeno que descreve em três dimensões; e b) a estabilidade das órbitas mecânicas deve manter-se no espaço dimensional superior. Para ele, o primeiro é a *causa formalis* e, mais tarde, a *causa efficiens* da dimensionalidade espacial. Na verdade, ambos são ingredientes típicos de qualquer restrição antrópica imposta à dimensionalidade. Apesar do facto de que esse tipo de abordagem reflete fortemente o reconhecimento de que a nossa ignorância está completa e assume um “Princípio de Similaridade” – usando a expressão adotada noutro lugar [6], a saber: leis físicas alternativas deveriam espelhar a sua forma real em três dimensões, tanto quanto possível – parece uma tarefa muito difícil evitá-la, desde que a dimensionalidade seja entendida no campo da Física ou da Química.

O que foi dito acima revê brevemente como o *postulado de estabilidade*, no qual um argumento antrópico está implícito, é usado para lançar alguma luz sobre o problema das dimensões espaciais, mas devemos salientar que alguns aspetos epistemológicos e metodológicos desta abordagem geral baseada nos postulados de estabilidade foram criticados vinte anos atrás [21]. Novas críticas foram publicadas em [24].

Concluindo essa secção, cabe salientar um aspeto epistemológico do problema ainda em aberto. Trata-se da necessidade de se fazer uma análise crítica sobre a natureza científica de todas as ideias que foram expostas até aqui envolvendo a dimensionalidade do espaço, tendo em vista os critérios de demarcação do que é científico propostos por Karl Popper [25].

III. Alguns argumentos novos e velhos

Começemos por resumir algumas características da restrição da dimensionalidade espacial que decorre do *postulado da estabilidade*. Em seguida, serão introduzidos alguns aspetos da relação entre essa restrição e o problema da origem da vida, bem como algumas novas observações sobre a “escala” temporal (e espacial) dos argumentos discutidos anteriormente.

O primeiro está relacionado com o argumento de estabilidade de Ehrenfest, que é tipicamente válido para distâncias da ordem do sistema solar e numa escala de tempo suficientemente grande para tornar possível a evolução da vida na Terra, como mencionado por Whitrow [6]. No entanto, o seu argumento sobre esse assunto poderia ser melhorado ressaltando que não é suficiente que a intensidade da radiação solar na superfície da Terra não tenha flutuado muito para a vida ainda existir na Terra; na verdade, também deveria ser exigido que os espectros de radiação do Sol não flutuassem muito [21]. Por outro lado, o trabalho de Tangherlini sobre a estabilidade dos átomos de hidrogênio é frequentemente invocado para sugerir a validade da Química na mesma escala de tempo como uma condição necessária, embora não suficiente – pelo menos a Termodinâmica Química do processo irreversível também deveria ser válida. Assim, “a presença de espectros atômicos em estrelas remotas também pode indicar que o espaço teve a mesma dimensionalidade em escala cósmica” [26]. A existência de tal restrição cósmica na dimensionalidade espacial é uma consideração muito interessante e este assunto foi tratado noutro texto [27].

O segundo aspeto também está relacionado com a ideia geral de que entre um grande número de universos possíveis, o Universo atual é aquele que contém vida inteligente, ou pelo menos tinha alguma forma de vida numa escala de tempo muito longa. Nós citamos acima o que Whitrow, Barrow e Tipler disseram sobre a vida humana e como ela impõe algumas restrições ao número de dimensões. Infalivelmente, esta consulta remete-nos à bioquímica. Há um belo capítulo sobre este assunto no livro referido em [12], no qual vários tópicos relevantes são discutidos em detalhe e, portanto, não serão tratados aqui. Entre eles podemos citar as propriedades únicas do carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, ou se é possível ou não basear a vida em elementos ou substâncias diferentes dessas e, finalmente, que essas propriedades únicas são provavelmente necessárias para garantir a estabilidade ecológica, exigida pela vida altamente evoluída, embora não seja suficiente.

O nosso objetivo aqui é introduzir um novo argumento em favor de um cenário estável para a dimensionalidade espacial para uma escala de tempo maior do que a necessária para a existência humana ou outro tipo de vida altamente evoluída na Terra, lembrando que as escalas geralmente aceites são: dois milhões de anos atrás, o *homo erectus* apareceu, enquanto os primeiros *esqueletos e fósseis facilmente reconhecíveis* são de há 600 milhões de anos. Esse novo argumento está relacionado com a estrutura tetraédrica do carbono, como será mostrado agora, com base no artigo [28].

Voltemos às experiências de Miller–Urey na década de 1950. Em certo sentido, podemos ver essas obras como uma extensão natural da preocupação de Urey sobre a origem do sistema solar e os eventos químicos associados a esse processo. Eles mostraram, por meio de uma descarga elétrica, ser possível transformar uma mistura de gases consistindo de metano, água, amoníaco e hidrogênio – que na época era a composição da atmosfera primitiva da Terra – num número relativamente pequeno de compostos orgânicos, entre eles os hidróxi-ácidos, a ureia e alguns aminoácidos essenciais à vida, como a glicina e a alanina. Apesar da controvérsia que há hoje em torno dessa experiência,

já aqui mencionada, novos estudos mostraram que podem ter sido criados aminoácidos numa atmosfera primitiva, em maior ou menor quantidade, dependendo da natureza da atmosfera considerada, bem diferente daquela dos dias atuais, composta das quatro substâncias que acabamos de mencionar. Aceitar isso significa admitir que, em certo sentido, o metano, que tem a fórmula mais simples entre os compostos orgânicos (CH_4), de alguma forma, está relacionado à origem dos aminoácidos que poderiam construir a vida primitiva. Além disso, é importante realçar que uma forte suposição está implícita nesse raciocínio, que deve ser dito explicitamente: que a estrutura atômica e as propriedades químicas dos elementos não mudaram no tempo (*princípio de similaridade*).

Estudos mais recentes mostraram que alguns aminoácidos poderiam ter vindo para a Terra a partir do meio interestelar, como revisado por Marshall [29]. Por exemplo, alguns meteoritos que colidiram com a Terra após uma longa jornada desde o canto mais remoto do universo continham aminoácidos. Este é o caso do meteorito que atingiu Murchison, na Austrália, em 1969. De facto, vestígios de glicina, alanina e glutamato foram detetados imediatamente [30]. Por outro lado, parece bem estabelecido que os aminoácidos podem ser encontrados em todos os meteoritos mais ricos em carbono [31]. Este é um ponto relevante, pois:

“Os aminoácidos nos meteoritos atraíram naturalmente a atenção devido ao papel central que esses ácidos desempenham na bioquímica terrestre, e a possibilidade de que ambos os aminoácidos terrestres prebióticos e meteoríticos compartilhassem uma origem semelhante” [31, p. 107].

Em 2002, outro grupo relatou uma demonstração laboratorial de que a glicina, a alanina e a serina se formam naturalmente a partir da fotólise ultravioleta dos análogos de grãos interestelares gelados. Este gelo é composto principalmente de H_2O amorfa, mas geralmente também contém uma variedade de outras moléculas simples, como CO_2 , CO , CH_3OH e NH_3 [32]. A ideia de que a geração de aminoácidos no meio interestelar é possível parece ser apoiada também por resultados independentes [33].

Portanto, vimos pelo menos dois resultados diferentes que sugerem fortemente um mecanismo de criação de aminoácidos no meio interestelar. Colocando essas evidências junto com o resultado da experiência de Miller–Urey, percebemos que, em geral, não é o metano que desempenha um papel crucial na síntese de aminoácidos. O facto químico mais comum subjacente a todos esses resultados experimentais é a presença de *carbono* num meio anterior livre de aminoácidos, que pode ser interestelar ou a atmosfera da Terra primitiva.

Com base na espectroscopia de raios-X e no facto empírico de que nunca foi encontrado um isómero do metano, foi estabelecida a estrutura tetraédrica do carbono. Outras palavras, a natureza parece ter escolhido apenas uma disposição espacial para os átomos do metano e também para todos os compostos do tipo CH_3Y e CH_2YZ , com Y e Z sendo qualquer grupo de átomos. Isto exclui qualquer configuração plana para o composto orgânico mais simples e outras moléculas feitas de carbono e requer, obviamente, que o espaço no qual ele existe seja (pelo menos) tridi-

mensional. Assim, a síntese de aminoácidos – não importa como mecanismos sofisticados são necessários para construir moléculas mais complexas na cadeia da vida –, como a entendemos hoje, requer tridimensionalidade do espaço. Isso coloca o limite temporal da restrição na tridimensionalidade pelo menos na ordem de algo como 3500 milhões de anos atrás.

Assim, acreditar na síntese laboratorial de alguns aminoácidos num meio semelhante ao interestelar como pista para a origem de aminoácidos essenciais à vida, associados a uma atmosfera com uma quantidade significativa de carbono, pressupõe implicitamente que três é a dimensionalidade espacial mínima exigida pela estrutura tetraédrica do carbono e que a vida seja desenvolvida dessa maneira. Colocando isso junto com o que foi dito acima sobre os espectros de estrelas remotas, parece plausível um cenário em que a dimensionalidade espacial deveria ser de pelo menos três para escalas temporais e espaciais muito grandes; muito maior do que o exigido pela vida humana na Terra. Apesar da sua natureza especulativa, esta é uma nova restrição imposta não apenas ao número de dimensões, mas também à sua estabilidade numa escala espacial e temporal muito grande, obtida de uma espécie de princípio antrópico forte modificado, a partir da suposição de que o Universo deve necessariamente conter aminoácidos.

Ainda podemos comparar este resultado com uma análise do espectro cósmico de fundo de micro-ondas medido pelo FIRAS no satélite COBE [34], que estabeleceu um limite muito pequeno para o possível desvio da dimensionalidade do espaço a partir de três, ou seja, algum desvio da ordem de 10^{-5} . Isto significa que qualquer desvio da dimensionalidade do espaço foi muito pequeno e deu-se em torno do valor bem aceite três, numa escala espacial e temporal muito grande, comparável àquela da era do desacoplamento.

Tudo o que discutimos neste artigo nos levou a dar conta de um cenário coerente em que a dimensionalidade espacial foi três (ou um número muito próximo) desde a era do desacoplamento que aconteceu após o *Big Bang*, e esse é exatamente o valor necessário para a síntese primordial de aminoácidos, bem como para a origem da vida na Terra. Essas evidências apenas corroboram a ideia de que a dimensionalidade espacial é um invariante topológico que não poderia ser modificado no âmbito da Relatividade Geral.

IV Comentários finais

Ainda há muitas obras científicas e filosóficas a serem feitas sobre o problema da dimensionalidade do espaço e a sua relação com a ciência e a origem da vida. Em particular, será desejável que físicos, químicos e filósofos enfrentem algumas dificuldades epistemológicas relativas ao problema de tentar explicar, compreender ou determinar a dimensionalidade do espaço, entre as quais podemos enfatizar uma incompletude na maioria das abordagens para este problema, na medida em que considere os eventos físicos ocorrendo apenas no espaço, não no espaço-tempo. Assim, o problema do número de dimensões do espaço e das dimensões do tempo provavelmente não é independente, mas geralmente o tempo é *a priori* fixado para ser unidimensional. Finalmente, deve-se alcançar ou não uma

compreensão mais profunda do problema da dimensionalidade espacial e, em particular, se é possível continuar a discutir esse problema sem levar em conta qualquer tipo de argumento antrópico como um estágio de um raciocínio particular? Ainda há boas perguntas sem boas respostas.

Finalmente, o pequeno desvio encontrado aqui para a dimensionalidade do espaço sugere que ela não variou significativamente numa ampla escala temporal. Esta escala de tempo pode seguramente ser colocada numa época na qual o Universo teria 3×10^5 anos de existência (o que corresponde a um *red shift* $z \approx 10^3$).

Agradecimentos

O autor agradece a Paulo Porto, Vitor Oguri, Hélio da Motta, Ívano Damião Soares, Mauro Velho de Castro Faria, Oscar Matsuura, Claudia Lage e Raquel Gonçalves Maia pelo incentivo, por trocas de ideias e comentários relevantes.

Referências

- [1] S.L. Miller, H.C. Urey, *Science* **130** (1959) 245–251; *ibid.*, **130** (1959) 1622–1624. Ver também: S. Miyakawa, H. Yamanashi, K. Kobayashi, H.J. Cleaves, S.L. Miller, *PNAS* **99** (2002) 14628–14631. Aqui os autores analisam a influência de condições da atmosfera menos redutora. A presença de mais oxigênio cria polaridade e mais reatividade, gerando uma multiplicidade de biomoléculas. Entretanto, pode-se argumentar que o ambiente oxidativo degrada mais as moléculas. Mais tarde, considerando uma atmosfera terrestre primitiva não tão redutora, mas dominada por N_2 e CO_2 , H.J. Cleaves, J.H. Chalmers, A. Lazcano, S.L. Miller e J.L. Bada, *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **38** (2008) 105–115 concluíram que a síntese de compostos orgânicos pela ação de descargas elétricas sobre uma mistura neutra de gases mostra-se ser menos eficiente do que se acreditava. No entanto, eles mostram que a produção de aminoácidos aumenta consideravelmente na presença de inibidores de oxidação.
- [2] P.A.M. Dirac, *Proc. Royal Soc. London, Ser. A* **123** (1929) 714–733. A esse propósito ver: A. Simões, *Phys. Perspective* **4** (2002) 253–266; E.R. Scerri, *HYLE – Int. J. Philosophy Chem.* **13** (2007) 67–81.
- [3] A. Salam, *J. Mol. Evolution* **33** (1991) 105–113.
- [4] Duncan & Weston Smith, *A Enciclopédia da Ignorância*. Editora Universidade de Brasília, Brasília, 1981.
- [5] H. Weyl, *Philosophy of Mathematics and Natural Science*. Princeton University Press, 1949.
- [6] G.J. Whitrow, *British J. Philosophy Sci.* **6** (1955) 13–31.
- [7] *Idem*, p. 31.
- [8] P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam Academy*, **20** (1917) 200; reimpresso in *Paul Ehrenfest – Collected Scientific Papers*; Klein, M.J. (ed.); North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1959, pp. 400–409.
- [9] P. Ehrenfest, *Annalen der Physik* **61** (1920) 440–446.
- [10] F.R. Tangherlini, *Nuovo Cimento* **27** (1963) 636–651.
- [11] F.R. Tangherlini, *Nuovo Cimento B* **91** (1986) 209–217.
- [12] J.D. Barrow, F. Tipler, *The Anthropic Cosmological Principle*, Clarendon Press: Oxford, 1986, p. 339.
- [13] J.D. Barrow, F. Tipler, *op. cit.*, p. 261.
- [14] B. Carter, *Confrontation of Cosmological Theories with Observational Data*, Reidel, Dordrecht, 1974, pp. 291–298.
- [15] R.H. Dicke, *Rev. Modern Physics* **29** (1957) 363–376.
- [16] B.J. Carr, M.J. Rees, *Nature* **278** (1979) 605–612.
- [17] B. Carter, *op. cit.*, p. 291.
- [18] J.A. Wheeler, in R.E. Butts, J. Hintikka (eds.), *Foundational problems in the special sciences*, Reidel: Dordrecht, 1977, p. 3. Ver também, do mesmo autor, *The nature of scientific discovery*, O. Gingerich (ed.), Smithsonian Press, Washington, 1975, pp. 261–269 e pp. 575–587.
- [19] S. Bettini, “Anthropic Reasoning in Cosmology: A Historical Perspective”, in Michael Stöltzner and Paul Weingartner (eds.), *Formale Teleologie und Kausalität in der Physik*, Mentis, Paderborn, 2005, pp. 35–76.
- [20] I. Kant, *Gedanken von der wahren Schätzung der lebendigen Kräfte und Beurtheilung der Beweise, deren sich Herr von Leibniz und andere Mechaniker in dieser Streitsache bedient haben, nebst einigen vorhergehenden Betrachtungen, welche die Kraft der Körper erhaupt betreffen*, Königsberg, 1747; reproduzido in: *Kant Werke*, Band 1, *Vorkritische Schriften*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft Darmstadt, 1983. English translation in *Kant’s inaugural dissertation and the early writings on space*; J. Handyside (ed.), Open Court, Chicago, 1929.
- [21] F. Caruso, R. Moreira Xavier, *Fundamenta Scientiæ* **8** (1987) 73–91.
- [22] F. Caruso, R. Moreira Xavier, *Epistemologia* (Genova, Itália) **21** (1998) 211–224. Ver também dos mesmos autores, *Scientia* (São Leopoldo) **7** (1996) 13–22; *Kant-Studien* **106** (2015) 547–560.
- [23] W. Paley, *Natural Theology*, 1802, republicado em R. Lynam (ed.), *The Works of William Paley*, Henry Fisher, Son and P. Jackson, London, 1825. Uma nova reimpressão está disponível pela Oxford University Press, 2006.
- [24] F. Caruso, “A note on space dimensionality constraints relied on Anthropic arguments: methane structure and the origin of life”, in M.S.D. Cattanti, L.C.B. Crispino, M.O.C. Gomes, A.F.S. Santoro (eds.), *José Maria Filar-do Bassalo’s Festschrift*, Livraria da Física, São Paulo, 2008.
- [25] K. Popper, *A Lógica da Pesquisa Científica*. São Paulo: Cultrix, 1972.
- [26] F. Caruso, R. Moreira Xavier, *op. cit.*, 1987, p. 88.
- [27] F. Caruso, R. Moreira Xavier, “Space dimensionality: what can we learn from stellar spectra and from the Mössbauer effect”, in R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, E. Baggio Saitovitch (eds.), *Essays on Interdisciplinary Topics in Natural Sciences Memorabilia: Jacques A. Danon*; Éditions Frontières, Gif-sur-Yvette/Singapore, 1997, pp. 73–84.
- [28] F. Caruso, *Astrobiol. Outreach* **4** (2016) 152.
- [29] W.L. Marshall, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (1994) 2099–2106.
- [30] K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampereuma, I.R. Kaplan, C. Moore, *Nature* **228** (1970) 923–926. Ver também: D.P. Glavin, A.D. Aubrey, M.P. Callahan, J.P. Dworkin, J.E. Elsila, E.T. Parker, J.L. Bada, P. Jenniskens, M. H. Shaddad, *Meteoritics & Planetary Sci.* **45** (2010) 1695–1709.
- [31] J.F. Kerridge, *Adv. Space Res.* **15** (1995) 107–111.

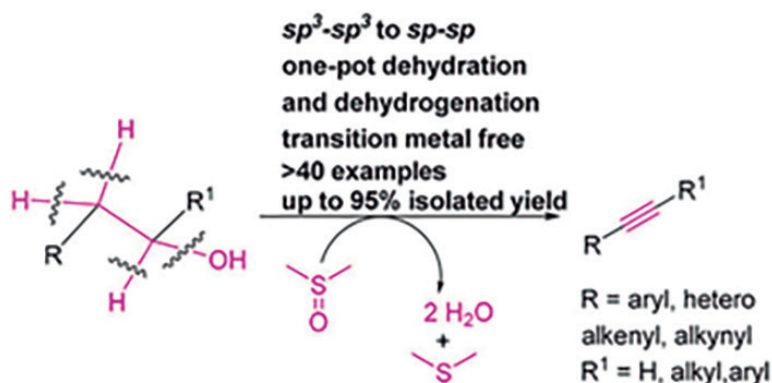
- [32] M.P. Bernstein, J.P. Dworkin, S.A. Sandford, G.W. Cooper, L.J. Allamandola, *Nature* **416** (2002) 401–403.
- [33] G.M. Muñoz Caro, U.J. Melerhenrich, W.A. Schutte, B. Barbler, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W.H.-P. Thle-mann, A. Brack, J.M. Greenberg, *Nature* **416** (2002) 403–406. Ver ainda: J.M. Elsila, J.P. Dworkin, M.P. Berstein, M.P. Martin, S.A. Sandford, *Astrophysical J.* **660** (2007) 911–918; R. Saladino, E. Carota, G. Botta, M. Kapralov, G.N. Timoshenko, A.Y. Rozanov, E. Krasavin, E. Di Mau-ro, *PNAS* **112** (2015) E2746–E2755.
- [34] F. Caruso, V. Oguri, *Astrophysical J.* **694** (2009) 151–153.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Conversão direta de álcoois em alcinos

O grupo funcional alcino está presente em muitas moléculas com importantes aplicações em várias áreas, nomeadamente em fármacos, agroquímicos e materiais. Participa também em inúmeras transformações químicas relevantes, como as reações “click”, acoplamentos de Sonogashira e Glaser, carbonilação de Pauson–Khand, metátese, cicloadição, ciclização, aminação, *etc.* Consequentemente, o desenvolvimento de novas metodologias para síntese de alcinos é extremamente importante. Até à data, numerosos protocolos têm sido usados, tais como os de Corey–Fuchs, Wittig/Horner–Emmons e Gilbert–Seyferth, e suas modificações. Dado o seu baixo custo e disponibilidade, os álcoois são materiais de partida óbvios para a síntese destes compostos. No entanto, tradicionalmente, são necessários dois passos para o efeito, uma oxidação prévia a aldeídos ou cetonas e posterior conversão em alcinos. Alternativamente, os álcoois podem ser convertidos em alcinos em três passos através da conversão em alcenos, halogenação a di-halogenetos vicinais e subsequente eliminação, que tipicamente necessitam de condições reacionais severas.

Hua-li Qin, da Universidade de Tecnologia de Wuhan, China, e colegas desenvolveram um protocolo para a síntese direta de alcinos a partir de álcoois, usando um processo da desidratação e desidrogenação mediado por fluoreto de sulfurilo (SO_2F_2). O fluoreto de sulfurilo desempenha um papel semelhante ao cloreto de oxalilo na transformação de álcoois primários ou secundários a aldeídos ou cetonas, na presença de DMSO (oxidação de Swern). Os intermediários carbonílicos resultantes reagem posteriormente com SO_2F_2 in situ originando fluorosulfatos de vinilo. K_2CO_3 e DBU (diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) foram usados como bases. CsF foi usado para promover a etapa final, a eliminação do éster fluorosulfónico. Os alcinos desejados foram obtidos com rendimentos elevados. O protocolo reacional funciona bem para uma grande variedade de álcoois e a reação prossegue em condições suaves.

**Fontes:**

Direct Path from Alcohols to Alkynes, https://www.chemistryviews.org/details/news/11118968/Direct_Path_from_Alcohols_to_Alkynes.html (Acedido em 18/12/2019).

G.-F. Zha, W.-Y. Fang, Y.-G. Li, J. Leng, X. Chen, H.-L. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 17666–17673.

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

RECOMENDAÇÕES
DA IUPAC DE 2005

**NOMENCLATURA
DE QUÍMICA
INORGÂNICA**

**EDITOR
SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA**

O tratamento da Economia Atómica no programa e manuais do ensino secundário¹

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

^a LAQV/REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal
* gribeiro@fc.up.pt

^b Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, Porto 4169-007, Portugal
amachado@fc.up.pt

The treatment of the atom economy in the syllabus and textbooks for secondary education

– An analysis of the recent inclusion of Green Chemistry in the syllabus of Physics and Chemistry A of secondary education (grade 11), focused on the treatment of the atom economy, in the programmatic text of the Ministry of Education and the six certified textbooks for the discipline is described. It was found that the subject was introduced with insufficient detail in the syllabus proposal, which is diffuse and erroneous. For instance, it ignores that the term atom economy is used for both a concept and a greenness metric and that the mass metrification of synthetic reactions requires other metrics. The treatment given to the subject in the proposal probably contributed for the differences found in its development in the textbooks and for the problematic/erroneous statements they include. This situation requires clarification and therefore a global treatment of the metrification of the mass greenness of the use of matter in chemical reactions is included, as well as a very simple example, the synthesis of tin(IV) iodide, to help understanding the different features of greenness captured by each metric.

Descreve-se uma análise da recente introdução da Química Verde no programa de Física e Química A do ensino secundário (décimo primeiro ano), a qual se focou no tratamento dado ao tema economia atómica no documento programático do Ministério da Educação e nos seis manuais certificados para o ensino da disciplina. Os resultados da análise revelaram que o tema foi introduzido de uma maneira insuficientemente detalhada na proposta de programa, difusa e errónea, ignorando, por exemplo, que o termo economia atómica é usado para designar quer um conceito, quer uma métrica de verdura material, e que a metrificação da verdura material das reações de síntese requer outras métricas. O modo como o tema foi tratado no programa foi provavelmente a causa de diferenças no seu tratamento nos diferentes manuais e de afirmações problemáticas/erróneas que ocorrem na maioria destes. Esta situação mostra a necessidade de esclarecer o assunto, pelo que se inclui um tratamento global do que está em jogo na metrificação do uso da matéria nas reações químicas, bem como um exemplo, muito simples, a síntese do iodeto de estanho(IV), que ajuda à compreensão das componentes da verdura material capturadas por cada métrica.

1. Introdução

A reformulação recente do programa de Física e Química A do 11º ano passou a incluir uma componente relativa à Química Verde (QV), iniciativa bem-vinda, já que presumivelmente visa permitir que os alunos tomem consciência da sua importância na prática da química rumo à sustentabilidade [1]. Uma primeira análise global do programa sugeriu que a introdução do estudo da economia atómica para avaliação da verdura material (também designada por mássica ou de massa) das reações de síntese foi feita de modo confundente. De facto, o programa não clarifica se e quando o termo designa um conceito (qualitativo) ou uma métrica de massa (quantitativa); e não refere que é requerido o uso paralelo de outras métricas de massa (ou métricas de verdura material) para aferir cabalmente a verdura material das sínteses. Em face desta constatação, foi decidido realizar um estudo aprofundado da proposta do programa sobre o tema e do modo como este foi desenvolvido pelos autores dos manuais certificados.

Esta decisão foi também suportada por alguma experimentação sobre o ensino da QV no ensino secundário, realizada anteriormente num projeto pedagógico dirigido a testar a sua introdução [2,3], que incluiu a metrificação da verdura material. Esta consiste em utilizar os materiais usados na síntese (a matéria!) com produtividade química máxima [4], minimizando paralelamente a produção de resíduos. A produtividade química de uma síntese é o grau de incorporação no produto dos materiais usados nela, cuja avaliação cabal em QV requer uma bateria de três métricas de verdura material [5]. Nesse projeto, verificou-se que, nos anos terminais do ensino secundário, o cálculo do conjunto completo destas métricas para aferir a verdura material das reações de síntese não levantou dificuldades – mostrando que o tratamento pleno desta avaliação é exequível neste nível de ensino.

A verdura material é uma componente essencial da chamada verdura química, que se refere à benignidade ambiental da química em sentido lato. A verdura química é um conceito complexo que envolve numerosas componentes, tendo dimensões multivariadas [4]. Assim, a sua aferição exige métricas variadas, não só as métricas de massa que visam a verdura no uso da matéria nas reações, intrínseca

¹ Este artigo tem informação suplementar que pode ser encontrada em: www.spq.pt/boletim/suplementos.

à própria química, obtida através do cumprimento dos dois primeiros princípios da QV (os seus princípios programáticos) [6], mas também métricas de outros tipos, referentes a outras dimensões da verdura, nomeadamente as relativas à verdura ambiental (minimização dos impactos dos processos e produtos químicos no ambiente), as chamadas métricas ambientais [4].

O objetivo global deste estudo foi analisar como o conceito de economia atômica e a metrificação da verdura material foram incluídas no programa e metas curriculares, e nos manuais do ensino secundário. Mais concretamente, os seus objetivos específicos foram três: apontar as limitações do programa e dos correspondentes livros de texto quanto ao modo como a economia atômica foi introduzida; proporcionar uma breve apresentação sobre a metrificação da verdura material na QV para fornecer informação sistematizada que os professores possam utilizar; e apresentar resultados da realização experimental de uma síntese com elevada verdura material, de realização simples e cujo cálculo das métricas de massa não requer grande trabalho – em suma, um exemplo de fácil interpretação que ajuda a compreender os problemas da metrificação da massa e a utilidade das métricas de massa para melhorar a verdura material das sínteses.

Para cumprir estes objetivos, este artigo está organizado em cinco secções, sendo esta Introdução a primeira. Na segunda, sumariza-se, no contexto da QV, o conhecimento sobre a materialização (uso dos materiais ou da matéria) dos processos de síntese e as métricas de massa requeridas para a sua aferição. Na terceira, apresenta-se uma revisão dos conteúdos do programa e dos manuais escolares sobre a economia atômica, apontando aspetos que necessitem de melhoramentos nos textos. A ordenação destas duas secções, se feita de acordo com a menção acima dos objetivos do trabalho, seria a inversa; optou-se por esta, para fornecer previamente ao leitor a informação requerida para a compreensão do conteúdo da terceira secção. Na quarta, apresenta-se um exemplo de síntese adequado para uma primeira apresentação do cálculo das métricas de massa: descreve-se a síntese do iodeto de estanho(IV), SnI_4 , sob várias condições experimentais, com integração do cálculo das métricas de massa requeridas para avaliar a verdura material, fazendo sentir como estas captam as variações nas condições usadas nas diferentes experiências. Finalmente, resumem-se os resultados na secção Conclusões.

2. Materialização das reações de síntese e métricas de verdura material

2.1. Génese da Química Verde e das métricas de massa

A QV foi sendo gizada na última década do século passado como uma nova postura para a prática da Química, com o objetivo de eliminar os efeitos nocivos para a saúde e o ambiente, resultantes da síntese e utilização dos numerosos compostos fabricados pela Indústria Química [6]. As forças motrizes que impulsionaram a emergência da QV foram variadas [7], mas maioritariamente focadas na resolução do problema da brutal produção de resíduos (incluindo nesta designação os poluentes) por aquela e outras indústrias. Nos EUA, após a emergência do moderno ambientalismo,

nos anos sessenta, tomou-se progressivamente consciência deste problema e tentou-se resolvê-lo por meio de sucessivas medidas legislativas que impunham a retenção dos poluentes na fábrica, à saída das linhas de fabrico, e o tratamento de resíduos perigosos antes da sua deposição no ambiente. Estas medidas de “fim de linha” produziram resultados, mas em muitos casos estes eram medíocres – minoravam, mas não resolviam, os impactos ambientais dos poluentes e resíduos, apesar de envolverem custos crescentes. Em certos casos, estes atingiam níveis inaceitáveis, que obrigavam ao encerramento de empresas ou linhas de fabrico. Em face desta situação, acabou por conceber-se, ao longo dos anos oitenta, um modo diferente de lidar com o problema – a Prevenção da Poluição, que nos EUA passou a ser suportado por via legislativa, em 1990 [8]. Esta nova atitude perante os resíduos envolveu uma mudança de paradigma: em vez de lidar com estes após se terem formado, de modo *reativo*, atacava *proativamente* a sua formação, impedindo-a por meio do design de novos processos de fabrico (ou alteração dos vigentes), cujas metas incluíam a exclusão intencional da produção de resíduos – não os deixar formar era tão importante como obter o produto. Este novo paradigma incentiva a ação *voluntária* das empresas, em vez de lhes impor medidas *compulsórias* por via legislativa, o que lhes permite conjugar a eliminação dos resíduos com outras medidas paralelas de otimização dos processos, nomeadamente para diminuir custos e obter benefícios económicos. Foi neste contexto que, nos princípios da década de noventa, a aplicação da Prevenção da Poluição à química conduziu à QV [9,10], inicialmente designada “química benigna por design” (*benign by design*) [9] e dirigida especialmente à química de síntese industrial (ao longo das quase três décadas, o alcance da QV foi-se ampliando).

A eliminação ou minimização de resíduos numa reação de síntese ou processo industrial significa desmaterialização (uso de menores quantidades de materiais ou matéria), que promove a eficácia de utilização dos recursos naturais extraídos do ambiente – um objetivo de alcance mais amplo no quadro do Desenvolvimento Sustentável. Para avaliar quer a eficácia da minimização de resíduos por design intencional de um processo, quer a eficácia de utilização das matérias primas extraídas do ambiente, é necessário conceber grandezas definidas a partir das massas dos materiais envolvidos, para aferir as quantidades relativas desses materiais que são incorporados no produto ou perdidas nos resíduos. Presentemente, essas grandezas, as chamadas métricas de massa, são importantes em QV para aferir a verdura material, isto é, o bom aproveitamento dos materiais usados pela química nos processos de síntese – o aumento da verdura material significa desmaterialização. Apesar da sua importância, tais grandezas foram praticamente ignoradas aquando da emergência da QV, apesar de algumas delas já serem usadas no contexto da Química Industrial. O assunto das métricas de massa dos processos de síntese é complexo por causa da variedade de materiais, além dos *reagentes estequiométricos*, que é necessário usar para cumprir diversas funções de suporte à ocorrência das reações (realizadas por meio de *materiais auxiliares*, p. ex. solventes). Tais métricas são basicamente de dois tipos, porque a aferição visa obter informação com dois objeti-

vos: aumentar a eficácia do aproveitamento dos átomos dos reagentes estequiométricos, isto é, da sua incorporação no produto (métricas de uso eficiente dos reagentes estequiométricos); e diminuir a quantidade de resíduos que acompanham o produto (métricas de resíduos). Os dois tipos de métricas têm alcances diferentes e completam-se mutuamente na avaliação da verduza material.

2.2. A materialização da química

A química é a atividade de transformação da matéria por meio de reações que convertem os compostos uns nos outros. A materialização das reações de síntese refere-se ao modo como se manipula a matéria na sua realização, descrito pelas *funções* que os diferentes materiais usados desempenham e pelas respectivas quantidades. A preocupação dos químicos com a materialização ou, mais precisamente, com a desmaterialização das reações químicas surgiu no quadro do Desenvolvimento Sustentável, quando se tomou consciência do progressivo desgaste dos recursos naturais não renováveis.

A materialização das reações químicas usadas em síntese é bastante elaborada, desde logo porque geralmente, além dos reagentes estequiométricos, envolve materiais para cumprir diversas funções acessórias. No contexto da materialização, é importante visualizar as reações de forma a evidenciar esta diversidade funcional dos materiais. Quando se atende às funções que desempenham, os materiais usados nos processos de síntese podem ser classificados em dois tipos (ver o esquema da reação química na Figura 1, em cima, à esquerda):

1) *Materiais reativos*: os reagentes estequiométricos envolvidos na reação de síntese, que reagem quimicamente entre si e são transformados no produto e coprodutos – constituindo a *massa* ou *matéria reativa*;

2) *Materiais auxiliares*: materiais que não são envolvidos na reação química de síntese, isto é, que não são transformados quimicamente nesta, mas são requeridos para a realizar pelo modo escolhido (por exemplo, se em solução, o solvente usado como meio de reação) – constituindo a *massa* ou *matéria auxiliar*.

Os materiais destes dois grupos têm destinos finais diferentes (ver caixas da segunda coluna do esquema na Figura 1). Quanto aos materiais reativos, admitindo que são usados em proporções estequiométricas, uma parte constitui o produto requerido e a parte remanescente os *coprodutos* da reação, que quase sempre se formam em paralelo com ele. Se os coprodutos não forem aproveitados como reagentes de outras sínteses ou de outro modo, caso em que são considerados *subprodutos* da síntese, constituem *resíduos* – uma situação frequente. Se as proporções dos materiais reativos não forem estequiométricas, os respectivos excessos também constituem resíduos. Quanto aos materiais auxiliares, a não ser que possam ser isolados e purificados para permitir a sua reciclagem no processo ou o uso em outros processos, constituem resíduos. Como, em geral, estes materiais saem do processo em misturas complexas, a sua separação e purificação pode ser difícil e custosa; e como o seu custo de aquisição é frequentemente baixo relativamente ao dos reagentes estequiométricos, a motivação económica para realizar a reciclagem é fraca, e a maioria dos materiais auxiliares acaba mesmo em resíduos. Assim, na prática, na maioria das sínteses, uma parte da massa reativa não é incorporada no produto, perdendo-se em resíduos, o que sucede também à massa auxiliar, muito frequentemente na sua totalidade.

Por outro lado, em muitas sínteses, a massa auxiliar é bastante superior à massa reativa. Por exemplo, no laboratório, quando se realiza a reação em solução é vulgar dissol-

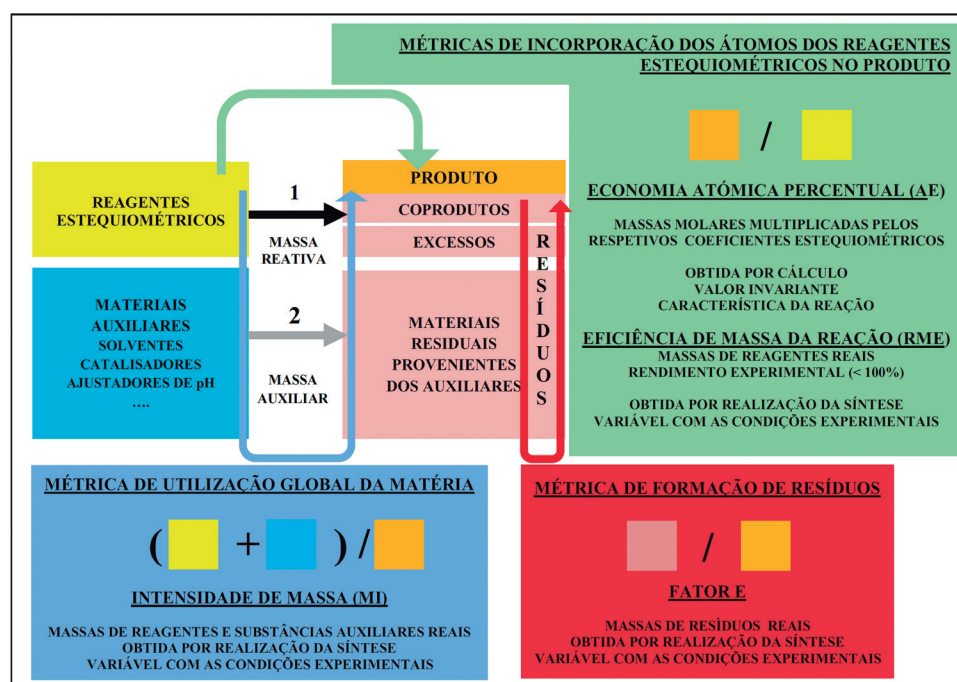


Figura 1 – As componentes da materialização da reação química e as métricas de verduza material para a sua cabal aferição. As métricas são calculadas como razões de massas, sendo estas últimas representadas nas “expressões” pelos quadrados coloridos com as cores usadas no diagrama da reação (amarelo, reagentes estequiométricos; laranja, produto; azul, reagentes auxiliares). As cores das setas indicando as relações expressas nas métricas são as mesmas das dos quadros de texto das suas definições.

verem-se alguns gramas de reagentes numa centena de mililitros de um solvente. Esta situação implica que a química de síntese usada no fabrico dos produtos químicos envolva um elevado grau de materialização – requer grandes quantidades de materiais – mas pouca eficiência na sua utilização, já que geralmente uma grande parte destes, constituída principalmente por solventes e outros materiais auxiliares, não é incorporada no produto e constitui resíduos. Embora isto suceda noutras indústrias, por exemplo, em indústrias da cadeia alimentar, a maioria dos processos industriais implementam atualmente o fabrico sem grandes perdas de massa de materiais. Em particular, nas indústrias de montagem de objetos, as perdas de massa dos materiais usados são geralmente de pequena extensão, por exemplo, um computador sai com a massa total das peças usadas, ocorrendo apenas pequenas perdas em materiais auxiliares utilizados na montagem (soldas, etc.) – e os resíduos produzidos na montagem envolvem uma massa de pequena extensão percentual relativamente ao produto.

A consideração dos dois tipos de funções dos materiais usados nas sínteses mostra que a desmaterialização da química por eliminação da produção de resíduos pode fazer-se por duas vias:

- 1) *Via da massa reativa*: reduções da produção de coprodutos e das perdas de reagentes estequiométricos (que ocorrem quando são usados em proporções não estequiométricas e/ou quando o rendimento obtido é baixo);
- 2) *Via da massa auxiliar*: redução desta, de que grande parte, se não a totalidade, se perde em resíduos, usando no processo de síntese menores quantidades de materiais auxiliares ou, idealmente, eliminando-os.

Em face dos valores relativos de quantidades de massa envolvidas, esta segunda via será geralmente mais eficaz e, portanto, deve ser usada prioritariamente – podendo ser implementada por mudanças no modo de realização da reação usada, se forem exequíveis e suficientemente proveitosas quanto à redução obtida. No entanto, os reagentes estequiométricos são quase sempre mais dispendiosos que os materiais auxiliares (com eventual exceção dos catalisadores), pelo que a desmaterialização na primeira via, por diminuição do rendimento e da formação de coprodutos, pode ter uma forte motivação económica.

Quanto a esta via da massa reativa, como os coprodutos são impostos pela estequiometria da reação, a desmaterialização exigirá mudança da reação de síntese para outra, realizada a partir de um conjunto diferente de reagentes estequiométricos, em que transite para o produto uma maior fração dos átomos aportados por estes – e se deprecie uma menor fração em coprodutos/resíduos, permitindo uma maior economia atómica. A mudança de reação implica quase sempre alterações químicas – no mecanismo de reação, nos parâmetros termodinâmicos e cinéticos, etc. Estas alterações afetam o rendimento e a seletividade, etc. – bem como a economia da reação (neste caso a económica! – não apenas a economia atómica), perturbada, por exemplo, diretamente pelos custos dos reagentes e indiretamente pelo rendimento do produto. A mudança de reação pode implicar também uma mudança no modo de a realizar, afetando a materialização pela via das substâncias auxiliares, o que mostra que as duas vias de desmaterialização não são independentes – e quão complexo é concretizar a desmaterialização.

Para avaliar o êxito destas mudanças são necessárias métricas de massa que permitam aferir a extensão da materialização nos dois aspetos relevantes já mencionados:

- 1) A massa reativa que é incorporada no produto formado, atingindo assim a meta última da síntese (obter o produto!);
- 2) A perda de massa global aportada ao processo de síntese em resíduos, cuja massa é proveniente quer da massa reativa quer da massa auxiliar.

Por isso, a metrificação da verdadeira material da síntese exige um conjunto de diversas métricas que capte as diferentes dimensões em jogo nestes dois aspetos.

Note-se que, em geral, o processo de síntese envolve não apenas a reação de síntese, mas também outras operações realizadas a seguir a esta, com vista a isolar o produto e realizar a sua purificação. O conjunto destas operações constitui o chamado *workup* que faz parte integrante do processo de síntese – constituído pela reação seguida do *workup*. Estas duas etapas da síntese não foram discriminadas na figura, para a simplificar, tendo sido consideradas em conjunto. O *workup* requer quase sempre mais materiais auxiliares; por exemplo, se a purificação é realizada por recristalização, requer o uso de um ou vários solventes, pelo que aumenta o nível de materialização do processo de síntese.

2.3. Métricas de massa

A metrificação material das reações de síntese exige métricas para aferição dos dois fluxos de massa envolvidos – massa reativa e massa auxiliar.

A materialização na via da **massa reativa** é avaliada mediante métricas focadas na incorporação dos átomos dos reagentes estequiométricos no produto, que deve ser a maior possível. Para esta metrificação são requeridas duas métricas (ver na Figura 1 o quadro em cima, à direita, em que se sumariza o texto a seguir): a economia atómica (AE) e a eficiência de massa da reação (RME).

A métrica AE tem o mesmo nome que o conceito qualitativo que lhe serve de base, o que propicia confusões que também ocorrem na literatura quanto à autoria da sua conceção [11]. A métrica foi construída por Sheldon [12–14] antes da emersão da QV, mas sob a designação “utilização atómica” ou “utilidade atómica” ou, ainda, “eficiência atómica”; a atual designação baseia-se no conceito com o mesmo nome explicitado por Trost [15] (“economia atómica como economia de átomos quanto ao seu uso nas reações químicas”), embora a respetiva ideia de base estivesse implícita no cálculo da métrica desenvolvido por Sheldon [11]. A designação AE, hoje usada para a métrica, foi adotada aquando da divulgação do uso da métrica por químicos da empresa farmacêutica GlaxoSmithKline (GSK), no início deste século, num contexto em que se procurou construir métricas de massa que avaliassem a influência dos aspetos experimentais da síntese na verdadeira material [16,17]. Nesta atividade, o trabalho de Sheldon foi lamentavelmente esquecido [11]. A métrica RME foi introduzida pela GSK paralelamente à AE, com o objetivo de captar a influência das condições experimentais na verdadeira material da reação, tendo sido inspirada em cálculos de balanços materiais de engenharia química realizados para avaliar a produtividade química [4,18]. A introdução desta segun-

da métrica para avaliação da verdadeira material referente à massa reativa mostra que os químicos da GSK sentiram que a AE não era suficiente para a metrificação requerida, o que aliás já tinha sido pressentido por Sheldon [11]. A discussão a seguir mostra a diferente natureza e alcance das duas métricas.

A AE é calculada a partir da equação química acertada da reação de síntese, mais precisamente a partir dos coeficientes estequiométricos e das massas molares dos reagentes estequiométricos e do produto, como a razão da massa de átomos incorporados no produto e a massa total de átomos dos reagentes, expressa geralmente em percentagem (ver expressão na Tabela 1 e a sua tradução gráfica na Figura 1).

A AE é uma métrica teórica e invariante (tem um valor único e característico para cada reação, intrínseco a esta) e indica apenas a potencialidade que a reação de síntese tem de ser mais ou menos verde quanto à utilização da massa dos reagentes estequiométricos; tem como valor ideal 100%, que ocorre quando todos os átomos dos reagentes são incorporados no produto, não se formando coprodutos. Esta situação é rara, ocorrendo, por exemplo, nas chamadas reações de adição, em que as moléculas de reagentes “se adicionam” para formar uma única molécula, o produto.

A AE por si só é insuficiente para avaliar as quantidades relativas da matéria aportada pelos reagentes estequiométricos que são aproveitadas na formação do produto ou desperdiçadas em resíduos, porque o seu cálculo é baseado na equação química acertada e o seu valor é constante. Para isso é necessário usar a RME [16,17], que capta dois fatores importantes que variam quando se realiza a reação no laboratório: o das massas de reagentes estequiométricos realmente usadas, que geralmente incluem excessos; e o da massa de produto realmente obtido, que depende do rendimento atingido ($\leq 100\%$). A RME é calculada por uma expressão análoga à da AE, mas a partir de valores experimentais das massas de reagentes e de produto (ver Tabela 1), variando com estes – é uma métrica real, que traduz o facto de, quando se realiza a reação, a incorporação dos átomos dos reagentes estequiométricos no produto ser inferior à da situação ideal para que se calcula a AE. Portanto, a RME é inferior ou quando muito igual à AE,

a qual constitui o seu limite superior ($RME \leq AE$) [5,19]. Quanto maior for o valor de RME da reação de síntese [20] maior será a incorporação efetivada dos átomos dos reagentes estequiométricos no produto. Em suma, a RME capta os efeitos da incorporação dos átomos dos reagentes estequiométricos no produto quanto a três aspetos: as proporções dos reagentes não serem as estequiométricas, o rendimento e a AE.

A materialização na via da **massa auxiliar** não é captada pela AE e RME, já que estas não têm em conta as substâncias auxiliares usadas na reação, cujos átomos não são incorporados no produto e só originam resíduos. Como se forma outra parcela de resíduos, provenientes dos reagentes (da massa reativa), a avaliação da materialização na via da massa auxiliar não é realizada independentemente, sendo feita mediante métricas focadas ou na produção de resíduos totais ou no aporte de massa total à reação, respetivamente o fator E e a intensidade de massa (MI). O fator E foi introduzido como métrica de resíduos industriais por Sheldon antes do nascimento da QV [12,13]. A MI foi concebida na Engenharia Química como uma métrica de materialização global dos processos químicos [20], tendo sido integrada na QV pela GSK [16,17].

O fator E é calculado como a razão da massa total de resíduos para a massa de produto obtida, sendo uma métrica adimensional de resíduos – o seu valor é tanto maior quanto maior for a quantidade de resíduos formados em paralelo com produto obtido (ver a Tabela 1 e a Figura 1, em baixo à direita). Da definição decorre que fator $E \geq 0$, sendo o valor zero um limite inferior ideal da métrica, referente à situação em que o produto fosse obtido sem se produzirem resíduos. A métrica não tem qualquer limite superior, não sendo infrequente serem atingidos valores de várias centenas para processos de síntese complexos (ou mesmo para casos não muito complexos).

A MI atende às massas de todas as substâncias usadas no processo de síntese, independentemente de serem reativas ou auxiliares e compara a sua soma com a massa de produto obtido. Mais precisamente, é calculada como a razão da massa global das substâncias entradas para a massa de produto obtido (ver a Tabela 1 e a Figura 1, em baixo à esquerda). Esta métrica, apesar de ser uma razão

Tabela 1 – Métricas de massa da Química Verde^a

Abreviatura	Métrica	Fórmula
AE	Economia atómica (%)	$AE = 100 \left(\frac{p M_p}{a M_A + b M_B} \right)$
RME	Eficiência de massa da reação (%)	$RME = 100 \left(\frac{m_p}{m_A + m_B} \right)$
MI	Intensidade de massa (g/g)	$MI = \frac{m_A + m_B + m_{\text{solventes}} + m_{\text{outros auxiliares}}}{m_p}$
Fator E	Fator ambiental	$\text{Fator E} = \frac{m_{\text{resíduos}}}{m_p}$

^a Síntese representada pela equação $a A + b B \rightarrow p P + \text{Coprodutos}$; A e B – reagentes estequiométricos (A é o reagente limitante); P – produto; a, b, p – coeficientes estequiométricos; M – massa molar; m_A, m_B – massa dos reagentes estequiométricos; m_p – massa do produto.

adimensional, é vulgarmente expressa em “unidades” de razão de massas, por exemplo, “g de massa total/g de produto”. Da definição decorre que $MI \geq 1$, sendo a unidade um limite inferior ideal, referente à situação em que todas as substâncias usadas fossem incorporadas no produto. Atendendo às respetivas definições, é fácil verificar que a MI está relacionada com o fator E por $MI = \text{Fator E} + 1$ (relação ideal porque ignora eventuais perdas de resíduos). A expressão mostra que as duas métricas têm valores praticamente iguais, exceto para casos em que a materialização do processo (e a quantidade de resíduos) seja baixa e os valores delas sejam baixos (< 10). Como em geral os resíduos são complexos e não se mede as suas massas na realização da síntese, mas apenas as dos materiais usados nesta, o cálculo da MI é mais direto e proporciona um valor mais preciso; por vezes, para calcular o fator E, calcula-se a massa de resíduos por diferença (massa total de reagentes e materiais auxiliares usados – massa de produto), o que implica que se desprezem as perdas de resíduos. Em suma, em face da natureza da avaliação, pode usar-se qualquer uma das duas métricas para avaliação dos resíduos totais. Os valores ideais para estas duas métricas requerem que a reação seja realizada sem necessidade de substâncias auxiliares, com reagentes em proporções estequiométricas, tenha rendimento de 100% e não envolva formação de coprodutos, só do produto – um caso raríssimo, se é que existe algum!

2.4. A avaliação da verdura material por meio de uma bateria de métricas

A avaliação do nível de materialização das reações de síntese por métricas de verdura material é complexa, porque exige informação simultaneamente em duas linhas diferentes (a dos reagentes estequiométricos e a das substâncias auxiliares). Esta situação é característica dos sistemas complexos: a observação do comportamento destes sistemas, por causa da sua natureza multidimensional, exige o uso de sistemas de aferição complexos para obter informação completa sobre o seu comportamento. Estes sistemas, constituídos por conjuntos de métricas, são vulgarmente designados por *baterias de métricas*, pois estas estão associadas entre si e são interdependentes. Dadas estas relações, as métricas da bateria têm de ser usadas em conjunto.

A abordagem anterior da materialização das reações de síntese mostra que estas são sistemas complexos e que o respetivo sistema de metrificação de massa é constituído por três métricas: AE, RME e MI ou fator E (em alternativa). Estas métricas apresentam interrelações entre si (nomeadamente, $RME \leq AE$) e estão sujeitas a uma certa hierarquização (no presente caso, o nível hierárquico da RME é superior ao da AE, por ter um alcance maior quanto às variáveis que capta) [5,20]. A seguir discute-se sumariamente o papel de cada uma das métricas na bateria.

A AE é uma métrica básica da bateria. Sendo invariante, é útil apenas para escolher a reação de síntese mais verde entre diversas alternativas que possam existir para preparar o produto, antes de passar a experiências em laboratório (métrica de aplicação *a priori*); mas não pode ser usada isoladamente, pois não serve para aferir a produtividade dos átomos dos reagentes realmente obtida na realização experimental da síntese. Para isto, tem de se usar a RME, que capta informação sobre os efeitos das condições

de realização e das características químicas da reação (nomeadamente as termodinâmicas e /ou cinéticas que determinam o rendimento) quando esta é realizada; esta métrica é aplicada *a posteriori*: o seu cálculo exige dados colhidos na execução experimental da síntese.

Quanto aos resíduos, a verdura material consiste na sua redução, e a sua aferição exige métricas dirigidas à captação de informação sobre as substâncias auxiliares, a MI ou o fator E. No entanto, estas métricas englobam cumulativamente os resíduos provenientes das substâncias auxiliares e de reagentes (por exemplo, os coprodutos, quando ocorrem; e, mesmo que não se formem coprodutos, como no caso do SnI_4 apresentado adiante, os reagentes em excesso e os que ficam por reagir, por o rendimento ser inferior a 100%, constituem resíduos). Como a quantidade dos “resíduos estequiométricos” provenientes dos reagentes é geralmente muito menor do que a que provém das substâncias auxiliares, a MI e o fator E, embora sendo em rigor *métricas de resíduos totais*, são usadas, na prática, para aferir os resíduos provenientes das substâncias auxiliares.

2.5. Comentários sobre os efeitos da complexidade da Química

A Química é uma atividade muito complexa, portanto difícil de descrever de modo simples, o que impõe alguns comentários sobre a descrição acima e o esquema de reação na Figura 1.

Em primeiro lugar, este esquema não tem valor absoluto, porque há reações em que se forma apenas produto, sem coprodutos, nomeadamente as chamadas reações de adição ou de rearranjo molecular (embora o número de reações destes tipos seja relativamente limitado). Em segundo, existem outros modos diversos de implementar as reações de síntese, por exemplo: certas reações podem ser realizadas no estado gasoso ou no estado sólido, não requerendo solvente como meio; noutros casos, o solvente usado como meio pode ser um dos reagentes, aparecendo distribuído pelos dois fluxos de massa da Figura 1 (reativo e auxiliar). Não obstante estas e outras alternativas quanto a modos de realização, o descrito na Figura 1 é o seguido na grande maioria das reações de síntese.

3. Análise do programa e dos manuais

A temática da QV e o conceito de economia atômica surgem atualmente nos programas de Física e Química A do ensino secundário, mais concretamente, ao nível do 11º ano, no domínio do “Equilíbrio químico”, subdomínio “Aspectos quantitativos das reações químicas” [1]. No Quadro 1 é apresentada uma análise do programa quanto ao respetivo conteúdo sobre economia atômica. Neste quadro foram transcritos, *em itálico*, textos do programa onde se inseriram chamadas (Pj) para comentários apresentados a seguir; procurou-se abreviar os comentários, apresentando a anterior secção 2 explicações detalhadas para grande parte dos assuntos a que estes se referem. As listas de comentários não são exaustivas, contendo apenas aspetos que emergiram como mais carecidos de esclarecimentos. Análises dos seis manuais do 11º ano certificados [21–26], realizadas de forma similar à do programa, são apresentados no Material Suplementar, Quadros S1–S6, organizados de forma semelhante à do Quadro 1 (sendo as chamadas dos textos em itálico feitas com Aj, Bj, ..., Fj, respetivamente).

Quadro 1 – Análise do programa e metas curriculares de Física e Química A (11º ano) [1].

Pág. 13**Programa****Equilíbrio químico****Conteúdos**

- Economia atómica e QV

Orientações e sugestões

A economia atómica deve surgir no contexto da “QV” (P1) para realçar que, no caso das reações químicas, é possível introduzir modificações que visam economizar energia (P2) e/ou átomos e aumentar o rendimento (P3) e a seletividade (P4) de um dado processo (P5). Estes aspetos podem ser debatidos com os alunos do ponto de vista da sustentabilidade.

Comentários ao programa

P1 – O conceito de economia atómica emergiu independentemente da QV, antes desta, e foi praticamente ignorado na sua fase de lançamento. A frase pode criar uma ideia imprecisa, embora a economia atómica seja hoje tratada no âmbito da QV (ver também P5).

P2 – A energia nada tem a ver diretamente com a economia atómica!

P3 – Embora quando o rendimento aumenta possa ocorrer maior incorporação de átomos dos reagentes estequiométricos no produto, o cálculo de RME é que permite verificar a sua concretização.

P4 – A seletividade nada tem a ver com a métrica AE! Esta ignora as reações laterais que condicionam a seletividade.

P5 – Em suma, as orientações do programa são pouco claras/erróneas tanto no que se refere à QV como ao papel nesta da economia atómica e às relações desta última com a energia, o rendimento da reação e a seletividade. Em particular, não é especificado no texto quando se considera o conceito ou a métrica AE (ver também P6 abaixo). A introdução do rendimento (e energia e seletividade) na frase é incorreta, levando a ideias erradas, o que de facto aconteceu em alguns dos manuais quanto a cálculos da economia atómica percentual em que se introduziu indevidamente o rendimento (ver adiante).

Pág. 14**Metas curriculares**

1.8 Associar “economia atómica percentual” à razão entre a massa de átomos de reagentes que são incorporados no produto desejado e a massa total de átomos nos reagentes, expressa em percentagem. (P6)

1.9 Comparar reações químicas do ponto de vista da QV tendo em conta vários fatores como: economia atómica, redução dos resíduos, produtos indesejados, escolha de reagentes e processos menos poluentes. (P7)

Comentários às metas curriculares

P6 – Esta frase implica o cálculo de uma métrica, a “economia atómica percentual” (ver P5). No entanto, esta métrica é limitada em termos da avaliação da utilização da matéria porque inclui na avaliação apenas os coprodutos, ignorando as substâncias auxiliares. Também não afere o aproveitamento real dos átomos aportados pelos reagentes já que não considera as condições experimentais (proporções dos reagentes e rendimento) e por isso não capta a incorporação real dos átomos dos reagentes no produto. Para este fim, tem de ser usada uma outra métrica (RME). Por outro lado, para aferir a perda de matéria em resíduos é requerida mais outra métrica de tipo diferente (o fator E ou a MI), que inclui a avaliação dos resíduos totais. A introdução isolada da métrica AE no programa é inadequada, porque subverte a aquisição de ideias corretas sobre a metrificação da matéria requerida para avaliar a veracidade do uso desta.

P7 – Esta lista inclui fatores de dois tipos que afetam duas componentes de veracidade de natureza diferente, a veracidade material (ou mássica) e a veracidade ambiental. A aferição das duas componentes exige métricas de natureza diferente, sendo complexa, pelo que a comparação preconizada nem sempre é possível, ou conduz a resultados inequívocos. A meta é simplista, não sendo apropriado incluí-la desta forma no programa.

Embora o objetivo deste artigo não seja analisar a introdução da QV no ensino proposta pelos autores do programa, refere-se que o enquadramento do assunto no domínio “Equilíbrio químico”, subdomínio “Aspectos quantitativos das reações químicas” parece inadequada. A QV tem a ver fundamentalmente com o aspeto dinâmico (não o do equilíbrio!) das reações, em particular com as utilizadas em síntese, em que se usam reagentes, bem como substâncias auxiliares (matéria ou materiais!), para se obter produtos químicos, mas que produzem paralelamente resíduos. Mais relevante para o tema deste trabalho é o facto de o programa não propor uma abordagem compreensiva da verdura material, já que não considera as funções diversas que os materiais usados nas reações de síntese são chamados a cumprir, nem as diferentes aferições requeridas para se poder avaliar a sua globalidade – a sua concretização em um conjunto de métricas. A discussão seguinte não pretende ser exaustiva, abordando apenas os aspetos mais salientes sobre o tratamento dos temas economia atómica e métrica AE, sucessivamente no programa e manuais.

3.1. Programa e metas curriculares

No Quadro 2 listam-se aspetos do programa que merecem reservas.

Em primeiro lugar, os documentos não explicitam claramente o significado de economia atómica como conceito ou métrica: no programa, o termo refere-se presumivelmente ao conceito qualitativo; nas metas curriculares, em 1.8, surge economia atómica percentual, o que implica tratar-se de uma grandeza quantitativa – métrica; mas em 1.9 volta a referir-se economia atómica, ficando a dúvida – conceito ou métrica? Esta falta de clara distinção entre as duas entidades propagou-se aos manuais (ver 3.2 a seguir).

Ainda quanto à economia atómica (conceito), o programa propõe a discussão do seu relacionamento com outras grandezas (energia, rendimento e seletividade), mas este não é direto, porque as sínteses são processos complexos e estas últimas grandezas dependem de outras variáveis dos processos de síntese. Em consequência, as relações variam de caso para caso quanto à sua natureza e nitidez, pelo que as discus-

sões das associações propostas são ilícitas, já que não existe uma base sólida para os relacionamentos.

Por outro lado, a omissão no programa de outras métricas de massa requeridas para aferir cabalmente a verdura material (RME e fator E) arrasta como consequência a impossibilidade de uma discussão completa desta.

Finalmente, embora o programa dê relevo à importância da QV para o ambiente e sustentabilidade, não menciona as dificuldades de avaliar a diminuição dos impactos negativos conseguidos com a prática da QV. A par da verdura material, a verdura inclui outras componentes que devem ser avaliadas, o que requer o uso de métricas de outra natureza (métricas ambientais, de sustentabilidade, sociais, etc.) [20], cuja implementação é difícil e trabalhosa, impróprias para serem incluídas no ensino da QV a nível secundário. Por isso, as comparações sugeridas na meta curricular 1.9 serão limitadas (por exemplo, algumas previsões qualitativas), mas as que envolvem fatores ambientais podem ser impróprias.

Em suma, o programa é muito sucinto relativamente ao conteúdo “economia atómica e QV”, assuntos pela primeira vez inseridos nos programas do ensino secundário, pelo que seria desejável uma descrição mais clara e detalhada do assunto. Também é de estranhar que o programa não inclua a apresentação dos Doze Princípios da QV [6], dado o importante papel que têm desempenhado no ensino da QV.

3.2. Manuais

Quando se analisam os manuais (ver Quadros S1–S6 disponibilizados na Informação Suplementar) verifica-se que só em um [22] é referido o conceito de economia atómica, bem como a métrica; alguns só referem a métrica [21,23,25], outro usa simplesmente economia atómica para designar a economia atómica percentual [24] e ainda outro usa indiscriminadamente economia atómica e economia atómica percentual [26]. Esta situação sugere que a falta de indicações precisas no programa sobre a diferenciação entre o conceito de economia atómica e a métrica se repercutiu no modo como o assunto foi tratado nos manuais. Para além disso, verifica-se a ocorrência de várias incorreções de diversos tipos no uso da métrica, resumidas no Quadro 3.

Quadro 2 – Aspetos problemáticos identificados nos documentos programáticos.

Imprecisão no uso do conceito de economia atómica e métrica AE
Economia atómica associada à energia, rendimento e seletividade
Omissão de outras métricas de massa (RME, MI e/ou fator E)
Falta de atenção à diversidade das componentes da verdura (verdura material e ambiental)

Quadro 3 – Aspetos problemáticos sobre o uso da AE identificados nos manuais.

Fórmula de cálculo de AE usando as massas e não as massas molares dos reagentes estequiométricos e do produto (cálculo inadvertido da RME)
AE referido como:
dependendo do rendimento (vários casos diferentes)
avaliando o impacto ambiental
AE associado à:
formação de resíduos
energia
identificação do processo mais verde

Um olhar global sobre os manuais revela que os autores tentam exemplificar o cálculo da métrica economia atômica mediante problemas sobre algumas sínteses de compostos, alguns dos quais semelhantes entre manuais. No entanto, só um [25] apresenta um problema onde é pedido ao aluno o cálculo de AE, na síntese do ácido acetil-salicílico (aspirina), mas com dados teóricos – não com os obtidos pelo aluno aquando da realização experimental da síntese prescrita no programa. É de salientar que esta síntese é a única proposta no programa (AL 1.1.) [1] e, portanto, a única atividade que permite a aplicação prática da AE. Todavia, nem o programa, nem os autores dos manuais propõem o seu cálculo aquando da realização da atividade laboratorial, o que parece bizarro.

Em conclusão, a análise dos manuais mostra que os autores procuraram seguir o que é prescrito no programa de formas diversas, com abordagens por vezes erróneas e/ou incompletas, o que se deve provavelmente ao modo impreciso como foram introduzidos no programa diversos conceitos, incluídos pela primeira vez neste nível de ensino.

4. Síntese do iodeto de estanho(IV)

O papel de cada uma das métricas requeridas para a metrificação material de uma síntese é exemplificado de forma eficaz pela preparação do SnI_4 , realizada por aquecimento de uma mistura de iodo e estanho num solvente orgânico, em que ocorre uma oxidação-redução:



Como nesta reação não se formam coprodutos, todos os átomos aportados pelos reagentes são incorporados no produto, pelo que a AE = 100%. Este facto simplifica a discussão e, subsequentemente, a compreensão da natureza e importância da RME.

4.1. Métricas de verduza material de sínteses do iodeto de estanho(IV)

Na Figura 2 apresentam-se os resultados obtidos para quatro experiências de síntese do SnI_4 realizadas segundo protocolos recolhidos e adaptados da literatura [27,28] (na Tabela S1 da Informação Suplementar são apresentados detalhadamente os dados e resultados experimentais e de cálculo das métricas). Os protocolos prescrevem uma reação direta do estanho metálico com iodo num solvente não aquoso (Equação 1), sob refluxo, seguido de decantação e arrefecimento para cristalizar o SnI_4 ; depois, o sólido é separado por filtração e lavado com um solvente orgânico (a descrição pormenorizada dos protocolos pode ser encontrada em [29]). As quatro experiências envolvem condições experimentais diferentes quanto a: (i) solventes usados na reação (exp. 1 e 2, acetato de etilo; exp. 3 e 4, anidrido acético e ácido acético glacial 1:1 em massas) e na lavagem do produto (exp. 1 e 2, acetato de etilo e exp. 3 e 4, ácido acético glacial); e (ii) proporção dos reagentes (exp. 1 e 3, grande excesso de estanho, 114%, usado nos protocolos da literatura [27,28]; exp. 2 e 4, pequeno excesso, 3% – proporções quase estequiométricas, usado em protocolos adaptados no decurso do trabalho para obter resultados que evidenciam a influência dos excessos de reagentes nos valores das métricas de verduza – ver adiante). Como é evidenciado na Figura 2, variação dos dois fatores (solvente e proporção dos reagentes) afetam os valores do rendimento da síntese e das métricas de massa e a discussão comparativa das experiências permite sentir bem os efeitos das massas usadas na síntese nestas métricas e nos componentes da materialização.

Os resultados na Figura 2 evidenciam vários aspetos relevantes para a compreensão da materialização da síntese discutidos a seguir.

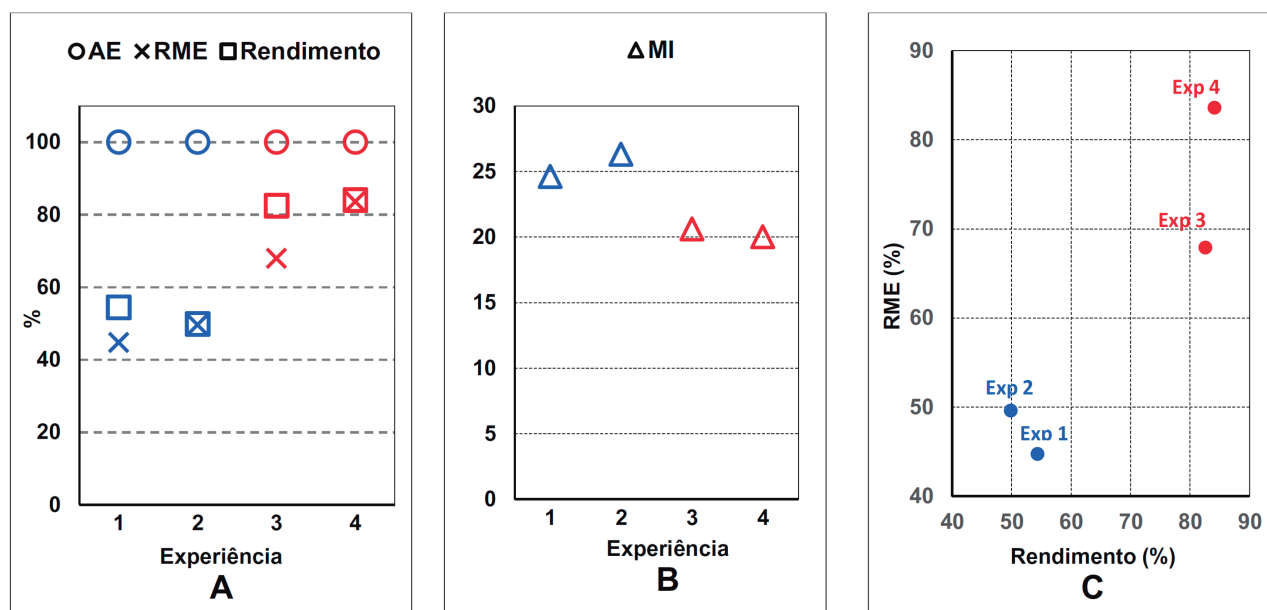


Figura 2 – Métricas de massa de sínteses do SnI_4 realizadas com diferentes condições experimentais; exp. 1 e 2 – acetato de etilo como solvente nas fases de reação e *workup*, métricas a azul; exp. 3 e 4 – anidrido acético e ácido acético glacial como solventes na fase da reação e ácido acético glacial na fase de *workup*, métricas a vermelho; exp. 1 e 3 – 114% de excesso de estanho; exp. 2 e 4 – proporções quase estequiométricas (ver mais detalhes Tabela S1 na Informação Suplementar e texto).

O primeiro aspeto é que a massa reativa usada na síntese, soma das massas de estanho e de iodo, cujo total é da ordem de 4 g, é muito inferior à massa auxiliar, neste caso dos solventes usados como meio de reação e no *workup* (lavagens), da ordem de 45 g a 60 g – a massa reativa é menos de 10% da massa auxiliar (Tabela S1). Uma grande diferença entre estas duas massas é encontrada em muitas sínteses, mostrando que a elevada materialização das reações é geralmente devida aos materiais auxiliares, particularmente aos solventes – na maioria das sínteses, os reagentes estequiométricos correspondem a uma pequena percentagem da massa total requerida para realizar a reação, considerada no cálculo da MI (Tabela 1).

Um segundo aspeto, evidenciado na Figura 2C, é que o solvente usado como meio de reação influencia bastante o rendimento da síntese, nitidamente menor quando realizada em acetato de etilo (exp. 1 e 2), da ordem de 50%, passando para mais de 80% quando se usa a mistura de anidrido acético e ácido acético glacial (exp. 3 e 4).

Em terceiro lugar, a Figura 2A mostra que o rendimento da síntese também é afetado pelo excesso de estanho – quando se diminuiu este de 114% (exp. 1 e 3) para a proporção quase estequiométrica (respetivamente, exp. 2 e 4), o rendimento baixou de 54,0% para 49,9% (exp. 1 e 2, em acetato de etilo), mas mantém valores semelhantes para o solvente misto (exp. 3 e 4).

Um quarto aspeto é que os valores do rendimento e do excesso de estanho influenciam ambos a métrica RME, mas de forma diferente, porque a respetiva expressão de cálculo (Tabela 1) envolve a massa do produto obtido no numerador e a dos reagentes estequiométricos no denominador – estas massas aumentam, respetivamente, com aumentos do rendimento e do excesso de reagente estequiométrico. Os resultados, na Figura 2A e C mostram que, para as exp. 1 e 2 (solvente acetato de etilo), o rendimento baixou da exp. 1 para a exp. 2, mas a RME aumentou, enquanto para as exp. 3 e 4 (solvente misto, com rendimentos semelhantes), a RME é bastante mais elevada (aumentando de 68% para 84% da exp. 3 para a 4). Esta diferença acentuada nos valores da RME entre as exp. 3 e 4 resulta da diferente proporção dos reagentes estequiométricos: na exp. 3 a proporção estanho/iodo é muito superior à estequiométrica, pelo que há em jogo um número elevado de átomos de estanho que não são incorporados no produto (constituindo resíduos estequiométricos), o que prejudica o valor de RME; na exp. 4, esta contribuição negativa desapareceu, sendo o valor da métrica maior. No caso das exp. 1 e 2, a diminuição do excesso de estanho provocou uma redução do rendimento da primeira para a segunda, o que implicou uma contribuição negativa para o valor do RME; no entanto, a redução do excesso teve uma contribuição positiva para a RME, que atenuou o abaixamento – a RME subiu, mas a subida da métrica foi inferior à verificada no caso das exp. 3 e 4. Em suma, quando o excesso provoca um aumento de rendimento, os dois fatores (rendimento e excesso de reagente) influenciam a RME em sentidos opostos, sendo a variação de RME complexa – já que os dois fatores são interdependentes. A forma como o excesso influencia o rendimento varia de síntese para síntese, o que significa que a complexidade da variação da RME com os dois fatores seja elevada (no presente caso a alteração dos solventes exerceu também um segundo efeito).

A partir da expressão de definição de RME (Tabela 1) é possível estabelecer a seguinte relação com o excesso de reagente e o rendimento para qualquer reação que envolva dois reagentes estequiométricos [19]:

$$RME = \frac{k_1 y}{k_2 + k_3 x} \quad (2)$$

em que y é o rendimento (%), x (%) é o excesso e

$$k_1 = \left(\frac{P}{a}\right) MM_P \quad k_2 = MM_A + \left(\frac{b}{a}\right) MM_B \quad k_3 = \left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{MM_B}{100}\right)$$

em que MM_P , MM_A e MM_B são as massas molares do produto e dos reagentes estequiométricos, a , b e p são os coeficientes estequiométricos, A e B os reagentes estequiométricos e P o produto de uma síntese representada pela equação $A + b B \rightarrow p P + C$. No presente caso ($2 I_2 + Sn \rightarrow SnI_4$), $a = 2$, $b = 1$ e $p = 1$, o estanho está em excesso e os valores das constantes são: $k_1 = k_2 = 313,17$ e $k_3 = 0,59$. A expressão (2) é válida para qualquer reação de síntese com dois reagentes estequiométricos, com formação ou não de coprodutos (para o caso de três reagentes estequiométricos ver expressão semelhante no Material Suplementar de [30]). A expressão 2 mostra que a RME aumenta com o rendimento (y , no numerador) mas diminui quando o excesso aumenta (x , no denominador), suportando a discussão acima. Além disso, os valores de RME calculados por esta expressão, incluídos na Tabela S1 (última linha), apresentam concordância perfeita com os valores experimentais, comprovando a qualidade destes. Em suma, a expressão 2 mostra que um maior rendimento da reação favorece a produtividade atômica, mas um maior excesso de reagente deteriora-a – mas, se o aumento de excesso provocar um aumento substancial de rendimento, o efeito final pode ser lucrativo quanto à eficiência de aproveitamento de átomos dos reagentes estequiométricos no produto, dependendo, no entanto, dos valores das constantes da expressão 2.

Finalmente, um quinto e último aspeto diz respeito à aferição de resíduos, que pode ser feita por duas métricas alternativas, o fator E e a MI (ver valores na Tabela S1). Os valores obtidos para as duas métricas são semelhantes, uma consequência do grau elevado de materialização devida aos solventes (ver atrás). O cálculo do fator E é mais elaborado que o da MI, pelo que se optou por esta para usar na discussão a seguir. A variação de MI nestas experiências (ver a Figura 2B) resulta fundamentalmente do rendimento (não se alteraram as massas de solventes das exp. 1 e 2 ou exp. 3 e 4). Como o numerador é a soma das massas dos reagentes estequiométricos e dos solventes, sendo a massa de solventes muito mais elevada, a variação do excesso não tem efeito relevante no valor de MI. Por outro lado, o rendimento tem, porque o denominador da fórmula de cálculo da métrica é a massa do produto (ver a Tabela 1) e quanto menor for o rendimento menor é esta. Por isso, as exp. 3 e 4 têm os valores de MI mais baixos que as exp. 1 e 2 porque o rendimento aumentou bastante (de 45-50% para mais de 80%), apesar da massa de solventes (58 g) ser superior relativamente à das experiências 1 e 2 (45 g).

4.2. Facetas da verdura material ilustradas pela síntese do iodeto de estanho(IV)

A síntese do SnI_4 exemplifica vários aspetos importantes das métricas de verdura material e sua utilização. Em

primeiro lugar, evidencia que não se deve usar a AE sozinha: esta métrica, de valor fixo para cada reação, afere apenas a potencialidade do processo de síntese poder ser verde – é uma condição necessária, mas não suficiente para a verduza material referente ao aproveitamento dos átomos dos reagentes estequiométricos ser elevada. Para confirmar se uma potencialidade elevada se concretiza, é necessário calcular a RME, a qual capta os efeitos das condições experimentais sobre esta componente da verduza material. Os resultados mostram como a RME pode apresentar variações apreciáveis com a alteração das condições experimentais (ver Tabela S1).

Em segundo lugar, o exemplo faz sentir a importância do rendimento ser elevado para se obter um valor de RME elevado, próximo da AE, o seu limite superior – um rendimento elevado é uma condição necessária, mas não suficiente, para obter verduza material, porque esta é também afetada pela proporções dos reagentes. Este aspeto é ilustrado pela melhoria da RME quando se diminuiu o excesso de estanho para um valor quase nulo (proporções quase estequiométricas). Só deve usar-se excessos de reagentes quando necessário e na quantidade mínima requerida. Para reações cuja ocorrência seja determinada pela termodinâmica (diminuição elevada da energia livre de Gibbs) não são necessários, em geral, excessos elevados, embora, mesmo nestes casos, pareçam ser comuns em protocolos educacionais, p. ex. síntese do sulfato de tetra-amoniacobre(II) [31], e outras [32,33]. Esta situação é provavelmente uma herança histórica que remonta ao período a seguir à descoberta da lei de Guldberg e Waage ou da ação das massas (1879) [34], e que o aumento de conhecimentos sobre o controlo termodinâmico vs cinético das reações não chegou a corrigir – mas a correção deve ser feita pela QV! Em suma, a RME (e não a AE) é a métrica que capta a verduza material referente à produtividade dos átomos dos reagentes efetivamente conseguida quando se realiza uma síntese.

Um terceiro aspeto evidenciado pela síntese do SnI_4 é que as métricas de resíduos, MI ou fator E, variaram pouco com as alterações nas condições de realização da síntese. Esta situação resulta de as substâncias auxiliares (solventes) serem usadas em quantidades muito superiores às dos reagentes estequiométricos – uma situação muito comum nas sínteses realizadas em meio líquido.

Em quarto lugar, a síntese mostra o importante papel das métricas de verduza material em síntese verde: são essenciais para obter informação sobre detalhes da materialização das reações químicas que permitam maximizar a verduza material. A partir dos resultados apresentados na Figura 2, como a verduza material máxima foi obtida na experiência 4, seria de escolher o protocolo desta para a realização da síntese em laboratório.

Em suma, este exemplo permite compreender bem a complexidade da verduza material da síntese, mostrando como esta depende das massas das variadas substâncias nela usadas. As substâncias têm duas funções diferentes, aportar átomos ao produto (reagentes estequiométricos) e auxiliar a promoção da reação (solventes e outras substâncias auxiliares), das quais só a primeira contribui para a produtividade do aproveitamento dos átomos – a segunda significa desperdício de átomos em resíduos. A aferição do

bom aproveitamento e do desaproveitamento da matéria exige várias métricas diferentes, a AE e a RME para avaliar o aproveitamento dos átomos dos reagentes estequiométricos e a MI ou o fator E para estimar o desperdício em resíduos. No caso da síntese do SnI_4 a comparação global dos valores das métricas mostra que a maior verduza material foi obtida na experiência 4, que apresentou o valor máximo para RME (= 83,6%) e o valor mínimo para a MI (= 20,0): as condições de realização da síntese nesta experiência permitiram incorporar no produto uma fração maior dos átomos dos reagentes com produção de menos resíduos. Esta é a meta da QV no manuseamento da matéria nas sínteses – otimizar a materialização dos processos de síntese. A verduza material ótima, aferida pelas métricas de massa da QV, é o que permite um bom aproveitamento da matéria usada na síntese, importante para praticar síntese verde.

Finalmente, como observação lateral, será de referir que o conteúdo deste artigo está longe de esgotar o tema das métricas de verduza. Além da matéria, há outros aspetos da reação química com influência na verduza que exigem metrificação, por exemplo a energia. O programa refere o objetivo de “economizar energia” [1, p. 13], o que passa por usar métricas de uso de energia na síntese [35–37]. A análise dos variados impactos ambientais das sínteses passa também por usar uma bateria de métricas que inclua métricas de outros tipos. Por outro lado, para uma avaliação mais global da verduza podem usar-se métricas holísticas [5,38]. Em suma, a avaliação da verduza de um processo de síntese não pode ser realizada com um único tipo de métrica, exigindo um conjunto criteriosamente escolhido de métricas de diversos tipos – só o seu uso paralelo permite comprovar que se está a praticar realmente QV.

5. Conclusões

O trabalho realizado revela que a forma usada para a introdução da economia atômica no programa do ensino secundário por meio de prescrições vagas, sem definição cuidadosa de objetivos globais e específicos, bem como dos conceitos básicos e ferramentas, é imprópria; a análise dos manuais evidencia que, apesar de os esforços dos seus autores para responder ao repto lançado nos programas serem de louvar, incluem conteúdos pouco assentes quanto a conceitos e práticas e contêm algumas afirmações imprecisas ou mesmo erróneas.

Em particular, o programa ignora que a avaliação do nível de materialização das reações de síntese por métricas de verduza material é complexa, porque exige informação a duas dimensões diferentes – reagentes estequiométricos e substâncias auxiliares - requerendo por isso uma bateria de métricas. A AE, isoladamente, não chega para aferir a verduza material efetiva da síntese quanto à produtividade dos átomos dos reagentes realmente obtida na sua realização experimental, que varia com as condições desta, como a síntese do SnI_4 exemplifica bem. Para capturar este aspeto, a bateria inclui a métrica RME. Por sua vez, a avaliação do efeito dos materiais auxiliares na verduza material exige uma terceira métrica, a MI ou o fator E. O cálculo destas métricas para a síntese do SnI_4 esclarece bem o papel e alcance de cada uma delas na avaliação da verduza material. Em suma, a exclusão destas métricas constitui uma grave

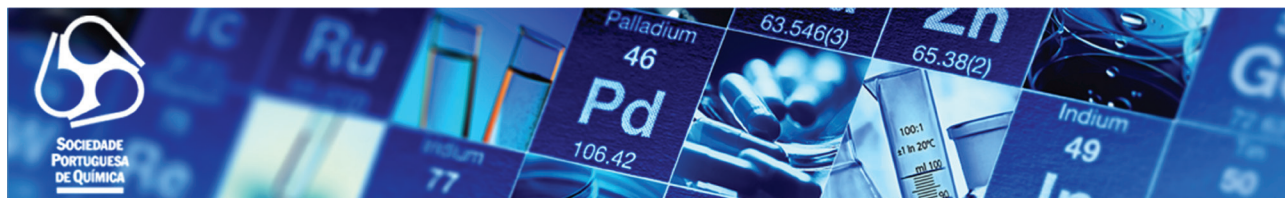
lacuna do programa, que impede uma apresentação correta e clara do conceito de verdura material – um conceito fundamental da QV.

Agradecimentos

O trabalho de MGTCR e RCCD recebeu apoio financeiro da União Europeia (fundos FEDER POCI/01/0145/FEDER/007265) e de fundos nacionais (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) no âmbito do Acordo de Parceria PT2020 UID/QUI/50006/2013.

Referências

- [1] DGE – Programa e Metas Curriculares de Física e Química A: http://www.dge.mec.pt/sites/default/files/Secundario/Documentos/Documentos_Disciplinas_novo/Curso_Ciencias_Tecnologias/Fisica_Quimica_A/programa_fqa_10_11.pdf (acedido em 30-01-2019).
- [2] Introdução do Ensino da Química Verde, como Suporte da Sustentabilidade, no Ensino Secundário (Programa Escolher Ciência – Ciência Viva, PEC 123, 2013/2014): http://educa.fc.up.pt/projeto_pagina.php?id_projecto=18 (acedido em 30-01-2019).
- [3] T.C.M. Pires, J.R.M. Pinto, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, Introdução do Ensino da Química Verde, como Suporte da Sustentabilidade, no Ensino Secundário, Comunicação, XXIV Encontro Nacional da SPQ, Coimbra, 2015.
- [4] A.A.S.C. Machado, *Química – Bol. SPQ* n.º 107 (2007) 47–55.
- [5] A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **37** (2014) 1094–1109.
- [6] P.T. Anastas, J.C. Warner, “Green Chemistry: Theory and Practice”, Oxford University Press, London, 1998.
- [7] A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **34** (2011) 535–543.
- [8] U.S. Government, “Pollution Prevention Act of 1990”, 42 USC (1990) 13101–13109.
- [9] P.T. Anastas, C.A. Farris (eds), “Benign by Design – Alternative Synthetic Design for Pollution”, ACS, Washington (DC), 1994.
- [10] P.T. Anastas, T.C.A. Williamson (eds), “Green Chemistry - Designing Chemistry for the Environment”, ACS, Washington (DC), 1996.
- [11] A.A.S.C. Machado, *Química – Bol. SPQ* **42** (2018) 165–169.
- [12] R.A. Sheldon, *Catalysis, the Atom Utilization Concept and Waste Minimization*, in D.T. Sawyer, A.E. Martell (eds), “Industrial Environmental Chemistry”, pp. 99–119, Plenum Press, NY, 1992.
- [13] R.A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)* (1992) 903–906.
- [14] R.A. Sheldon, *Green Chem.* **9** (2007) 1273–1283.
- [15] B.M. Trost, *Science* **254** (1991) 1471–1477.
- [16] A.D. Curzons, D.J.C. Constable, D.N. Mortimer, V.L. Cunningham, *Green Chem.* **3** (2001) 1–6.
- [17] D.J.C. Constable, A.D. Curzons, V.L. Cunningham, *Green Chem.* **4** (2002) 521–527.
- [18] A. Steinbach, R. Winkenbach, *Chem. Eng.* **107** (2000) 94–104.
- [19] M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *Green Chem. Lett. Rev.* **6** (2013) 1–18.
- [20] A.A.S.C. Machado, “Introdução às Métricas da Química Verde – Uma visão sistêmica”, Universidade de Florianópolis, Florianópolis, 2014.
- [21] C. Rodrigues, C. Santos, L. Miguelote, P. Santos, “Química 11 – Manual do professor”, Areal Editores, Porto, 2016.
- [22] J. Paiva, A.J. Ferreira, M.G. Matos, C. Morais, C. Fiolhais, “Novo 11Q”, Texto Editores, Lisboa, 2016.
- [23] M.C. Dantas, M.D. Ramalho, “Novo Jogo de Partículas – 11º ano”, Texto Editores, Lisboa, 2016.
- [24] A. Marques, F. Coelho, F. Soares, “Química entre nós 11”, Santillana, Barcarena, 2016.
- [25] C.C. Silva, C. Cunha, M. Vieira, “Eu e a Química 11”, Porto Editora, Porto, 2016.
- [26] T.S. Simões, M.A. Queirós, M.O. Simões, “Há Química entre nós 11”, Porto Editora, Porto, 2016.
- [27] Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sintese/28/75/G> (acedido em 30-01-2019).
- [28] Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/sintese/28/75/F> (acedido em 30-01-2019).
- [29] Iodeto de estanho (IV): <http://educa.fc.up.pt/pedagogiadaquimicaverde/qv/sintese.php?id=60> (acedido em 30-01-2019).
- [30] R.C.C. Duarte, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *J. Chem. Educ.* **94** (2017) 1255–1264.
- [31] M.G.T.C. Ribeiro, D.A. Costa, A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **33** (2010) 759–764.
- [32] M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 947–953.
- [33] M.G.T.C. Ribeiro, D.A. Costa, A.A.S.C. Machado, *Green Chem. Lett. Rev.* **2** (2010) 149–159.
- [34] K.J. Laidler, “The World of Physical Chemistry”, Oxford UP, Oxford, 1995.
- [35] D.A. Costa, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, A importância do “work-up” para a verdura de sínteses, Comunicação, XVIII Encontro Luso-Galego de Química, Vila Real, 2012: http://educa.fc.up.pt/investigacao_artigo.php?id=138 (acedido em 30-01-2019).
- [36] T.C.M. Pires, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, *Quím. Nova* **41** (2018) 335–365.
- [37] M.J. Borges, M.G.T.C. Ribeiro, A.A.S.C. Machado, Novas métricas laboratoriais de verdura de sínteses: energia e tempo, Comunicação, XVIII Encontro Luso-Galego de Química, Vila Real, 2012: http://educa.fc.up.pt/investigacao_artigo.php?id=135 (acedido em 30-01-2019).
- [38] Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde: <http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/ensinos> (acedido em 30-01-2019).



Química para os mais novos

Marta C. Corvo

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



Introdução

A actividade proposta nesta edição pretende demonstrar a relação entre o dióxido de carbono atmosférico e a acidez nas águas dos oceanos. Com uma experiência simples poderemos reflectir sobre o efeito da nossa pegada no planeta.

Oceanos ácidos

Material:

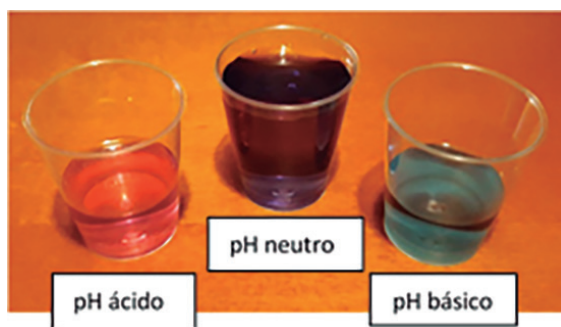
- Vinagre
- Hidrogenocarbonato de sódio
- Água
- Água gaseificada
- Solução de indicador de couve roxa (100 ml)
- Copos de plástico de tamanhos diferentes (20 ml, 80 ml e 200 ml)
- Dois copos graduados
- Uma colher
- Marcador



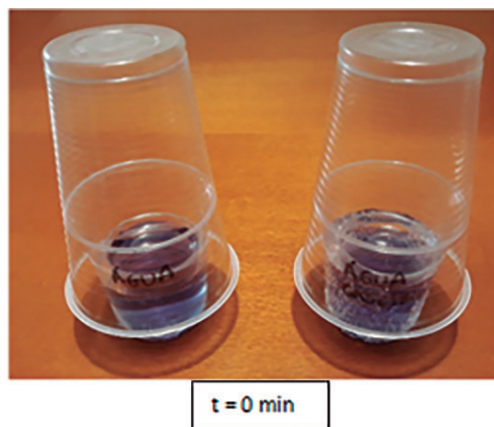
Nota: o hidrogenocarbonato de sódio pode encontrar-se em supermercados com a designação bicarbonato de sódio.

Procedimento:

1. Preparar a solução de indicador de couve roxa de acordo com as instruções apresentadas no QUÍMICA – Boletim da SPQ nº 121 (2011), pág. 69 e deixar arrefecer completamente.
2. Transferir 15 ml de solução de indicador de couve roxa para dois copos de 20 ml – estes serão os copos referência.
3. Adicionar algumas gotas de vinagre ao primeiro copo e $\frac{1}{4}$ de colher de hidrogenocarbonato de sódio ao segundo. Observar a cor resultante. A coloração desenvolvida no copo com vinagre é característica de soluções com pH ácido, e a desenvolvida no copo do hidrogenocarbonato é característica de soluções com pH básico.



4. Transferir 20 ml de solução de indicador para dois copos de 20 ml. Estas serão as nossas soluções teste.
5. Com o auxílio do marcador, identificar dois copos de 80 ml com **ÁGUA** e **ÁGUA GASEIFICADA**.
6. Transferir cerca de 15 ml de água e de água gaseificada para os respetivos copos.
7. Colocar com cuidado um copo da solução de indicador dentro de cada um dos copos de **ÁGUA** e **ÁGUA GASEIFICADA**, e tapar rapidamente com o copo maior invertido sobre cada um deles



8. Observar a cor inicial das soluções de indicador.
9. Aguardar cerca de 30 minutos e observar novamente a cor de cada uma das soluções de indicador.



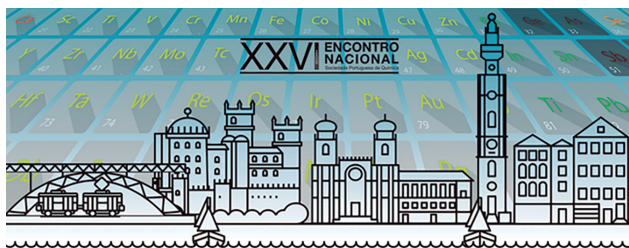
Explicação:

Os indicadores universais são substâncias que apresentam cores diferentes quando as juntamos aos ácidos ou às bases. Este é o caso do indicador da couve roxa. Quando lhe juntámos um ácido como o vinagre, a solução mudou de cor para avermelhado. Quando juntámos uma base, como o hidrogenocarbonato de sódio, a solução mudou de cor para azul esverdeado. Quando não observámos mudança de cor significa que a solução testada era neutra. Iniciámos a atividade verificando o pH das soluções referência, para podermos interpretar as alterações seguintes durante a experiência. No teste efetuado, a solução de indicador que esteve em contacto com ÁGUA não sofreu qualquer alteração na coloração, o que significa que permaneceu neutra. Na solução de indicador que esteve em contacto com ÁGUA GASEIFICADA, observou-se uma mudança de azul para cor de rosa. Esta alteração indica-nos que a solução ficou com um pH ácido. Na ÁGUA GASEIFICADA, o gás existente na água é dióxido de carbono (CO_2) que, fora da garrafa começa a libertar-se. Como cada copo ficou coberto, o CO_2 libertado da ÁGUA GASEIFICADA ficou em contacto com a solução de indicador. Este CO_2 reagiu com a água formando ácido carbónico. Também podemos observar uma alteração semelhante soprando através de uma palhinha para a solução de indicador de couve roxa (A \rightarrow B).

O CO_2 na atmosfera faz com que a Terra e sua atmosfera se tornem mais quentes. Além disso, o CO_2 pode, tal como observámos, tornar a água mais ácida. Este é um problema grave nos oceanos. A acidificação dos oceanos afeta todo o tipo de espécies marinhas, sendo particularmente prejudicial para os corais.

**Bibliografia**

[1] Adaptado de <http://www.middleschoolchemistry.com/lessonplans/chapter6/lesson10> consultado em 26 de janeiro de 2019.



XXVI Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

2019 é o ano do Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química. O XXVI Encontro decorrerá na Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, de 21 a 23 de julho de 2019. Tendo em conta que o ano de 2019 é o ano internacional da Tabela Periódica, este encontro tem como mote a “Tabela Periódica” sendo de destacar os tópicos seguintes:

- A Tabela Periódica e os Elementos da Vida (saúde, alimentação e ambiente)
- Tabela Periódica Luminescente (materiais, energia e nanotecnologia)
- A Tabela Periódica na sala de aula (comunicação, cultura e ensino)

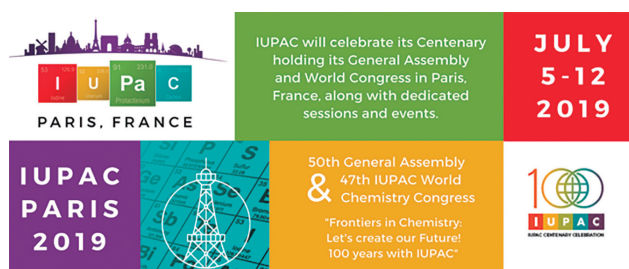
Assim, na qualidade de Presidente da SPQ e de organizador do encontro, convido todos os membros da comunidade de Química Nacional para participarem no referido Encontro e homenagear a Tabela Periódica.

Conjuntamente com as divisões e os grupos da SPQ, estamos a trabalhar num programa científico de excelência e desafiador em termos das novas áreas da química e tendências. Para isso já contamos com um leque de oradores estrangeiros de reconhecido mérito ao qual se irão juntar oradores nacionais que se têm destacado nas suas áreas de investigação.

Espera-se que este encontro reúna investigadores de diferentes áreas de conhecimento da química, desde cientistas seniores a jovens cientistas, para discutir e partilhar as suas últimas conquistas num ambiente inspirador e acolhedor. Será também uma excelente oportunidade para desfrutar da encantadora cidade do Porto, classificada como Património Mundial pela UNESCO e gozar da boa hospitalidade das gentes desta cidade. Venham todos celebrar a “Tabela Periódica” no XXVI Encontro da SPQ.

Artur Silva (Presidente da SPQ)

Mais informações disponíveis em: xxvienspq.eventos.chemistry.pt



IUPAC 2019 — 47th Congress & 50th General Assembly and Centenary Celebration

A celebração do centenário da criação da IUPAC acontecerá em Paris, de 5 a 12 de julho, em simultâneo com a 50.^a Assembleia Geral e 47.^o Congresso Mundial.

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sucedeu à IACS (International Association of Chemical Societies) em 1919 com o objetivo de “organizar a permanente cooperação entre as sociedades químicas dos países aderentes, coordenar os seus recursos técnicos e científicos e contribuir para o progresso da química em todos os aspetos da área”. O alcance da sua missão é evidente, e culmina com a celebração do centenário da sua existência no mesmo ano em que se celebram os 150 anos da tabela periódica.

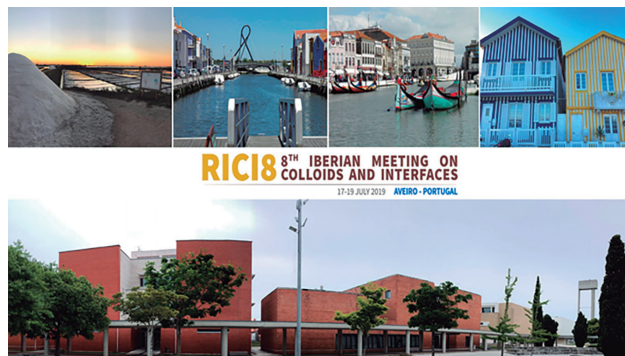
O evento encontra-se dividido em duas partes: a realização da 50.^a Assembleia Geral, entre 5 e 12 de julho, e o 47.^o Congresso Mundial entre 7 e 12 de julho no Palais des Congrès de Paris.

- O Encontro estará dividido em diversos temas:
 - Química para a vida
 - Química para energia e recursos
 - Química para o ambiente
 - Química e sociedade
 - Educação em Química
 - IUPAC e a Química
 - Jovens cientistas
 - Simpósios especiais

Tratando-se de um encontro mundial, o evento contará com um riquíssimo painel de oradores, muitos dos quais já reconhecidos pela atribuição do prémio Nobel da Química.

O registo a custo reduzido é possível até 31 de maio de 2019.

Mais informações disponíveis em: www.iupac2019.org



RICI8 — 8th Iberian Meeting on Colloids and Interfaces

A 8.^a Reunião Ibérica de Coloides e Interfaces (RICI) irá decorrer de 17 a 19 de julho de 2019, na Universidade de Aveiro. A RICI é uma conferência promovida pelo Grupo Especializado de Coloides e Interfaces (GECI) da Real Sociedad Española de Química (RSEQ) e pela Real Sociedad Española de Física (RSEF), e o Grupo de Coloides, Polímeros e Interfaces da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ). Esta reunião tem como objetivo reunir as comunidades espanhola e portuguesa que partilham interesses em temas relacionados com a ciência de colóides e interfaces, promovendo a discussão científica e fomentando a cooperação a nível internacional, deste modo convocando investigadores de todas as partes do mundo.

Os diversos tópicos visados pelo RICI8 incluem:

- Coloides, biocoloides, nanopartículas e nanociência coloidal
- Superfícies, interfaces e filmes
- Polímeros, espumas, emulsões, cristais líquidos e géis
- Ciência e tecnologia de surfactantes
- Materiais avançados e sua caracterização
- Teoria e modelação aplicada a materiais moles
- Métodos experimentais em ciência coloidal e de interfaces
- Coloides e superfícies em tecnologias ambientais e de energia

Mais informações disponíveis em: www.iupac2019.org

AGENDA

maio de 2019

5 – 10 de maio de 2019, Les Diablerets, Suíça

Tackling the Carbon Dioxide Challenge for a Sustainable Future

www.grc.org/carbon-capture-utilization-and-storage-conference/2019

16 – 17 de maio de 2019, Guimarães, Portugal

4th International Conference on Energy & Environment: bringing together Engineering and Economics (ICEE 2019)

coutin68.wixsite.com/icee2019

26 – 31 de maio de 2019, Cairns, Austrália

13th International Conference on Fundamentals of Adsorption (13FOA)

foa2019.com

29 – 31 de maio de 2019, Lisboa, Portugal

The Plastics Heritage Congress 2019

plasticsheritage2019.ciuhct.org

20 de Maio – 1 de junho de 2019, Vila Real, Portugal

1.º Congresso Internacional de História da Ciência no Ensino

www.utad.pt/gform/event/1o-congresso-internacional-de-historia-da-ciencia-no-ensino

junho de 2019

2 – 6 de junho de 2019, Lecce, Itália

14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC2019)

ismsc2019.eu

10 – 13 de junho de 2019, Caparica, Portugal

3rd International Caparica Conference in Antibiotic Resistance 2019 (IC2AR 2019)

www.ic2ar2019.com

10 – 13 de junho de 2019, Cracóvia, Polónia

EFMC-ACSMEDI MedChem Frontiers 2019

www.medchemfrontiers.org

11 – 13 de junho de 2019, Reston, Virginia, EUA

23rd Annual Green Chemistry & Engineering Conference and 9th International Conference on Green and Sustainable Chemistry

www.gcande.org

16 – 20 de junho de 2019, Tessalónica, Grécia

17th International Conference on Chemistry and the Environment

icce2019.org

17 – 18 de junho de 2019, Londres, Reino Unido

4th International Congress on Organic Chemistry and Advanced Drug Research

organicchemistry.pulsusconference.com

17 – 19 de junho de 2019, Porto, Portugal

EuroFoodChem XX

xxeurofoodchem.eventos.chemistry.pt

17 – 19 de junho de 2019, Valência, Espanha

2nd Euro Chemistry Conference

chemistry-conference.com

24 – 27 de junho de 2019, Lisboa, Portugal

1st International Meeting on Deep Eutectic Systems

eventos.fct.unl.pt/desmeeting2019

26 – 30 de junho de 2019, Portoroz-Portorose, Eslovénia

6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-6)

eaaop6.ki.si

julho de 2019

1 – 3 de julho de 2019, Porto, Portugal

4th International Conference on Natural Fibers (ICNF2019)

www.icnf2019.fibrenamics.com

5 – 12 de julho de 2019, Paris, França

IUPAC 2019 — 47th Congress & 50th General Assembly and Centenary Celebration

www.iupac2019.org

8 – 11 de julho de 2019, Caparica, Portugal

VI International Caparica Conference on Analytical Proteomics 2019 (ICAP 2019)

www.icap2019.com

8 – 12 de julho de 2019, Paris, França

International Conference on Magnetic Fluids (ICMF 2019)

premc.org/conferences/icmf-magnetic-fluids

17 – 19 de julho de 2019, Aveiro, Portugal

8th Iberian Meeting on Colloids and Interfaces (RICI8)

rici8.eventos.chemistry.pt

22 – 26 de julho de 2019, Alicante, Espanha

18th International Conference on Density-Functional Theory and its Applications

www.dft2019.es

24 – 26 de julho de 2019, Porto, Portugal

XXVI Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química
xxvienspq.eventos.chemistry.pt

28 – 31 de julho de 2019, Lisboa, Portugal

Natural Products in Drug Discovery and Human Health
(NatProdDDH)
www.ff.ul.pt/pselisbonmeeting2019

29 de julho – 2 de agosto de 2019, Maastricht, Holanda

12th International Conference on the History of Chemistry
(12ICHC)
www.ichc2019.org

setembro de 2019

1 – 5 de setembro de 2019, Estocolmo, Suécia

European Congress and Exhibition on Advanced Materials
and Processes (EUROMAT 2019)
euromat2019.fems.eu

1 – 5 de setembro de 2019, Istambul, Turquia

Euroanalysis XX Conference
euroanalysis2019.com

1 – 5 de setembro de 2019, Atenas, Grécia

EFMC International Symposium on Advances in Synthetic
and Medicinal Chemistry (EFMC-ASMC'19)
www.efmc-asmc.org

2 – 6 de setembro de 2019, Lisboa, Portugal

1st International Conference on Noncovalent Interactions
(ICNI 2019)
icni2019.eventos.chemistry.pt

3 – 6 de setembro de 2019, Évora, Portugal

International Symposium on Synthesis and Catalysis 2019
(ISySyCat2019)
isysycat2019.eventos.chemistry.pt

8 – 11 de setembro de 2019, Sevilha, Espanha

International Symposium on Dyes & Pigments: Modern
Colorants; The Synthesis and Applications of π -Systems
www.elsevier.com/events/conferences/international-sym-
posium-on-dyes-and-pigments

9 – 12 de setembro de 2019, São Petersburgo, Rússia

21st Mendeleev Congress on General and Applied Chemis-
try
iupac.org/event/21st-mendeleev-congress-on-general-and-
-applied-chemistry

11 – 13 de setembro de 2019, Lisboa, Portugal

24th European Nitrogen Cycle Meeting
24encm.eventos.chemistry.pt

15 – 20 de setembro de 2019, Moscovo, Rússia

International Conference Catalysis and Organic Synthesis
(ICCOS-2019)
iccos2019.ru

novembro de 2019

4 – 7 de novembro de 2019, Caparica, Portugal

3rd International Caparica Conference on Pollutant Toxic
Ions and Molecules 2019 (PTIM 2019)
www.ptim2019.com

4 – 7 de novembro de 2019, Caparica, Portugal

2nd International Caparica Conference in Translational Fo-
rensics 2019 (FORENSICS 2019)
www.forensics2019.com

dezembro de 2019

2 – 5 de dezembro de 2019, Caparica, Portugal

3rd International Caparica Christmas Conference on Trans-
lational Chemistry 2019 (IC3TC 2019)
www.ic3tc2019.com

Passado



A Sociedade Portuguesa de
Química (SPQ) foi fundada
em Dezembro de 1911.

Publica desde 1977 um
boletim trimestral
QUÍMICA.



Presentemente está
envolvida na publicação
de quinze revistas
europeias de grande
prestígio no âmbito da
sociedade internacional
ChemPubSoc Europe.

Presente e Futuro

