

Boletim da Sociedade
Portuguesa de Química

5,00 € - Distribuição
gratuita aos sócios da SPQ

julho-setembro
Vol. 45 | N.º 162 | 2021

Química





Ongoing

185

ALMADA – O Desvendar da Arte da Pintura Mural de Almada Negreiros (1938-1956) | **185**

DynamicDye: Desenvolvimento de Naftopiranos Sensíveis à Luz com Maior Velocidade de Coloração/Descoloração | **186**

Editorial | 154

Direção | 155

Perspetiva | 157

In Memoriam | 160

Notícias

161

Livros | 171

Interação Química

173

Fernanda Costa - Retrato

Atualidades Científicas | 181

Artigos

187

Podem as Redes Metal-Orgânicas Ajudar no Diagnóstico de Vírus? | **187**

Triptantrina: da Natureza ao Laboratório | **195**

Um Exemplo Nacional para a Produção de Fibras Lyocell¹ | **201**

Identificação da Origem de Derrames Petrolíferos com Critérios não Paramétricos de Dados de GC-MS | **209**

Águas Oleosas Contaminadas: Ameaças, Tratamentos e Desafios | **216**

Nas Redes | 225

Química Entre Nós | 226

Espaço dos Mais Novos | 228

Destques | 231

Agenda | 233



A SPQ está de parabéns. O Presidente da República condecorou a SPQ como Membro Honorário da Ordem da Instrução Pública pelos altos serviços prestados à causa da educação e do ensino, em particular pelo trabalho desenvolvido na promoção da investigação da Química junto dos jovens que frequentam o ensino secundário em Portugal. Trata-se de um reconhecimento que engrandece uma Sociedade que continuará, com estímulo renovado, a estar atenta às responsabilidades e desafios atuais e a honrar os seus objetivos estatutários de “promover, cultivar e desenvolver, em Portugal, a investigação, o ensino e a aplicação da Química e das Ciências com esta mais diretamente relacionadas”.

O QUÍMICA, enquanto principal meio de informação impresso da SPQ, é parte ativa na prossecução destes objetivos. Torna-se, pois, oportuno renovar o pedido para que sócios, Delegações, Divisões e Grupos da SPQ e outros leitores do QUÍMICA tenham uma participação ativa nos seus conteúdos através do envio de propostas de textos para publicação. Na submissão de artigos para revisão por pares existe uma oportunidade para que, de uma forma mais didática ou de divulgação, se possa dar uma panorâmica da investigação na área da Química (ou em áreas onde a Química desempenha um papel relevante) que se faz no nosso país ou conhecer o trabalho dos investigadores portugueses no estrangeiro. Textos vocacionados para a área do Ensino e História da Química são também relevantes. Numa altura em que as ações de formação da SPQ para professores têm tido bastante procura, é importante que se divulguem conteúdos que possam ser úteis para esses docentes. Os artigos submetidos ao QUÍMICA são atualmente pré-publicados *online* (b-quimica.spq.pt/manuscritos-aceites) assim que aceites para publicação. O sistema DOI, recentemente implementado para todos os conteúdos, permite dar uma maior visibilidade, alcance e impacto aos textos publicados. Neste contexto, convida-se o leitor a visitar a nova página *web* do QUÍMICA (b-quimica.spq.pt). Mais apelativa, permite uma navegação imediata pelos conteúdos da publicação.

Neste número, um conjunto de autores elegeu o QUÍMICA para divulgar o seu trabalho. Fala-se do papel dos MOFs no diagnóstico de vírus, de como a natureza continua a ser uma fonte importante para a obtenção de moléculas e materiais com elevado interesse científico e tecnológico, do papel da química analítica na identificação da origem de derrames petrolíferos e dos desafios que se colocam no tratamento de águas oleosas contaminadas. A Interação Química mostra que nos devemos orgulhar da investigação química que realizamos em Portugal há mais de um século e da herança recebida dos antigos professores portugueses de química.

Numa altura em que se está a iniciar um novo ano letivo, que se pretende dentro da normalidade, felicitamos todos os alunos que concorreram e entraram no ensino superior em cursos de química ou em áreas relacionadas. A procura por estes cursos foi significativa, o que demonstra o contínuo interesse pela Ciência Central por parte dos jovens. O papel dos professores que os acompanharam durante os seus percursos académicos e que naturalmente contribuíram para este resultado deve ser igualmente valorizado. Quem sabe, se os novos alunos não seguirão as pisadas de químicos de renome, como é o caso dos recém laureados com o prémio Nobel da Química Benjamin List e David W. C. MacMillan. Porque... *Pelo sonho é que vamos, / Comovidos e mudos. / Chegamos? Não chegamos? / Haja ou não frutos, / Pelo Sonho é que vamos. / Basta a fé no que temos. / Basta a esperança naquilo / Que talvez não teremos. / Basta que a alma demos, / Com a mesma alegria, / Ao que desconhecemos / E ao que é do dia-a-dia. / Chegamos? Não chegamos? / -Partimos. Vamos. Somos.* (“Pelo Sonho é que Vamos”, Sebastião da Gama).

>

Paulo Mendes

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

PROPRIEDADE DE SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

NIPC: 501 139 265

ISSN 0870 – 1180

Registo na ERC n.º 125 525

Depósito Legal n.º 51 420/91

Publicação Trimestral

N.º 162, julho-setembro 2021

REDAÇÃO, EDIÇÃO E ADMINISTRAÇÃO

Av. da República, 45 – 3.º Esq. – 1050-187 Lisboa

Tel.: 217 934 637 - Fax: 217 952 349

bspq@uevora.pt • www.spq.pt**Diretor:** Paulo Mendes**Diretores-adjuntos:** Ana Paula Esteves, Bruno

Machado, Maria José Lourenço, Marta Piñeiro Gómez,

Vasco D.B. Bonifácio

Comissão de Aconselhamento Editorial:

Augusto Tomé, Helder T. Gomes, João Paulo R. F.

André, Joaquim L. Faria, Jorge Morgado, Mário N.

Berberan-Santos

ESTATUTO EDITORIAL

Disponível em:

www.spq.pt/boletim/estatuto_editorial**PUBLICIDADE**

Sociedade Portuguesa de Química

secretariado@spq.pt**DESIGN GRÁFICO E PAGINAÇÃO**

Rodrigo Nina

www.rodrigonina.comrodrigo.pnina@gmail.com

Tel.: 964 819 822

IMPRESSÃO E ACABAMENTO

Tipografia Lessa

Pta dos Mogos, 157 – Z. Ind. de Vermoim

4470-343 Maia

+351 229 441 603

geral@tipografialessa.pt

Tiragem: 1.500 exemplares

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

PUBLICAÇÃO SUBSIDIADA PELA

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



■ Cerimónia restrita realizada no Palácio de Belém, a 5 de agosto de 2021, de entrega das insígnias pelo Presidente da República, Marcelo Rebelo de Sousa, ao Presidente da SPQ Artur Silva (à esquerda).
Créditos: © Rui Ochoa / Presidência da República.

Membro Honorário da Ordem da Instrução Pública

>
Joaquim Luís Faria

O Presidente da República condecorou como Membro Honorário da Ordem da Instrução Pública a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ). Numa cerimónia restrita realizada a 5 de agosto de 2021, no Palácio de Belém, recebeu as insígnias o Prof. Artur Silva (Universidade de Aveiro), Presidente da SPQ. Estiveram ainda presentes pela SPQ o Prof. Joaquim Faria (Universidade do Porto), Vice-Presidente, e o Prof. Adelino Galvão (Universidade de Lisboa), Secretário-Geral.

O título de Membro Honorário da Ordem da Instrução Pública destina-se a galardoar altos serviços prestados à causa da educação e do ensino. É atribuído a instituições que sejam pessoas coletivas de direito público ou de utilidade pública há, pelo menos, 25 anos.

Na fundamentação da atribuição pela Presidência da República foi determinante o trabalho desenvolvido na promoção da investigação das ciências fundamentais como a química, junto das camadas mais jovens do ensino secundário em Portugal.

Como Sociedade erudita, e uma das mais antigas de Portugal, foi nossa preocupação desde a fundação distinguir junto do público jovem e dos cidadãos o trabalho feito por todos os químicos nacionais na promoção da Química e das Ciências com esta mais diretamente relacionadas, e desta forma contribuir para a disseminação do conhecimento químico.

Com a presente agraciação, a SPQ tem agora acrescido o dever primordial de servir o interesse público, dignificando a Ordem atribuída por todos

os meios e em todas as circunstâncias, enquanto nos mantemos totalmente focados nos nossos objetivos em prol do ensino e do conhecimento, fruto da aplicação da investigação em química.

A atividade da SPQ exprime-se sobretudo ao nível da organização e apoio de encontros científicos nacionais, bilaterais e internacionais que reúnem eminentes químicos nacionais e internacionais, contribuindo assim para o capital científico nacional e para a sua projeção internacional. Ainda neste contexto, a SPQ concede por vezes o seu reconhecimento a eventos de elevada qualidade, com impacto na comunidade, e capaz de serem reconhecidos como um meio significativo para desenvolvimento de contactos e redes entre químicos e outros cientistas, especialmente jovens, capazes de potenciar uma forma de expressão global.

Estes eventos são vitais para a troca de ideias e para a partilha de conhecimentos. Acima de tudo são uma fonte de inspiração para os jovens investigadores. A retoma dos eventos presenciais vai exigir uma nova abordagem à forma de organizar e apoiar conferências.

Em face da necessidade de manter um nível de atividade significativo, ao mesmo tempo que era necessário responder aos constrangimentos da pandemia resultante da COVID-19, a SPQ realizou o seu XXVII Encontro Nacional de forma híbrida (14 a 16 de julho de 2021, Universidade do Minho, Braga). A Prof.^a Susana Costa (Escola de Ciências da Universidade do Minho) e a sua equipa montaram uma conferência híbrida capaz de colocar em contacto químicos de diferentes continentes, com diferentes fusos horários, num programa diverso e abrangente. O Encontro combinou apresentações ao vivo, com transmissões remotas, *workshops*, pré-conferências *online*, apresentações de prémios, tudo projetado numa plataforma que permitia a participação remota e presencial simultaneamente. Por muito atraente que possa parecer, isto não é possível sem um preço. E esse preço é um custo que muito dificilmente será sustentável para o enorme espectro de reuniões que compõem o portfólio da SPQ.

Durante o ano de 2021, diversas abordagens foram ensaiadas nos demais eventos da SPQ. A começar na participação no *Global Women Breakfast 2021* (fevereiro), e nos eventos SPQ realizados, como no 14.º Encontro de Química Física (março), no 7PYChem – 7th Portuguese Young Chemists Meeting, no 1st Spring Virtual Meeting on Medicinal Chemistry (maio), no 2.º Encontro do Grupo de Químicos no Estrangeiro – GQE (junho), no XV Encontro de Química dos Alimentos: Estratégias para a Excelência, Autenticidade, Segurança e Sustentabilidade Alimentar, e no 1.º Encontro Nacional de História



■ A comitiva presente na cerimónia constituída por Joaquim Faria, Vice-Presidente, Artur Silva, Presidente, e Adelino Galvão, Secretário-Geral (por ordem a partir da esquerda).
Créditos: © Rui Ochoa / Presidência da República.

da Química (setembro). E esperamos pelos que se avizinham, como sejam o IX Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação da Química – DEDQ (novembro), o XI Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos – ENCMP, e a II Reunião do Grupo do Carbono – RGC (dezembro). É um processo experimental em curso, que muito beneficia do génio e empenho das respetivas comissões organizadoras.

Novas formas, nascidas da combinação entre eventos presenciais, híbridos ou totalmente remotos, requerem novas abordagens, para se tirar partido das experiências destes dois últimos anos. É neste panorama em rápida evolução que a SPQ tem de adaptar as novas responsabilidades às novas exigências. É um processo inclusivo, diverso e exigente, em que todas as fontes de inspiração serão bem-vindas.



>

Joaquim Luís Faria

Vice-Presidente SPQ. Professor Associado com Agregação da FEUP. Investigador do LSRE-LCM. Coordenador da Linha Temática de Materiais do Laboratório Associado ALICE.

jlfaria@fe.up.pt

ORCID.org/0000-0002-6531-3978

Reflexão Sobre o Exame Nacional de Física e Química A (Prova 715) das 1.^a e 2.^a Fases de 2021

>
Ana Tavares Sousa

Na qualidade de sócia da SPQ, não posso ficar calada ao assistir à forma como o Ministério da Educação pretende avaliar os conhecimentos científicos de Física e de Química dos alunos do Ensino Secundário. Refiro-me ao Exame Nacional de Física e Química A (prova 715) de 2021.

Começemos pelo exame da 1.^a fase.

Os colegas Carlos Portela e Maria José Varela escreveram no jornal Observador de 10 de julho, sob o título *Exames que não servem para nada*, um artigo sobre a inutilidade destes exames. Este artigo foi também publicado no jornal Público, a 12 de julho. Concordo em absoluto com o expresso pelos colegas.

Mas muito mais há a dizer sobre este exame. É, no geral, um exame desajustado relativamente ao que é ministrado e trabalhado nas aulas de Física e Química A das escolas deste país ao longo dos dois anos de escolaridade em que a disciplina é lecionada e, ainda, do que pode ser aprendido e desenvolvido com a utilização de quaisquer dos manuais escolares aprovados. Muitos dos itens abordam temas não essenciais das aprendizagens.

Concordo ainda em absoluto que os itens dos exames devem estar estruturados de forma a que o aluno pense no problema e o resolva e não que mostre apenas que decorou uma série de leis e conceitos, não sabendo *a posteriori* como aplicá-los. Desejamos formar seres pensantes e não máquinas de aplicar fórmulas. Para tal, durante dois anos, treinamos os alunos no pensamento científico, dando-lhes os alicerces, ou seja, ensinamos-lhes as teorias básicas subjacentes a uma série de matérias científicas. O desenvolvimento dado a cada tema coaduna-se com a deficiente preparação que os alunos trazem atualmente do Ensino Básico e com a maturidade

inerente à faixa etária dos alunos. Falamos de jovens entre os 15 e os 17 anos. Por isso, o Ministério da Educação aprovou Programas e, mais tarde, Metas Curriculares e Aprendizagens Essenciais.

Quando um aluno realiza o exame de uma disciplina espera responder a questões que, de alguma forma, identifique com o trabalho que desenvolveu em sala de aula ao longo dos dois anos. Tal não acontece neste exame.

Começemos pela componente experimental, que tem um peso de 30% na avaliação da disciplina e sobre a qual há anos que professores e responsáveis pela educação em ciência batalham para que seja cumprida, bem ministrada, de modo a capacitar os alunos para o trabalho experimental em ciência, que é um trabalho fundamental e de rigor. Os programas de Física e de Química contemplam atividades laboratoriais obrigatórias e, quer programas quer manuais, sugerem ainda várias atividades experimentais de sala de aula. Exige-se o rigor científico na realização das experiências e no tratamento de dados. Exige-se ainda aos alunos rigor na linguagem científica.

Nenhuma atividade experimental obrigatória, ou outra relacionada com as matérias trabalhadas nas aulas, foi alvo de abordagem explícita neste exame. Ao invés, existem dois itens de Física onde se apresentam duas experiências históricas, uma delas pertencente ao programa, mas não como atividade experimental - a experiência de Joule -, e a outra uma experiência só abordada em licenciaturas de Física; nem nas disciplinas de Física Geral tal experiência é referida - a experiência de Hippolyte Fizeau.

Seguem-se as incongruências detetadas nestes itens. Na experiência de Joule é apresentado um esquema de montagem arcaico, condizente com a

época em que a mesma foi realizada, onde aparece um termómetro, aparentemente de mercúrio (ou outro líquido). Mas nos dados recolhidos nesta experiência registou-se um aumento de temperatura de 0,313 °C! Mesmo atualmente não se utilizam em trabalhos escolares, incluindo universitários, termómetros com esta sensibilidade (aliás, para alcançar esta sensibilidade, o princípio de funcionamento do termómetro não pode ser a dilatação de um líquido, como é sugerido na figura). Também nos itens desta questão é dito que a aceleração gravítica do local onde se realizou a experiência é 9,81 m s⁻². Nada haveria a contestar sobre esta informação e louvo que finalmente não arredondem o valor do g a 10 m s⁻², não fora o facto de na Tabela de Constantes fornecida no exame constar o valor de 10 m s⁻² para g ! Apesar de ser dito no enunciado da prova, na primeira página, *Utilize os valores numéricos fornecidos no enunciado dos itens*, o aparecimento de dois valores para a mesma grandeza confunde desnecessariamente o aluno.

A experiência de Hippolyte Fizeau, como já foi referido em outras publicações, apresenta um grau de dificuldade muito superior ao protagonizado pelo programa da disciplina. Pretende abordar os conceitos de movimento circular uniforme e de reflexão. Atualmente até a atividade laboratorial com movimento circular uniforme, que era obrigatória, foi retirada do programa e da reflexão dão-se as Leis e exemplificam-se aplicações atuais das mesmas.

No item 2 é apresentada a curva característica de um LED. Nas aulas, o aluno é obrigado a saber interpretar a curva característica de uma pilha e de um painel fotovoltaico. Dos LEDs apenas se fala e se exige que saiba que não têm um comportamento

óhmico. Apesar de ser solicitada a leitura de um gráfico e tal ser transversal, coloca-se novamente a questão das expectativas do aluno.

No item 10.2 solicita-se que o aluno escolha um ecrã de osciloscópio que representa dois sinais, I e II, dizendo que se fez o ajuste do sinal II, mas não referindo qual o ajuste feito, o que inviabiliza a escolha consciente da opção correta. Também este assunto e o facto de nas opções apresentadas os sinais estarem identificados apenas por cores (azul e vermelho), sem o respetivo número, já foi sobejamente comentado publicamente por vários colegas.

Passando à Química, no item 7 é apresentada a ionização de um ácido diprótico com as respetivas constantes de equilíbrio. Atualmente esta abordagem é trabalhada no 12.º ano de Química e não no 11.º ano. Aliás, de acordo com o Programa, a determinação de concentrações de espécies em equilíbrio na ionização de ácidos só é feita para ácidos monoproticos. Mais uma vez o grau de dificuldade do item é superior ao protagonizado pelo programa da disciplina e desadequado às aprendizagens e à maturidade dos alunos.

No item 5.3. pede-se a representação da *molécula de cloro* em vez de dicloro, ou seja, não é respeitada a nomenclatura da IUPAC, que para moléculas diatómicas homonucleares há muitos anos que está consolidada e é apresentada nos manuais quer do Ensino Básico quer do Ensino Secundário. As pseudo-notações de Lewis aceites posteriormente pela equipa do IAVE são outro atropelamento às normas vigentes em Química, mas os esclarecimentos emanados desta equipa para a classificação dos exames, assim como os critérios específicos de classificação, dariam para outro artigo de reflexão.

A estrutura do exame também não se entende;

■ Cabeçalho da prova de exame final nacional do ensino secundário da disciplina de Física e Química A, 1.ª fase, realizada em 2021.



Exame Final Nacional de Física e Química A

Prova 715 | 1.ª Fase | Ensino Secundário | 2021

11.º Ano de Escolaridade

Decreto-Lei n.º 55/2018, de 6 de julho

Duração da Prova: 120 minutos. | Tolerância: 30 minutos.

15 Páginas

o exame está estruturado em três partes, sendo a primeira de Física, em que todas as questões são de resposta obrigatória, a segunda de Química e a terceira novamente de Física. Nas duas últimas existem itens de resposta obrigatória e itens opcionais, sem haver separadores explícitos, à exceção de uma página em branco no meio do exame, entre a última questão de Química e as novas questões de Física.

Passemos agora à prova da 2.ª fase.

Esta prova está mais bem estruturada e organizada do que a da 1.ª fase. Divide-se entre itens de resposta obrigatória e itens de resposta opcional. No entanto continua a apresentar enunciados com incorreções de linguagem e falta de clareza e rigor. Verifica-se novamente a falta de itens que versem expressamente a componente experimental da disciplina e voltam a existir itens com um grau de dificuldade acima do protagonizado pelo Programa e até fora do Programa. Seguem-se alguns exemplos.

No item 1.1 a frase escrita não faz sentido. Lê-se *explique por que razão a energia de ionização dos átomos destes elementos (referindo-se ao cloro e ao bromo) tem tendência a diminuir ao longo do grupo*. Deveriam os autores querer dizer ... *a energia de ionização dos elementos deste grupo tem tendência...* Ou mais simples e mais lógico face ao escrito no início do item 1, ... *por que razão a energia de ionização do cloro é superior à do bromo*.

O item 1.3.1. apresenta um grau de dificuldade muito superior ao exigido pelo Programa, pelas Metas e pelas Aprendizagens Essenciais. Mais uma vez parece que os autores se esqueceram da faixa etária a que o exame se destina. O mesmo se aplica ao item 3.2.

No item 2.2.2. volta a não ser utilizada a unidade IUPAC para a capacidade térmica mássica e o enunciado é confuso, tendo erros de estrutura linguística (*repete numa dada zona... nessa zona*)

e de linguagem científica, pois não refere qual o intervalo de tempo em que se pretende o cálculo da percentagem de energia pedida.

No item 4.1. volta a aparecer uma linguagem incorreta. Face ao escrito em 4., deveria constar *forças resistivas* e não *forças de atrito*, pois em nenhum momento é dito que apenas atuam no corpo forças de atrito para lhe causar a diminuição da velocidade.

O item 6.3. versa sobre matéria de abordagem obrigatória apenas na disciplina de Física do 12.º ano pois envolve a componente tangencial da aceleração gravítica num plano inclinado.

No item 7.2 parece faltar uma parte do texto. Perante o que está escrito não há variação da diferença de potencial da pilha Y com a corrente, uma vez que esta não foi utilizada! Falta dizer em que condições foram obtidos os gráficos apresentados.

A opção de atribuir a todos os itens a mesma cotação é totalmente frustrante para os bons alunos, uma vez que quer o grau de dificuldade quer o trabalho tido na sua resolução difere imenso nos vários itens, indo desde itens de resposta quase instantânea a itens que demoram mais de 5 minutos a ser resolvidos, se o aluno souber de imediato o que tem de fazer após a primeira leitura do enunciado.

Muito fica ainda por dizer, mas para alerta basta. Este texto não pretende ser uma análise exaustiva da prova 715 e do seu processo de classificação, mas sim evidenciar que o sistema atual de elaboração de provas e classificação de exames de Física e Química tem de mudar. Numa época em que se pretende motivar toda uma sociedade para o reconhecimento do valor e necessidade das ciências exatas no funcionamento da mesma, uma entidade governamental apresenta exames nacionais de ingresso ao Ensino Superior nesta área que apenas servem para afastar os jovens da Ciência.



>

Ana Tavares Sousa

Professora na Escola Secundária do Restelo, é doutorada em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, tendo feito investigação experimental na área da Química-Física num grupo de Termodinâmica e Propriedades de Transporte. Há bastantes anos que leciona Física e Química A no Ensino Secundário. Esteve envolvida em vários projetos de promoção e

desenvolvimento do ensino da Química e da Física ao abrigo dos programas PRODEP e Ciência Viva, entre outros. Atualmente interessa-se pela didática da Física e da Química experimental e pela sua divulgação, desenvolvendo equipamento e protocolos experimentais. É classificadora de exames nacionais há 20 anos consecutivos. anatsousa@hotmail.com

Douglas W. McKee

(1930–2021)

>

Isabel Fonseca

blo@fct.unl.pt

Foi com profundo pesar que recebemos a notícia do falecimento do Dr. Douglas W. McKee no passado dia 24 de setembro.

O Dr. McKee nasceu em Toronto (Canadá), mas foi educado em Londres (Reino Unido), tendo obtido o grau de Doutor (PhD) no *Queen Mary College* da Universidade de Londres, na especialidade de Química Física, em 1954. Realizou um pós-doutoramento no *National Research Council* (Ottawa, Canadá). Em 1982, foi-lhe conferido o maior grau académico da Universidade de Londres (*Doctor of Science*).

Durante 33 anos teve uma carreira brilhante como cientista no Departamento de Investigação e Desenvolvimento da *General Electric*, tendo publicado cerca de 150 artigos e patentes. Posteriormente, foi Professor Convidado na Universidade de *Haute Alsace* (1994) e no Departamento de Química (Grupo de Catálise Heterogénea) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (1995).

Foi membro da *Royal Society of Chemistry*, *American Chemical Society* e *Materials Research Society*. Durante 10 anos foi Presidente da Comissão Executiva da *American Carbon Society*. Foi Editor Associado da revista *Carbon* (Elsevier), durante vários anos. Em 1987, recebeu o prémio *Graffin Travelling Lectureship* da *American Carbon Society* pela sua importante contribuição para a Ciência e Engenharia.

O Doutor McKee é bem conhecido dos colegas que desenvolvem a sua investigação na área dos materiais de carbono, e as suas publicações sobre oxidação e gasificação catalítica de carbono e grafite são referências incontornáveis no tema. A sua disponibilidade para colaborar com os grupos portugueses (nomeadamente o Laboratório de Catálise e Materiais, LCM/FEUP, e o Grupo de Catálise Heterogénea da FCT/UNL) foi determinante para a sua consolidação. Destaca-se, em particular, a sua estadia como Professor Visitante na UNL em 1995, pois esta foi a sua última afiliação científica, tendo originado a publicação de três artigos:

- I. F. Silva, D. W. McKee, L. S. Lobo, *A kinetic and in situ XRD study of carbon reactions catalysed by nickel, cobalt, molybdenum and their mixtures*, *J. Catal.* **1997**, 170, 54–61. DOI: 10.1006/jcat.1997.1723.
- A. M. Ramos, I. F. Silva, J. Vital, D. W. McKee, *Polymerization of pinenes and styrene using activated carbons as catalysts and supports for metal catalysts*, *Carbon* **1997**, 35, 1187–1189. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)84649-0.
- Sónia A. Carabineiro, Douglas W. McKee, Isabel F. Silva, *Uncatalysed and catalysed CO₂ reaction using metal catalysts and binary vanadium mixtures supported on activated carbon*, *Carbon* **2001**, 39, 451–463. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00151-2.

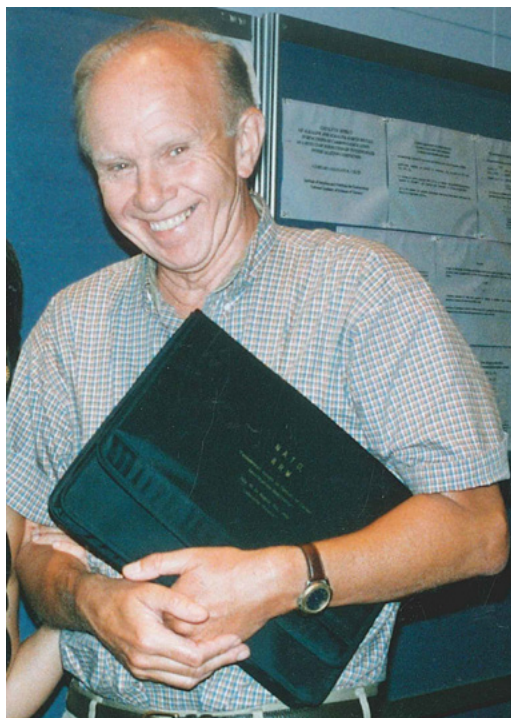
Durante a sua permanência no grupo de Catálise Heterogénea, foi uma honra termos trabalhado sob a sua orientação. Sendo um cientista internacionalmente reconhecido na área da química superficial dos materiais de carbono, e da sua utilização como catalisadores, foi muito importante o seu contributo para a nossa formação.

Foi um privilégio ter trabalhado com um ser humano tão generoso, paciente e gentil.

Muito Obrigada, Prof. McKee, pela sua Amizade e Carinho.

Eterna Gratidão.

23rd Biennial Carbon Conference, The Pennsylvania State University, University Park, PA (14–18 de julho de 1997).



XXVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

A 27.ª edição do Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química (XXVII ENSPQ) decorreu de 14 a 16 de julho de 2021 na Universidade do Minho, em Braga. Foi necessário adaptar a realização deste Encontro ao momento em que vivemos, com a adoção de um modelo que permitisse a participação presencial e virtual dos cerca de 300 participantes inscritos. A situação pandémica da COVID-19 e as normas vigentes das autoridades de saúde determinaram uma participação presencial muito reduzida, no sentido de assegurar as melhores condições de segurança sanitária. Apesar das condicionantes, o XXVII ENSPQ foi uma excelente oportunidade para retomar alguma normalidade na divulgação e partilha da ciência.

A cerimónia de abertura contou com a presença do Prof. Filipe Vaz, Pró-Reitor para a Investigação e

Projetos da Universidade do Minho, do Prof. Artur Silva, na qualidade de Presidente da Sociedade Portuguesa de Química, do Prof. Nuno Castro, Vice-Presidente para a Investigação e Inovação da Escola de Ciências da Universidade do Minho e da Prof.ª Susana Costa, coordenadora da organização do XXVII ENSPQ. Seguiu-se a intervenção do Prof. Christopher Brett, da Universidade de Coimbra e atual Presidente da IUPAC, destacando a integração internacional da SPQ nesta organização mundial de divulgação e disseminação da Química.

Sob o tema “A Química e as Oportunidades na Sociedade Global”, o programa científico foi muito variado e interdisciplinar e destacou a pertinência da Química para lidar com os desafios e as oportunidades sociais, demonstrando a vitalidade e diversidade da química que se faz atualmente em Portugal e no mundo, num total de cerca de 250 comunicações de diversos tipos sob cinco temas agregadores: *Materials chemistry and applications*; *Chemistry in life sciences*; *Food and natural products*; *Environment and water*; *Culture and education*.

Tal como é habitual na reunião magna da SPQ, o programa iniciou-se com a atribuição do Prémio Ferreira da Silva do ano 2020 ao Professor Mário Nuno Berberan e Santos, do Instituto Superior Técnico - Universidade de Lisboa, pela sua contribuição para o avanço da Química. A lição plenária intitulada *DeLightful molecules: selected studies in physical photochemistry* consistiu numa interessante revisão da sua investigação em diversas áreas da fotoquímica física.

Ao longo dos três dias do Encontro foram proferidas lições plenárias de excelente nível por oradores de renome: *Liquid-liquid phase coexistence in polyelectrolyte solutions: experimental model*

■ Sessão de abertura do XXVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química. Da esquerda para a direita: Prof. Artur Silva (Presidente da SPQ), Prof. Filipe Vaz (Pró-Reitor para a Investigação e Projetos da Universidade do Minho) e Prof. Nuno Castro (Vice-Presidente para a Investigação e Inovação da Escola de Ciências da Universidade do Minho).



■ Intervenção do Prof. Christopher Brett (Presidente da IUPAC) na sessão de abertura do XXVII ENSPQ.





Entrega do Prémio Ferreira da Silva 2020 ao Prof. Mário Nuno Berberan e Santos pelo Prof. Artur Silva, Presidente da SPQ.



Lição plenária do Prof. Mário Nuno Berberan e Santos, Prémio Ferreira da Silva 2020.

systems for RNA compartmentalization pela Prof.^a Christine Keating (*Pennsylvania State University*, EUA); *Probing and tuning photochemical reactions with isotopes*, pelo Prof. Christian Bochet (*Université de Fribourg*, Suíça); *Macro- and micro-plastic litter and increased COVID-19 based plastic pollution in the aquatic environment and landfills: treatment, environmental risks and policy solutions*, pelo Prof. Damià Barceló (*Institute of Environmental Assessment and Water Research / Catalan Institute for Water Research*, Espanha) e *Versatile and scalable nanocarbon chemistry, assembly, and application*, pelo Prof. Milo Shaffer (*Imperial College London*, Reino Unido). A lição plenária associada ao Prémio Luso-Espanhol de Química, instituído pela SPQ e pela *Real Sociedad Española de Química*, atribuído anualmente, e em alternância, a químicos portugueses e espanhóis com projeção internacional, intitulada *Can something that is called "Sub" be Superb? The case of Subphthalocyanines*, foi apresentada pelo premiado do ano de 2020, Prof. Tomás Torres Cebada (*Universidad Autónoma de Madrid*, Espanha). Houve ainda duas lições plenárias associadas ao Prémio Luso-Francês de Química, numa colaboração entre a SPQ e a *Société Chimique de France*, que foram apresentadas pelo premiado de 2019, Prof. Pierre Braunstein (*Université de Strasbourg*, França) com o título *Phosphorus- and NHC-based assembling ligands for metallophilic interactions*, e pelo premiado de 2020, Prof. Pierre Dixneuf (*Université de Rennes*, França) intitulada *Ruthenium catalysts for green transformations: from alkenes metathesis to C-H bond functionalisations and useful ligands*.

O programa decorreu com três sessões paralelas,

sob os temas agregadores, nas quais foram apresentadas 18 *keynotes*, 24 comunicações orais convidadas, 21 comunicações orais, 62 comunicações *flash* e 111 comunicações em painel em formato digital, de várias instituições nacionais e empresas.

Convém também destacar o ciclo de quatro pré-conferências associadas ao XXVII ENSPQ que foram transmitidas em *streaming* ([youtube.com/feuptv](https://www.youtube.com/feuptv)) entre abril e junho, com a participação de jovens investigadores nacionais que pretendeu cobrir um leque diverso da intervenção da química, divulgando e incentivando à participação no Encontro. As pré-conferências foram proferidas por José Luis Díaz de Tuesta (IPB), *Technologies to upcycle plastic solid wastes into nanostructured carbon materials* (21 de abril); Pedro Góis (iMed-UL), *Targeting N-terminal cysteines in bioconjugation* (18 de maio); Ana Luísa Gonçalves (LEPABE-FEUP), *Exploring the environmental applications of microalgae: CO₂ capture and nutrients removal from wastewaters* (2 de junho); e Mara Freire (CICECO-UA), *Ionic liquid and water: the perfect duo to improve the extraction of high-value compounds from biomass* (30 de junho).

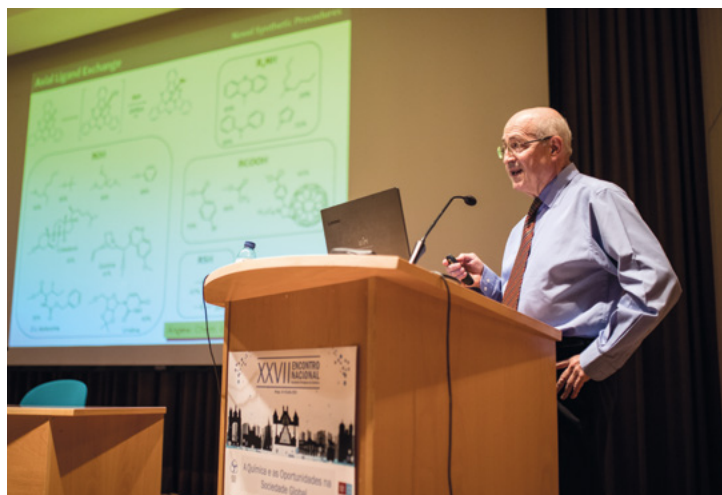
Na tarde do dia 15 de julho decorreu também uma animada sessão de debate intitulada "A percepção pública da Ciência em tempos de pandemia", na qual se pretendeu refletir sobre a importância da ciência no contexto alargado da sociedade e da crise pandémica atual. A divulgação e comunicação da ciência ganha especial relevância pois torna-se indispensável o fornecimento aos cidadãos de informação de acordo com rigorosos critérios científicos, numa lógica de transparência e interesse público, em contraponto à desinformação de grande alcance

e rápida propagação. Este tema tão pertinente foi moderado pelo produtor de rádio Adriano Cerqueira (RTP, Antena 1) com a participação do imunologista Miguel Castanho (IMM-UL), o bioquímico e divulgador de ciência David Marçal (FCSH-UNL), a geneticista Cecília Arraiano (ITQB-UNL) e a comunicadora Elsa Costa e Silva (CECS-UM). Este painel de oradores proporcionou um excelente e muito participado debate, com questões e comentários colocados pelos participantes. De seguida, teve lugar a Assembleia Geral da SPQ, presidida pelo Prof. Baltazar Castro.

O programa científico foi encerrado com a atribuição da Medalha Vicente de Seabra, destinada a premiar a alta qualidade, originalidade e autonomia do trabalho de investigação em Química desenvolvido em Portugal por um investigador de idade não superior a 40 anos. O galardão de 2020 foi o Prof. Gonçalo Bernardes (Universidade de Lisboa, Portugal / *University of Cambridge*, Reino Unido) que apresentou a *keynote Translational Chemical Biology: A small-molecule targeted RNA degradation approach – empowering RNA methylation analysis*.

A sessão de encerramento do XXVII ENSPQ esteve a cargo do Prof. Joaquim Faria, Vice-Presidente da SPQ, e da Prof.^a Susana Costa, coordenadora da organização do Encontro, tendo sido feito o convite a todos os químicos portugueses para participar no próximo Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, a decorrer em Aveiro em 2023.

O XXVII ENSPQ contou com o apoio institucional



Lição plenária do Prof. Tomás Torres Cebada, Prémio Luso-Espanhol de Química 2020.

da SPQ e da Universidade do Minho, e com o patrocínio das empresas Bial, Bondalti, Bruker, Hovione, Grupo I.L.C., Izasa Scientific, Norleq, ThermoFischer, Qlabo e Rotoquímica.

Mais informações sobre o Encontro e o livro de resumos completo pode ser consultado em xxviienspq.events.chemistry.pt.

>

Susana Costa

spc@quimica.uminho.pt



Mesa da sessão de abertura.

XV Encontro de Química dos Alimentos

XV ENCONTRO DE QUÍMICA DOS ALIMENTOS
MADEIRA 5-8 DE SETEMBRO DE 2021

Entre os dias 5 e 8 de setembro de 2021, decorreu no Funchal (Ilha da Madeira), em formato híbrido, o XV Encontro de Química dos Alimentos (XV EQA) organizado pelo Grupo de Química dos Alimentos da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) com a colaboração conjunta do Centro de Química da Madeira (CQM) e Universidade da Madeira (UMa), tendo como

Chairman o Prof. José S. Câmara, Presidente do Grupo de Química dos Alimentos da SPQ desde 2018.

Com o tema central *Estratégias para a excelência, autenticidade, segurança e sustentabilidade alimentar*, participaram 275 congressistas dos quais 160 presencialmente e 115 de forma remota, via *online*. Foram submetidos 293 resumos dos quais 56 foram

selecionados para comunicação oral, 24 para comunicação oral curta e os restantes foram apresentados na forma de comunicação em painel. A componente científica do congresso integrou ainda cinco lições plenárias e seis *keynotes*, proferidas por cientistas de renome internacional na área da ciência dos alimentos e da química alimentar, com lições que elevaram o nível científico deste evento ao patamar da excelência. Os trabalhos apresentados pelos congressistas demonstram a elevada qualidade e excelência da ciência que se faz em Portugal na área dos alimentos. As temáticas abordadas e discutidas no encontro passaram pelas tecnologias inovadoras para a rastreabilidade da origem dos alimentos, pelas técnicas espectroscópicas para a rastreabilidade e autenticação, pelas oportunidades e desafios da presença de carboidratos nos alimentos, pelas estratégias criativas para uma alimentação saudável e sustentável, pela importância dos biosensores na área alimentar, pela compreensão dos mecanismos de percepção do sabor, pelos desafios da sustentabilidade no setor alimentar e pela exploração de nutrientes naturais com potencial aplicação em produtos alimentares com propriedades antioxidantes, antidiabéticas e hipotensivas. Estratégias alternativas inovadoras e potenciais aplicações para a valorização e aproveitamento dos subprodutos agroalimentares e da indústria alimentar como forma de potenciar a sustentabilidade da cadeia alimentar, desde o campo até ao consumidor, numa base de economia circular, constituíram igualmente temáticas de grande interesse. Sendo o congresso científico nacional mais importante na apresentação de resultados da investigação nas áreas da ciência e da química dos alimentos dos diversos grupos nacionais e internacionais de universidades, politécnicos, laboratórios de Estado e afins, mas também de grupos de R&D&I de empresas ligadas ao sector, contou com a participação de cientistas de renome internacional na área dos alimentos, industriais e empresas do sector alimentar, representantes de agências nacionais e internacionais, autoridades de controle, laboratórios governamentais e comerciais, entre outros. Constituiu, deste modo, uma oportunidade única e privilegiada para as entidades empresariais do sector alimentar nacional, da restauração e afins, estreitarem relações e estabelecerem contactos e parcerias com investigadores, com vista ao desenvolvimento de sinergias conducentes à excelência e sustentabilidade dos alimentos e do sector. Ao realizar-se na forma híbrida, o XV EQA contribuiu para o novo paradigma dos congressos científicos no contexto da pandemia da COVID-19, tornando-os mais desafiantes, mais trabalhosos e, simultaneamente, mais abrangentes, alargando a oportunidade de participação a muitos que de outra forma não seria possível. A cerimónia de abertura contou com a presença de



Mensagem da Exma. Sr.ª Secretária de Estado da Valorização do Interior, Prof.ª Dr.ª Isabel Ferreira.

Exmo. Sr. Reitor da Universidade da Madeira, Prof. Dr. José Sílvio Fernandes, Eng. António Paulo Santos, Diretor Regional de Agricultura e Desenvolvimento Rural, Dr.ª Madalena Nunes, vereadora da Câmara Municipal do Funchal, Prof. Dr. José Manuel Batista, Presidente da Faculdade de Ciências Exatas e Engenharia da UMa e Prof. Dr. João Manuel Rodrigues, Coordenador Científico do Centro de Química da Madeira (CQM). Os conferencistas tiveram oportunidade ainda de ouvir uma mensagem, via *online*, da Exma. Sr.ª Secretária de Estado da Valorização do Interior Prof.ª Dr.ª Isabel Ferreira, investigadora de excelência na área agroalimentar. Na cerimónia de encerramento foram anunciados os prémios para melhor comunicação oral (dois) e em painel (três). Os prémios de melhor comunicação oral foram atribuídos a Joana Lopes da Universidade de Aveiro com a comunicação *Protein-rich locust bean gum industry byproduct for biobased plastics development* (prémio patrocinado pela ReadyToPub) e Rita Beltrão Martins, doutoranda da UTAD-ISA, com a comunicação *Apple flour from Malus domestica Borkh cv. Bravo as sustainable sweetener and texture improver in sweet gluten free bread* (prémio patrocinado pela Thermo Unicam). Os prémios de melhor comunicação em painel foram atribuídos a Bruna Moreira do CIMO, IPB, com o trabalho *Exploration of pineapple bio-waste as a low-cost material for natural ingredients with health benefits for application in food industry* (prémio patrocinado pela Thermo Unicam), Sara Simões do Instituto Superior de Agronomia com o trabalho *Development of a fermented green tomato salad dressing* (prémio patrocinado pela Thermo Unicam) e Priscilla Porto-Figueira, da Universidade da Madeira, com o trabalho *Exploring the volatome profile of different tea species. A strategy to understand its health promoting potential* (prémio patrocinado pela ILC). Foi ainda atribuída uma Menção Honrosa ao trabalho *Angiotensin I-converting enzyme (ACE) inhibition*



Imagem da sala durante uma sessão do Encontro.

and biological activities of different types of Azorean *Camellia sinensis* tea samples, em homenagem ao Prof. Dr. José Baptista, da Universidade dos Açores, como reconhecimento pelo seu trabalho de excelência na área alimentar.

O nosso agradecimento a todos os congressistas participantes, presencial ou remotamente, pelo excelente contributo para o sucesso do evento.

O evento foi reconhecido pela *European Chemical Society* (EuChemS) (euchems.eu) e pela *Royal Society of Chemistry* (RSC) (rsc.org).

Mais informações sobre o Encontro e o livro de resumos completo pode ser consultado em xveqa.events.chemistry.pt.

>

José S. Câmara

Chairman do XV EQA
jsc@staff.uma.pt

>

Rosa Perestrelo

rmp@staff.uma.pt

>

Jorge A. M. Pereira

jorge.pereira@staff.uma.pt

8.º Encontro de Professores de Física e Química 2021



Decorreu nos dias 9 e 10 de setembro de 2021, na Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora, o 8.º Encontro de Professores de Física e Química (8EPFQ), acreditado pelo Conselho Científico-Pedagógico da Formação Contínua como Ação de Formação para Professores do 3.º ciclo do Ensino Básico e do Ensino Secundário.

Com organização da Delegação do Sul e Ilhas da Sociedade Portuguesa de Física e da Universidade de Évora, a organização do Encontro contou ainda com a parceria da Sociedade Portuguesa de Química.

Participaram no 8EPFQ 64 professores dos Ensinos Básico e Secundário, oriundos de diversas zonas do País, dois palestrantes e 22 formadores.

O Programa incluiu duas lições plenárias intituladas “Celulose, um material sustentável com aplicações que vão da eletrónica aos biossensores” e “Sim, temos de falar sobre alterações climáticas”, proferidas pela Professora Doutora Élvira Fortunato e



Cerimónia de abertura, que contou com a presença do Prof.ª Margarida Figueiredo (Comissão Organizadora), Prof. António Candeias (Vice-Reitor da Universidade de Évora), Prof.ª Clara Grácio (Diretora da Escola Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora), Prof. José Manuel Pires Marques (Delegação do Sul e Ilhas da Sociedade Portuguesa de Física) e Prof. Adelino Galvão (Sociedade Portuguesa de Química).

pelo Professor Doutor Rui Salgado, respetivamente.

Fizeram ainda parte do Programa um conjunto de 16 oficinas, de cariz marcadamente experimental e didático, muitas delas de carácter multidisciplinar, onde foram abordados temas muito diversos, tais como “Clima e alterações climáticas”, “Convivendo com pinguins: histórias de cientistas na Antártida”,



Lição plenária da Prof.ª Elvira Fortunato.



Participantes na oficina "Extração e doseamento da cafeína em bebidas energéticas. A bebida TOP! TOP! TOP! entre os adolescentes!".

"Fenómenos óticos atmosféricos e outros meteoros", "Visita guiada ao modelo padrão das partículas elementares", "A física à escuta da Terra", "O Sol, a fonte de energia que move o nosso mundo", "Propriedades e movimento de fluidos - vamos falar de nascentes hídricas", "Smartphone: laboratório portátil de física experimental", "Mãos às argamassas", "Doseamento do açúcar em bebidas refrigerantes. Simples, seguro e sustentável!", "Polímeros sintéticos e naturais no laboratório", "Química em jogos de tabuleiro", "Química forense", "Têxteis à lupa", "Frutos antioxidantes e sua importância numa alimentação saudável" e "Extração e doseamento da cafeína em bebidas energéticas. A bebida TOP! TOP! TOP! entre os adolescentes".

A Comissão Organizadora agradece a todas as pessoas e entidades que colaboraram, tornando possível o sucesso deste Encontro, nomeadamente, os patrocinadores e instituições que o apoiaram e/ou estiveram presentes. Uma palavra de reconhecimento agradecimento é devida também à Sociedade Portuguesa de Física e à Universidade de Évora que cedeu os espaços e recursos necessários. Por último, um agradecimento a todos os participantes pois sem eles este Encontro não faria sentido.

Mais informações sobre o Encontro podem ser consultadas em 8enpfq.sci-meet.net.

> **Margarida Figueiredo**
mtf@uevora.pt

> **Cristina Galacho**
pcg@uevora.pt

Manuel João Monte e Sofia Miguens com Novo Livro Apoiado pela SPQ

A nova peça da autoria de Manuel João Monte e Sofia Miguens, *Que Coisa é o Mundo (O Estado Dogmático)*, acaba de ser lançado no passado mês de agosto. A sessão de autógrafos teve lugar a 5 de setembro na Feira do Livro do Porto. Editado pela U. Porto Press, e apoiado pela SPQ, *Que Coisa é o Mundo* coloca várias questões sobre a nossa origem e a nossa dimensão. "Quem somos nós? Seremos apenas um conjunto de átomos e moléculas? E os vírus são ou não seres vivos?"



A SPQ recebe das mãos dos autores um exemplar da peça, nos Jardins do antigo Palácio de Cristal, por ocasião da sessão de autógrafos da Feira do Livro do Porto, 5 de setembro, 2021. Da esquerda: Manuel João Monte e Sofia Miguens (autores), Joaquim Luís Faria (Vice-Presidente da SPQ).

(...) são dúvidas que um Presidente de um hipotético país quer ver respondidas (...).”

A peça em dois atos reúne um conjunto de sete personagens que nos remetem para o nosso coletivo histórico-cultural, alternado entre a sala de reuniões de uma comissão imaginária e um bar nas suas redondezas. O estilo produz vários diálogos ligeiros, sobre temas complexos e atuais, importantes, ou não tão importantes, mas que sobretudo atraem pela forma envolvente como progridem ao longo do texto. Aliás, nas palavras do autor, a melhor maneira de trazer os jovens de hoje para a leitura é precisamente “através de diálogos *soft*, livros com poucas páginas, leitura entusiasmante, concisa e com algum humor (como faziam os antigos filósofos gregos).” (*in Química* 161, 2021). A receita resulta, e ao longo das cerca de 160 páginas, os autores transportam-nos num filosofar agradável e relaxante, que convidará à reflexão na medida própria de cada um.

Manuel João Monte foi professor associado do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Jubilado em agosto de 2019, goza atualmente do estatuto de professor associado convidado. Publicou mais de 100 artigos em revistas científicas internacionais na área da

Termodinâmica e traduziu para português duas peças de Carl Djerassi (e Roald Hoffmann). Em 2019 escreveu a peça de teatro *O Bairro da Tabela Periódica*, editada pela Universidade do Porto (coleção Fora de Série, n.º 1) com o apoio da SPQ, que foi levada à cena em Oeiras, Coimbra e Porto pela companhia *Marionet*, no âmbito do programa nacional da SPQ relativo ao Ano Internacional da Tabela Periódica. Em 2020 publicou uma segunda peça também com o apoio da SPQ, *Arsenicum*, U. Porto Press (coleção Fora de Série, n.º 4).

Sofia Miguens é professora catedrática do Departamento de Filosofia da Faculdade de Letras e investigadora do Instituto de Filosofia da Universidade do Porto, onde fundou em 2005 o *Mind, Language and Action Group* (MLAG), que dirige. As suas áreas de investigação são a Filosofia da Mente e da Linguagem, a Epistemologia e Ciência Cognitiva, a Filosofia Moral e a História da Filosofia Contemporânea. É autora de sete livros e de mais de uma centena de artigos publicados em revistas da especialidade.

>
Joaquim Luís Faria
 jlfaria@fe.up.pt

Prémio Nobel da Química 2021 Atribuído a Benjamin List e David MacMillan

A Academia Real das Ciências da Suécia atribuiu o Prémio Nobel da Química de 2021 ao alemão Benjamin List e ao escocês David W. C. MacMillan pelo “desenvolvimento da organocatálise assimétrica”, uma “engenhosa ferramenta para a construção de moléculas”.

Benjamin List, do *Max Planck Institute for Coal Research* (Alemanha) e David W. C. MacMillan, da Universidade de Princeton (EUA), desenvolveram a organocatálise assimétrica de forma independente em 2000. Este terceiro ramo da catálise, à qual se juntam a catálise por metais e a catálise enzimática, não só tornou a química mais verde, como também facilitou a produção de moléculas assimétricas e tem, desde então, conhecido desenvolvimentos importantes. List e MacMillan permanecem líderes nesta área, demonstrando a importância da organocatálise no desenvolvimento de novas moléculas para as mais diferentes aplicações e novos métodos de síntese.



■ Benjamin List (à esquerda) e David MacMillan (à direita). Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach.

Mais informações sobre a atribuição do prémio em nobelprize.org/prizes/chemistry/2021/summary.

>
Bruno Machado
 brunofm@fe.up.pt

Prêmios IUPAC 2021 em Química Analítica

Em 2019, a Divisão de Química Analítica da IUPAC estabeleceu dois prêmios, a Medalha IUPAC em Química Analítica e o Prêmio de Inovador Emergente em Química Analítica. A Medalha IUPAC em Química Analítica visa reconhecer a contribuição significativa para a Química Analítica e para investigadores com um histórico consolidado pelo número e qualidade das suas publicações, por estarem ativamente envolvidos em parcerias internacionais, bem como pelo seu compromisso na formação da próxima geração de químicos analíticos. O Prêmio de Inovador Emergente em Química Analítica visa reconhecer o trabalho notável realizado por investigadores que estão no estágio inicial da sua carreira independente.

O primeiro vencedor da Medalha IUPAC em Química Analítica 2021 é Joseph Wang, Professor de Nanoengenharia na Universidade da Califórnia, em San Diego (UCSD), EUA. Os seus interesses incluem o desenvolvimento de biossensores eletroquímicos, nanomotores e nanorrobôs, sensores vestíveis (*wearable*), materiais extensíveis flexíveis, aplicações biomédicas de nanomáquinas, dispositivos para

impressão, sensores baseados em nanomateriais, bioeletrónica, bioconhecimento e diagnósticos clínicos, dispositivos microfluídicos (*Lab-on-Chip*), microfabricação, células de biocombustível, novas interfaces para eletroanálise e eletrocatalise, e sensores ambientais e de segurança.

O Prêmio de Inovador Emergente em Química Analítica foi atribuído a Tsuyoshi Minami, Professor Associado na Universidade de Tóquio. As suas áreas de investigação baseadas em Química Analítica incluem o *design* e síntese de recetores artificiais, materiais semicondutores e nanomateriais, e fabricação de dispositivos para aplicações de deteção em soluções, fases sólidas e gasosas.

Mais informações disponíveis em iupac.org/winners-of-the-inaugural-2021-iupac-analytical-chemistry-awards e iupac.org/the-2021-emerging-innovator-award.

>

Bruno Machado

brunofm@fe.up.pt



Joseph Wang



Tsuyoshi Minami

Prémio Internacional IUPAC-Zhejiang NHU de 2021 para Avanços em Química Verde

O Prémio Internacional IUPAC-Zhejiang NHU, atribuído a cada dois anos, foi estabelecido em 2019 para premiar quer químicos jovens em início de carreira quer químicos mais experientes com uma carreira consolidada e realçar a importância dos avanços em Química Verde.

Os destinatários do prémio de início de carreira em 2021 foram:

- Gabriele Laudadio, do Instituto de Investigação Scripps, em reconhecimento pelo seu trabalho em transformações químicas altamente seletivas e escaláveis que empregam fótons e eletrões como reagentes sem vestígios;
- Lichen Liu, da Universidade de Tsinghua na China, em reconhecimento pelo seu trabalho no desenvolvimento de estratégias para obter catalisadores de metais não nobres altamente seletivos e industrialmente viáveis;
- Jingxiang Low, da Universidade de Ciência e Tecnologia da China, em reconhecimento pelo seu

trabalho no desenvolvimento e síntese de materiais fotocatalíticos para química verde.

O prémio de químico experiente foi atribuído a David Milstein do Instituto de Ciência Weizmann em Israel, em reconhecimento pelo seu trabalho no desenvolvimento de reações de síntese importantes, ambientalmente benignas e sustentáveis que geram ou consomem hidrogénio em condições amenas, sem produzir resíduos.

Os prémios foram entregues durante o Congresso IUPAC Virtual de 2021, que decorreu em agosto, num Simpósio especial agendado na área da Química para

a Sustentabilidade, em coordenação com o Comité Interdivisivo de Química Verde para o Desenvolvimento Sustentável (*Interdivisional Committee on Green Chemistry for Sustainable Development, ICGCSD*) da IUPAC.

Os vencedores de 2021 do Prémio Internacional IUPAC-Zhejiang NHU irão também preparar um artigo de revisão para publicação numa próxima edição da revista *Pure and Applied Chemistry*.

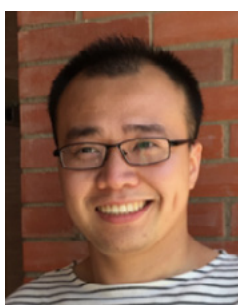
>

Bruno Machado

brunofm@fe.up.pt



Gabriele Laudadio



Lichen Liu



Jingxiang Low



David Milstein

Prémio Internacional IUPAC–Solvay para Químicos Jovens 2021

A União Internacional de Química Pura e Aplicada e a Solvay anunciaram os vencedores do Prémio Internacional IUPAC–Solvay para Químicos Jovens 2021 para as melhores teses de Doutoramento na área da Química. Os cinco vencedores foram:

- Gabriele Laudadio (Itália), *Eindhoven University of Technology: New synthetic methods enabled by photochemistry and electrochemistry in flow*;
- Justin Andrews (EUA), *Texas A&M University: Corraling Electrons in Metastable Vanadium Oxides: Implications for Neuromorphic Computing, Electrical Energy Storage, and Photocatalysis*;
- Kaibo Feng (China), *University of Illinois at Urbana-Champaign: Late-Stage C(sp³)-H Hydroxylation, Amination, and Methylation in Nitrogen-Containing Molecules*;
- Kelly Brown (Reino Unido), *University of Strathclyde: Development of Electrochemiluminescent Sensors as Screening Tools for the Identification of Drug Species within Complex Matrices for Forensic Investigations*;

- Austin Michael Evans (EUA), *Northwestern University: Two-dimensional polymers and polymerizations*.

Cada vencedor recebeu um prémio monetário e foi convidado a apresentar uma comunicação em painel no 48.º Congresso Mundial de Química da IUPAC sobre o trabalho premiado. Como o Congresso IUPAC deste ano decorreu virtualmente, os vencedores serão também convidados para o Congresso IUPAC 2023 que será realizado nos Países Baixos. Cada vencedor foi também convidado a submeter um artigo de revisão sobre os aspetos críticos do seu tema de investigação, que será publicado na revista *Pure and Applied Chemistry*.

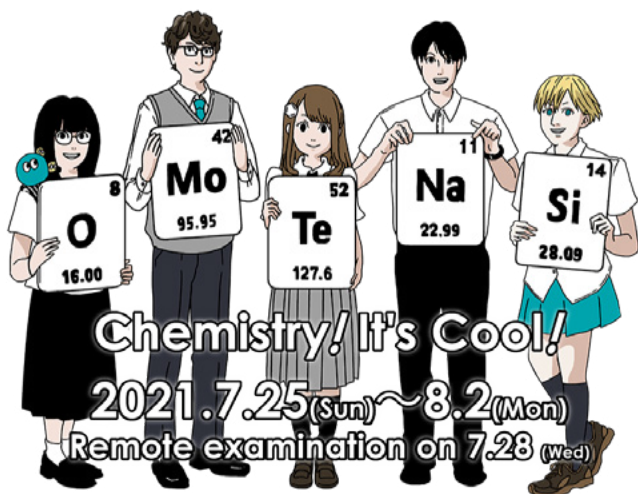
Mais informações disponíveis em iupac.org/winners-of-the-2021-iupac-solvay-international-award-for-young-chemists.

>

Bruno Machado

brunofm@fe.up.pt

Menção Honrosa na 53.^a Edição das Olimpíadas Internacionais de Química 2021



Crédito: © International Chemistry Olympiad. All rights reserved.

A equipa portuguesa obteve uma Menção Honrosa na 53.^a edição das Olimpíadas Internacionais de Química - IChO, que decorreram entre 24 de julho e 2 de agosto em Osaka, no Japão. O feito foi conseguido por João Pedro Bonito Caldeira, da Escola Secundária Infanta D. Maria (Coimbra).

No caso da representação de Portugal, a preparação dos participantes das Olimpíadas Internacionais e nas Olimpíadas Ibero-Americanas de Química está sediada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro desde 2002 e decorre tipicamente durante as pausas letivas no ano que antecede a prova e após seleção dos participantes nas Olimpíadas Portuguesas de Química.

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

Mais informações acerca das Olimpíadas de Química em Portugal disponíveis em olimpiadas.spq.pt e sobre as Olimpíadas Internacionais de Química 2021 em icho2021.org.

> **Leonardo Mendes**
leonardo.mendes@spq.pt



Lançamento da Nova Página Web da Associação Ibérica de Fotocatálise e Livro Branco da Fotocatálise

No passado dia 15 de junho foi lançada a nova página web da Associação Ibérica de Fotocatálise (fotocatalisis.org), à qual a Sociedade Portuguesa de Química se associou através do seu Grupo de Química Industrial. O evento decorreu em modo *webinar* e foram discutidos temas como *A Fotocatálise no Contexto da Transição Energética e das Alterações Climáticas*. Foi também

anunciado o lançamento da versão portuguesa do Livro Branco da Fotocatálise (fotocatalisis.org/libro-blanco), um documento sobre esta tecnologia e suas aplicações. O lançamento oficial do Livro Branco da Fotocatálise decorreu durante o XXVII Encontro Nacional da SPQ que se realizou em Braga entre 14 e 16 de julho de 2021.

> **Bruno Machado**
brunofm@fe.up.pt

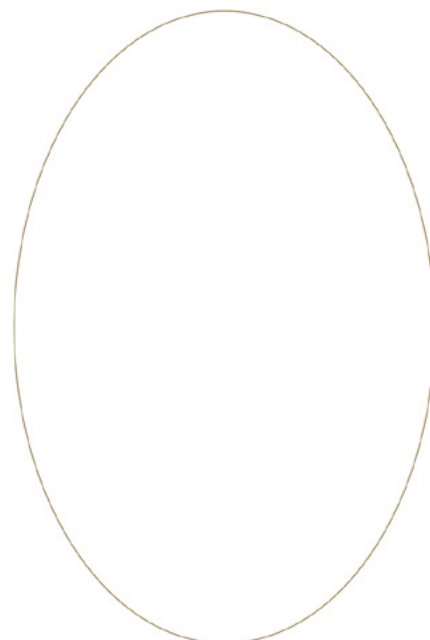


Que Coisa é o Mundo (O Estado Dogmático)

Sobre o Livro

Quem somos nós? Seremos apenas um conjunto de átomos e moléculas? E os vírus? São ou não seres vivos? Os números existem ou são imaginários? O nada existe? Existe Deus? Estas são dúvidas que o Presidente de um hipotético país quer ver respondidas assertivamente pela CEC - Comissão de Ensino e Cultura do Senado. O Presidente, que gosta de ser tratado por *Mister*, está farto da dúvida sistemática e quer certezas vertidas em lei. Ele acredita que também o povo está cansado de dúvidas e hesitações e anseia por políticas dogmáticas que conduzam ao progresso do País. A Comissão é presidida pelo experiente político Lúcio Séneca e integra um filósofo (Tomé Duvidoso), uma cientista (Eugénia

QUE COISA É O MUNDO
(O ESTADO DOGMÁTICO)



MANUEL JOÃO MONTE
SOFIA MIGUENS

U. Porto Press
(com apoios de SPQ, FCUP, DQB, CIQUP e MLAG)
1.ª Edição, Porto, agosto de 2021
ISBN: 978-989-746-303-7

Cosmos), uma socióloga (Sensata da Mata), uma poeta-pintora (Arcádia D'Arc) e um sacerdote (Domingos de Deus). Os ilustres senadores não concordam com o absurdo objetivo do *Mister*. Apesar disso, irão debater, em bem-humoradas abordagens científico-filosóficas, esses e outros assuntos subjacentes às referidas questões - O que é a arte? O que é a vida? Seremos (nós, humanos) uma praga ambiental? As máquinas inteligentes poderão vir a exterminar a vida no planeta? Contudo, os senadores não fornecem as respostas que o *Mister* ambicionava transformar em lei. E há ainda uma misteriosa secretária, Virgínia Lobo, personagem crucial para um desfecho inesperado.

Excertos do Prefácio

Sou, sempre fui, apologista da interdisciplinaridade – é nas fronteiras entre disciplinas que surgem as questões mais interessantes e os maiores desafios. O mesmo acontece em “Que coisa é o Mundo”, o resultado de um curioso confronto de ideias entre um químico e uma filósofa, mais interessante ainda, em formato de peça de teatro.

(...)

As respostas, mais ainda as discussões que levam às respostas, são interessantíssimas. Afinal, é possível encontrar respostas consensuais entre uma

química, um sacerdote, uma artista, um filósofo e uma socióloga. Talvez não as que o político espera, mas... delicie-se com a argumentação inteligente e os consensos a que leva.

(...)

Por mim, aguardo com muita curiosidade a encenação desta peça, que espero poder ver representada já em tempo de vírus controlados, sem ser por decreto.

>

Teresa Lago

Sobre os Autores

Manuel João Monte é professor associado do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, onde leciona desde 1980. Jubilado em agosto de 2019, é atualmente professor associado convidado e coordena o grupo de investigação em Termodinâmica Molecular e Supramolecular do Centro de Investigação em Química da UP (CIQUP), tendo publicado mais de 100 artigos científicos em revistas internacionais com avaliação por pares. É membro do Conselho Editorial das revistas *Molecules* (MDPI) e *The Journal of Chemical Thermodynamics* (Elsevier). Traduziu para português as peças de “Ciência-no-Teatro” *Oxigénio*, de Carl Djerassi e Roald Hoffmann, e *Falácia*, de Carl Djerassi, publicadas pela Editora UP. Em 2019, escreveu a peça de teatro *O Bairro da Tabela Periódica*, publicada pela U. Porto Press (coleção Fora de Série, n.º 1). Como autor desta obra de divulgação científica foi galardoado, em 2021, com o prémio José Mariano Gago da Sociedade Portuguesa de Autores. Em 2020, escreveu a peça *Arsenicum*, também publicada pela U. Porto Press (coleção Fora de Série, n.º 4).

Sofia Miguens é professora catedrática do Departamento de Filosofia da Faculdade de Letras da Universidade do Porto, onde leciona desde 1996. No Instituto de Filosofia da Universidade do Porto criou, em 2005, o MLAG (*Mind, Language and Action Group*), que dirige até hoje. É autora de sete livros: *Uma Teoria Fisicalista do Conteúdo e da Consciência – Daniel Dennett e os debates da filosofia da mente* (2002), *Racionalidade* (2004), *Filosofia da linguagem* (2007), *Será que a minha mente está dentro da minha cabeça? Da ciência cognitiva à filosofia* (2008), *Compreender a mente e o conhecimento* (2009), *John McDowell – Uma análise a partir da filosofia moral* (2014) e *Uma leitura da filosofia contemporânea – figuras e movimentos* (2019). Coordenou mais de duas dezenas de volumes coletivos em português e inglês, o último dos quais *The Logical Alien* (Harvard University Press, 2020). É autora de mais de uma centena de artigos em inglês, francês e português.



>

Manuel João Monte



>

Sofia Miguens

Fernanda Costa

– Retrato



>

Interação Química com

Maria José Lourenço

mjlourenco@ciencias.ulisboa.pt

Fernanda Costa

fernanda.madalena@sapo.pt

O retrato desta secção apresenta-nos uma mulher jovial, dinâmica, corajosa, sem receios para a investigação e com a capacidade de contagiar e entusiasmar quem a rodeia. Estimulada por mistérios por resolver, técnicas de caracterização pouco conhecidas, desafios tecnológicos, facilmente aceitou partilhar a sua vida de cientista por videoconferência. Ficámos a conhecer a enorme importância de 100 anos de fotografia científica em Portugal e como os museus do nosso país guardam verdadeiros tesouros químicos, alguns ainda por explorar. O acesso a arquivos digitais em todo o mundo deu a perceber que a herança recebida dos nossos mais antigos professores portugueses de química representa uma imensa riqueza científica e tecnológica já implementada ao serviço da sociedade ao longo de vários anos. Estamos orgulhosos da investigação química que realizamos em Portugal há mais de um século.

Fernanda Costa é Professora Catedrática Jubilada da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Foi Investigadora no Centro de Radioquímica e no Centro de Ciências Moleculares e Materiais. Publicou mais de 90 artigos em revistas nacionais e internacionais. Foi diretora do Museu Nacional de História Natural e da Ciência da Universidade de Lisboa de 2003 a 2006. É autora do livro “100 Anos de Fotografia Científica em Portugal 1839-1939: imagens e instrumentos”.

Como caracteriza os seus primeiros anos?

Nasci em Lisboa, em 1944, na freguesia de São Sebastião da Pedreira. Sou filha única, frequentei o liceu Rainha Dona Leonor, instalado em parte do Palacete da Ribeira Grande, situado na Rua da Junqueira. A frequência desta escola era exclusivamente feminina.

E como se inclinou para a Química?

Fui muito influenciada pela minha professora de Físico-Químicas e pela professora Julieta de Biologia com as suas ideias muito fortes de interação com as ciências. Nesta altura já tinha uma grande paixão pela investigação, principalmente pelos trabalhos práticos. Mas quero salientar que a minha madrinha, muito mais velha e com um curso de preparadora foi quem mais me persuadiu. Lina Libânia Pinto Barreto, nasceu em 1902, solteira, professora de instrução primária, tinha um curso de piano e violino pelo conservatório além de ser preparadora de laboratório. Se pensarmos que tudo isto aconteceu há 100 anos!



Leeds, *Inorganic Structural Chemistry Department*, 1975; a imagem representa o grupo correspondente ao Departamento de Química Inorgânica e Estrutural da Universidade de Leeds; na primeira fila sentavam-se os professores, com o Professor Greenwood (diretor) em destaque na

parte central; na segunda fila, de pé, os técnicos e funcionários administrativos; na terceira e quarta filas os assistentes de investigação e alunos de pós graduação à frente e os alunos de mestrado e doutoramento (Fernanda Costa em destaque) um pouco mais atrás (registo fotográfico anual).

Como foi a sua entrada na Universidade?

Foi fácil. Estava decidida, tinha as minhas ideias e a família dava-me total liberdade para fazer o que mais gostasse. Estou muito grata por tudo isto que considero fundamental na vida. Tinha 18 anos, entrei para o curso de Físico-Químicas de quatro anos, usufruindo durante esse período de uma bolsa da Fundação Calouste Gulbenkian.

O que destaca no seu curso?

Alguns professores que me marcaram, colegas e amigos para sempre, e mais tarde, já a realizar o meu doutoramento em Leeds constatei que as aulas de Física e de Cristalografia se tinham tornado fundamentais para desenvolver o trabalho da tese. Destaco três professores: Marieta da Silveira e Pinto Peixoto (tem uma estátua de bronze no Campo Grande, frente à Faculdade de Ciências) pela forma de raciocinar, pela metodologia única para pensar globalmente e a Professora Branca Edmée Marques pela forte componente da investigação.

Quais as disciplinas que mais gostava?

Todas as de Química. Afirmava e confirmo que a Química é a ciência responsável pelas propriedades que se observam e se medem na Física.

Para além da vida académica que outras atividades lhe agradavam?

Já tinha grande interesse por museus, pintura, artesanato e realizava vários trabalhos manuais que continuo a gostar muito de fazer.

E quando terminou a Universidade o que aconteceu?

Fui dar aulas de Físico-Química para o Liceu Maria Amália e de Matemática (em regime noturno) para a Escola Secundária do Cacém... Mas o que eu queria mesmo era fazer investigação e comecei a trabalhar com a Professora Branca no Laboratório de Radioquímica que viria a dar origem ao Centro de Estudos de Radioquímica da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, primeiro centro de investigação em Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, situado na Rua da Escola Politécnica, em Lisboa. Entretanto concorri a assistente na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e aí segui a carreira académica.

O meu primeiro trabalho, juntamente com Maria Regina Grade e a Professora Branca intitulava-se *Limite de detection du calcium par photometrie de flame*. Este trabalho data de 1971 e foi publicado num *Special Issue* do *3rd International Congress of Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry* [1]. Por esta altura já trabalhava no laboratório o Manuel Rosa Nunes que viria a ser um dos meus doutorandos. O Manuel sabia quase tudo o que se passava por ali e com ele percebi a importância estratégica do laboratório de radioquímica. Por exemplo, a partir de 1961 controlava-se o ar atmosférico devido aos ensaios nucleares franceses no Saara argelino; em colaboração com a Marinha portuguesa, eram frequentes os ensaios de monitorização das águas do Tejo, que se mostraram muito úteis logo a seguir ao 25 de abril de 1974 devido à paragem de submarinos americanos na Trafaria. Aconteceu por este ano que em laboratórios internacionais (por exemplo na

Alemanha) tinha sido detetado em amostras de Vinho do Porto álcool com valores anormalmente baixos de carbono-14. Estes dados sugeriam que o álcool não tinha resultado unicamente da fermentação de uvas e posterior destilação, mas que tinha sido produzido por síntese química a partir de materiais fósseis. As cooperativas vinícolas do Douro pediram a realização de várias análises ao laboratório de radioquímica e, com a interferência do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares situado em Sacavém, foi possível perceber o sucedido e que em nada prejudicava a saúde. Mas o Manuel é a pessoa indicada para nos contar muitos destes episódios. Ele tem uma excelente memória!

Como aconteceu o seu Doutoramento?

Continuei a trabalhar com a Professora Branca. Gostava muito de espectroscopia. Um dia a Professora, já jubilada, falou-me numa nova espectroscopia denominada de Mössbauer que lhe interessava muito e que utilizava uma fonte de radiação gama. Perguntou-me se eu estava interessada neste estudo, a realizar fora do país, e explicou-me com entusiasmo que a técnica era desafiante também por ser muito recente. Não hesitei em aceitar o trabalho. Estava decidida a fazer o meu doutoramento em Inglaterra.

Nessa data fiz um acordo com o meu marido que consistia no compromisso de casarmos, mas com a garantia de fazer o doutoramento em Leeds. Ele tinha muito interesse em estudar engenharia automóvel e conciliou a sua atividade para me acompanhar em Inglaterra. Era necessário pedir financiamento para esta aventura, o que se concretizou com a atribuição de uma bolsa pela Comissão Permanente INVOTAN que flexibilizava a data de início dos trabalhos. Existia uma grande incerteza para a data de início dos trabalhos, pois o meu orientador em Leeds, Norman Neil Greenwood, estava de mudanças da Universidade de Newcastle-upon-Tyne para inaugurar e chefiar o *Department of Inorganic and Structural Chemistry*. Permaneci em Lisboa durante o ano 1971/72 no meu trabalho de assistente e mergulhada no estudo bibliográfico da radiação gama. Mas, entretanto, engravidei e nasceu a minha filha. Com a chegada do Professor Greenwood a Leeds estavam finalmente criadas todas as condições para que a parte experimental do meu trabalho se iniciasse em setembro de 1972. Não é difícil imaginar que levei a família comigo, incluindo a minha mãe!

Frequentava várias disciplinas, estudava propriedades magnéticas e tinha muito trabalho no laboratório, em particular de síntese inorgânica de compostos, principalmente óxidos para estudo por espectroscopia Mössbauer e caracterização das propriedades elétricas e magnéticas. De salientar que sintetizei tricloreto de ruténio ultrapuro, fundamental

para a caracterização Mössbauer do Ruténio-99 e todo o pessoal do laboratório, incluindo o Professor Greenwood, vibrou com os resultados obtidos.

Na minha tese demonstrei que podiam existir valências intermédias com tempo de vida estimável alterando as propriedades exibidas pelos materiais em função da ocupação iónica da estrutura cristalina.

E como era a relação com a Professora Branca, discípula de Madame Curie?

É bom realçar que não existia *e-mail*! Para além dos relatórios exigidos pela bolsa da INVOTAN enviava-lhe relatórios para que fosse acompanhando o meu trabalho.



Chemical Physics Letters
Volume 36, Issue 5, 15 December 1975, Pages 655-657

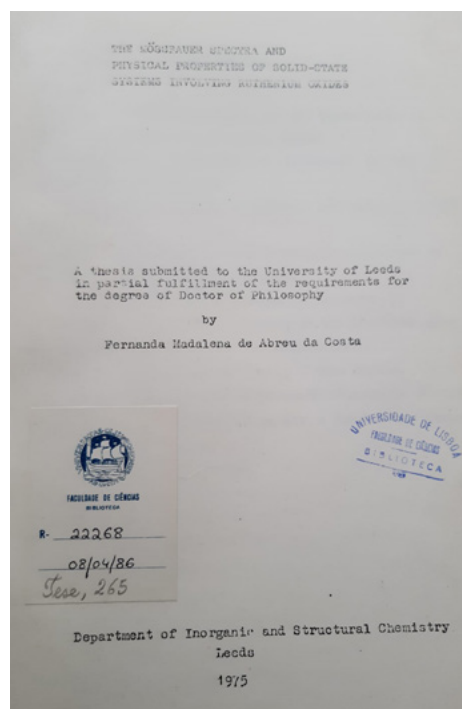
The ⁹⁹Ru Mössbauer spectrum of β-RuCl₃

F.M. Dacosta, T.C. Gibb, R. Greatrex, N.N. Greenwood

Department of Inorganic and Structural Chemistry, The University, Leeds LS2 9JT, UK

Received 31 July 1975, Available online 24 October 2001.

Artigo resultante do trabalho de caracterização do Ruténio-99 por espectroscopia Mössbauer.
DOI: 10.1016/0009-2614(75)85360-7.



Tese de doutoramento de Fernanda Costa, Leeds, 1975 (cópia do original, tese n.º 265, Biblioteca Central, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa).

Que atitudes e metodologias existiam no laboratório de Leeds em relação à segurança?

No laboratório onde estavam os espectrómetros Mössbauer existiam fortes protocolos relativos à manipulação e armazenamento das diferentes fontes de radiação gama. Existiam inspeções periódicas da entidade reguladora oficial para controle da contaminação radioativa. A fonte para os meus compostos (metais/semicondutores da época) era de Ruténio-99, energeticamente alta, havendo necessidade de bastante cuidado nos ensaios.

Na sua tese *The Mössbauer spectra and physical properties of solid state systems involving ruthenium oxides*, a primeira referência bibliográfica que utiliza pertence a John Bannister Goodenough, atualmente com 99 anos e prémio Nobel da Química em 2019. Quer comentar este trabalho referido e datado de 1971 [2]?

Era um texto obrigatório que incluía trabalhos suportados pela indústria com ligação aos semicondutores (considerados o advento da química dos materiais), explorava óxidos de metais de transição e eu estava decidida a “brincar” com estas estruturas. Esta referência é igualmente considerada precursora na área.

O seu orientador de doutoramento foi Norman Neill Greenwood. Juntamente com Terence Charles Gibb publicaram, em 1971, *Mössbauer Spectroscopy*, pela editora Chapman and Hall [3]. Quer comentar a importância deste livro e única referência do seu orientador para o trabalho que desenvolveu?

A técnica de Mössbauer, além de perigosa, também é dispendiosa e tem uma tabela periódica própria, sendo por isso pouco utilizada. É uma técnica muito útil no estudo dos materiais pois permite determinar a variação das interações eletrónicas, pelos estados e desdobramentos energéticos do núcleo, aplicável por exemplo na interpretação das propriedades físicas elétricas e magnéticas. Obtém-se uma grande versatilidade de propriedades quando se retira estequiometria aos óxidos e isto foi vantajoso no desenho de novos materiais. Terence Gibb era o químico que me ajudava e ensinava na interpretação dos espectros. Estes aspetos resumem uma grande parte do livro do meu orientador e a sua leitura atenta foi fundamental durante o meu doutoramento.

Alfred Gavin Maddock foi o seu arguente de doutoramento. Durante a Segunda Guerra Mundial Maddock trabalhou nos projetos “Tube Alloys” e “Manhattan” que deram origem ao desenvolvimento da bomba atômica. Lembra-se do dia do

seu doutoramento? Como foi o regresso a Portugal?

Lembro-me de ser em agosto, salvo erro no dia 8, pois o Professor Maddock foi o arguente designado para a discussão e a partir de setembro ia em sabática para os Estados Unidos. Tive de escrever a tese num apertado espaço de tempo e ir pessoalmente a Cambridge entregá-la. Eu tinha urgência em regressar a Lisboa. O financiamento há meses que estava suspenso devido à situação política do momento e aproximava-se o início de um novo ano letivo. A minha família já se encontrava em Portugal e assim consegui regressar em agosto de 1975, uns dias depois da defesa da tese.

Ao longo da sua carreira, Greenwood também atribuiu grande importância ao ensino e escreveu a grandiosa publicação *Chemistry of the Elements*, publicada pela primeira vez em 1984. Este livro tornou-se um dos textos em química inorgânica mais vendidos em todo o mundo e foi traduzido para vários idiomas. Como descreve a sensação de recomendar o livro de autoria do seu supervisor aos seus alunos 10 anos depois de retomar a vida académica na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa?

Foi um orgulho enorme recomendar os trabalhos do “meu” Professor e sentia que a divulgação do seu trabalho, de reconhecido valor, era um sentimento de gratidão pela excelência de formação e aprendizagem que me proporcionara.

Como aconteceu a direção do Museu Nacional de História Natural e da Ciência?

No final de 2002 o Professor Virgílio Meira Soares contactou-me explicando que o Laboratório e Anfiteatro de Química do MUHNAC ia finalmente ser recuperado com um mecenato concedido pela Apifarma - Associação Portuguesa da Indústria Farmacêutica, mas que o Professor Bragança Gil, fundador e diretor do Museu, devido à idade, teria de ser substituído. Considerando o meu perfil e tratar-se de uma recuperação na área da Química, o Professor Virgílio propunha a minha nomeação para diretora de modo a coordenar e acompanhar os trabalhos que se iriam iniciar e que envolviam a limpeza prévia dos espaços ocupados com material e reagentes antigos. Fiquei surpreendida e hesitei pensando nas aulas e projetos de investigação em curso; mas o desafio da recuperação daqueles espaços que tanto me diziam, levaram a que acabasse por aceitar.

É indiscutível a sua ligação e coordenação da recuperação do *Laboratorio Chimico*

da Politécnica. O seu nome ficará sempre associado a este espaço. O que nos pode dizer? Qual foi para si a maior alegria?

A recuperação tanto a nível dos espaços como dos materiais e equipamentos foi uma experiência muito enriquecedora. Além da recuperação das salas do anfiteatro e do laboratório conseguimos financiamento de um projeto europeu para a recuperação do todo o espólio. Foi um trabalho difícil, mas muito apaixonante e que entusiasmou toda a equipa que comigo trabalhou. Por exemplo, a descoberta das sete camadas de tinta que cobriam as paredes do anfiteatro e que acabaram por proteger a pintura original que hoje é visível ou, ainda mais excitante, encontrar no sótão e arrecadações aparelhos e peças do século XIX que tivemos de identificar, tais como o aparelho de Carré ou o aparelho de Regnault. É difícil neste momento identificar a maior alegria pois houve ao longo do tempo vários momentos de muita alegria quando conseguíamos ultrapassar mais um dos problemas que dia a dia surgiram.

Excerto do texto sobre os “Estabelecimentos Científicos de Portugal: o laboratório de Química mineral da Escola Polytechnica de Lisboa”. Revista “O Occidente”, n.º 434 de 11 de janeiro de 1891, págs. 12-13.

Revista “O Occidente”, n.º 434 de 11 de janeiro de 1891

Estabelecimentos Científicos de Portugal: o laboratório de Química mineral da Escola Polytechnica de Lisboa

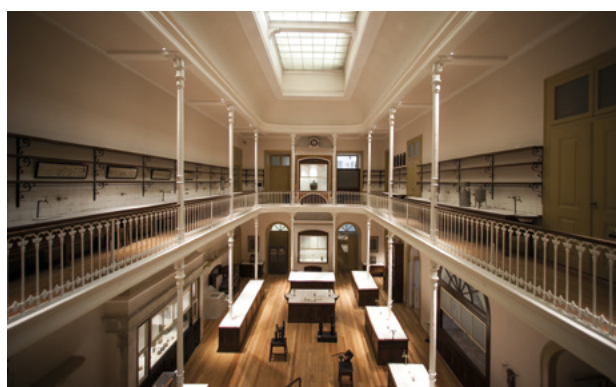
Ao nosso ilustre amigo, o sr. José Julio Rodrigues, lente de química mineral da escola polytechnica, devemos os quatro clichés que hoje publicamos... São parte de uma curiosíssima collecção de gravuras que devem, com varias plantas e alçados, figurar n'um pequeno opusculo em francez, que aquelle professor está redigindo. E' escripto no intuito de tornar conhecido no estrangeiro um estabelecimento, que hoje tanto honra este paiz, e é tão útil ao ensino da chimica, sempre fastidioso e improductivo, quando não é acompanhado de constantes e bem escolhidas demonstraões experimentaes.

Quem viu há quatro anos o laboratório, a que nos referimos e o visita hoje, decerto que o não conhece; tão grandes e tão profundas foram as transformações, porque passou sob o impulso energético, insinuante e persistente, do seu actual director. Teimou e venceu; não só introduzindo de vez o ensino pratico nas cadeiras de chimica da escola polytechnica, como iniciando este mesmo ensino, com intervenções que datam de longe, sem retrocessos nem esmorecimentos.

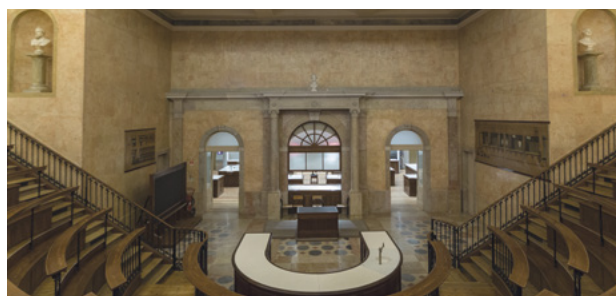
No seu conjunto, é o laboratório de química mineral da nossa escola polytechnica o primeiro – sem a menor duvida – da peninsula e um dos primeiros entre os estabelecimentos similares da Europa. Assim o afirmou e reconhece o celebre chimico Hofmann, em carta que reproduzimos, e assim o teem afirmado vários jornaes estrangeiros, que são, no assumpto, autoridade incontestada...



Galeria do Laboratorio de Chimica Mineral da Escola Polytechnica. Revista “O Occidente”, n.º 434 de 11 de janeiro de 1891, pág. 13.

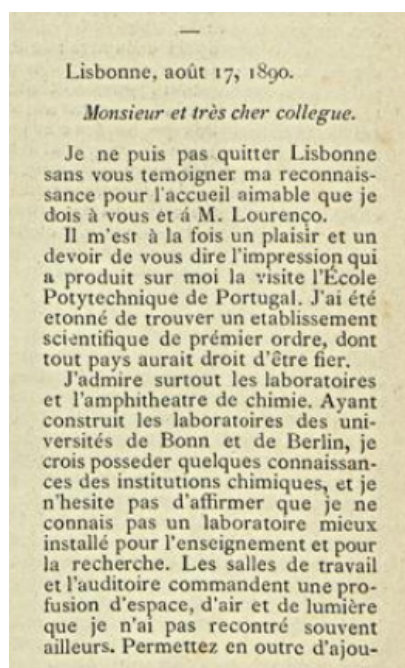


Museu Nacional de História Natural e da Ciência. Laboratório de Química da Escola Politécnica após recuperação (2003-2006). © ULisboa/MUHNAC.

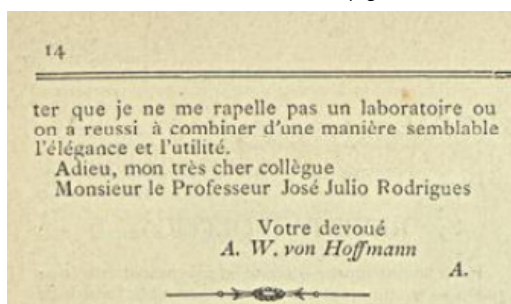


Museu Nacional de História Natural e da Ciência, Anfiteatro de Química da Escola Politécnica após recuperação (2003-2006); em conjunto com o Laboratório Chimico foi considerado pelo químico A. W. von Hoffmann a melhor instalação de química do século XIX para o ensino e investigação. © ULisboa/MUHNAC.

“ O Laboratório Chimico da Escola Politécnica é, na realidade, exemplar único do verdadeiro laboratório do século XIX.



■ Texto da carta de A. W. von Hoffmann no seguimento da sua visita à Escola Polytechnica. Revista "O Occidente", n.º 434 de 11 de janeiro de 1891, págs. 13-14.



Manter a traça do museu e preservar todo o espaço sem grandes alterações estruturais deverá ser o objetivo mais alto que se pretende na recuperação de qualquer património. O que nos pode dizer sobre outros museus e laboratórios na Europa?

Sem dúvida que na recuperação de património a palavra-chave é preservar. De salientar a ótima colaboração que sempre encontrei nas diferentes instituições ligadas ao património e recuperação.

Relativamente aos outros museus e laboratórios da Europa conheço bem o Museu de LIEBIG em Giesen, na Alemanha, que corresponde ao antigo edifício de laboratório de Justus von Liebig, considerado o modelo dos laboratórios da Europa do século XIX e que visitei no decorrer dos trabalhos desta recuperação. Este laboratório foi muito danificado durante a 2.ª guerra mundial, mas considerando a importância que teve no século XIX e que foi pioneiro no ensino e divulgação da Química, foi reconstruído e classificado como museu. Embora com menor dimensão tem a estrutura, organização dos espaços e o conjunto Laboratório/ Anfiteatro exatamente como este nosso.

Também conheço o Museu de Ciência de Munique, centenário, sem dúvida um dos mais antigos e maiores. Possui vários edifícios cobrindo todas as áreas da ciência e tecnologia, mas relativamente à área da Química reproduz nas salas o laboratório típico do século XIX com exemplos de montagens e equipamentos da época.

Embora não conheça pessoalmente outros laboratórios europeus, segundo as informações de colegas de outros países, os laboratórios que existiam foram sendo modificados de tal modo que perderam as características iniciais. O *Laboratório Chimico da Escola Politécnica* é, na realidade, exemplar único do verdadeiro laboratório do século XIX.



■ Piano de Análise; conjunto fundamental para o ensino e trabalhos de análise química no séc. XIX e início do séc. XX (imagem superior e detalhe na imagem inferior). © ULisboa/MUHNAC

“

Investigar os aspetos científicos e históricos dos processos químicos e físicos da fotografia científica em Portugal, respetiva instrumentação e estudar esses resultados no contexto científico europeu da época fez-nos perceber o quão avançados e pioneiros fomos.

O que representa para si um museu?

Um museu é para mim um local de aprendizagem, reflexão e diálogo com o passado e/ou o futuro. A visita a um museu pressupõe sempre um enriquecimento. Daí a importância da escolha do percurso expositivo e da mensagem a transmitir.

Como surgiu o livro sobre 100 anos de fotografia científica no nosso país?

Existia muito material fotográfico no museu, quase perdido, e era urgentíssimo valorizar o património não catalogado. A forma mais adequada foi fazer com a minha colega Maria Estela Jardim (*expert* em fotografia) o projeto de investigação intitulado *Fotografia Científica* que foi financiado pela FCT (PTDC/HIS-HCT/102497/2008) e que nos objetivos, para além do trabalho científico, incluía a publicação de um livro: “100 anos de fotografia científica em Portugal (1839-1939): imagens e instrumentos”, livro de que muito nos orgulhamos [4]. Foi um trabalho extraordinário que viria a influenciar os alunos e os bolsiros que no âmbito do projeto fizeram o seu doutoramento, como é o caso da Isabel Marília Peres, que ainda hoje publicam nesta área. Investigar os aspetos científicos e históricos dos processos químicos e físicos da fotografia científica em Portugal, respetiva instrumentação e estudar esses resultados no contexto científico europeu da época fez-nos perceber o quão avançados e pioneiros fomos. É um trabalho empolgante que chega a limitar as horas de sono. Há descobertas científicas muito excitantes!

Ao longo dos anos trabalhou em várias áreas. Como retrospectiva, que trabalhos/publicações/atividades gostava ainda de destacar?



Capa do livro “100 anos de fotografia científica em Portugal (1839-1939): imagens e instrumentos”.

No início da minha atividade, após o doutoramento, a criação de uma linha de investigação em química do estado sólido penso ter sido importante pois permitiu continuar parte do meu trabalho em Leeds na área da síntese de óxidos com estruturas de “perovskite” e espinela, materiais importantes na época, e simultaneamente introduzir no ensino esta área. A obtenção de financiamento para novos equipamentos foi demorada.

Sem dúvida, a destacar todos os trabalhos de doutoramento e mestrado que orientei e os estudos que resultaram das colaborações entretanto criadas, nomeadamente com a colega Isabel Pereira da área de eletroquímica. Orientei oito alunos de doutoramento e seis de mestrado quase na totalidade na área de síntese e estudo de novos materiais e que deram origem a muitas referências e estudos internacionais posteriores.

No seguimento do meu doutoramento destacam-se os trabalhos do Manuel Rosa Nunes, da Maria de Deus Carvalho e da Amélia Lima relativamente à aplicação da técnica de Mössbauer, bem como a tese do Gilberto Pereira na área do património cultural. Mais tarde, a tese de doutoramento da Marília Peres no tema da fotografia científica.

É bom recordar como foi construído o Mössbauer: um vibrador e um detetor montados em duas barras de ferro paralelas numa parede; a fonte radioativa tinha sido adquirida ao exterior, mas a proteção da fonte foi construída pelo Manuel com chapa de chumbo! Hoje consideramos esta situação perigosa.

Em 1992 John Goodenough *et al.*, numa publicação do *Journal of Solid State Chemistry, Tin and antimony*

valence states in $BaSn_{0,85}Sb_{0,15}O_{3-8}$ (*J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 181-186. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90084-9), referem o nosso trabalho *Characterization of the mixed perovskite $BaSn_{1-x}Sb_xO_3$ by electrolyte electroreflectance, diffuse reflectance, and X-ray photoelectron spectroscopy*, publicado três anos antes no *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1989**, 85, 907-916. DOI: 10.1039/F19898500907). Foi uma alegria imensa e uma honra esta citação, situação que se mantém atualmente com este trabalho. (O Manuel tinha sintetizado o composto $BaSn_{1-x}Sb_xO_3$ e medido a condutibilidade elétrica com quatro elétrodos e quatro sondas de platina. Os resultados eram muito rigorosos, dando origem às várias citações conhecidas).

Também foi relevante a criação do mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural, pioneiro em Portugal e da minha responsabilidade. Aconteceu na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa em 2002 e deixou a sua marca em todo o país. Existem vários mestres e doutores que atualmente ocupam lugares de destaque no património cultural português provenientes deste mestrado. Por exemplo, o Gilberto Pereira é atualmente curador no Museu da Ciência da Universidade de Coimbra, responsável pelas Coleções de Instrumentos Científicos, tendo utilizado a técnica de Mössbauer na sua tese de mestrado [5] e feito um trabalho importante na seletividade da limpeza por LASER aplicada a objetos museológicos em ferro [6].

Nas colaborações estabelecidas que países destaca?

Sem dúvida a Inglaterra e a França e pontualmente Espanha, Alemanha e Países Baixos. Destaco frequentemente a colaboração com Grenoble e os resultados experimentais do Manuel Rosa Nunes e da Maria de Deus Carvalho que seguiram a técnica de Mössbauer.

E quem são os seus químicos de referência?

Paul Hagenmuller, criador e diretor do *CNRS Laboratory of Chimie du Solide* em Bordéus e Anthony Roy West, professor de *Electroceramics and Solid State Chemistry* em Sheffield.

Durante a minha direção no MUHNAC houve uma caixa mágica que se abriu com publicações, trabalhos práticos, fotografias, relatórios técnicos nacionais e internacionais da autoria de Júlio Máximo Pimentel, José Júlio Rodrigues, Agostinho Lourenço, António Augusto de Aguiar entre outros portugueses que admiro presentemente. Temos ainda muito a divulgar sobre estes cientistas do século XIX.

Não resisti a conversar com o Manuel Rosa Nunes que destaca a sua enorme vontade para ensinar, uma grande abertura e enorme sinceridade. Quais as características

que mais admira nos seus alunos?

Antes de responder a essa questão quero dizer que o Manuel era a base de tudo, suportava todos os trabalhos no laboratório com uma enorme generosidade. Apoiava muita gente, sempre com muita dedicação. Estou-lhe muito grata. Nos meus alunos destaco o interesse intelectual em aprender, honestidade científica, alegria e paixão pelo trabalho experimental.

E no laboratório o que mais a fascina?

A geometria e a construção de fornos. Afinal é onde tudo começa!

De uma forma científica afirmamos que os alimentos são fundamentais à vida pois fornecem-nos energia, possuem funções reparadoras e de construção celular, além de protegerem e regularem o nosso corpo. As preparações dos alimentos contam histórias dos povos e de lugares. Comida também é cultura. Qual é a sua comida portuguesa favorita?

Ensopado de borrego.

E quais os livros e música que mais admira?

A vida de Michael Faraday, as encíclicas papais e, de uma forma espiritual, *O Nascimento de Jesus*. Na minha *playlist* coloco Chopin, Mozart, Brahms e cantares populares portugueses.

Professora Fernanda, terminamos por aqui o seu retrato. Foi um gosto enorme aprender consigo nesta Interação Química. Combinamos uma visita guiada ao Laboratório Chimico do Museu Nacional de História Natural e da Ciência em Lisboa. Tenho a certeza que ainda tem muito para nos ensinar. Muito obrigada.

(realizado em setembro de 2021)

Referências

- [1] *Special Issue, 3rd International Congress of Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry*, Paris, pág. 125, Adam Hilger, Londres, **1971**.
- [2] J. B. Goodenough, "Metallic Oxides", in *Progress in Solid State Chemistry*, 5, 145-399, H. Reiss Ed.; Pergamon Press: Oxford, Reino Unido, **1971**.
- [3] N. N. Greenwood e T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, Londres, **1971**.
- [4] Fernanda Madalena Costa, Maria Estela Jardim, *100 anos de fotografia científica em Portugal (1939-1939): imagens e instrumentos*, Edições 70, ISBN: 978-97-2441-813-1, **2014**.
- [5] G. Pereira, *Estudo químico de técnicas de limpeza de peças museológicas em ligas de ferro. Utilização da Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe na caracterização da superfície metálica*, Tese de mestrado, **2006**.
- [6] G. Pereira, M. Pires, B. Costa, F. Costa, *Laser selectivity on cleaning museologic iron artefacts, XVI International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers; Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2007**, 63461G. DOI: 10.1117/12.738153.

SARS-CoV-2 Infeta Células Pancreáticas Produtoras de Insulina

A COVID-19 é uma doença causada pelo coronavírus SARS-CoV-2 (síndrome respiratória aguda grave – coronavírus 2), classificada como pandemia pela Organização Mundial da Saúde. Doenças pré-existentes (designadas por comorbilidades), como a diabetes, podem aumentar o risco de doenças graves após a infecção com SARS-CoV-2. Por outro lado, a COVID-19 também pode causar novos problemas de saúde a diversos níveis. Alguns estudos iniciais focaram-se em lesões pulmonares e manifestações cardiovasculares, tendo sido também observadas outras disfunções orgânicas, nomeadamente olfativas, renais, intestinais e pancreáticas. Efetivamente, foram diagnosticadas situações de diabetes recente em alguns pacientes, podendo este efeito ser devido a danos nas células β pancreáticas produtoras de insulina, situadas nos ilhéus de Langerhans.

Matthias S. Matter (Universidade de Basileia, Suíça), Raul Andino (Universidade da Califórnia, São Francisco, EUA), Peter K. Jackson (Universidade de Stanford, Califórnia, EUA) e colegas investigaram a possibilidade das células β poderem ser infetadas e danificadas pelo SARS-CoV-2. Estes investigadores avaliaram os níveis de expressão de diferentes recetores que podem mediar a entrada de SARS-CoV-2 nas células com base em conjuntos de dados existentes, tendo também estudado a expressão dessas proteínas em amostras de biópsia pancreática. Destes estudos verificaram que a ACE2 e a serina protease 2 transmembranar (TMPRSS2) têm baixa expressão nas células β , enquanto que outros fatores de entrada do SARS-CoV-2, como a neuropilina 1 (NRP1) têm uma expressão abundante. A equipa de investigação infetou ilhotas pancreáticas humanas de dadores saudáveis com SARS-CoV-2 *in vitro* e verificou que o vírus infeta preferencial-



Crédito: ChemistryViews

mente as células β e induz a morte celular, afetando negativamente a produção de insulina. Realizaram também o estudo de amostras de biópsia pancreática de nove pacientes falecidos como consequência de complicações graves relacionadas com COVID-19, o qual revelou que o vírus teve como alvo as células β , o que foi confirmado por coloração seletiva.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

SARS-CoV-2 Infects Insulin-Producing Cells in the Pancreas, chemistryviews.org/details/news/11303475/SARS-CoV-2_Infects_Insulin-Producing_Cells_in_the_Pancreas.html (acedido em 09/06/2021).

C.-T. Wu, P. V. Lidsky, Y. Xiao, I. T. Lee, R. Cheng, T. Nakayama, S. Jiang, J. Demeter, R. J. Bevacqua, C. A. Chang, R. L. Whitener, A. K. Stalder, B. Zhu, H. Chen, Y. Goltsev, A. Tzankov, J. V. Nayak, G. P. Nolan, M. S. Matter, R. Andino, P. K. Jackson, *Cell Metab.* **2021**, 33, 1-12. DOI: 10.1016/j.cmet.2021.05.013.

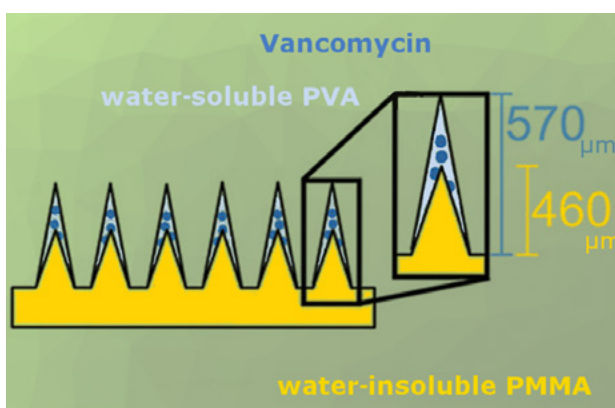
Antibióticos para a Pele: Administração por um Patch de Microagulhas

As infeções da pele e dos tecidos moles causadas por *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina (MRSA, do inglês *methicillin-resistant Staphylococcus aureus*) constituem um problema de saúde grave e, muitas vezes, são tratadas por injeção intravenosa do antibiótico vancomicina (VAN), um glicopéptido.

Contudo, a baixa concentração local do fármaco na pele limita a eficácia do tratamento e a exposição sistémica promove o desenvolvimento de estirpes bacterianas resistentes. A aplicação tópica da vancomicina na pele é ineficaz devido à elevada massa molar do fármaco, que impede a sua penetração transdérmica.

Georgios A. Sotiriou (Instituto Karolinska, Estocolmo, Suécia) e colegas produziram matrizes de microagulhas carregadas com vancomicina (VAN) para combater infecções cutâneas causadas por MRSA. As microagulhas têm a dimensão de 1 μm e estão organizadas em matrizes que podem penetrar no *stratum corneum* (a camada mais externa da pele), permitindo administrar fármacos que habitualmente não são administrados de forma intradérmica. As pontas das matrizes contendo VAN são feitas de álcool polivinílico (PVA), um polímero solúvel em água (na imagem, a azul claro). As pontas das microagulhas são suportadas por uma camada de polimetilmetacrilato (PMMA), um polímero insolúvel em água (na imagem, a amarelo), na qual a VAN é pouco solúvel, permitindo a formulação precisa da dosagem do fármaco.

Os investigadores mostraram que as matrizes VAN-microagulhas podem penetrar efetivamente através da barreira dérmica da pele. A maior parte da dose administrada de VAN permanece na pele por 24 h. A VAN “entregue” localmente encontra-se na forma ativa e pode reduzir o crescimento bacteriano de MRSA quer *in vitro* quer *ex vivo*. Esta administração local de VAN reduz a exposição sistémica a VAN, minimizando os efeitos colaterais e o surgimento de estirpes de MRSA resistentes a VAN em partes do corpo não infetadas. As matrizes VAN-microagulhas desenvolvidas podem ser alargadas a vários outros fármacos. De acordo com a equipa de investigação, este estudo estabelece as bases para a aplicação



Crédito: ChemistryViews

clínica futura de uma nova via de administração de VAN. Estudos futuros deverão avaliar as matrizes em modelos animais de infeção de pele *in vivo*.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

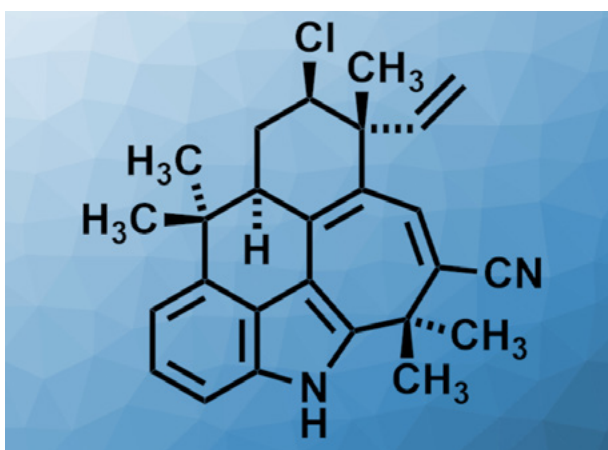
Fontes

Microneedle Patch Delivers Antibiotics to the Skin, chemistryviews.org/details/news/11300533/Microneedle_Patch_Delivers_Antibiotics_to_the_Skin.html (acedido em 09/06/2021).

J. Ziesmer, P. Tajpara, N. J. Hempel, M. Ehrström, K. Melican, L. Eidsmo, G. A. Sotiriou, *Adv. Mater. Technol.* **2021**, 2001307. DOI: 10.1002/admt.202001307.

Síntese Total da (+)-Ambiguina G

As ambiguinas são alcaloides indólicos de ocorrência natural, isoladas pela primeira vez de cianobactérias (cianófitas terrestres *Fischerella ambigua*). Embora o perfil completo de atividade biológica destes alcaloides não tenha sido ainda totalmente avaliado, alguns destes compostos evidenciaram bioatividades interessantes, nomeadamente propriedades antibacterianas, antifúngicas e citotóxicas. Todas as ambiguinas contêm o núcleo tetracíclico dos hapalindoles (família de mais de 80 metabolitos de cianobactérias, da qual as ambiguinas são um subconjunto), mas 13 dos 18 compostos possuem um anel adicional de sete membros que estabelece ligação entre o indole e o anel de seis membros. Para além desta característica estrutural, mais de metade das ambiguinas possui um átomo



Crédito: ChemistryViews

de cloro em C-13. A estrutura policíclica complexa, aliada a uma reatividade imprevisível das ambiguinas pentacíclicas, constitui um desafio significativo na síntese total destes compostos.

Lingbowei Hu e Viresh H. Rawal (Universidade de Chicago, EUA) realizaram uma síntese total de (+)-ambiguína G, a primeira ambiguína pentacíclica clorada a ser sintetizada em laboratório. Estes investigadores iniciaram a síntese com o óxido de (S)-carvona, o qual foi convertido numa ciclo-hexanona clorada em duas etapas. Esta cetona foi convertida facilmente a um etoxi-dieno que, por reação de cicloadição com um éter de sililo indólico, permitiu introduzir a unidade indole e formar o anel de sete membros do composto alvo. O intermediário tetracíclico obtido originou um produto pentacíclico por reação intramolecular de Friedel-Crafts. Com o esqueleto pentacíclico de (+)-ambiguína G totalmente formado, a equipa de investigação usou uma sequência de passo único (*one-pot*) de redução-eliminação-oxidação que permitiu a transformação de uma enona num intermediário dieno hidroxilado, e posterior introdução de um grupo nitrilo por reação de acoplamento catalisada por

paládio para obter o composto alvo. A (+)-ambiguína G foi obtida mediante uma síntese enantioespecífica em dez passos, iniciada com óxido de (S)-carvona e usando uma estratégia de síntese convergente. Os investigadores acreditam que a via sintética que desenvolveram poderá ser útil para a síntese de outras ambiguínas pentacíclicas e seus análogos.

>

Ana Paula Esteves

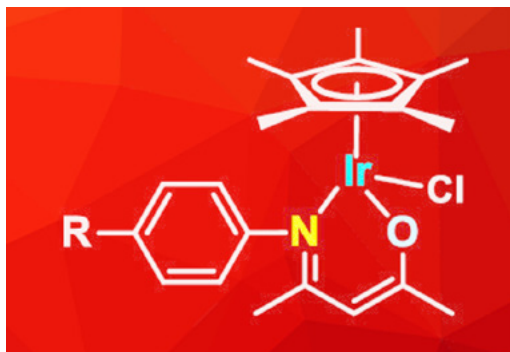
aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Total synthesis of (+)-ambiguine G, chemistryviews.org/details/news/11310434/Total_Synthesis_of_-Ambiguine_G.html (acedido em 25/07/2021).

L. Hu, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10872-10875. DOI: 10.1021/jacs.1c05762.

Síntese de Amidas Catalisada por Irídio



Crédito: ChemistryViews

A função amida é utilizada frequentemente em química sintética, apresentando as amidas e seus derivados uma ampla gama de aplicações, nomeadamente na área da medicina e na indústria. As vias sintéticas comuns de síntese de amidas requerem geralmente condições drásticas de reação ou reagentes tóxicos. Uma alternativa promissora para estas reações consiste na síntese a partir de aldeídos e hidroxilaminas, através de um intermediário aldoxima, catalisada por metais de transição. Muitos complexos de metais de transição são bastante sensíveis ao ar e à humidade, tornando a sua utilização em larga escala difícil e cara. Contudo, os complexos *half-sandwich* apresentam muitas vezes elevada estabilidade, possibilitando este tipo de utilização.

Zi-Jian Yao (Instituto de Tecnologia de Xangai e Universidade Normal de Anhui, Wuhu, China) e colegas desenvolveram uma série de complexos *half-sandwich* de irídio contendo ligandos β -cetoamínicos. Os ligandos foram sintetizados a partir de acetilacetona e de derivados de anilina, sob refluxo de etanol, e em presença de uma quantidade catalítica de ácido acético. As reações dos ligandos com $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ em metanol, na presença de NaHCO_3 , levaram à formação dos complexos de irídio pretendidos com rendimentos de 60-70%. Estes complexos mostraram-se estáveis ao ar por várias semanas, quer em solução quer no estado sólido. A síntese de benzamida a partir de benzaldeído e cloridrato de hidroxilamina foi a reação modelo utilizada para otimizar a atividade do catalisador. Os melhores resultados foram obtidos com 0,1 mol% de catalisador, usando NaHCO_3 como base e água como solvente, ao ar e a 50 °C durante 6 horas. Após a identificação das melhores condições experimentais, a equipa de investigação realizou uma série de reações envolvendo diversos aldeídos aromáticos substituídos com grupos eletrodoadores ou eletroatratores, de modo a estabelecer o âmbito de aplicabilidade desta síntese, tendo obtido bons rendimentos. Quando foram usados aldeídos heterocíclicos e alifáticos como substrato, a reação também foi bem-sucedida. O aumento de escala da reação (escala de grama) realizou-se com sucesso, tendo conduzido aos produtos desejados com rendimentos de compostos isolados superiores a 80%. Esta nova reação de síntese de amidas pode constituir uma alternativa promissora a outros procedimentos para aplicações industriais devido à sua eficiência, ao leque alargado

de substratos, à elevada estabilidade do catalisador e ao uso da água como solvente, o que tem vantagens do ponto de vista ambiental.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Iridium-catalyzed amide synthesis, chemistryviews.org/details/news/11309994/Iridium-Catalyzed_Amide_Synthesis.html (acedido em 25/07/2021).

Y. Wang, W. Guo, A.-Lin Guan, S. Liu, Z.-Jian Yao, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 11514-11520. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01530.

Gronelândia: Níveis Elevados de Mercúrio no Degelo Glaciar

O mercúrio (Hg) é um elemento tóxico que se pode acumular, por exemplo, em cadeias alimentares aquáticas. O consumo de frutos do mar contaminados pode provocar efeitos nocivos na saúde humana. No Ártico, em particular, as concentrações de mercúrio em animais marinhos aumentaram significativamente nos últimos 150 anos. Esta situação é particularmente problemática porque a dieta local inclui grandes quantidades de frutos do mar. A principal fonte de mercúrio no meio ambiente é a poluição, embora também existam fontes naturais. Por exemplo, o escoamento do degelo de glaciares pode transportar mercúrio para o oceano, uma fonte que é sensível às mudanças climáticas.

Jon R. Hawkings (Universidade do Estado da Flórida, Tallahassee, EUA, e Centro Alemão de Pesquisa de Geociências GFZ, Potsdam, Alemanha) e colegas mediram as concentrações de mercúrio presentes no escoamento da água de fusão glacial na Gronelândia, que é transportada para fiordes localizados a jusante. Para esse estudo, recolheram amostras de água de vários locais ao longo de diferentes rios e fiordes formados por água do degelo próximos à camada de gelo. Os níveis de mercúrio total, bem como os níveis de mercúrio inorgânico dissolvido e de metilmercúrio, foram determinados por espectroscopia de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS) e os níveis totais de mercúrio dissolvido foram medidos usando espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Os resultados obtidos evidenciaram concentrações de mercúrio dissolvido que estão entre as mais altas registadas em águas naturais. A quantidade de mercúrio “produzida” nestas águas de degelo (521-3300 mmol km⁻² ano⁻¹) é duas vezes superior à encontrada em rios do Ártico, e as únicas águas conhecidas com concentrações comparáveis são as de alguns rios da Ásia devido à poluição industrial. A origem exata do mercúrio presente na água do degelo glacial é



Crédito: ChemistryViews

desconhecida. No entanto, os níveis de mercúrio presentes nesta água são superiores aos registados para a neve e gelo de superfície, o que pode indicar a existência de uma fonte subglacial de mercúrio. De acordo com estes investigadores, os efeitos do escoamento da água do degelo devem ser considerados na gestão da poluição por mercúrio, especialmente no contexto das mudanças climáticas e do aumento de degelo dos glaciares.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

High Levels of Mercury in Glacial Meltwaters in Greenland, chemistryviews.org/details/news/11303278/High_Levels_of_Mercury_in_Glacial_Meltwaters_in_Greenland.html (acedido em 09/06/2021).

J. R. Hawkings, B. S. Linhoff, J. L. Wadham, M. Stibal, C. H. Lamborg, G. T. Carling, G. Lamarche-Gagnon, T. J. Kohler, R. Ward, K. R. Hendry, L. Falteisek, A. M. Kellerman, K. A. Cameron, J. E. Hatton, S. Tingey, A. D. Holt, P. Vinšová, S. Hofer, M. Bulínová, T. Větrovský, L. Meire, R. G. M. Spencer, *Nat. Geosci.* **2021**, 14, 496-502. DOI: 10.1038/s41561-021-00753-w.

ALMADA – O Desvendar da Arte da Pintura Mural de Almada Negreiros (1938–1956)

>

Vasco Bonifácio

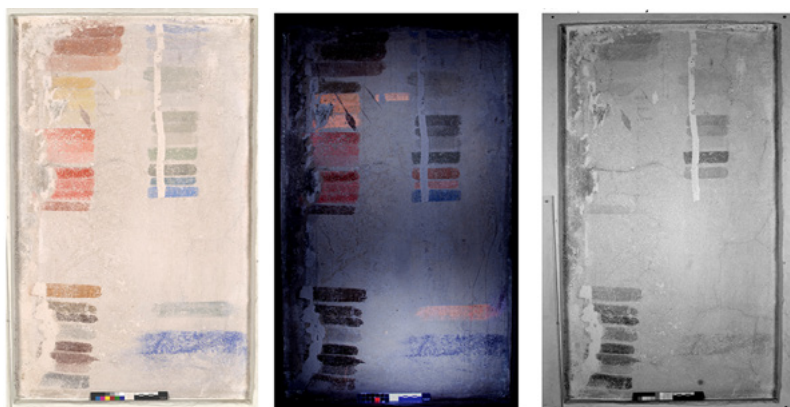
vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

• • • O projeto ALMADA tem como foco principal o estudo das técnicas pictóricas e materiais empregues pelo artista nas suas pinturas murais entre 1938 e 1956. Apesar das pinturas murais realizadas em Lisboa constarem entre as mais emblemáticas obras-primas da Arte Moderna Europeia, o conhecimento das suas características técnicas e materialidade é ainda limitado. Na base desta investigação está uma combinação de História da Arte, História Técnica da Arte e Ciências do Património Cultural. O projeto do Laboratório HERCULES da Universidade de Évora oferece uma alargada investigação transdisciplinar com parceiros que contribuirão, na sua área de especialização, para explorar e divulgar os métodos de trabalho de Almada Negreiros. O projeto assenta em três abordagens: i) Investigação de história de arte e história das técnicas da produção artística com recolha e avaliação de documentação e sua integração

com os resultados obtidos dos exames de superfície e caracterização material; ii) Exames de superfície das pinturas com recurso a técnicas convencionais e avançadas de imagem no visível, ultravioleta e infravermelho; iii) Caracterização material conjugando técnicas de análise *in loco* não invasivas (colorimetria, espectrofotometria no visível, FORS, espectrometria de fluorescência de raios-X), com técnicas microscópicas e analíticas avançadas em laboratório (microscopia ótica; microscopia eletrónica de varrimento; μ -FTIR; μ -Raman; μ -DRX, LC-MS, μ -GC-MS).

Os objetivos são a identificação das técnicas pictóricas e caracterização química, elementar e mineralógica dos materiais constituintes do suporte e das camadas cromáticas até hoje desconhecidos e apuramento de suas potenciais implicações nos fenómenos de deterioração registados ao longo destes últimos 30 anos para a sua futura salvaguarda e manutenção.

• • •



Paleta de Almada Negreiros observada com luz visível, com luz ultravioleta e no infravermelho próximo (1000 nm) (da esquerda para a direita).



>

Ficha Técnica do projeto

Milene Gil**Referência:** PTDC/ART-HIS/1370/2020.**Financiamento:** FCT, através de fundos nacionais OE.

Equipa: Lab. HERCULES/UE - Milene Gil (IR), António Candeias (Co-IR), Ana Manhita, Ana Cardoso, Carlo Bottaini, Cristina Dias, Sara Valadas; DGPC - Gabriela de Carvalho, Irene Frazão, Michèle Portela; FCSH/UM - Mariana Pinto dos Santos; APL - Sara Charneca.

URL: <https://almadanegreiros.uevora.pt>**Vídeo:** <https://www.youtube.com/watch?v=dyFAn6b0R9o>

DynamicDye – Desenvolvimento de Naftopiranos Sensíveis à Luz com Maior Velocidade de Coloração/Descoloração

>

Vasco Bonifácio

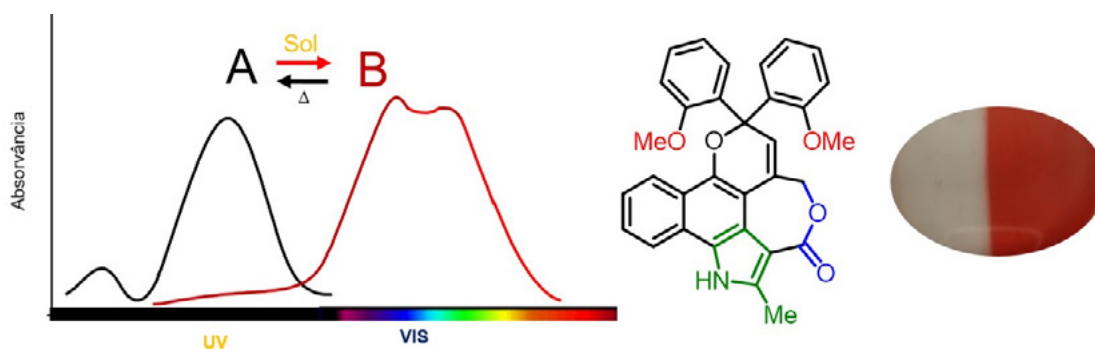
vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

Os corantes fotocromicos são capazes de desenvolver cores intensas quando expostos à radiação UV e voltar ao estado inicial incolor na ausência de luz. Nos últimos 30 anos a indústria das lentes oftálmicas sintetizou centenas destes compostos, especialmente naftopiranos, e aplicou-os, com sucesso, em revestimentos finos na superfície das lentes produzindo lentes fotocromáticas que escurecem em função da intensidade da luz solar direta. Por detrás deste fenómeno está uma reação de fotoisomerização, reversível, que altera profundamente a estrutura e propriedades destes compostos.

As lentes atuais desenvolvem cores intensas (castanho e cinzento) muito rapidamente (30 s) mas descoram lentamente no escuro (cerca de 8 min). Este processo de descoloração lento é devido ao facto de todos os naftopiranos utilizados pela indústria originarem duas espécies coradas, com diferentes estabilidades térmicas, sendo a mais estável minoritária, mas responsável pela persistência de uma cor residual no

escuro. Este problema pode ser ultrapassado mediante uma alteração estrutural que impede especificamente a formação da espécie corada indesejada, com maior tempo de vida. Todavia, o desenvolvimento de um composto fotocromico, industrialmente interessante, exige também que o mesmo seja fácil de sintetizar, incolor, solúvel em materiais poliméricos, muito sensível ao sol, desenvolva uma coloração neutra e seja capaz de fazer inúmeros ciclos de coloração/descoloração sem significativa degradação.

Estes requisitos, por vezes inconciliáveis, requerem o desenho de naftopiranos com uma estrutura em que cada substituinte tem um efeito particular, seja para garantir uma intensa absorção no visível, controlar a cinética de descoloração (2 min) ou impedir a formação das espécies lentas. Este projeto pretende sintetizar tais moléculas em poucas etapas e avaliar a sua viabilidade industrial, sendo desenvolvido em parceria com uma empresa portuguesa (POLO S.A.) que fabrica este tipo de lentes oftálmicas.



>

Ficha Técnica do projeto

Paulo Coelho

Acrónimo: DynamicDye

Referência: PTDC/QUI-QOR/28532/2017

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

Equipa: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro - Paulo Coelho (IR), Maria do Céu Sousa, Vânia Graça; **POLO S.A.** - André Polónia, Manuel Guimarães.

Podem as Redes Metalorgânicas Ajudar no Diagnóstico de Vírus?

> Flávio Figueira*
Filipe A. Almeida Paz*

Can Metal-Organic Networks Help in Virus Diagnosis? *Laboratory diagnosis of pathologies caused by virus plays a critical role in the outbreak response efforts and in establishing safe and rapid testing strategies. The detection of pathogenic viruses using commercial solutions often requires specific tools and laborious laboratory procedures, rendering the detection of virus infections complex and time-consuming. The widely known intrinsic properties of Metal-Organic Frameworks (MOFs) embody them with great potential to overcome some of the challenges inherent to virus detection. These are now widely used in functional device components capable of performing uninterrupted detection of molecular targets in real time. In this short review, studies on MOFs used as sensors for pathogenic viruses are discussed, emphasizing the structural and physical properties that give them an edging advantage when building new sensors for infectious agents.*

O diagnóstico laboratorial de patologias causadas por vírus desempenha um papel crítico nos esforços de resposta a surtos e na definição de estratégias de testagem rápidas e seguras. A detecção de vírus patogênicos tipicamente requer ferramentas específicas e procedimentos laboratoriais morosos, tornando a detecção de infecções virais complexa e demorada. As propriedades intrínsecas e amplamente conhecidas das Redes Metalorgânicas (MOFs) têm o potencial de superar alguns dos desafios inerentes à detecção de vírus. Estes compostos são, hoje em dia, amplamente utilizados como componentes de dispositivos funcionais capazes de realizar uma detecção ininterrupta de alvos moleculares em tempo real. Nesta revisão são discutidos estudos em MOFs usados como sensores de vírus patogênicos, enfatizando algumas propriedades estruturais e físico-químicas que lhes conferem vantagem face ao desenvolvimento de novos sensores para estes agentes infecciosos.

Introdução

Os vírus estão na gênese de um elevado número de doenças tais como a varicela, a gripe, a síndrome da imunodeficiência adquirida (HIV), a síndrome respiratória aguda grave (SARS), o ébola, entre outras [1-3]. O seu pequeno tamanho (normalmente de 20 a 900 nm) e a sua simplicidade estrutural permitem-lhes uma rápida adaptação a novos ambientes através de evoluções espontâneas que podem ocorrer através de mutações genéticas diretas, substituição genética ou recombinação [4,5]. Estas características, aliadas ao crescente número de descobertas de novos vírus (muitos com composições genéticas semelhantes) e infecções virais, não só suplantam as tentativas de desenvolver estratégias sustentáveis de controlo, como levantam também questões acerca da adequação e validade das técnicas de diagnóstico atualmente disponíveis [6].

Uma realidade incontornável é o ressurgimento ou o aparecimento de novas infecções virais. Tal é sustentado por graves pandemias e epidemias ocorridas em todo o mundo nos últimos anos. Destas ocorrências, a mais significativa centra-se no surto mundial de SARS-CoV-2 que provoca a COVID-19, bem presente no momento em que esta pequena revisão foi escrita. Com pouco mais de 125 milhões de casos e mais de 2,7 milhões de vítimas em todo o mundo a 24 de março de 2021 (início da primavera no hemisfério norte), esta pandemia parou as principais economias mundiais obrigando, em muitos casos, a um isolamento intermitente dos cidadãos [7].

Um estudo recente monitorizou a progressão do ébola usando um simulador de epidemia padronizado para uma população de 10 milhões de indivíduos e uma taxa de reprodução básica de 2,0 [8]. Este estudo

estimou que a disseminação viral de 80% cai para quase 0% se 60% dos pacientes com ébola forem diagnosticados no primeiro dia com sintomas, em vez da média normal de cinco dias após os primeiros sintomas. Este estudo demonstra que um rápido diagnóstico de uma infecção viral recorrendo a testes rápidos permite uma forte redução da janela de transmissão. Este tipo de testes é particularmente vantajoso em situações em que os portadores são assintomáticos [9]. A importância de métodos rápidos, simples, sensíveis e precisos para a detecção de agentes virais no momento e local do atendimento ao paciente é, agora mais do que nunca, uma necessidade (imperativa) [9,10].

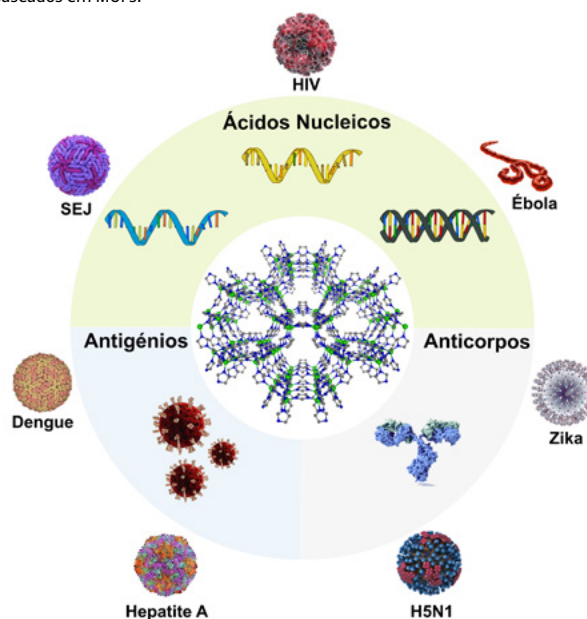
A maioria das novas tecnologias capazes de diagnosticar vírus centram-se no desenvolvimento de biossensores [11], que são dispositivos analíticos compostos por um elemento de reconhecimento biológico para a detecção de um analito-alvo e um transdutor - o próprio sensor - que converte os sinais num parâmetro mensurável. O elemento biológico pode ser uma biomolécula, uma enzima, anticorpos ou até mesmo um organismo. O transdutor, por seu lado, pode ser ótico, quimiorresistivo, eletroquímico ou piezoelétrico [12-19]. Os biossensores possuem vantagens imediatas, tais como resultados rápidos e seletividade; nos últimos anos as suas sensibilidade e especificidade evoluíram de forma significativa criando novas estratégias para a modificação de superfície tendo em vista a amplificação de sinal na detecção de diferentes biomoléculas [20]. Vários nanomateriais com diferentes morfologias baseados em estruturas de carbono, nanopartículas de ouro e Redes Metalo-Orgânicas (MOFs) têm vindo a ser modificados principalmente através de métodos não covalentes para aplicações biomédicas devido às suas características elétricas, óticas e mecânicas [21-23].

MOFs na detecção de vírus

Os MOFs possuem diversas propriedades que os tornam candidatos perfeitos no reconhecimento molecular e em aplicações específicas como é o caso dos biossensores. Destacam-se a elevada porosidade e área superficial, cristalinidade, composição química ajustável (podendo ser modificada por funcionalização pós-sintética) e baixa toxicidade (dependendo da combinação de ligandos e metais, e da sua biodisponibilidade) [24-27].

A incorporação de biomoléculas em MOFs é uma vantagem que não se restringe apenas a biossensores, sendo transversal a outros materiais biomiméticos como é o caso de biocatalisadores [28-30]. A elevada porosidade dos MOFs possibilita o seu uso na incorporação de biomoléculas (protegendo-as do ambiente químico externo), permitindo também que sejam usados como suportes físicos. No caso particular dos biossensores, podem ser suportadas de forma estável e duradoura

Figura 1 - Esquema representativo dos modos de detecção de vírus usando biossensores baseados em MOFs.



biomoléculas sensíveis à temperatura ou luz, reduzindo a necessidade de refrigeração e manipulações mais complexas [31]. Um ajuste criterioso das propriedades de absorção e emissão dos MOFs (modificando os ligandos e os metais que compõem estas estruturas) pode ainda promover o reconhecimento molecular para determinadas células e biomoléculas [32-34]. Nos últimos anos foram desenvolvidas diferentes aplicações médicas e clínicas para plataformas de biossensores baseados em MOFs envolvendo: a) diagnóstico rápido e tratamento de doenças como o cancro ou a diabetes; b) detecção de agentes patogénicos; c) dosagem de drogas e seus metabolitos; d) descoberta de novos fármacos; e) avaliação e medição de analitos em amostras biológicas e f) detecção precoce de doenças recorrendo a testes rápidos [35-38].

O presente artigo resume as plataformas mais comuns para a detecção de vírus com base em MOFs recorrendo a ácidos nucleicos e detecção imunológica (anticorpos e antígenos) (Figura 1). Os mecanismos de detecção dos ácidos nucleicos virais são compilados de acordo com os MOFs que apresentam melhores propriedades de detecção para cada vírus. Finalmente discutem-se alguns desafios e direções futuras para a detecção de vírus usando MOFs.

Deteção de ácidos nucleicos virais

A detecção de vírus por reconhecimento de ácidos nucleicos consiste em introduzir nos poros do MOF (através de interações eletrostáticas) uma cadeia simples (ou dupla) de DNA complementar ao material genético viral, marcada (por ligações covalentes ou

interações intermoleculares fortes) com uma sonda fluorescente que interage com a rede porosa promovendo uma diminuição da fluorescência. Este tipo de detecção requer que a amostra viral sofra um pré-tratamento para que o seu material genético seja exposto e a sua correspondente hibridização com a sonda viral que interage com o MOF seja possível. Uma vez que as interações entre as cadeias de DNA ou RNA complementares são mais fortes do que as existentes entre o poro do MOF e a cadeia sonda no seu interior, a libertação desta da superfície do MOF promove um aumento da fluorescência. Este método de detecção é o mais utilizado para várias famílias de vírus. É importante salientar que o desempenho dos MOFs enquanto plataformas de detecção de vírus pode ser ajustado por alteração química dos grupos funcionais dos ligandos ou por substituição dos centros metálicos (Figura 2). Para este fim, foram desenvolvidos diferentes ligandos para preparar os MOFs discutidos no presente trabalho (Esquema 1).

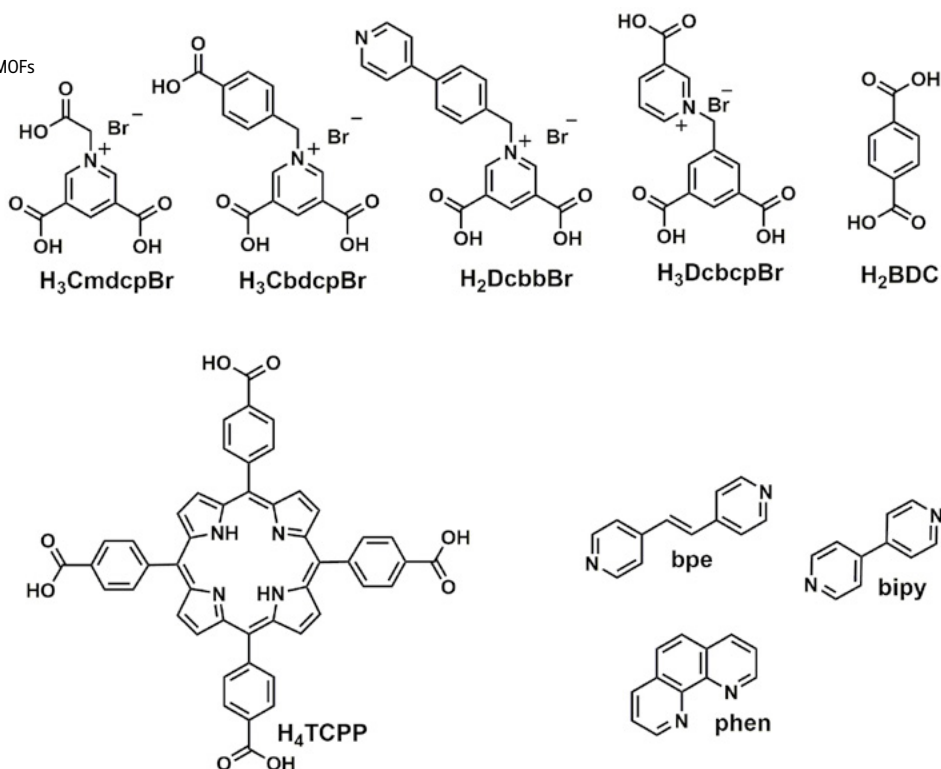
Num artigo de 2014 publicado na revista da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), oito métodos de síntese são delineados, descritos e diferenciados [39]. Entre estes salientam-se os métodos solvotérmicos e de micro-ondas como sendo os mais amplamente utilizados na preparação de MOFs. Os métodos solvotérmicos normalmente recorrem à

utilização de vasos fechados sob pressão autogerada a temperaturas acima do ponto de ebulição do(s) solvente(s) selecionado(s) (quando o solvente é água o método designa-se por síntese hidrotérmica) [40]. A temperatura e a pressão da reação são os principais parâmetros a serem controlados, sendo que este método geralmente requer longos tempos de reação (dias a semanas), equipamentos volumosos e grande consumo de energia. Por outro lado, a preparação de MOFs usando aquecimento assistido por micro-ondas envolve frequentemente tempos de reação mais curtos, um maior controle do tamanho das partículas e uma elevada eficiência energética [41,42].

A grande maioria dos MOFs desenvolvidos para a detecção de vírus foram sintetizados através de métodos solvotérmicos combinando os ligandos apresentados no Esquema 1 com catiões de metais de transição ou lantanídeos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} e Dy^{3+}). Na Figura 2 são apresentadas as estruturas e respetivas fórmulas moleculares dos MOFs descritos nesta revisão.

Os tempos de resposta e os limites de detecção (LD) estão intrinsecamente relacionados com a forma como as sondas interagem com os MOFs. As estruturas mais estudadas tiram, dessa forma, proveito de interações eletrostáticas, sendo que os MOFs com superfícies carregadas positivamente são os mais eficazes para tirarem partido das cargas negativas presentes nas

Esquema 1 - Ligandos utilizados na construção de MOFs usados na detecção de vírus.



bpe: 4,4'-vinileno-dipiridina; bipy: 4,4'-bipiridina; H₂BDC: ácido tereftálico; H₂DcbbBr: brometo de 1-(3,5-dicarboxiben-zilo)-4,4'-bipiridina; H₃CmcdpBr: brometo de 3,5-dicarboxilo-N-carboximetilpiridínio; H₃CbdcpBr: brometo de 1-(3,5-dicarboxilo)-4-(carboxiben-zilo)piridínio; H₃DcbcpBr: brometo de 1-(3,5-dicarboxilo)-3-(carboxiben-zilo)piridínio; H₄TCPP: 5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina; phen: 1,10-fenantrolina.

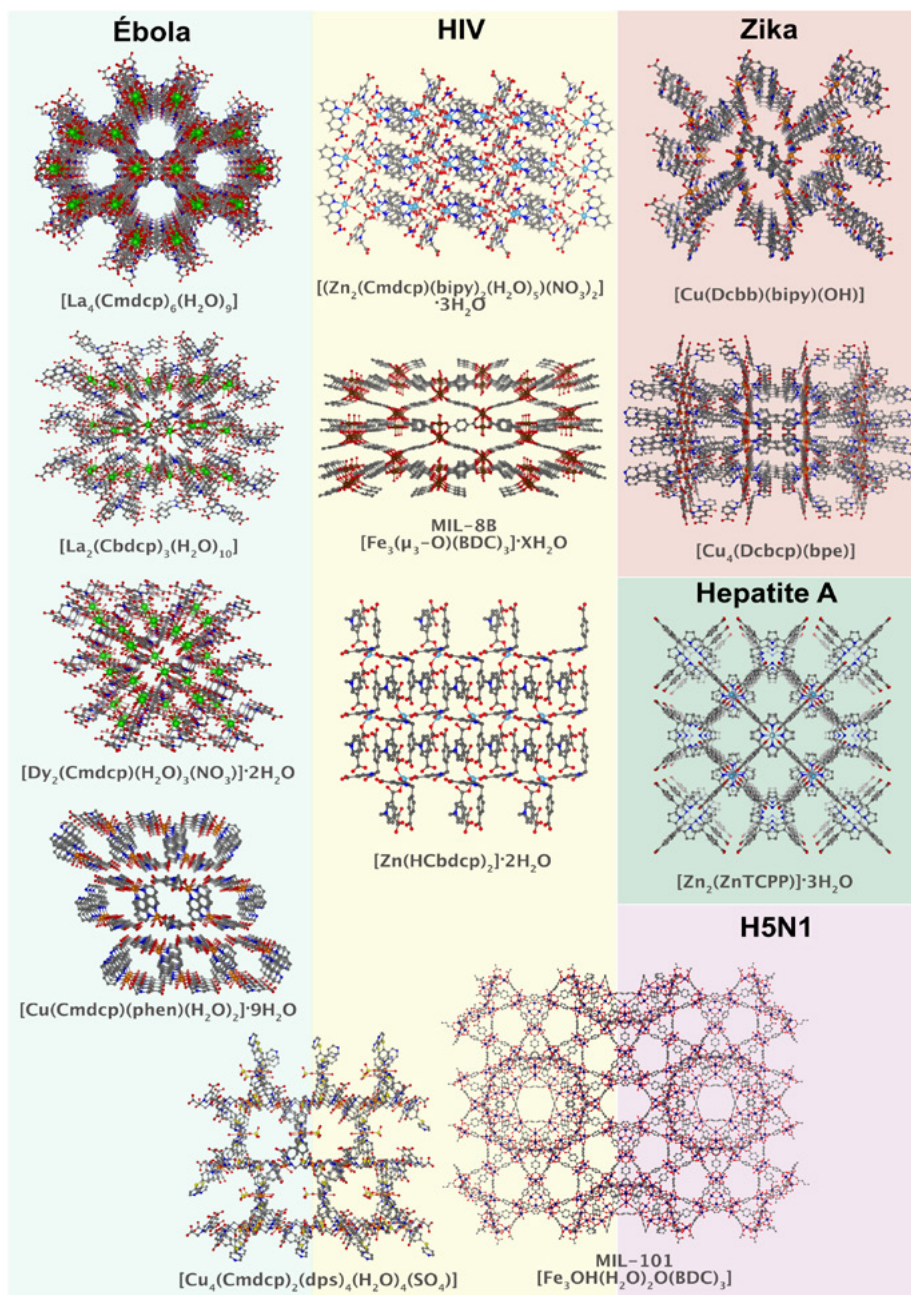


Figura 2 - MOFs usados como biosensores de vírus.

cadeias das sondas de DNA viral. Fazendo uso desta abordagem, o MOF $[Dy_2(Cmdcp)(H_2O)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ é capaz de reconhecer uma porção do RNA viral do vírus ébola com um LD de apenas 160 pM em cerca de 120 minutos (Figura 3) [43]. Os MOFs baseados em lantanídeos, tais como $[La_4(Cmdcp)_6(H_2O)_9]$ e $[La_2(Cbdcp)_3(H_2O)_{10}]$, mostraram uma eficiência superior na detecção do mesmo vírus, baixando o tempo de detecção para apenas 40 minutos com um LD de 67 pM [44].

Um uso mais alargado desta estratégia (incorporação de um fragmento de DNA viral em MOFs) permitiu a detecção de outros vírus, assim como

de vários em simultâneo [45-51]. Um exemplo deste modo de detecção é demonstrado com o MOF $[Cu(Cmdcp)(phen)(H_2O)_2] \cdot 9H_2O$, capaz de detetar em simultâneo microRNA (miRNA) e sequências de RNA conservadas do vírus ébola com limites de detecção de 206 pM e 60 pM, respetivamente (Figura 4) [45]. Este MOF possui tempos de detecção mais curtos que os materiais anteriormente descritos, precisando de apenas 12,5 minutos para detetar o miRNA e 3 minutos para a sequência de RNA viral.

Com o intuito de melhorar estes resultados, foram usados ligandos aromáticos auxiliares com o MOF $[Cu_4(Cmdcp)_2(dps)_4(H_2O)_4(SO_4)]$ de forma a aumentar

as interações π - π da rede e, dessa forma, modular a interação com a sonda de DNA. Este composto foi utilizado para detectar, em simultâneo, os vírus ébola e HIV com baixos limites de detecção (73 pM para o ébola e 196 pM para o HIV) e com tempos de resposta de 30 e 90 minutos, respetivamente [46]. Este estudo originou resultados menos surpreendentes que os observados anteriormente. No entanto, o trabalho demonstra a grande importância do tipo e da natureza de interações entre sondas de DNA, e entre a rede porosa dos MOFs e as sondas de DNA no sentido de preparar materiais com elevada afinidade para os vírus em estudo.

Utilizando um mecanismo de detecção ligeiramente diferente do apresentado anteriormente, MOFs mais convencionais (e comerciais) como é o caso MIL-101 foram usados como plataforma de adsorção, em simultâneo, de uma cadeia de DNA e de um fluoróforo [52]. Neste estudo a sonda de DNA não foi ligada covalentemente com o fluoróforo: os autores adotaram uma estratégia onde ambos são adsorvidos no MOF. Esta combinação foi utilizada no sentido de melhorar a razão sinal/ruído em

quase oito vezes na detecção do HIV-1, com um limite de detecção de cerca de 73 pM (Figura 5). A mesma equipa de investigadores usou mais tarde o mesmo MOF para desenvolver uma plataforma para a detecção do HIV-1 com uma sonda de DNA ligada covalentemente ao fluoróforo. O material resultante originou, infelizmente, um biossensor com um limite de detecção bem acima dos registados anteriormente (0,2 nM) [53]. A utilização de um MOF nanométrico (com morfologia do tipo agulha) baseado no mesmo ligando mas com uma estrutura distinta (MIL-88B) originou um biossensor capaz de detectar o mesmo vírus com um limite de detecção bastante melhorado (10 pM) e com um tempo de detecção de apenas 4 minutos [54]. Estes resultados demonstram que não é só a porosidade que orienta as interações a um nível molecular na detecção de cadeias virais: a morfologia e o tamanho de partícula do MOF desempenham também um papel relevante. Salienta-se, no entanto, que até à data apenas uma pequena parte dos trabalhos investigaram o efeito da morfologia dos materiais na preparação e eficiência de biossensores para vírus.

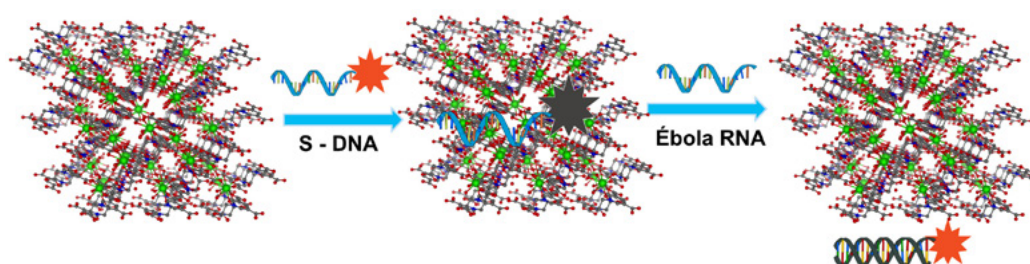


Figura 3 - Mecanismo de detecção para o RNA do vírus ébola usando o MOF $[Dy_2(Cmdcp)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot 2H_2O$ com uma sonda de DNA (S-DNA) recíproca ao RNA do ébola. Reproduzido com permissão a partir da referência [43].

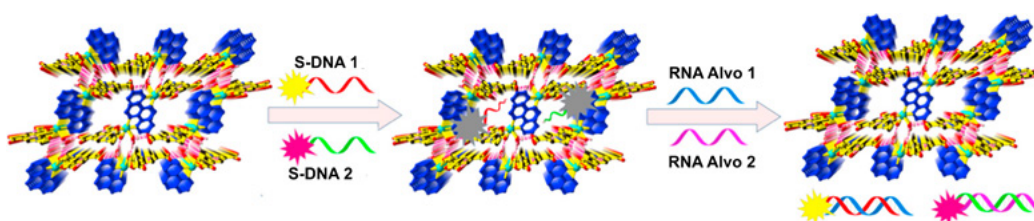


Figura 4 - Mecanismo para a detecção sincronizada de sequências de RNA do vírus ébola (RNA alvo 1 - miRNA, e RNA alvo 2 - RNA viral) com um biossensor fluorescente composto pelo MOF $[Cu(Cmdcp)(phen)(H_2O)] \cdot 4,5H_2O$. Reproduzido com permissão a partir da referência [45].

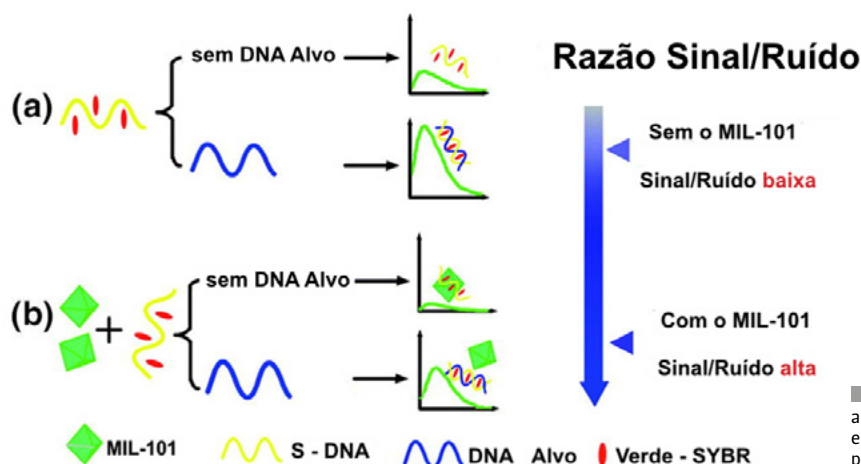


Figura 5 - Mecanismo para aumentar a razão sinal/ruído (a) sem e (b) com MIL-101. Reproduzido com permissão a partir da referência [52].

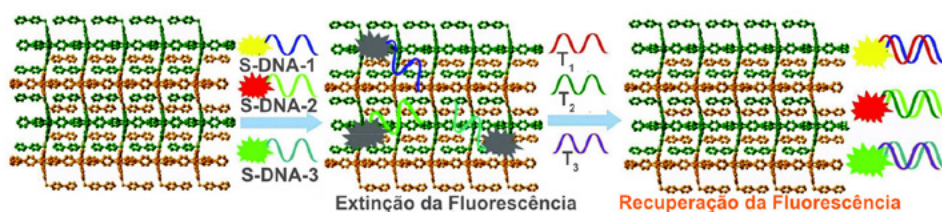


Figura 6 - Mecanismo proposto para a detecção de fluorescência sincronizada pelo material lamelar [Cu(Dcbb)(bipy)(OH)]. Reproduzido com permissão a partir da referência [55].

Até agora foram poucos os materiais desenvolvidos capazes de diagnosticar o vírus Zika, principalmente porque a sua detecção é muito difícil durante o período de incubação [55,56]. Na tentativa de conseguir um diagnóstico precoce para esta infecção viral, foi construída uma plataforma para a detecção de RNA de diferentes vírus sem reação cruzada introduzindo em simultâneo três sondas de DNA distintas num MOF lamelar: [Cu(Dcbb)(bipy)(OH)] (Figura 6) [55]. Cada uma destas sondas é capaz de interagir com três regiões diferentes do RNA do vírus Zika (T1, T2 e T3), tendo sido marcadas com fluoróforos distintos FAM (S-DNA-1, carboxifluoresceína), ROX (S-DNA-2, rodamina X) e Cy5 (S-DNA-3, cianina 5).

O mecanismo de detecção é em tudo semelhante aos anteriores, havendo uma recuperação da fluorescência na presença do RNA alvo, com concentrações de 25 nM em apenas 12, 2,3 e 3 minutos para as sondas marcadas com FAM, ROX e Cy5, respetivamente. Os limites de detecção obtidos para cada sonda foram de 0,56 nM (sonda FAM), 0,16nM (sonda ROX) e 0,19 nM (sonda Cy5). É interessante notar que não é observada nenhuma reação cruzada: se apenas o T1 for introduzido na solução com o sistema com as três sondas a emissão recuperada é observada apenas para a sonda correspondente (Figura 6). Esta pode ser uma estratégia simples e eficaz para detetar vírus semelhantes com elevada especificidade.

Detecção imunológica

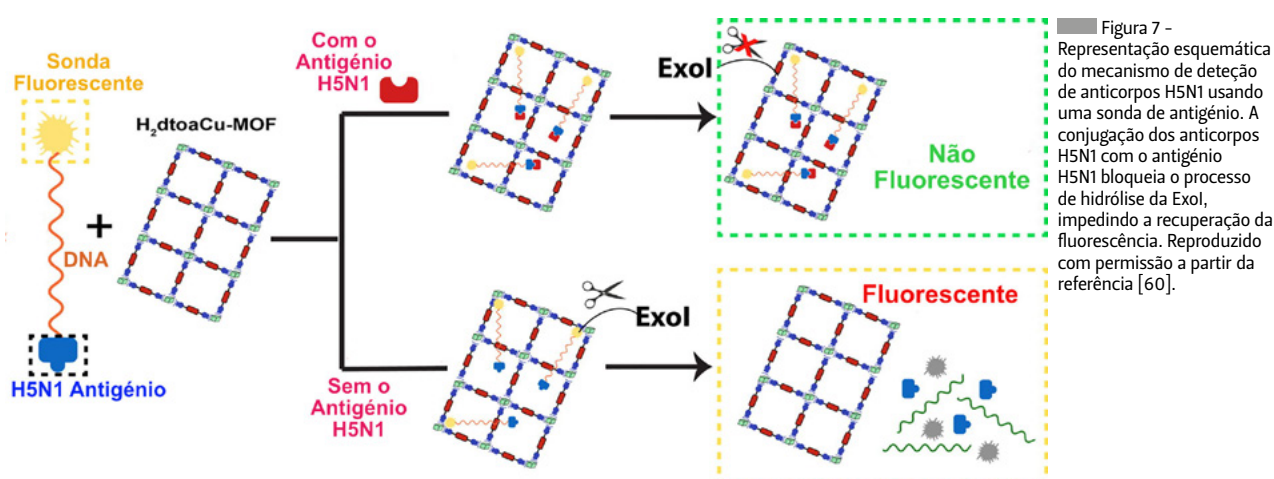
Embora a detecção de cadeias de ácidos nucleicos seja o Santo Graal para o diagnóstico de diferentes vírus, sofre bastante com os resultados de “falsos negativos”, risco de contaminação e elevado custo. O método de detecção imunológica baseado na ligação específica entre antígenos e anticorpos tem como vantagens ser uma operação simples, com tempos de detecção curtos, sendo adequado para detecções no local. A detecção imunológica de vírus baseada em MOFs pode ser dividida em: i) detecção baseada em antígeno, e ii) detecção baseada em anticorpos. Os testes que detetam antígenos, proteínas específicas presentes na superfície do vírus, podem rapidamente identificar pessoas que estão no pico da infecção quando os níveis do vírus estão altos. Estes testes ajudam a manter o controle sobre epidemias e pandemias visto poderem ser implementados em grande escala e sinalizar aqueles que estão em maior risco de espalhar a doença.

Foram recentemente descritas plataformas baseadas em MOFs capazes de detetar partículas virais inteiras (viáveis ou não). Estes sistemas inovadores são baseados na modificação da superfície de um MOF com um polímero depositado por uma técnica denominada “impressão molecular”. Este método cria uma superfície de reconhecimento inteligente com cavidades específicas para a forma do vírus alvo (reconhecimento superficial do vírus, tanto pela forma como pelos grupos químicos presentes na sua superfície). Isto possibilita uma simples implementação e integração em clínicas porque elimina a necessidade de processamento de amostras para extrair o DNA ou RNA viral. Esta tecnologia foi desenvolvida por dois grupos de investigação em separado usando o MOF MIL-101 modificado com cromo [57,58]. Os materiais foram capazes de diagnosticar o vírus da encefalite japonesa (VEJ) e o vírus da hepatite A, sendo extremamente sensíveis com limites de detecção na ordem dos 13 pM e 0,1 pM, respetivamente.

A detecção de anticorpos produzidos pelo sistema imunitário aquando de uma infecção viral usando MOFs foi desenvolvida para o diagnóstico do vírus da gripe H5N1 [59]. Para este fim, o MOF [H₂dtoaCu] (onde dtoa corresponde a ditiooxamida) foi investigado mostrando um limite de detecção na ordem dos 1,6 nM. Até à data os materiais foram utilizados como plataformas para extinguir a fluorescência de sondas que são posteriormente libertadas recuperando a sua fluorescência. No entanto, esta rede metalo-orgânica responde à presença de anticorpos do H5N1, não apresentando qualquer fluorescência (Figura 7). A plataforma de detecção é composta pelo MOF, por DNA covalentemente ligado a um fluoróforo e um antígeno do H5N1. Na ausência do anticorpo H5N1, a sonda fluorescente é hidrolisada no terminal 3' pela exonuclease I (ExoI), provocando a libertação do fluoróforo com a consequente recuperação da fluorescência. Por sua vez, quando o anticorpo H5N1 está presente, ele combina-se com o antígeno H5N1 na extremidade da sonda fluorescente protegendo a hidrólise pela ExoI, o que implica que a fluorescência não é recuperada (Figura 7).

Conclusão e perspetivas futuras

A detecção precoce de doenças com potencial epidémico é um fator-chave na manutenção da saúde pública



e na prevenção da disseminação de doenças virais. Atualmente, as técnicas mais difundidas que permitem o diagnóstico precoce de infecções virais dependem da detecção de ácidos nucleicos. Devido ao seu caráter técnico e custo elevado, estas técnicas não estão frequentemente disponíveis nos países em desenvolvimento, atrasando os resultados em áreas onde o equipamento de amplificação não está disponível. Métodos e plataformas de detecção alternativos estão continuamente a ser investigados, permitindo formas de detecção mais específicas, rápidas e baratas. Neste artigo foram discutidos os principais avanços feitos nos últimos oito anos usando MOFs como biossensores de vírus.

A maioria dos estudos relatados para detecção de vírus com MOFs usaram materiais com superfícies carregadas positivamente que interagem de forma expedita com as sondas de DNA (carregadas negativamente). As plataformas aqui descritas apresentam excelentes desempenhos, com alta especificidade em relação ao analito-alvo e limites de detecção muito baixos, tipicamente na ordem dos picomolar. O tempo de resposta em alguns casos foi de 2-3 minutos até 2 horas, sendo que este parâmetro justifica ainda alguma otimização para permitir respostas mais rápidas. Infelizmente, pouca ou nenhuma informação foi encontrada correlacionando o tamanho de cristal ou a porosidade dos MOFs com a eficácia da detecção de ácidos nucleicos virais. Será de esperar alguma dependência destas propriedades quando os cristais dos MOFs testados ou o tamanho de poro estiverem na escala nanométrica, que provavelmente terá influência nos tempos de detecção. A porosidade pode até ser um fator dificultador porque alguns exemplos mostraram que a recuperação da fluorescência e os tempos de recuperação tendem a ser maiores quando o poro não é suficientemente grande para a migração da cadeia de DNA. A relação entre dimensionalidade e capacidade de detecção é mais relevante, sendo que em alguns exemplos de estruturas em camadas, particularmente

aquelas que são mais finas, foram as que apresentaram melhores resultados na interação com as sondas, baixando os limites de detecção.

Muito ainda pode ser feito nesta área de pesquisa para que os sensores baseados em MOFs, ou qualquer outro sensor desenvolvido para aplicações *in situ*, possam ser efetivamente colocados no mercado. Com a pandemia da COVID-19 certamente que o mundo não voltará a ser o mesmo e, inegavelmente, esta crise de saúde pública mundial irá incentivar avanços tecnológicos nos próximos anos.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO - Instituto de Materiais de Aveiro UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financiado por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia/MCTES. O contrato de investigação de FF (REF-168-89-ARH/2018) é financiado por fundos nacionais (OE), através da FCT, no âmbito do contrato-quadro previsto nos N.ºs 4, 5 e 6 do artigo 23.º do Decreto-Lei 57/2016, de 29 de agosto, alterado pela Lei 57/2017, de 19 de julho. Gostaríamos de expressar o nosso agradecimento à Dr.ª Maria C. Gomes pelas interessantes discussões sobre biologia e pelo auxílio prestado na imagem criada usando a plataforma BioRender (biorender.com).

Referências

- [1] J. E. Johnson, W. Chiu, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2000**, *10*, 229-235. DOI: 10.1016/S0959-440X(00)00073-7.
- [2] M. S. Draz, H. Shafiee, *Theranostics* **2018**, *8*, 1985-2017. DOI: 10.7150/thno.23856.
- [3] J. D. Perlmutter, M. F. Hagan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 217-239. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040214-121637.
- [4] R. Sanjuán, P. Domingo-Calap, *Cell. Mol. Life Sci.* **2016**, *73*, 4433-4448. DOI: 10.1007/s00018-016-2299-6.
- [5] M. Laue, *Chapter 1 - Electron Microscopy of Viruses*, in T. Müller-Reichert (Ed.), *Methods Cell Biol.*, Academic Press **2010**, pp. 1-20. DOI: 10.1016/S0091-679X(10)96001-9.

- [6] A. Mokhtarzadeh, R. Eivazzadeh-Keihan, P. Pashazadeh, M. Hejazi, N. Gharatifar, M. Hasanazadeh, B. Baradaran, M. de la Guardia, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2017**, *97*, 445-457. DOI: 10.1016/j.trac.2017.10.005.
- [7] ECDC, ecdc.europa.eu/en/geographical-distribution-2019-ncov-cases (acedido em 19/02/2021).
- [8] R. S. Dhillion, D. Srikrishna, R. F. Garry, G. Chowell, *Lancet Infect. Dis.* **2015**, *15*, 147-148. DOI: 10.1016/S1473-3099(14)71035-7.
- [9] H. Chen, K. Liu, Z. Li, P. Wang, *Clin. Chim. Acta* **2019**, *493*, 138-147. DOI: 10.1016/j.ccca.2019.03.008.
- [10] S. Sharma, J. Zapatero-Rodríguez, P. Estrela, R. O'Kennedy, *Biosensors* **2015**, *5*, 577-601. DOI: 10.1039/C5BS0030577.
- [11] M. Zarei, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2017**, *91*, 26-41. DOI: 10.1016/j.trac.2017.04.001.
- [12] C. Chen, J. Wang, *Analyst* **2020**, *145*, 1605-1628. DOI: 10.1039/C9AN01998G.
- [13] S. M. Yoo, S. Y. Lee, *Trends Biotechnol.* **2016**, *34*, 7-25. DOI: 10.1016/j.tibtech.2015.09.012.
- [14] Y. Shen, T.-T. Tran, S. Modha, H. Tsutsui, A. Mulchandani, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *130*, 367-373. DOI: 10.1016/j.bios.2018.09.041.
- [15] W. Zhao, Y. Xing, Y. Lin, Y. Gao, M. Wu, J. Xu, *Sens. Actuators Rep.* **2020**, *2*, 100004. DOI: 10.1016/j.snr.2020.100004.
- [16] H. Jin, R. Gui, J. Yu, W. Lv, Z. Wang, *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *91*, 523-537. DOI: 10.1016/j.bios.2017.01.011.
- [17] A. Kaushik, S. Tiwari, R. D. Jayant, A. Vashist, R. Nikkiah-Moshaie, N. El-Hage, M. Nair, *Trends Biotechnol.* **2017**, *35*, 308-317. DOI: 10.1016/j.tibtech.2016.10.001.
- [18] M. Pohanka, *Materials* **2018**, *11*, 448. DOI: 10.3390/ma11030448.
- [19] P. Skládal, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2016**, *79*, 127-133. DOI: 10.1016/j.trac.2015.12.009.
- [20] J. Lei, H. Ju, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2122-2134. DOI: 10.1039/C1CS15274B.
- [21] M. Holzinger, A. Le Goff, S. Cosnier, *Front. Chem.* **2014**, *2*, 63. DOI: 10.3389/fchem.2014.00063.
- [22] D. Quesada-González, A. Merkoçi, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4697-4709. DOI: 10.1039/C7CS00837F.
- [23] Q. Zhang, C.-F. Wang, Y.-K. Lv, *Analyst* **2018**, *143*, 4221-4229. DOI: 10.1039/C8AN00816G.
- [24] L. Jiao, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, H.-L. Jiang, *Mater. Today* **2019**, *27*, 43-68. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.10.038.
- [25] H.-S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *349*, 139-155. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.08.015.
- [26] J. Zhou, G. Tian, L. Zeng, X. Song, X.-W. Bian, *Adv. Healthcare Mater.* **2018**, *7*, 1800022. DOI: 10.1002/adhm.201800022.
- [27] J. S. Barbosa, F. Figueira, S. S. Braga, F. A. Almeida Paz, *Chapter 4 - Metal-organic frameworks for biomedical applications: The case of functional ligands*, in M. Mozafari (Ed.), *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, **2020**, pp. 69-92.
- [28] J. Zhuang, A. P. Young, C.-K. Tsung, *Small* **2017**, *13*, 1700880. DOI: 10.1002/smll.201700880.
- [29] H. An, M. Li, J. Gao, Z. Zhang, S. Ma, Y. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *384*, 90-106. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.001.
- [30] C. Wang, H. Sun, J. Luan, Q. Jiang, S. Tadeipalli, J. J. Morrissey, E. D. Kharasch, S. Singamaneni, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1291-1300. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04713.
- [31] Q. Xing, Y. Pan, Y. Hu, L. Wang, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 642. DOI: 10.3389/fchem.2020.00642.
- [32] S. E. Miller, M. H. Teplensky, P. Z. Moghadam, D. Fairen-Jimenez, *Interface Focus* **2016**, *6*, 20160027. DOI: 10.1098/rsfs.2016.0027.
- [33] D. Kukkar, K. Vellingiri, K.-H. Kim, A. Deep, *Sens. Actuators, B* **2018**, *273*, 1346-1370. DOI: 10.1016/j.snb.2018.06.128.
- [34] C. Tamames-Tabar, D. Cunha, E. Imbuluzqueta, F. Ragon, C. Serre, M. J. Blanco-Prieto, P. Horcajada, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 262-271. DOI: 10.1039/C3TB20832J.
- [35] X. Liao, H. Fu, T. Yan, J. Lei, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *146*, 111743. DOI: 10.1016/j.bios.2019.111743.
- [36] J. Yang, Y.-W. Yang, *Small* **2020**, *16*, 1906846. DOI: 10.1002/smll.201906846.
- [37] S. Rojas, A. Arenas-Vivo, P. Horcajada, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *388*, 202-226. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.02.032.
- [38] J. Dong, D. Zhao, Y. Lu, W.-Y. Sun, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 22744-22767. DOI: 10.1039/C9TA07022B.
- [39] F. A. Paz, J. Rocha, *Química* **2014**, *134*, 11-21. DOI: 10.52590/M3.P666.A30001908.
- [40] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969. DOI: 10.1021/cr200304e.
- [41] N. A. Khan, S. H. Jung, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *285*, 11-23. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.008.
- [42] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321-330. DOI: 10.1039/C0DT00708K.
- [43] L. Qin, L.-X. Lin, Z.-P. Fang, S.-P. Yang, G.-H. Qiu, J.-X. Chen, W.-H. Chen, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 132-135. DOI: 10.1039/C5CC06697B.
- [44] S.-P. Yang, W. Zhao, P.-P. Hu, K.-Y. Wu, Z.-H. Jiang, L.-P. Bai, M.-M. Li, J.-X. Chen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14880-14887. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02107.
- [45] G.-H. Qiu, Z.-H. Weng, P.-P. Hu, W.-J. Duan, B.-P. Xie, B. Sun, X.-Y. Tang, J.-X. Chen, *Talanta* **2018**, *180*, 396-402. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.12.045.
- [46] S.-P. Yang, S.-R. Chen, S.-W. Liu, X.-Y. Tang, L. Qin, G.-H. Qiu, J.-X. Chen, W.-H. Chen, *Anal. Biochem.* **2015**, *87*, 12206-12214. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b03084.
- [47] L. Chen, H. Zheng, X. Zhu, Z. Lin, L. Guo, B. Qiu, G. Chen, Z.-N. Chen, *Analyst* **2013**, *138*, 3490-3493. DOI: 10.1039/C3AN00426K.
- [48] Y. Pan, S. Zhan, F. Xia, *Anal. Biochem.* **2018**, *546*, 5-9. DOI: 10.1016/j.ab.2018.01.017.
- [49] H.-Q. Zhao, G.-H. Qiu, Z. Liang, M.-M. Li, B. Sun, L. Qin, S.-P. Yang, W.-H. Chen, J.-X. Chen, *Anal. Chim. Acta* **2016**, *922*, 55-63. DOI: 10.1016/j.aca.2016.03.054.
- [50] B. Sun, H.-Q. Zhao, B.-P. Xie, L.-P. Bai, Z.-H. Jiang, J.-X. Chen, *J. Inorg. Biochem.* **2017**, *176*, 17-23. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2017.07.024.
- [51] M. Zhao, Y. Wang, Q. Ma, Y. Huang, X. Zhang, J. Ping, Z. Zhang, Q. Lu, Y. Yu, H. Xu, Y. Zhao, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7372-7378. DOI: 10.1002/adma.201503648.
- [52] J. M. Fang, F. Leng, X. J. Zhao, X. L. Hu, Y. F. Li, *Analyst* **2014**, *139*, 801-806. DOI: 10.1039/C3AN01975F.
- [53] J. F. Guo, C. M. Li, X. L. Hu, C. Z. Huang, Y. F. Li, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 9379-9382. DOI: 10.1039/C3RA47389A.
- [54] J. Tian, Q. Liu, J. Shi, J. Hu, A. M. Asiri, X. Sun, Y. He, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *71*, 1-6. DOI: 10.1016/j.bios.2015.04.009.
- [55] B.-P. Xie, G.-H. Qiu, B. Sun, Z.-F. Yang, W.-H. Zhang, J.-X. Chen, Z.-H. Jiang, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 148-152. DOI: 10.1039/C8QI01031E.
- [56] B.-P. Xie, G.-H. Qiu, P.-P. Hu, Z. Liang, Y.-M. Liang, B. Sun, L.-P. Bai, Z.-H. Jiang, J.-X. Chen, *Sens. Actuators, B* **2018**, *254*, 1133-1140. DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.085.
- [57] J. Yang, W. Feng, K. Liang, C. Chen, C. Cai, *Talanta* **2020**, *212*, 120744. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.120744.
- [58] L. Luo, F. Zhang, C. Chen, C. Cai, *Microchim. Acta* **2020**, *187*, 140. DOI: 10.1007/s00604-020-4122-1.
- [59] X. Wei, L. Zheng, F. Luo, Z. Lin, L. Guo, B. Qiu, G. Chen, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 1812-1817. DOI: 10.1039/C3TB00501A.
- [60] F. Figueira, J. S. Barbosa, R. F. Mendes, S. S. Braga, F. A. Almeida Paz, *Mater. Today* **2021**, *43*, 84-98. DOI: 10.1016/j.mattod.2020.10.024.

>

***Filipe A. Almeida Paz**

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro. Filipe Paz licenciou-se pela Universidade de Aveiro (UA, 2000) e doutorou-se pela Universidade de Cambridge (Peterhouse College, Reino Unido) em *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) e materiais zeolíticos. Regressou a Portugal em 2004 para criar o seu grupo de investigação em MOFs e na

utilização de raios-X. É atualmente Investigador Principal da Universidade de Aveiro, onde também leciona nos três ciclos de estudos. É detentor de vários prémios, destacando-se a Medalha Vicente de Seabra (2015) da SPQ. Fundou o Grupo de Cristalografia da SPQ e preside à Divisão de Química Inorgânica e Bioinorgânica. filipe.paz@ua.pt
ORCID.org/0000-0003-2051-5645

>

***Flávio Figueira**

Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro. Flávio Figueira licenciou-se na Universidade de Lisboa onde durante sete meses estagiou em Lille (França) sob o programa ERASMUS. Mais tarde fez um mestrado na mesma Universidade onde trabalhou em compostos radiofarmacêuticos no ITN e mais tarde doutorou-se pela Universidade de Aveiro em química orgânica onde foi

possível estudar a síntese de porfirinas expandidas e reconhecimento de aniões no Grupo do Professor Jonathan Sessler (University of Texas). É atualmente investigador na Universidade de Aveiro (Portugal), onde tem desenvolvido trabalho na preparação de novos materiais híbridos baseados em Redes Metal-Orgânicas capazes atuar como sensores e biosensores. ffigueira@ua.pt
ORCID.org/0000-0002-3685-9736

Triptantrina: da Natureza ao Laboratório

>
Daniela Pinheiro
Pedro Brandão
J. Sérgio Seixas de Melo
Marta Pineiro*

Triptanthrin: from Nature to the Laboratory.

Triptanthrin is an indoloquinazoline alkaloid, present in several natural sources, particularly in plants. Used since ancient times for its anti-inflammatory, antipyretic and analgesic activities, today its biological properties continue to be subject of intense study. The interest in the development of various applications of triptanthrin has stimulated the growth of several synthetic pathways and the in-depth study of its unique photophysical, photochemical and redox properties. Triptanthrin is an example of the many natural products with unique properties and relevant biological activity that demonstrates the importance of preserving natural sources, as guardians of knowledge.

A triptantrina é um alcaloide indoloquinazolinico, presente em diversas fontes naturais, especialmente em diversas espécies vegetais. Utilizada desde a antiguidade pela sua atividade anti-inflamatória, antipirética e analgésica, as suas propriedades biológicas continuam a ser alvo de intenso estudo. A investigação das diversas aplicações da triptantrina impulsionou o desenvolvimento de vários métodos de síntese e o estudo aprofundado das suas propriedades, nomeadamente fotofísicas, fotoquímicas e redox. A triptantrina é um exemplo das muitas moléculas presentes na natureza, com propriedades únicas e com atividade biológica relevante, o que demonstra a importância de se preservarem os recursos naturais.

Introdução

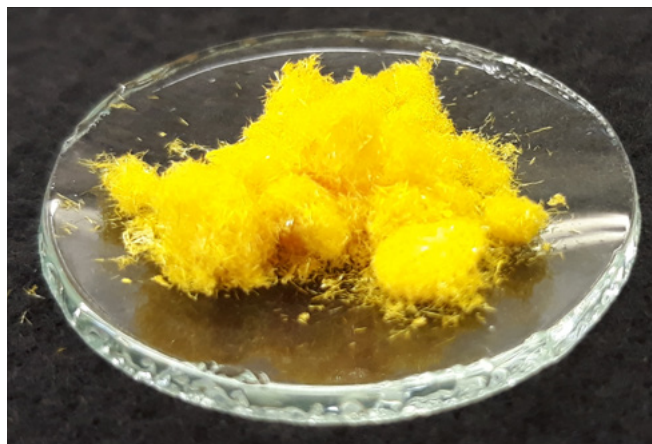
As plantas são essenciais para a saúde do planeta e para a saúde dos humanos. Para além do seu papel fundamental na sustentabilidade ambiental e do seu valor nutricional, as plantas ou os seus extratos foram usados, durante muitos séculos, para prevenir ou curar doenças. Os extratos de plantas foram, e continuam a ser, fonte de compostos biologicamente ativos e, portanto, muitos dos medicamentos disponíveis contêm fitoquímicos ou análogos estruturais, produzidos sinteticamente para obter novas entidades químicas com a eficácia desejada. As plantas, contudo, continuam a ser uma biblioteca química infinita. A biodiversidade e a fitossanidade são por essa razão indispensáveis para preservar essa fonte quase inesgotável de compostos com atividade biológica.

A triptantrina é um exemplo de um produto natural com elevado interesse farmacológico. A utilização, na medicina tradicional, de extratos de plantas contendo triptantrina com efeito anti-inflamatório, antipirético e analgésico, impulsionou o interesse por esta molécula, pelo que a sua extração, caracterização estrutural, síntese e utilização continua a ser uma área de investigação muito ativa.

Estrutura e fontes naturais da triptantrina

A triptantrina é um sólido de aspeto amarelo brilhante (Figura 1), cujo nome advém do aminoácido triptofano, sendo produzida pela levedura *Candida lipolytica* quando este se encontra presente no meio de cultura.

Figura 1 – Cristais de triptantrina obtidos por síntese química.



Em 2022 celebrar-se-á o 200.º aniversário da síntese da triptantrina, dado que a sua preparação foi descrita pela primeira vez em 1822 [1]. Curiosamente, a estrutura só foi descoberta quase 100 anos depois, em 1915 [2], e só muito posteriormente confirmada por cristalografia de raios-X (1974). Citando os autores, “*Tryptanthrin is an antibiotic isolated from the yeast *Candida lipolytica*. Crystallographic analysis was carried out in order to determine its structure as the preliminary chemical and spectroscopic (u.v., i.r., and n.m.r.) evidence was not sufficient for this purpose*” [3].

A triptantrina, que de acordo com a nomenclatura IUPAC é designada por 6,12-di-hidro-6,12-dioxindolo-[2,1-b]-quinazolina, é um alcaloide indoloquinazolinico, que resulta de um anel de quinazolina fundido com um indole e grupos carbonilo nas posições 6 e 12 (Figura 2).

A triptantrina tem sido isolada de diversas fontes naturais, incluindo plantas, fungos, bactérias e, curiosamente, também em mamíferos (nomeadamente da urina do elefante asiático, *Elephas maximus*, e do líquido do saco da asa do morcego *Saccopteryx bilineata*) [4]. De entre as plantas tradicionalmente usadas para produzir corantes, destacam-se as espécies *Isatis tinctoria*, *Polygonum tinctorium*, *Strobilanthes cusia* (índigo Assam), *Strobilanthes formosanus* (índigo naturalis) e *Wrightia tinctoria* [4-7]. Considerando

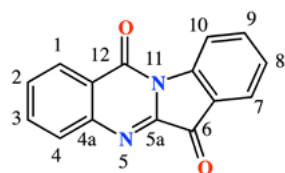


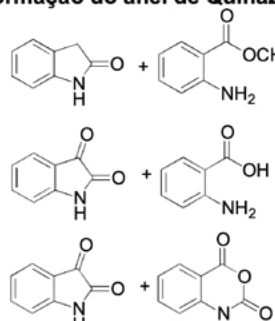
Figura 2 – Estrutura da triptantrina e respetiva numeração de acordo com a nomenclatura da IUPAC.

estas fontes naturais, torna-se evidente a existência de uma relação entre a triptantrina e o índigo, um corante icónico usado desde tempos ancestrais até aos nossos dias, por exemplo no processo de tingimento da ganga [8,9]. Apesar da diversidade de fontes de obtenção natural, a triptantrina não é abundante na Natureza o que tem conduzido ao desenvolvimento de diversos métodos sintéticos.

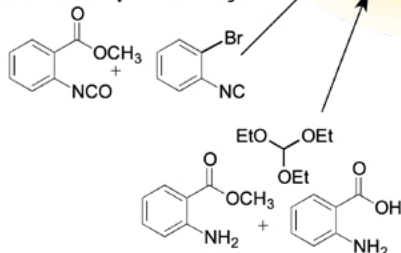
Síntese da triptantrina

A triptantrina pode ser obtida através de diversas metodologias sintéticas, que foram compiladas por diversos autores [4,10], e que podem ser estruturadas em três blocos, apresentados no Esquema 1: i) Reações de condensação para a construção do núcleo de quinazolina, *i.e.*, condensação da isatina ou do oxindole, portador do núcleo de indole, com derivados do ácido antranílico (em particular o anidrido isatóico) conduzindo à formação do anel de quinazolina; ii) Reações de condensação e ciclização para construção do núcleo de quinazolina e indole, *i.e.*, condensação de anéis de benzeno substituídos conduzindo à formação do anel de quinazolina e subsequente ciclização para formação do indole e iii) Reações de oxidação, entre as quais se destaca a oxidação do índigo, que se transforma em isatina e anidrido isatóico permitindo, através de condensação *in situ*, a formação da triptantrina. Há, ainda, alguns exemplos de quinazolininas substituídas que por ciclização originam a triptantrina (Esquema 1).

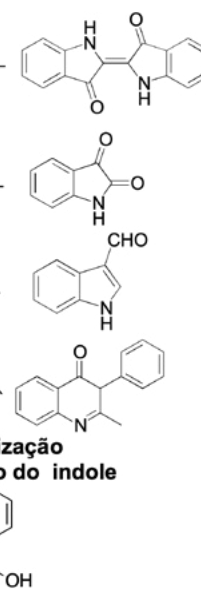
Reações de condensação Formação do anel de Quinazolina



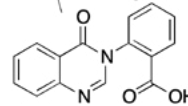
Síntese de quinazolina e formação do anel de indole por ciclização



Reações de oxidação



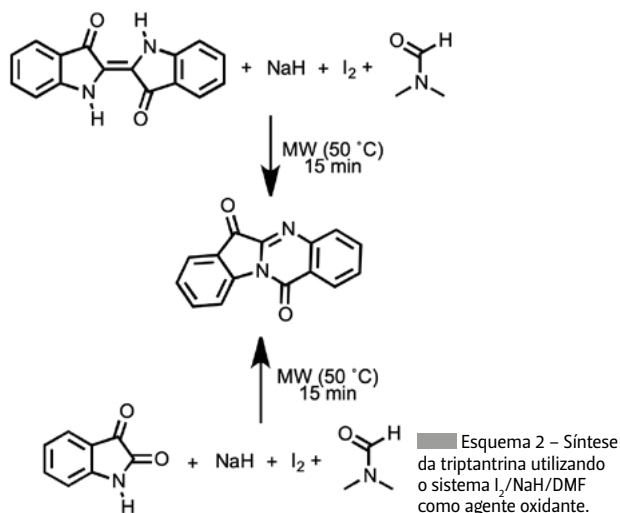
Ciclização Formação do indole



TRIPTANTRINA

Esquema 1 – Estratégias para a síntese de triptantrina.

Desde que em 1892 O'Neill descreveu a primeira síntese de triptantrina por meio da oxidação do índigo com KMnO_4 [11], apenas foram descritos alguns métodos oxidativos para a síntese de triptantrina. Estes incluem a oxidação do índigo usando ozono, com baixos rendimentos [12], e a oxidação da isatina com oxidantes fortes, como KMnO_4 ou POCl_3 [13,14]. Num estudo mais recente, e de forma inesperada, a triptantrina foi obtida como produto principal da reação de índigo com um di-iodoalcano na presença de NaH em *N,N'*-dimetilformamida (DMF) sob irradiação de micro-ondas (MW, do inglês *microwave*). Da análise de diferentes condições reacionais concluiu-se que o sistema $\text{I}_2/\text{NaH}/\text{DMF}$ atua como agente oxidante. De facto, a DMF é a fonte de oxigénio que permite transformar índigo em isatina e anidrido isatóico *in situ*, os quais, após condensação, dão lugar à formação de triptantrina (Esquema 2). O mesmo sistema, $\text{I}_2/\text{NaH}/\text{DMF}$, revelou ser eficaz na síntese da triptantrina a partir de isatina, promovendo a oxidação *in situ* a anidrido isatóico e posterior condensação [15]. A DMF, um solvente polar aprótico de elevado ponto de ebulição, para além da sua utilização como solvente, também possui a capacidade de servir como bloco de construção para várias unidades, nomeadamente grupos carbonilo, metilo ou dimetilamina [16]. A sua capacidade de atuar como fonte de oxigénio em reações de oxidação é menos comum [17,18]. No entanto, neste caso, permite sintetizar a triptantrina e seus derivados usando condições de reação moderadas e com elevados rendimentos. De facto, tal é particularmente evidente quando comparados com os métodos descritos anteriormente usando índigo como material de partida, e ao mesmo tempo sem necessidade de recorrer a oxidantes fortes ou a montagens laboratoriais complexas [15]. O desenvolvimento de métodos sintéticos aumenta a disponibilidade da triptantrina e dos seus derivados, permitindo o estudo mais diversificado das suas propriedades e o desenvolvimento de aplicações envolvendo estes compostos.



Triptantrina no estado eletrónico excitado

As propriedades espectroscópicas da triptantrina são altamente dependentes do solvente. Em acetonitrilo, solvente polar aprótico, a triptantrina apresenta um espectro de absorção com uma banda na região do visível (comprimento de onda máximo de absorção, λ_{abs} , de 394 nm) e um espectro de emissão de fluorescência com uma banda com comprimento de onda máximo, λ_{fluor} , de 513 nm. Em solventes não polares e apróticos, por exemplo, *n*-pentano, a banda de absorção e a banda de emissão sofrem um desvio hipsocrómico ($\lambda_{\text{abs}} = 390$ nm; $\lambda_{\text{fluor}} = 506$ nm). Contudo, em solventes polares próticos, *e.g.*, metanol, o desvio hipsocrómico da banda de absorção é acompanhado por um desvio batocrómico da banda de fluorescência ($\lambda_{\text{abs}} = 389$ nm; $\lambda_{\text{fluor}} = 552$ nm). Em termos fotofísicos, o facto da triptantrina apresentar baixos rendimentos quânticos de fluorescência e curtos tempos de vida de fluorescência (ϕ_F e τ_F , respetivamente), com valores de $\phi_F = 0,008$ e $\tau_F = 499$ ps em acetonitrilo e $\phi_F = 0,002$ e $\tau_F = 146$ ps em metanol, tornam-na semelhante ao índigo. No entanto, as comparações terminam aqui. Enquanto que no índigo o rendimento de formação de estado tripleto e de formação de oxigénio singleto é inferior a 0,01% (a conversão interna associada a um mecanismo de transferência de protão no estado excitado domina em 99,99% o processo de desativação) [19], no caso da triptantrina o rendimento quântico de formação de oxigénio singleto é, em acetonitrilo, de 0,77. De facto, ao contrário do índigo, na triptantrina a proximidade das bandas de fluorescência e fosforescência indicam que os estados singleto excitado (S_1) e estado tripleto excitado (T_1) têm energias muito próximas, o que suporta a eficácia do cruzamento intersistemas do estado S_1 para o estado T_1 (Esquema 3).

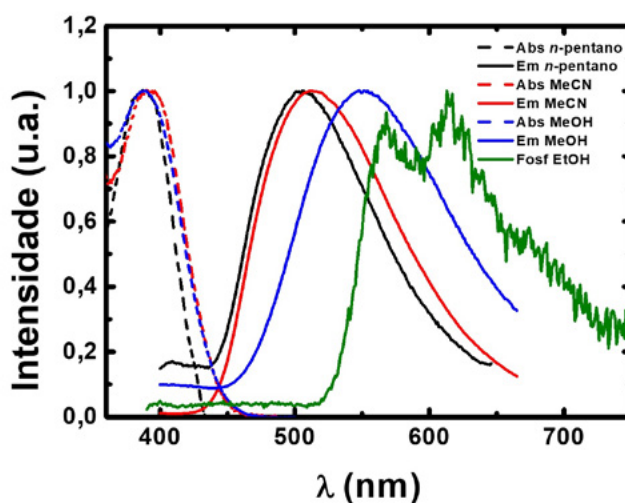
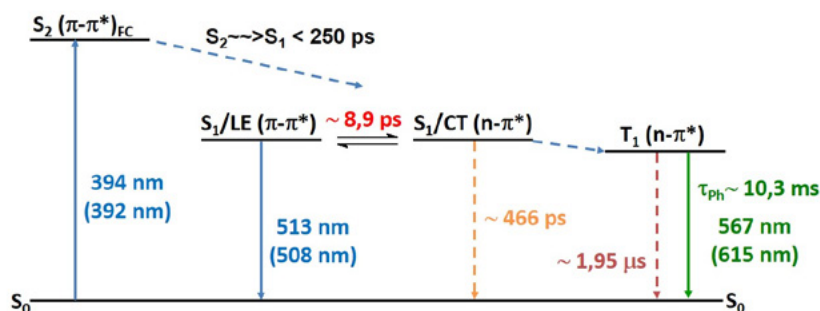


Figura 3 - Espectros de absorção e emissão de fluorescência da triptantrina em *n*-pentano, acetonitrilo e metanol à temperatura ambiente e espectro de emissão de fosforescência em etanol a 77 K. Abs, absorção; Em, emissão de fluorescência; Fosf: emissão de fosforescência.

Estudos aprofundados de fluorescência resolvida no tempo e de absorção do estado transiente na escala de femtossegundos, complementados com cálculos teóricos através da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT, do inglês *Time-dependent density-functional theory*), permitiram racionalizar as propriedades foto-físicas da triptantrina e propor o diagrama de níveis de energia (Esquema 3) com os estados teoricamente previstos e as transições observadas experimentalmente em acetonitrilo. Após a absorção de luz, o canal de desativação principal é uma emissão não radiativa para um estado π, π^* (LE, do inglês *Local Excited*), diferente do estado n, π^* (CT, do inglês *Charge Transfer*) que dá lugar à formação do estado tripleto, fracamente emissivo por fosforescência, mas extremamente eficaz na sensibilização do oxigênio [20]. Esta propriedade permite a utilização da triptantrina em aplicações biológicas relacionadas com a produção de ROS (do inglês *Reactive Oxygen Species*).

Propriedades redox

Além das propriedades foto-físicas interessantes, a triptantrina também tem capacidade de realizar reversivelmente processos de oxidação e redução. O voltamograma da triptantrina obtido em acetonitrilo utilizando o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu_4PF_6) como eletrólito de suporte (Figura 4) apresenta duas ondas reversíveis com picos catódicos e anódicos separados por aproximadamente 0,60 V, indicando duas transferências de um elétron. A transformação a -1,12 V atribui-se à transferência de um elétron para o oxigênio do grupo carbonilo do anel de cinco átomos, enquanto que num potencial mais negativo, -1,69 V, ocorre a transferência de um elétron para o grupo carbonilo do anel de seis átomos (Esquema 4) [21]. Muitas das potenciais aplicações farmacológicas parecem estar associadas às propriedades redox deste composto [21,22].



Esquema 3 - Diagrama de níveis de energia calculados por TDDFT e determinados experimentalmente. Os valores entre parêntesis correspondem às transições previstas pelos cálculos TDDFT.

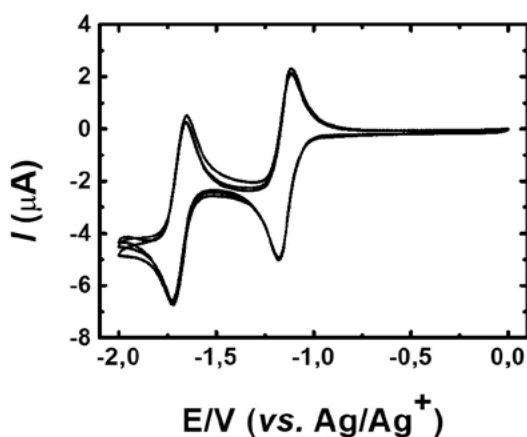
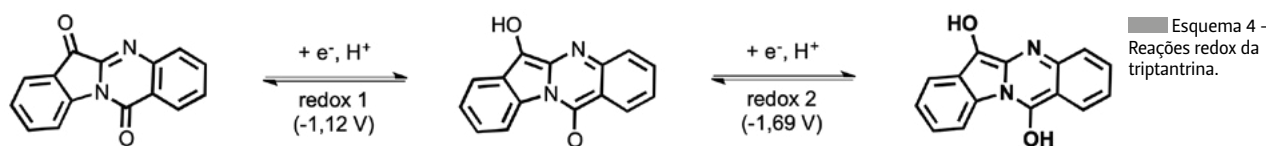


Figura 4 - Voltamograma cíclico de uma solução 1,0 mM de triptantrina em acetonitrilo (0,1 M NBu_4PF_6), saturada com N_2 , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Esquema 4 - Reações redox da triptantrina.

Aplicações biológicas

Como se referiu na introdução, os extratos naturais contendo triptantrina são utilizados desde a antiguidade pelas suas propriedades terapêuticas, sendo conhecida desde longa data a sua capacidade de atuar como anti-inflamatório, antipirético e analgésico [23,24]. Para além destas, a triptantrina é ainda conhecida pela sua atividade como agente anti-infecioso, demonstrando atividade contra fungos, parasitas (incluindo-se nestes os agentes causadores da malária e da leishmaniose), bactérias (nomeadamente a *Mycobacterium tuberculosis*), anticancerígeno e anti-inflamatório [25-31].

Recentemente, a triptantrina e o seu derivado com um grupo oxima na posição 6 foram estudados como anti-inflamatórios para o tratamento da artrite reumatoide [32]. Foi demonstrada a capacidade da triptantrina atuar como regulador da inflamação vascular através da regulação do TLR3 (do inglês *Toll-like receptor 3*) [33]. A triptantrina também foi identificada, no extrato de índigo naturalis, como o composto com maior efeito antiproliferativo em cinco tipos de células identificadas em lesões de psoríase [34], e revelou ser um agente antimicótico eficaz como adjuvante e para a prevenção de reinfeções fúngicas [35]. Foi também sintetizado um novo derivado da triptantrina mais solúvel em água, o mostotrin, que demonstrou ter capacidades promissoras como agente antimicrobiano e antitumoral [36]. A triptantrina e doze novos derivados revelaram ter elevada dupla potência inibitória da indolamina 2,3-dioxigenase 1 (IDO1) e da triptofano 2,3-dioxigenase (TDO), promissores alvos no desenvolvimento de novos fármacos devido ao seu potencial no tratamento de patologias como o cancro e doenças neurodegenerativas [37].

Em 2020, ano que será sem dúvida recordado pela situação pandémica causada pela transmissão do vírus SARS-CoV-2, o extrato de *Strobilanthes cusia* (Kuntze), utilizado na medicina tradicional chinesa para o tratamento de infeções respiratórias causadas por vírus (que contém entre outros compostos a triptantrina), foi avaliado como antivírico contra o coronavírus humano HCoV-NL63 [38]. Neste estudo conclui-se que a triptantrina altera especificamente a estrutura antigénica das proteínas *spike* e, para além disso, parece atuar em diferentes estágios da replicação viral através do bloqueio da síntese de ARN viral e atividade de uma protease *papain-like*. Uma nota importante a salientar é a de que a proteína *spike* HCoV-NL63 apresenta uma sequência estruturalmente similar ao SARS-CoV e ao SARS-CoV-2. Assim, a triptantrina, exibindo ação antiviral e impedindo a replicação pós-infeção, constitui um bom ponto de partida para o desenvolvimento de novos fármacos a aplicar na terapêutica de infeções causadas por coronavírus humanos.

Conclusões

Pelo exposto, é evidente que o estudo das propriedades da triptantrina, dos seus derivados e dos extratos naturais que a contêm continuará a ser um alvo de interesse de diversos grupos de investigação devido, muito em particular, às suas potenciais aplicações biológicas. A triptantrina é apenas um exemplo dos muitos compostos com propriedades únicas que a Natureza sintetiza. A preservação das fontes Naturais, a biodiversidade e a fitossanidade são fundamentais para manter a biblioteca química que a Natureza nos oferece, a qual, como todas as bibliotecas, é guardiã do conhecimento e promotora do saber.

Agradecimentos

Este trabalho foi suportado pelo projeto “SunStorage - Harvesting and storage of solar energy” referência POCl-01-0145-FEDER-016387 e pelo projeto “Hylight” (n.º 031625) 02/SAICT/2017, PTDC/QUI-QFI/31625/2017, ambos financiados pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Factores de Competitividade (COMPETE) 2020 e Programa Operacional para a Competitividade e Internacionalização (OPCI), e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT). O centro de Química de Coimbra é financiado pela FCT através do projeto UID/QUI/00313/2019. D. Pinheiro agradece o financiamento à FCT (SFRH/BD/74351/2010) tal como P. Brandão (PD/BD/128490/2017 - CATSUS FCT-PhD Program). D. Pinheiro também agradece ao projeto “SunStorage - Harvesting and storage of solar energy” pelo financiamento de uma bolsa de investigação.

Referências

- [1] P. Siedel, 1822 BASF, Ludwigshafen 1983, no qual se descreve a preparação da triptantrina em 1822 por Dumas (J. Pharm. VIII, 1822, 377). Não foi possível aceder à referência original.
- [2] P. Friedländer, N. Roschdestwensky, *Chem. Ber.* **1915**, *48*, 1841. DOI: 10.1002/cber.19150480279.
- [3] W. Fedeli, F. Mazza, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1621-1623. DOI: 10.1039/P29740001621.
- [4] A. M. Tucker, P. Grundt, *Arkivoc* **2012**, *i*, 546-569. DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.113.
- [5] Y. Jahng, *Arch. Pharm. Res.* **2013**, *36*, 517-535. DOI: 10.1007/s12272-013-0091-9.
- [6] U. A. Kshirsagar, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9336-9352. DOI: 10.1039/c5ob01379h.
- [7] R. C. Garcellano, S. G. A. Moinuddin, R. P. Young, M. Zhou, M. E. Bowden, R. S. Renslow, Y. Yesiltepe, D. G. Thomas, S. M. Colby, C. D. Chouinard, G. Nagy, I. K. Attah, Y. M. Ibrahim, R. Ma, S. G. Franzblau, N. G. Lewis, A. M. Aguinaldo, J. R. Cort, *J. Nat. Prod.* **2019**, *82*, 440-448. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.8b00567.
- [8] N. Gaboriaud-Kolar, S. Nam, A.-L. Skaltsounis, “Progress in The Chemistry of Organic Natural Products”, Springer, London, **2014**.
- [9] J. Seixas de Melo, M. Barroso, *Química* **2001**, *81*, 66-69. DOI: 10.52590/M3.P605.A3000983.
- [10] R. Kaur, S. K. Manjal, R. K. Rawal, K. Kumar, *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 4533-4552. DOI: 10.1016/j.bmc.2017.07.003.

- [11] C. O'Neill, *Chem. News* **1892**, 65, 124. (E-book livre acesso em play.google.com/books/reader?id=p5wEAAAAYAAJ&hl=pt-PT&printsec=frontcover&pg=GBS.PA124).
- [12] H. Machemer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B.* **1930**, 63B, 1341.
- [13] T. V. Moskovkina, M. V. Denisenko, A. I. Kalinovskii, V. A. Stonik, *Rus. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 1740–1743. DOI: 10.1134/S1070428013120051.
- [14] T. V. Moskovkina, A. I. Kalinovskii, V. V. Makhan'kov, *Rus. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 123–126. DOI: 10.1134/S1070428012010204.
- [15] P. Brandão, D. Pinheiro, J. S. Seixas de Melo, M. Pineiro, *Dyes Pigm.* **2020**, 173, 107935–107939. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107935.
- [16] S. Ding, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9226–9237. DOI: 10.1002/anie.201200859.
- [17] J. Muzart, *Tetrahedron* **2009**, 65, 8313–8323. DOI: 10.1016/j.tet.2009.06.091.
- [18] C. H. Jin, H. Y. Lee, S. H. Lee, I. S. Kim, Y. H. Jung, *Synlett* **2007**, 17, 2695–2698. DOI: 10.1055/s-2007-991081.
- [19] J. S. Seixas de Melo, H. D. Burrows, C. Serpa, L. G. Arnaut, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2094–2096. DOI: 10.1002/anie.200604679.
- [20] D. Pinheiro, M. Pineiro, J. Pina, P. Brandão, A. M. Galvão, J. S. Seixas de Melo, *Dyes Pigm.* **2020**, 175, 108125–108135. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.108125.
- [21] A. K. Bhattacharjee, D. J. Skanchy, B. Jennings, T. H. Hudson, J. J. Brendle, K. A. Werbovetz, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, 10, 1979–89. DOI: 10.1016/s0968-0896(02)00013-5.
- [22] A. A. Klimovich, A. M. Popov, O. N. Krivoshapko, Y. P. Shtoda, A. V. Tsybul'sky, *Biophysics* **2017**, 62, 588–594. DOI: 10.1134/S0006350917040108.
- [23] H. Yu T.-n. Li, Q. Ran, Q.-W. Huang, J. Wang, *J. Ethnopharmacol.* **2021**, 265, 113325. DOI: 10.4314/njbas.v25i1.6.
- [24] J. Speranza, N. Miceli, M. F. Taviano, S. Ragusa, I. Kwiecień, A. Szopa, H. Ekiert, *Plants (basel)* **2020**, 9, 298. DOI: 10.3390/plants9030298.
- [25] R. Kaur, S. K. Manjal, R. K. Rawal, K. Kumar, *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, 25, 4533–4552. DOI: 10.1016/j.bmc.2017.07.003.
- [26] P. I. Deryabin, T. V. Moskovkina, L. S. Shevchenko, A. I. Kalinovskii, *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 418–422. DOI: 10.1134/S1070428017030174.
- [27] M. J. Novak, J. Clayton Baum, J. W. Buhrow, J. A. Olson, *Surf. Sci.* **2006**, 600, L269–L73. DOI: 10.1016/j.susc.2006.07.036.
- [28] J. Kawakami, N. Matsushima, Y. Ogawa, H. Kakinami, A. Nakane, H. Kitahara, M. Nagaki, S. Ito, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan.* **2011**, 36, 603–606. DOI: 10.14723/tmrj.36.603.
- [29] A. S. Filatov, N. A. Knyazev, S. V. Shmakov, A. A. Bogdanov, M. N. Ryazantsev, A. A. Shtyrov, G. L. Starova, A. P. Molchanov, A. G. Larina, V. M. Boitson, A. V. Stepakov, *Synthesis* **2019**, 51, 713–29. DOI: 10.1055/s-0037-1611059.
- [30] R. Amara, H. Awad, D. Chaker, B.-A. Ghenia, F. Lassagne, W. Erb, F. Chevallier, T. Roisnel, V. Dorcet, Z. Fajloun, J. Vidal, F. Monglin, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 5302–5312. DOI: 10.1002/ejoc.201900352.
- [31] M. Hamburger, *Phytochem. Rev.* **2002**, 1, 333–344. DOI: 10.1023/A:1026095608691.
- [32] L. N. Kirpotina, I. A. Schepetkin, D. Hammaker, A. Kuhs, A. I. Khlebnikov, M. T. Quinn, *Front. Pharmacol.* **2020**, 11, 1145. DOI: 10.3389/fphar.2020.01145.
- [33] S. Kawaguchi, H. Sakuraba, H. Kikuchi, N. Numao, T. Asari, H. Hiraga, J. Ding, T. Matsumiya, K. Seya, S. Fukuda, T. Imaizumi, *Mol. Immunol.* **2020**, 129, 32–38. DOI: 10.1016/j.molimm.2020.11.003.
- [34] H.-M. Cheng, Y.-Z. Kuoc, C.-Y. Chang, C.-H. Chang, W.-Y. Fang, C.-N. Chang, S.-C. Pan, J.-Y. Ling, L.-W. Wu, *J. Ethnopharmacol.* **2020**, 255, 112760. DOI: 10.1016/j.jep.2020.112760.
- [35] J. Hesse-Macabata, B. Morgner, P. Elsner, U.-C. Hipler, C. Wiegand, *Sci. Rep.* **2020**, 5, 1863. DOI: 10.1038/s41598-020-58773-2.
- [36] A. Popov, A. Klimovich, O. Styshova, T. Moskovkina, A. Shchekotikhin, N. Grammatikova, L. Dezhenkova, D. Kaluzhny, P. Deriabina, A. Gerasimenko, A. Udovenko, V. Stonik, *Int. J. Mol. Med.* **2020**, 46, 1335–1346. DOI: 10.3892/ijmm.2020.4693.
- [37] Y. Li, S. Zhang, R. Wang, M. Cui, W. Liu, Q. Yang, C. Kuang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2020**, 30, 127159. DOI: 10.1016/j.bmcl.2020.127159.
- [38] Y.-C. Tsai, C.-L. Lee, H.-R. Yen, Y.-S. Chang, Y.-P. Lin, S.-H. Huang, C.-W. Lin, *Biomolecules* **2020**, 10, 366. DOI: 10.3390/biom10030366.

>

Daniela Pinheiro

Universidade de Coimbra, Departamento de Química.

Centro de Química de Coimbra (CQC).

Daniela Pinheiro é Doutorada em Química, ramo de especialização em Fotoquímica pela Universidade de Coimbra (2021). O seu foco de trabalho centra-se na síntese, estudos fotoquímicos e eletroquímicos de derivados da triptantrina e índigo e nas novas aplicações dessas moléculas com história. dpinheiro@qui.uc.pt

ORCID.org/0000-0001-5897-6020

>

J. Sérgio Seixas de Melo

Universidade de Coimbra, Departamento de Química.

Centro de Química de Coimbra (CQC).

Doutoramento em Química-Física (IST-UL, 1996) e Agregação em Química (UC, 2012). Prof. Associado do DQ da Universidade de Coimbra e investigador do Centro de Química de Coimbra e do *Coimbra Laser Lab*. As suas atividades de investigação centram-se na fotoquímica e fotofísica, abrangendo a caracterização dos estados excitados de moléculas com aplicações em DSSC, RFB e OLEDs e no domínio da Química e Arte, incluindo o estudo de moléculas icónicas como o índigo. H-index 46 resultante de mais de 6600 citações, mais de 200 artigos e 15 capítulos de livros. É responsável pelo grupo e laboratórios de Fotoquímica da UC (photochemistry.pt).

sseixas@ci.uc.pt

ORCID.org/0000-0001-9708-5079

>

***Marta Pineiro**

Universidade de Coimbra, Departamento de Química.

Centro de Química de Coimbra (CQC).

Licenciatura em Química (Universidade de Santiago de Compostela) e Doutoramento em Química (Universidade de Coimbra 2002), onde é Professora Auxiliar. Os interesses de investigação centram-se na Química Verde, na síntese assistida por micro-ondas, na mecanoquímica e no desenvolvimento de processos sustentáveis para a síntese de heterociclos com propriedades fotofísicas únicas e/ou com potencial aplicação biológica. Publicou mais de 70 artigos científicos e sete capítulos de livros.

mpineiro@qui.uc.pt

ORCID.org/0000-0002-7460-3758

>

Pedro Brandão

Universidade de Coimbra, Departamento de Química.

Centro de Química de Coimbra (CQC).

LAQV-REQUIMTE. Departamento de Química, Universidade de Évora.

Pedro Brandão é Mestre em Ciências Farmacêuticas pela FFUP (2011) e frequenta o Doutoramento em Química (ramo de Catálise e Sustentabilidade), sendo bolseiro do programa doutoral CATSUS (Universidade de Coimbra, Universidade de Évora e Instituto Superior Técnico). O seu foco de trabalho centra-se na descoberta de novas moléculas com potencial atividade farmacológica, usando reações multicomponente e metodologias sustentáveis.

pbrandao@qui.uc.pt

ORCID.org/0000-0002-1455-7470

Um Exemplo Nacional para a **Produção de Fibras Lyocell**ⁱ

>
Ana Marta Antunes*
Mihaela Santos
Samuel Peres
Maria José Lourenço

A Portuguese Case on the Way to Lyocell

Fibers Production. Cellulosic pulp production is meant for paper but also for seminatural regenerated cellulose fibers production. In fact, the company Caima – Indústria de Celulose, S.A., in Portugal, produces cellulosic dissolved pulp with that purpose. In this work, part of Caima's dissolved pulp evaluation for Lyocell fibers production is shown, with emphasis on this material attributes. The connection between this regenerated fiber production technology, the present concept of fashion and the sustainability cycles are indicated. The most important technological parameters of a dissolved pulp for Lyocell are pointed out as well as the experimental progress from dope to fibers production.

A produção de pasta de celulose não se destina apenas à produção de papel, e, em Portugal, a Caima – Indústria de Celulose, S.A. produz pasta solúvel adequada à produção de fibras seminaturais de celulose regenerada. Neste trabalho, apresenta-se parte da avaliação da pasta solúvel da Caima para produção de fibras Lyocell e realçam-se as características vantajosas deste material. Relaciona-se a tecnologia de produção desta fibra regenerada com o conceito atual de moda e com os ciclos de sustentabilidade. Evidenciam-se os parâmetros tecnológicos cruciais numa pasta solúvel para Lyocell e a sua evolução experimental desde a obtenção do xarope até à formação destas fibras.

A pasta celulósica solúvel

O interesse nos materiais celulósicos tem aumentado nos últimos anos devido ao facto da celulose ser um recurso renovável disponível em quantidades consideráveis. Mas é um engano comum pensar-se que a pasta de celulose se destina apenas à produção de papel. De facto, a partir de várias espécies de fibras vegetais é possível obter a denominada pasta celulósica solúvel com características específicas e adequadas à produção de fibras seminaturais de celulose regenerada. Com estas, produtos como a viscose, o modal, o cupro, as fibras de acetato e o Lyocell, conduzem a uma vasta gama de aplicações nas indústrias têxtil, automóvel, alimentar, entre muitas outras.

Graças ao franco crescimento da indústria

têxtil nos últimos anos, prevê-se um aumento de aproximadamente 84% na produção global de fibras têxteis entre 2010 e 2030 (de 72,5 milhões de toneladas em 2010 para 133,5 milhões de toneladas em 2030) [1]. Deste modo, é esperado que a produção global de pasta celulósica solúvel continue a crescer, verificando-se que mais de 90% da pasta produzida mundialmente é pasta de madeira.

Em Portugal, a empresa Caima – Indústria de Celulose, S.A. produz pasta solúvel a partir da madeira da espécie *Eucalyptus globulus*, utilizando uma tecnologia de cozimento ao sulfito ácido seguido de uma sequência de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF - *Totally Chlorine Free*) [2].

A importância do processo produtivo

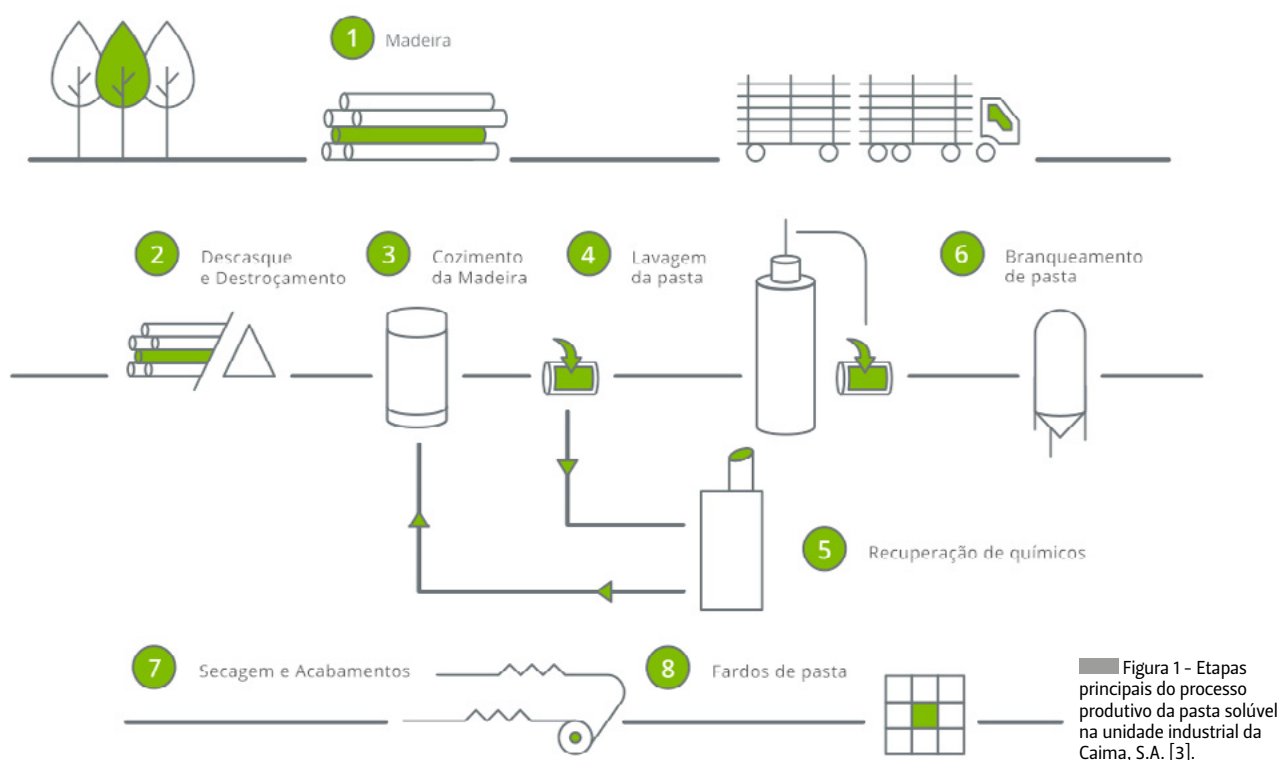
A matéria-prima utilizada é bastante relevante na produção de pasta solúvel, tanto nos setores socio-económico e ambiental como a nível da influência das próprias características intrínsecas a cada espécie. Não obstante, também o processo produtivo é muitíssimo importante, apresentando o processo de cozimento ao sulfito inúmeras vantagens na produção de pasta solúvel e também de alguns subprodutos, graças à elevada flexibilidade das várias etapas do processo produtivo.

A nível internacional, nomeadamente na Europa, a generalidade das fábricas de pasta celulósica química não utiliza o processo do bissulfito de magnésio (denominado por cozimento ao sulfito), mas sim o processo *kraft* (cozimento ao sulfato). De facto, em Portugal apenas a Caima usa o processo de cozimento ao sulfito. Estes dois processos são diferentes e têm como objetivo a obtenção de pastas com propriedades distintas. Na produção de pasta de papel, as características mais importantes são a brancura e outras que conferem ao papel determinadas propriedades físico-mecânicas, como a resistência. Para tal, no processo *kraft* são retirados a lenhina e os extratáveis da madeira procurando preservar ao máximo a celulose e as hemiceluloses. No entanto, este tipo de cozimento dá origem a pastas relativamente mais escuras, o que implica um maior consumo de agentes de branqueamento. Por seu lado, com a utilização do cozimento ao sulfito, procura-se obter na pasta solúvel características como elevados

níveis de α -celulose e teores de cinzas e cálcio muito baixos, por exemplo. Estas são características químicas importantes para a produção de determinado tipo de fibras de celulose regenerada como a viscose (atualmente o principal mercado da pasta produzida pela Caima) e o Lyocell. De salientar que estas pastas têm também um grau de brancura muito superior àquele que se obtém com o processo *kraft*.

Processo produtivo da Caima

A pasta celulósica solúvel da Caima é produzida a partir de madeira proveniente de florestas certificadas. Na primeira etapa de transformação química, as aparas de madeira são submetidas a um cozimento com bissulfito de magnésio ($Mg(HSO_3)_2$), em condições de temperatura e pressão elevadas. Durante este processo, dissolve-se a maior parte da lenhina, ocorre a fragmentação da celulose em cadeias mais pequenas e a remoção de parte das hemiceluloses. Posteriormente, a pasta dita "crua", ou seja não branqueada, segue para a etapa de lavagem e, em seguida, para a etapa de branqueamento. Nesta fase, a pasta é tratada em três estágios consecutivos com agentes químicos para aumentar a sua brancura, eliminar o máximo de lenhina residual e de outras impurezas cromóforas e reduzir a sua viscosidade. As operações de secagem e embalagem finalizam este processo, cujas etapas principais se esquematizam na Figura 1.



O tempo presente e o que se segue...

As possibilidades de expandir a produção de fibras naturais de algodão são, à escala internacional, cada vez mais baixas, uma vez que a área de terreno fértil sofre uma contínua redução devido à erosão e à urbanização.

Por outro lado, a Caima, S.A., estando inserida no grupo Altri, SGPS, S.A., o qual também integra a Altri Florestal, S.A., certificada pelos principais sistemas de gestão florestal, garante o cultivo sustentável do *Eucalyptus globulus*, matéria-prima desta indústria.

Por estas razões, e tendo em consideração a longevidade e estruturação do processo de cozimento ao sulfito, as vantagens ambientais de um processo TCF e a situação socioeconómica da Caima na região geográfica onde se encontra, a utilização da pasta solúvel que ali se produz pode e deve ser revitalizada de forma a aproveitar e criar novas oportunidades de produção e aplicação de novas fibras de celulose regenerada no mercado internacional e, ainda de modo mais premente, no mercado nacional.

Perante o processo viscose que está a jusante do fornecimento da maior percentagem da pasta solúvel da Caima, processo este que envolve direta e indiretamente uma série de etapas que constituem graves riscos ambientais e que exigem, por isso, variadíssimas intervenções e tratamentos levados a cabo por meio de recursos complexos e dispendiosos, é crucial adequar esta pasta solúvel à produção de Lyocell de forma a minimizar aqueles impactos.

Lyocell

Uma das novas fibras de celulose regenerada que tem registado elevado crescimento no mercado global nos últimos anos é, efetivamente, a fibra Lyocell. De acordo com Herbert Sixta da Universidade de Aalto, Finlândia, a comercialização das fibras Tencel® da Lenzing AG (um dos maiores produtores mundiais de Lyocell, com sede na Áustria) tem aumentado nos últimos 30 anos, conforme se mostra na Figura 2.

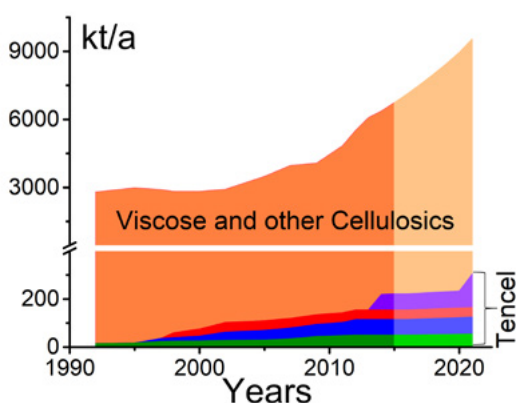


Figura 2 - Crescimento de produção de fibras Tencel® entre 1990 e 2020. Reproduzido com permissão a partir da referência [4].

As propriedades do Lyocell enquanto fibra, a sua diversidade de aplicação técnica a tecidos e a não-tecidos e o tipo de processo que lhe dá origem, baseado numa tecnologia considerada a mais sustentável na produção de fibras celulósicas e ainda com potencial para muito desenvolvimento pelos diferentes solventes que podem ser utilizados, faz com que esta hipótese de mercado seja muito desejada.

É de realçar que Lyocell é o nome genérico dado tanto ao tecido como à fibra de celulose regenerada obtida por dissolução de pasta solúvel de madeira num solvente orgânico. Da mesma forma, Lyocell é o termo que designa o processo de extrusão desta fibra que envolve uma tecnologia ambientalmente favorável que inclui produtos químicos com níveis de toxicidade muito baixos e em que as emissões de poluentes e o consumo de água são substancialmente reduzidos, em particular quando comparado com o processo viscose.

As fibras de celulose regenerada de Lyocell são de celulose II como as de viscose, mas distinguem-se por possuírem elevada cristalinidade (cristalites longas formadas devido a um arranjo molecular irregular que ocorre nas fases de extrusão e de coagulação), elevado grau de orientação, zonas amorfas bem orientadas e um grau de polimerização médio superior. Este tipo de morfologia origina, comparativamente à viscose, uma resistência à tração e uma tenacidade mais elevadas em estado seco e húmido, um módulo de deformação também maior e um grau de encolhimento, após lavagem e secagem, inferior (mesmo relativamente ao algodão).

O Lyocell tem uma grande versatilidade, podendo ser usado tanto em produtos têxteis, incluindo colchões e vestuário, como em não-têxteis, incluindo filtros, fraldas, cotonetes e produtos cirúrgicos.

Da tecnologia à moda - um ciclo de sustentabilidade

A maior sustentabilidade do Lyocell é inegável, não apenas pelas vantagens que apresenta a nível de tecnologia de processo e de solventes utilizados, como também pela excelente oportunidade de um ciclo de vida fechado, dada a sua elevada qualidade, viabilidade de reutilização e possibilidade para ser 100% biodegradável. Note-se que o conceito de sustentabilidade e a garantia dos princípios de equilíbrio ecológico entre atividades económicas e industriais é um dos maiores desafios que se tem de enfrentar.

A fibra de Lyocell, suave, absorvente, resistente, respirável, antirrugas, fluída, de manutenção simples e ainda biodegradável, foi a primeira fibra de celulose regenerada aprovada pela FTC – Federal Trade Commission, em 1996 (*FTC Approves "Lyocell" for Use in Fabric Content Labeling, FTC Matter No. P928401, April 12, 1996; Federal Trade Commission*).

A moda é um mecanismo rápido, passageiro e insaciável de novidade. Ao longo da história, os têxteis têm estado intimamente relacionados com a inovação científica e tecnológica. Atualmente, as novas exigências sociais e a evolução tecnológica permitem gerar ideias e materiais nunca antes imaginados. Defende-se que o vestuário deve ser transformado na expressão de um estilo de vida cuidadoso e de uma personalidade onde coexistem preocupações com o ambiente e com a individualidade, a realização de desejos e as necessidades humanas. Assim, existe uma prioridade na investigação de soluções para novas bases têxteis que correspondam às exigências de funcionalidade e estética, e sustentabilidade, quer do consumidor quer do *designer* de moda. Também é importante realçar o carácter sustentável de novas bases têxteis, desmistificando o carácter ecológico de algumas fibras naturais, como o algodão, “material maravilhoso!” mas que tem um grande impacto ambiental.

O Lyocell pode ter texturas diferentes, mas o tecido básico é macio ao toque, hipoalergénico e 50% mais absorvente do que o algodão. Todas as características desta fibra e deste tecido, mas muito especialmente a sua “amabilidade” para a pele, constituem as principais vantagens que o Lyocell oferece em relação a muitas outras alternativas.

Na moda, as etiquetas “100% Lyocell” são visíveis principalmente no atletismo e em peças de guarda-roupa feitas para durar. A roupa com esta fibra pode ser enrolada e colocada na mala. Não amarrota e também não se suja facilmente [5]. Portugal fabrica roupa com tecido Lyocell há já algum tempo (Figura 3) apesar de esta importação ser bastante dispendiosa, o que dificulta a sua aquisição no nosso país. Estaremos a caminho deste investimento nacional?

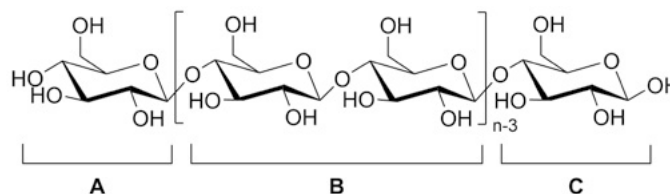
Figura 3 - Etiqueta “100% Lyocell” de uma peça de vestuário fabricada em Portugal.



Dissolução de celulose

O processo Lyocell tornou-se possível no seguimento de muita investigação no sentido de descobrir um solvente apropriado à dissolução direta da celulose, sem necessidade de derivatização. Efetivamente, o comprimento relativamente elevado das cadeias de celulose e o seu empacotamento compacto devido à presença de numerosas ligações por pontes de hidrogénio, tornam este biopolímero (Figura 4) muito difícil de dissolver. Por esta razão, processos como o da viscosa incluem uma etapa de derivatização, na qual se forma logo de início um polímero intermediário derivado da celulose (xantato de celulose), de dissolução mais fácil e que permite a regeneração da celulose.

Figura 4 - Representação da estrutura molecular da celulose (A - grupo terminal não redutor; B - unidade repetidora de celobiose; C - grupo terminal redutor).



Assim, o desenvolvimento de solventes que dissolvam a celulose sem a necessidade de formação de derivados intermediários, que sejam de baixo custo e ambientalmente favoráveis, é essencial para o sucesso da utilização sustentável da celulose como componente de materiais poliméricos. Com efeito, têm sido encontradas algumas alternativas de solventes não-derivatizantes com os quais os produtos de celulose regenerada podem ser preparados diretamente a partir de uma solução de celulose via dissolução física. Os líquidos iónicos e as soluções alcalinas de ureia e hidróxido de sódio são alguns exemplos. Mas o primeiro a ser utilizado e mais comercializado é um óxido de amina terciária, o *N*-óxido de *N*-metilmorfolina (NMO, *N-Methylmorpholine N-oxide*), cuja estrutura se apresenta na Figura 5.

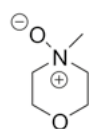


Figura 5 - Estrutura do *N*-óxido de *N*-metilmorfolina (NMO).

Apesar de se tratar de um processo simples comparativamente ao processo viscosa, a formação de um xarope (*dope*) de Lyocell homogéneo é o passo crítico e mais sensível de todo o mecanismo. A formação da solução de celulose em sistema aquoso de NMO começa com a preparação de uma polpa (*slurry*) em que ocorre

simultaneamente o intumescimento (*swelling*) e o cisalhamento da pasta. Neste passo, o NMO aquoso penetra nas regiões intra- e intercristalinas das fibras da pasta, quebrando as ligações por pontes de hidrogénio existentes. O cisalhamento garante uma distribuição uniforme do NMO através do material, formando-se uma polpa uniforme que é o ponto de partida para o processo de dissolução da celulose. No passo da dissolução, sob vácuo e a temperatura elevada, dá-se em simultâneo a dissolução propriamente dita da celulose em NMO e a evaporação do excesso de água. É nesta fase que o NMO destrói a estrutura cristalina da celulose e se forma uma solução de celulose homogénea – o xarope.

Em termos gerais, quando as fibras de celulose são inicialmente colocadas num agente de intumescimento ou num solvente, sob condições processuais específicas, pode ocorrer um processo de *swelling* homogéneo ou heterogéneo. Enquanto que no primeiro caso toda a fibra ganha volume uniformemente e não há dissolução, no segundo caso o que acontece mais frequentemente é o fenómeno de *ballooning* em que o intumescimento ocorre em algumas regiões ao longo das fibras dando origem à formação de balões (Figura 6).

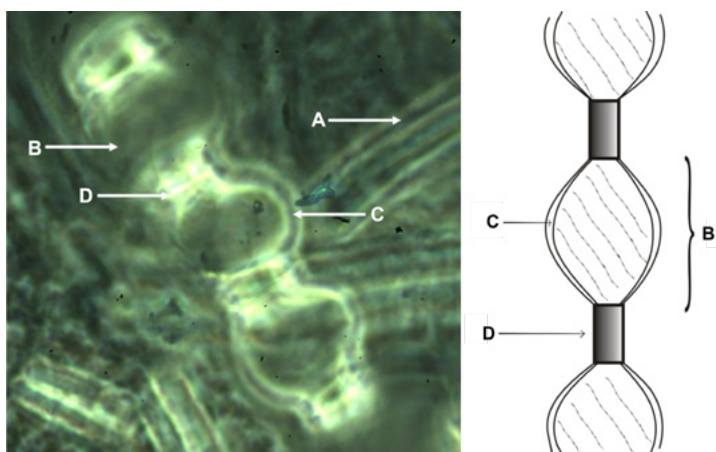


Figura 6 - Fibras intumescidas de celulose nativa.

O *ballooning* pode ser explicado pelo facto do intumescimento da celulose presente na parede celular secundária causar a extensão e rompimento da parede celular primária. De acordo com esta perspetiva, a celulose “inchada” expande-se pelos rasgos da parede primária que se enrola de modo a formar colares, anéis ou espirais, restringindo a expansão uniforme da fibra e originando os balões. Esta explicação assume que a celulose está num estado de *swelling* em cada um dos balões. Na Figura 6 pode observar-se uma fibra em fase de *ballooning*, em que se distinguem por microscopia ótica, e esquematicamente, as diferentes zonas de fibras intumescidas de celulose nativa. A cada uma das zonas desta figura é atribuída uma designação e uma interpretação correspondente. À secção **A** corresponde

parte de uma fibra não intumescida ou uma fibra inteira que ainda não iniciou o processo de *swelling* mas que pode vir a iniciar mais tarde. Nas regiões da fibra em que o *swelling* já iniciou podem distinguir-se três secções: o balão (**B**), composto por celulose intumescida ou mesmo dissolvida, que está dentro da membrana ou parede do balão (**C**) e a secção não intumescida (**D**), situada entre dois balões.

O fenómeno de *ballooning* permite que o solvente penetre não só nas zonas mais amorfas das fibras, mas também nas mais cristalinas, fazendo com que, em situações ideais, os balões continuem a expandir até rebentarem. Ao rebentar a parede celular primária das fibras, os colares ou anéis formados no *ballooning* começam a desvanecer-se, dá-se a fragmentação das cadeias de celulose e a sua desintegração, o que resulta na completa dissolução do polímero de celulose.

Características gerais da pasta solúvel para Lyocell

A pasta solúvel utilizada para a produção de fibras Lyocell deve possuir determinadas características que lhe permitam um bom desempenho na fase de extrusão dos filamentos, assim como uma qualidade e purificação adequadas no produto final. Deste modo, parâmetros como grau de brancura, índice de viscosidade limite, resistência alcalina, teores de α -celulose e pentosanas (hemiceluloses), índice *Kappa* (indicativo da extensão de deslenhificação da pasta), teores de cinzas, cálcio (e outros metais), materiais inorgânicos e extratáveis, e número de cobre (indicativo da presença de grupos carbonilo na pasta), entre outros, devem ser estudados com vista à produção de uma pasta conforme os requisitos necessários.

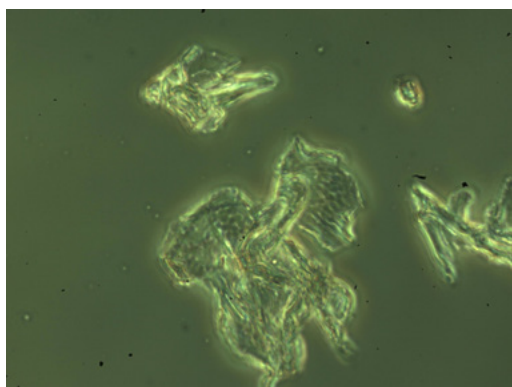
Tendo em consideração os parâmetros acima referidos, pode dizer-se que uma pasta solúvel para produção de Lyocell deve ser caracterizada conforme se descreve de seguida. O seu grau de brancura deve ser elevado de forma a garantir o brilho e aspeto estético pretendidos em produtos Lyocell, mas também uma boa processabilidade da pasta. O índice de viscosidade limite da pasta, e consequentemente o grau de polimerização médio (DP) da celulose, é um dos parâmetros de maior relevância neste setor industrial, uma vez que a dissolução de uma grande parte das fibras de celulose começa pelas extremidades das cadeias. Desta forma, quanto menor o comprimento das cadeias de celulose, maior a probabilidade de uma dissolução mais eficaz e completa. Este parâmetro deve possuir valores inferiores aos correspondentes para a produção de viscose, sendo sempre necessário ter em mente a relação entre a viscosidade da pasta e o processo produtivo em questão. Os valores de resistências alcalinas desta pasta, especificamente a 10% e a 18% de hidróxido de sódio, devem ser elevados, indicando uma composição de celulose isenta de frações

de celulose degradadas e hemiceluloses, assim como o teor de α -celulose - quanto mais elevado for, maior grau de pureza terá a pasta. O teor de pentosanas deste tipo de pasta não tem necessariamente de ser muito baixo, como o tem de ser para a produção de viscoso, por várias razões, muitas delas ainda em estudo. O índice *Kappa* desta pasta deve ser bastante diminuto de forma a representar a presença de uma ínfima quantidade de lenhina (elemento cromóforo e de coesão intercelular). O conteúdo da pasta solúvel para Lyocell no que concerne aos seus componentes minoritários, como as cinzas, os metais, os materiais inorgânicos e os extratáveis, deve apresentar resultados muitíssimo reduzidos, indicando uma pasta bem purificada e resultando na inexistência de interferências no processo de regeneração da celulose. Também o valor do número de cobre deste tipo de pasta deve ser baixo, podendo de outra forma originar uma maior propensão para degradação e amarelecimento dos materiais finais [1].

Fibras de celulose em dissolução

Após tentativas de dissolução laboratorial de uma pasta solúvel (produção especial da Caima) em sistema aquoso de NMO, e recolhidas algumas amostras durante esse procedimento, observou-se e analisou-se o resultado obtido num microscópio ótico Olympus BX41, utilizando uma lente objetiva com ampliação de 40x e o filtro Ph2 correspondente. Na Figura 7, observam-se fibras de celulose em fragmentação. Este tipo de comportamento ocorre quando as fibras entram em contacto com um bom solvente e se quebram, dando origem a pequenos fragmentos que se dissolverão em pouco tempo.

Figura 7 - Fragmentos de fibras de celulose em sistema aquoso de NMO.

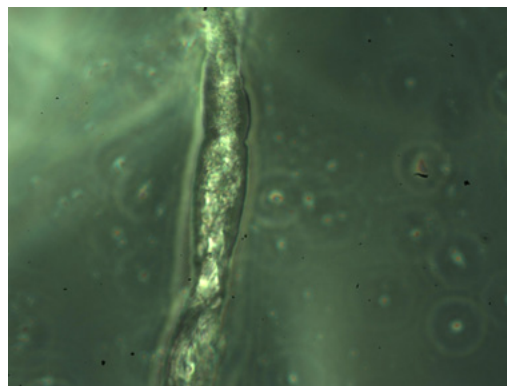


Esta quebra das fibras em fragmentos longitudinais, mais compridos que largos, expressa o facto de haver na parede celular secundária longas zonas amorfas ligadas entre si (nas quais o solvente vai rapidamente dissolver as cadeias celulósicas) e/ou espaços vazios

que se estendem ao longo da fibra (onde o solvente vai penetrar por capilaridade).

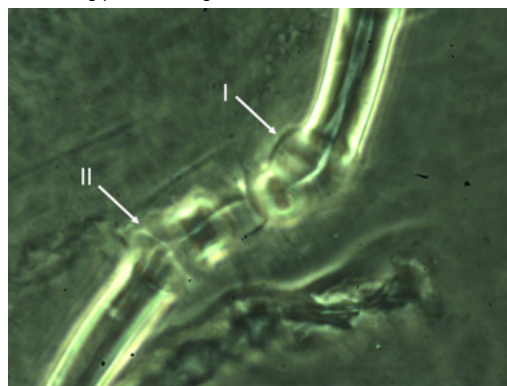
Quando a dissolução da celulose acontece através do fenómeno de *ballooning* no processo de *swelling* heterogéneo, a fibra começa por inchar de forma não homogénea (Figura 8) e irá dissolver-se em quatro passos sucessivos - crescimento dos balões, rebentamento dos balões, dissolução das secções não intumescidas e dissolução das membranas destas secções e das dos balões.

Figura 8 - Fibra de celulose em início de *swelling* heterogéneo.



A Figura 9 ilustra um exemplo de uma fibra em que, além de partes de fibra por dissolver, se identifica perfeitamente um balão já formado e em crescimento (I) e mais abaixo um balão em formação que não tem ainda a membrana bem definida (II). Mas, apesar da formação de balões ser um indício de possível dissolução, não fornece uma indicação definitiva de que as fibras de celulose se irão dissolver completamente. Já o rebentamento de balões e a dissolução de secções não intumescidas são indícios mais fortes de que as fibras desta pasta solúvel podem ser dissolvidas em sistema aquoso de NMO para a produção de Lyocell.

Figura 9 - Fibra de celulose em *swelling* por *ballooning*.



Como foi possível verificar na Figura 9, os balões não se formam em simultâneo ao longo da fibra e as secções não intumescidas mantêm o tamanho e aspeto ótico originais da fibra inicial enquanto os balões crescem. O diâmetro dos balões cresce (controlado pelo solvente e pelo grau de resistência da membrana), atinge o seu máximo, permanece nesse estado durante algum tempo e, finalmente, os balões rebentam. No rebentamento dos balões, as membranas quebram no ponto de extensão máximo e o que se observa são as membranas mais desvanecidas e as secções não intumescidas mais nítidas. Esta etapa, que também não acontece simultaneamente para todos os balões de uma determinada fibra, pode ser visualizada nas Figuras 10 e 11.

Na Figura 10, observa-se a extremidade de uma fibra de celulose, na qual está a ocorrer o fenómeno de *ballooning*, e em que se identificam claramente partes de fibra não dissolvida, um balão formado e uma região de um balão rebentado.

Na Figura 11, pode observar-se uma cadeia com espaços onde terão existido balões já rebentados e são visíveis secções não intumescidas ligadas entre si em vias de dissolução. De facto, nas regiões indicadas pelas setas brancas na imagem, identificam-se fios de parede celular a separarem-se dessas secções iniciando o processo de dissolução.

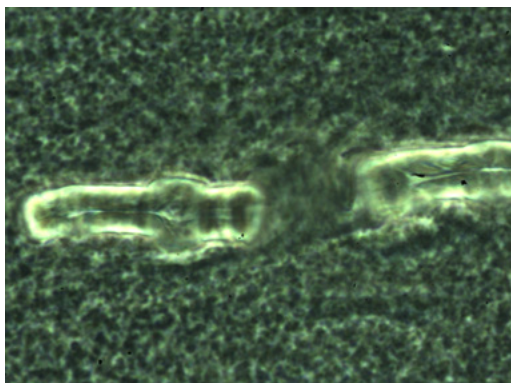


Figura 10 – Extremidade de uma fibra de celulose com rebentamento de balão.

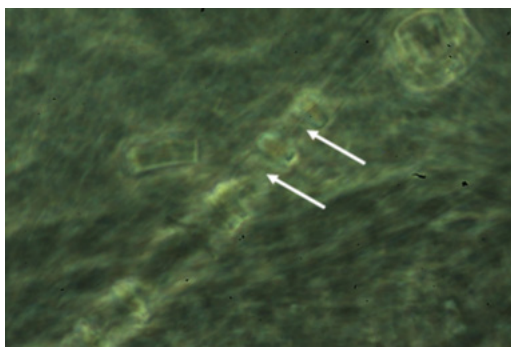


Figura 11 – Fibra de celulose que evidencia rebentamento de balões.

Caracterização por microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

Para a caracterização morfológica das fibras obtidas pelo processo descrito anteriormente, utilizou-se um equipamento localizado no MicroLab, Universidade de Lisboa, denominado Analytical FEG-SEM, JEOL 7001F e obtiveram-se as imagens apresentadas na Figura 12, com diferentes ampliações. Nas imagens **A a C**, identificam-se fibras Lyocell provenientes da pasta da Caima perfeitamente orientadas e com cortes. A imagem **D** refere-se a uma ampliação de uma zona da imagem **C** e evidencia claramente o efeito “ramalhete” com bastonetes constituídos por fibras curtas e bem orientadas. Esta análise prevê com grande possibilidade a produção de fibras Lyocell com pasta solúvel produzida em Portugal, pela Caima.

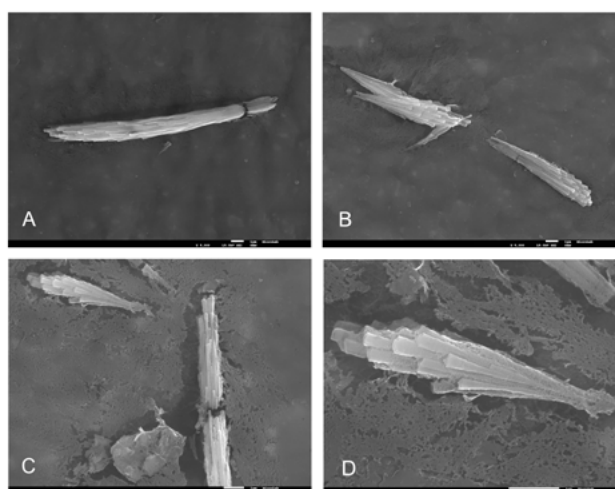


Figura 12 – Imagens de MEV de fibras Lyocell obtidas com a pasta solúvel da Caima, S.A. (A e B - x 5,000; C - x 8,000; D - x 20,000).

A capacidade nacional para a produção de Lyocell

Conclui-se com este trabalho que a pasta celulósica solúvel produzida pela Caima – Indústria de Celulose S.A. tem bom potencial para a produção de fibras de celulose regenerada de Lyocell. Portugal tem temperaturas ambientais amenas durante quase todo o ano. A prática de exercício físico está cada vez mais generalizada e a utilização deste material em vestuário desportivo tem vantagens no tratamento e na lavagem destas roupas. É de prever que a comercialização de vestuário com esta composição terá sucesso no nosso país. Também será de equacionar as vantagens no reprocessamento de materiais 100% Lyocell como resposta ao ciclo global de sustentabilidade, ou seja, desde a matéria-prima ao produto final e à sua biodegradabilidade. Será de fomentar a produção destas fibras em ambientes especiais, vestuário de conforto ou até mesmo como auxiliar de tratamentos médicos onde a pele exige

cuidados especiais. É ainda de destacar a existência e a garantia de um ciclo global de sustentabilidade graças à possibilidade de reutilização do Lyocell e reforçar a implementação da Agenda 2030 nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, nomeadamente na convicção da necessidade de se proteger o planeta da sua degradação acelerada, através de padrões ponderados de produção e de consumo, numa indústria moderna e inovadora, empreendedora, da gestão equilibrada dos recursos naturais atendendo às necessidades das gerações presentes e futuras.

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração da Caima – Indústria de Celulose, S.A., nomeadamente da Dr.^a Raquel Almeida.

Agradecemos à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal, ao abrigo do projeto UIDB/00100/2020, pelo apoio financeiro à Unidade de Investigação Centro de Química Estrutural.



Notas

¹ A grande maioria do trabalho que aqui se apresenta resulta da parte experimental da Unidade Curricular Dissertação do Plano de Estudos do Mestrado em Química Tecnológica, que foi realizada entre 2019 e 2020 na empresa Caima – Indústria de Celulose, S.A., em Constância [1].

Referências

- [1] A. M. Antunes, "Avaliação da pasta solúvel da Caima para produção de fibras Lyocell", Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica, sob sigilo até dezembro de 2023, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, **2020**.
- [2] Altri, "Relatório Anual Gestão e Contas 2019", altri.pt/~media/Files/A/Altri-V2/reports-and-presentations/reports/portuguese/2019/Altri_AGM_2019_PT_FHD.pdf (acedido em 18/03/2021).
- [3] "O processo produtivo da pasta - Caima", caima.pt/pt/negocio/pasta-soluvel (acedido em 18/03/2021).
- [4] H. Sixta, *Cellulose Chemistry - Lyocell Fibers*, **2016**. mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/243898/mod_resource/content/1/Lyocell_fibers_June_2016.pdf (acedido em 18/03/2021).
- [5] K. Fletcher, *Sustainable Fashion and Textiles: Design Journeys*, 2nd Ed., Routledge, **2014**.

> ***Ana Marta Antunes**

CQE - Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa. É Licenciada e Mestre em Química Tecnológica por CIÊNCIAS ULisboa. A sua experiência alargada inclui Investigação e Desenvolvimento em Química Inorgânica assim como responsabilidades laboratoriais nos setores da Construção e Renovação, Qualidade e Ambiente. Foi administrativa/gestora numa indústria de vidro e dedica-se atualmente à área da Tradução e Revisão em diversas línguas.
anamarta.rantunes@gmail.com
CIÊNCIA ID: AB12-7097-6B21

> **Maria José Lourenço**

CQE - Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa. Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa. É Professora Auxiliar no DQB de CIÊNCIAS ULisboa. É membro integrado do Centro de Química Estrutural e pertence ao grupo Termofísica Molecular e Engenharia de Fluidos. Em setembro de 2005 foi distinguida com o *Netsch Young Scientist Award*. É autora da patente europeia EP 3 228 192 A2 com a empresa alemã BASF. Atualmente é a Coordenadora do 2.º ciclo da Unidade Funcional de Ensino em Química Tecnológica de CIÊNCIAS ULisboa.

mjlourenco@ciencias.ulisboa.pt
ORCID.org/0000-0002-5668-2114

> **Mihaela Postoronca dos Santos**

Caima – Indústria de Celulose, S.A. É Mestre em Engenharia Química pela Universidade de Aveiro. Atualmente exerce funções no Laboratório de Controlo de Qualidade da Caima – Indústria de Celulose, S.A. e integra a equipa de Investigação, Desenvolvimento e Inovação (IDI) do grupo Altri, na área das fibras alternativas e da economia circular.
mpostoronca@altri.pt
CIÊNCIA ID: 2911-B70D-E919

> **Samuel Filipe Peres**

Caima – Indústria de Celulose, S.A. É Mestre em Engenharia Química pela Universidade de Aveiro. Atualmente é o responsável do Laboratório de Controlo de Qualidade da Caima - Indústria de Celulose, S.A. Integra a equipa de Investigação, Desenvolvimento e Inovação (IDI) do grupo Altri nas áreas das fibras alternativas e da economia circular. Exerce igualmente funções no âmbito da certificação de qualidade, ambiente e energia, segurança e saúde no trabalho.
speres@altri.pt
CIÊNCIA ID: 501B-A290-3F2D

Identificação da Origem de Derrames Petrolíferos com Critérios não Paramétricos de Dados de GC-MS

>
Ana Catarina Rocha*
Carla Palma
Ricardo J. N. Bettencourt da Silva

Identification of the Oil Spill Origin with Non-Parametric Criteria of GC-MS Data.

Chemical analysis carried out on samples from illegal oil spills has proved to be important in legal proceedings. These analyses involve comparing oil fingerprints in samples from the contaminated environment and suspected spill source by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. The chromatographic data are statistically processed to increase the objectivity and reliability of composition comparison. The assessment of oil fingerprints similarity includes comparing abundances ratios of characteristic oil components, diagnostic ratios, using Student's t statistics that requires ratio distribution normality. This work presents an alternative approach to compare diagnostic ratio that adapt to ratio's complex distribution and discusses deviations to normality. The approach is based on Monte Carlo simulations of diagnostic ratios supported on experimentally observed signals precision and correlation.

As análises químicas efetuadas a amostras de derrames ilícitos de produtos petrolíferos têm provado ser importantes em processos judiciais. Estas análises envolvem a comparação de impressões digitais de amostras, recolhidas no local contaminado e na fonte suspeita do derrame, obtidas por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa. Os dados cromatográficos são processados estatisticamente para aumentar a objetividade e a fiabilidade na comparação. A avaliação da semelhança entre impressões digitais inclui a comparação de razões de abundâncias de compostos característicos, razões de diagnóstico, usando a distribuição t de Student que requer a normalidade da distribuição da razão. Este estudo expõe uma abordagem alternativa para a comparação de razões de diagnóstico que se adapta à complexa distribuição das razões e discute desvios à normalidade. A abordagem baseia-se em simulações Monte Carlo das razões de diagnóstico, suportadas em dados de precisão e correlação observados experimentalmente.

Introdução

Desde cedo que os derrames de produtos petrolíferos têm vindo a ser uma preocupação constante devido ao aumento do tráfego marítimo e da indústria do petróleo e os impactos socioeconómicos, ambientais e para a saúde pública que acarretam. Este tipo de poluição resulta quer de descargas intencionais, mais frequentes e com uma menor quantidade de produto derramado, quer acidentais que, apesar de serem acontecimentos mais raros, levam a quantidades massivas de produto derramado. As principais causas

deste tipo de poluição são as seguintes [1-4]:

- acidentes com navios (e.g., encalhe, colisão e avarias);
- operações regulares dos navios, (e.g., descargas de resíduos produzidos, abastecimento de combustível, limpeza de tanques, descargas de águas de lastro);
- descargas/fugas consequentes de atividades de refinarias e da exploração *offshore* e *onshore* do petróleo;
- descargas de efluentes municipais e industriais;
- lixiviação de solo urbano (e.g., água da chuva) e curso de águas fluviais contaminadas.

Considerando o exposto, é decisiva a identificação da origem do derrame que conduz à punição do infrator perante a lei.

As análises químicas realizadas nas amostras recolhidas tanto no derrame como nos locais suspeitos da sua origem constituem uma das evidências mais relevantes para a resolução de ilícitos de poluição do meio marinho por produtos petrolíferos. Estas amostras podem ser *crudes*, derivados refinados (leves, médios, pesados) e até misturas destes. No que se refere a misturas de produtos petrolíferos, estas podem não ser só consequência de derrames simultâneos por parte de fontes distintas, *i.e.*, de diferentes navios ou de diferentes locais dentro do mesmo navio, considerando que estes transportam produtos petrolíferos diferenciados, como podem também ser provenientes de tanques de resíduos das salas das máquinas dos navios onde são depositados produtos distintos.

A identificação da origem do derrame tem por base a comparação de proporções de inúmeros componentes químicos de interesse analítico, *i.e.*, hidrocarbonetos, presentes nas amostras dos produtos petrolíferos. Apesar de pouco diferirem na sua composição geral, esta comparação só é exequível porque os *crudes* diferem entre si devido às proporções dos vários hidrocarbonetos neles presentes (constituintes maioritários). Estas proporções são díspares nas diferentes ramas petrolíferas e resultam das diferentes matérias orgânicas de origem e condições geoquímicas de formação de cada *crude* [5]. Do mesmo modo, os respetivos derivados refinados exibirão diferentes teores relativos dos variados hidrocarbonetos, quer dentro da mesma gama de derivado, devido aos diferentes *crudes* que lhes deram origem, quer nos diferenciados refinados como consequência da fração recolhida durante o processo de refinação do petróleo. Estas proporções dos hidrocarbonetos conferem características singulares a cada produto petrolífero como se de uma impressão digital se tratasse, sendo a razão pela qual, nesta área, a caracterização de produtos petrolíferos é denominada de *fingerprinting* [6,7]. São inúmeras as classes de compostos que podem ser determinadas com o intuito da caracterização dos produtos petrolíferos. Destacam-se aquelas que fornecem uma informação mais relevante ao nível da degradação das amostras, como os *n*-alcanos, isoprenóides e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, assim como aquelas que permitem uma melhor discriminação entre ramas petrolíferas, como o caso dos designados biomarcadores (*e.g.*, sesquiterpanos, hopanos e esteranos).

As metodologias de análise aplicáveis são relativamente simples no que se refere à preparação das amostras para a análise instrumental, mas recorrem

à técnica de Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa (GC-MS) por ser capaz de fornecer uma caracterização detalhada da composição química em hidrocarbonetos dos produtos petrolíferos [2,8-11]. Os dados analíticos provenientes de GC-MS são processados com o intuito de maximizar a caracterização de cada amostra e, assim, melhor fundamentar o nível de correlação entre a composição química de duas amostras a comparar. A determinação de razões de abundâncias de compostos químicos específicos, comumente designadas de razões de diagnóstico (RD), é um dos processamentos efetuados aos dados analíticos. Para a comparação de RD obtidas em duas amostras recorre-se ao teste t de Student (t-S), onde são definidos critérios associados a determinados níveis de confiança com base na dispersão das razões determinadas experimentalmente a partir de ensaios triplicados [8,9,12,13]. Assim, comprova-se estatisticamente a similaridade ou a disparidade entre as razões das duas amostras. Já a existência de equivalência composicional entre duas amostras é concluída pela avaliação do conjunto de RD comparadas, ou seja, é necessário que todas as RD determinadas sejam estatisticamente equivalentes para o nível de confiança pretendido. A aplicação da abordagem estatística t-S na comparação de RD apresenta uma fragilidade ao assumir a normalidade da distribuição de probabilidade das RD. Na realidade, as distribuições de probabilidades de razões de variáveis independentes ou correlacionadas (*e.g.*, RD) podem revelar desvios significativos à normalidade [14]. Caso a distribuição de probabilidades das RD apresente desvios à normalidade, e em consequência assimetria, as diferenças positivas ou negativas observadas entre o valor médio da RD e uma outra determinação da mesma RD terão probabilidades diferentes, *i.e.*, a média não está associada a uma probabilidade cumulativa igual a 50%. Se as distribuições de probabilidades das RD forem não normais, irão gerar critérios para avaliação da equivalência de RD distintos dos obtidos com o pressuposto da normalidade. Assim, a aplicação da abordagem t-S pode encaminhar para avaliações erróneas sobre a equivalência ou diferença entre RD.

Do que é conhecimento dos autores, até à data não foram realizados estudos de avaliação da normalidade das distribuições das RD. Contudo, em outras áreas científicas e no sector financeiro e dos seguros estão descritos desvios à normalidade da distribuição de probabilidades de rácios [15-18].

Incitado pela problemática apresentada, o presente trabalho refere-se à avaliação de desvios à normalidade das distribuições de probabilidades das RD. Dada a larga gama de compostos que podem ser analisados, foi selecionada para estudo apenas a classe de compostos sesquiterpanos (SQ). Os SQ

foram analisados num conjunto variado de diferentes tipos e origens de produtos petrolíferos, permitindo verificar possível correspondência com os desvios à normalidade das RD. As distribuições de probabilidade das RD observadas nos diversos produtos petrolíferos analisados foram simuladas pelo método de Monte Carlo (MMC) com base na correlação e dispersão de sinais cromatográficos observados experimentalmente.

Modelação pelo método de Monte Carlo

O MMC é um método estatístico computacional utilizado para resolver problemas complexos e que recorre a simulações replicadas de variáveis pertinentes [19]. No presente estudo, o foco são as distribuições de probabilidade de RD seleccionadas, determinadas com base em sinais cromatográficos de dois SQ que apresentam determinada dispersão e correlação entre si. As simulações geradas pelo MMC são, assim, baseadas quer no coeficiente de correlação dos sinais cromatográficos que entram do cálculo da RD, quer nas distribuições de probabilidade que melhor definem essas variáveis. Inicialmente são simulados dois pares de 10 000 (10k) valores de t da distribuição de t -S com o número de graus de liberdade das estimativas da média e desvio padrão dos sinais usados para determinar a RD produzindo uma matriz $10k \times 2$ designada por T. Como medida de dispersão e correlação entre os sinais cromatográficos dos compostos que definem a RD, é criada uma matriz 2×2 de covariâncias, K, entre variáveis combinadas em RD. A matriz K é decomposta recorrendo à decomposição de Cholesky, produzindo a matriz 2×2 , C. A matriz resultante da multiplicação $T \times C$ é somada com a matriz $10k \times 2$ que repete o par da média dos sinais combinados na RD nas 10k linhas. A matriz resultante, F, simula sinais combinados na RD com o valor médio, dispersão e correlação observados experimentalmente. Os sinais simulados permitem descrever a distribuição complexa da RD, que é tanto mais fidedigna quanto maior for o número de dados experimentais de entrada e o número de simulações. A partir da simulação de RD é possível ainda determinar quaisquer parâmetros estatísticos, nomeadamente a melhor estimativa para a RD e os percentis associados a qualquer probabilidade.

Para este estudo foi desenvolvida uma folha de cálculo Microsoft® EXCEL® que permite simular as RD. As matrizes de covariâncias, construídas com dados de precisão e de correlação de sinais cromatográficos de ensaios em triplicado dos produtos petrolíferos estudados, foram decompostas por decomposição de Cholesky por meio de uma função EXCEL®, criada em Visual Basic, já aplicada num outro estudo [20]. Considerando os critérios de comparação de RD mais comuns neste sector analítico, os testes de

equivalência de RD pelos dois métodos estudados, *i.e.*, MMC e t -S, foram realizados para os níveis de confiança 95% e 98% [8,9,12,13]. Assim, os intervalos de confiança definidos para a avaliação da equivalência entre RD observada em duas amostras são delimitados pelos percentis 2,5.º (P2,5) e 97,5.º (P97,5) ou 1.º (P1) e 99.º (P99).

Aquisição de dados experimentais

Para avaliar os desvios à normalidade das distribuições de probabilidade das RD, foram simuladas e modeladas 11 RD entre SQ de produtos petrolíferos distintos, todos eles pertencentes à base de dados de produtos petrolíferos do Instituto Hidrográfico: três gasolinas e dois gasóleos, identificados como Gasolina Pesada, Gasolina Super 1, Gasolina Super 2, Gasóleo 1 e Gasóleo 2, e cinco *crudes*, identificados pela sua rama petrolífera, Cabinda (Angola), *Arabian Light* (Arábia Saudita), *Ekofisk* (Mar do Norte), *Bonny Light* (Nigéria) e *Miri Light* (Malásia). O objetivo desta seleção consistiu na diversificação tanto em termos do tipo de produto (*i.e.*, refinados leves, médios e *crudes*), como em termos das condições de formação dos petróleos brutos que conduzem a impressões digitais distintas (*i.e.*, rama petrolífera caracterizada pela área geográfica).

Os produtos petrolíferos seleccionados foram analisados segundo uma metodologia de preparação de amostra e análise instrumental, por GC-MS, implementada no Instituto Hidrográfico [21]. Esta metodologia foi, no entanto, otimizada em termos do número e classe de compostos a analisar, assim como no processamento de dados analíticos, sendo baseada em diretrizes internacionais e estudos publicados na área [2,8-11,22,23]. Uma fração de cada amostra de produto petrolífero é submetida a extração por adição de *n*-hexano, com recurso a agitação por *vortex* e posterior centrifugação do extrato para remoção da fração insolúvel. O extrato orgânico obtido é analisado por GC-MS, em modo de ião seleccionado, sendo adquiridos dados analíticos que possibilitam a quantificação de 157 compostos/grupos de compostos de inúmeras classes de hidrocarbonetos, *e.g.*, os SQ (cromatograma iónico do fragmento $m/z = 123$).

Na Figura 1 estão representados, para os diferentes tipos de produtos petrolíferos, os picos cromatográficos dos SQ e respetiva identificação. As áreas dos picos cromatográficos dos SQ foram obtidas por integração manual, usando o *software* de processamento de dados cromatográficos do GC-MS, nos cromatogramas iónicos do fragmento $m/z = 123$. As RD estudadas foram determinadas com recurso às áreas dos sinais cromatográficos dos picos de SQ, segundo o formato $A/(A+B)$, ainda que a identificação destas RD seja feita de uma forma simplificada no formato A/B e conforme a nomenclatura apresentada na Figura 1.

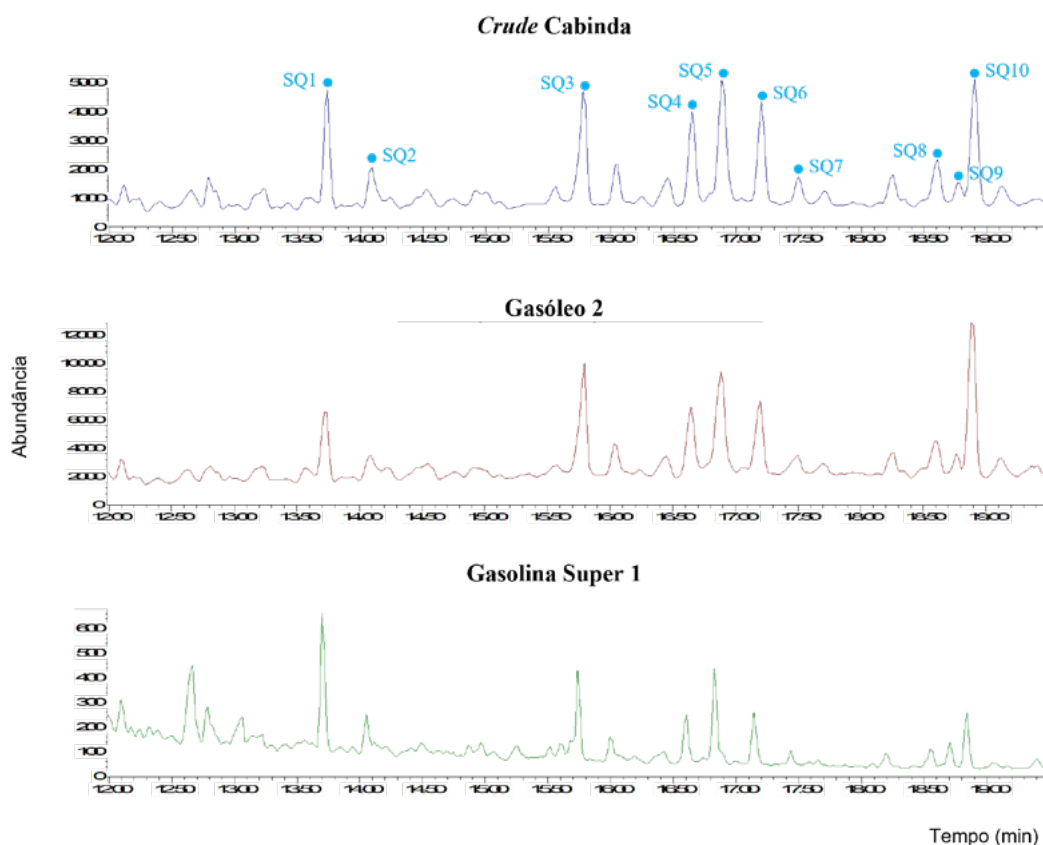


Figura 1 - Identificação de picos cromatográficos de SQ no cromatograma iônico $m/z = 123$ de diferentes extratos de produtos petrolíferos. SQ1: 4,4,8,10-tetrametildeca-hidronaftaleno; SQ2: Nordrimano;

SQ3: 4,4,8,8,9-pentametildeca-hidronaftaleno; SQ4: 4,4,8,9,9-pentametildeca-hidronaftaleno; SQ5: 8- β (H)-drimano; SQ6: 4,4,9,9,10-pentametildeca-hidronaftaleno; SQ7, SQ8 e SQ9: Sesquiterpanos C16; SQ10: 8- β (H)-homodrimano.

Avaliação da assimetria da distribuição de probabilidades da razão de diagnóstico

A distribuição normal é uma distribuição simétrica centrada no valor de máxima densidade pelo que o valor mais provável e central, moda e média, coincidem. Os desvios à normalidade de uma distribuição de probabilidades podem envolver a assimetria da distribuição, sendo que esta pode ser considerada positiva (ou desviada para a esquerda) ou negativa (ou desviada para a direita). Uma assimetria positiva é observada se a cauda mais longa da distribuição estiver localizada à direita do valor mais provável, *i.e.*, máximo de frequência e moda da distribuição. Assim, é encontrada uma maior densidade de valores no lado direito da moda, sendo a média e a mediana (P50) superiores a esta (P50 - 50.º percentil). O contrário é visualizado para uma assimetria negativa, que apresenta uma cauda mais longa à esquerda da moda que é superior à média e à mediana das RD.

A assimetria das distribuições de probabilidades pode ser quantificada e classificada recorrendo aos coeficientes de assimetria de Pearson: o primeiro baseado na moda e o segundo baseado na mediana da distribuição [24].

De modo a avaliar a assimetria das distribuições de probabilidades das RD simuladas, determinou-se o segundo coeficiente de assimetria de Pearson, A_p , que é determinado pelo triplo da diferença entre a média e a mediana a dividir pelo desvio-padrão das RD. O tipo de assimetria é avaliado pelo valor obtido de A_p , sendo que para um A_p nulo, superior a zero ou inferior a zero, corresponde uma distribuição simétrica, assimétrica positiva ou assimétrica negativa, respetivamente. Já o nível de assimetria é avaliado pelo valor do módulo de A_p : $0 < |A_p| < 0,15$ - assimetria fraca; $0,15 \leq |A_p| \leq 1$ - assimetria moderada e $|A_p| > 1$ assimetria forte [25].

Desvios à normalidade das distribuições de probabilidades das razões de diagnóstico

A título de exemplo é apresentado, na Figura 2, para algumas RD estudadas, as modelações t-S e as simulações MMC da distribuição, assim como os limites de confiança que podem ser empregues em comparações de determinações triplicadas e de uma determinação única de uma RD. Para 95% e 98% de nível e confiança, os limites de confiança são dados por P2,5 e P97,5, e P1 e P99, respetivamente.

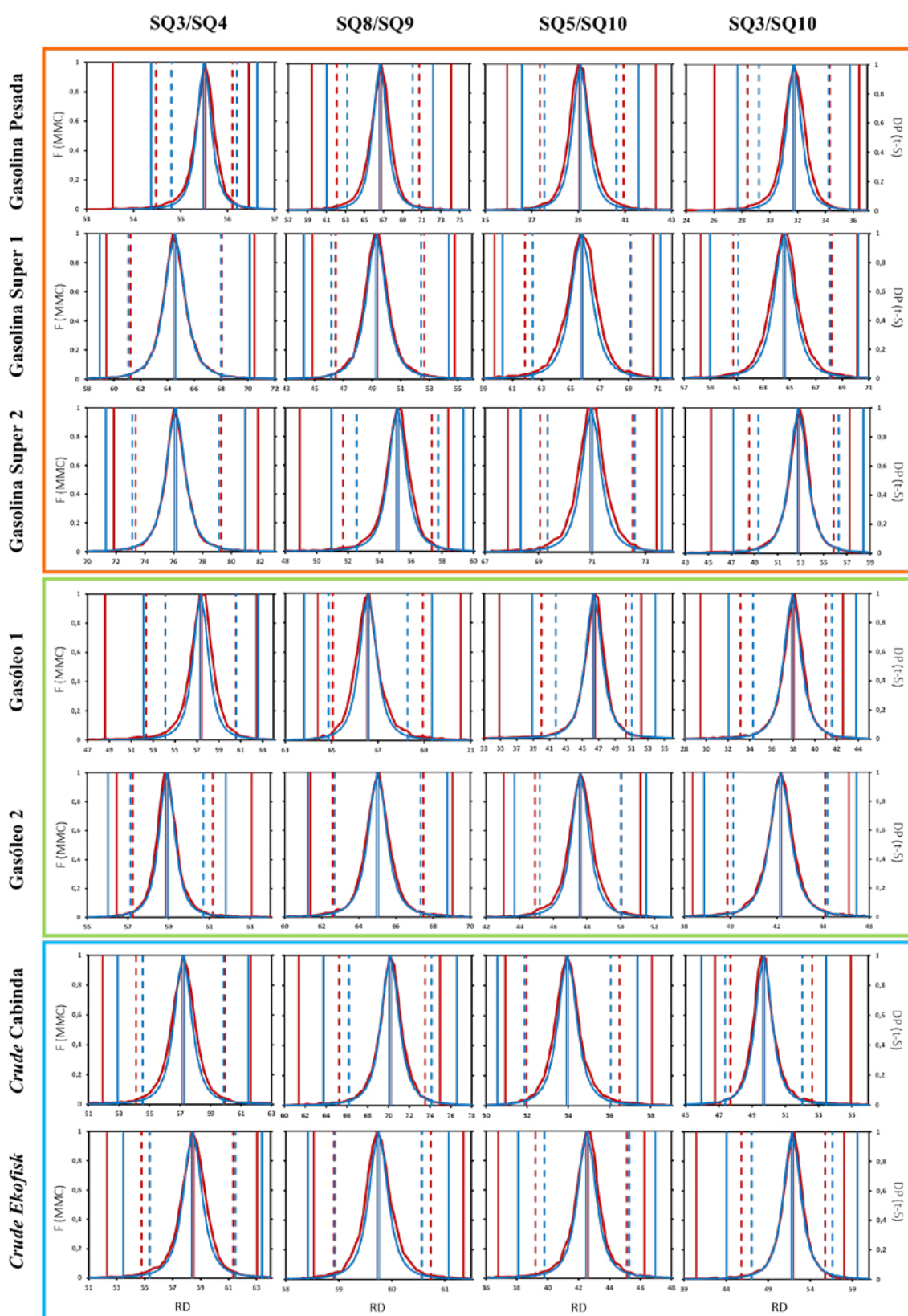


Figura 2 – Distribuições de probabilidade simulada (MMC) ou modelada (t-S) e os percentis associados aos níveis de confiança de 95% e 98% das RD SQ3/SQ4, SQ8/SQ9, SQ5/SQ10 e SQ3/SQ10 para alguns produtos petrolíferos estudados. F (MMC): Frequência normalizada das RD simuladas; DP (t-S):

Densidade de probabilidade da distribuição t de Student normalizada; – Distribuição modelada com base na distribuição t de Student; – Distribuição obtida por simulação MMC; – P1 e P99 (t-S); – P1 e P99 (MMC); – P2,5 e P97,5 (t-S); – P2,5 e P97,5 (MMC); – P50 (t-S); – P50 (MMC).

Tabela 1 – Tipo de classificação da assimetria das distribuições de probabilidade das RD simuladas pelo MMC e identificação da abordagem de comparação de RD que conduz a intervalos de confiança (ΔP) mais amplos.

RD	Gasolinas						Gasóleos			
	Pesada		Super 1		Super 2		1		2	
	A_p	Maior ΔP^*	A_p	Maior ΔP^*	A_p	Maior ΔP^*	A_p	Maior ΔP^*	A_p	Maior ΔP^*
SQ1/SQ2	+ / Fr	MMC	+ / Fr	t-S	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC
SQ3/SQ5	- / Fr	t-S	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	S	MMC
SQ3/SQ4	- / Fr	MMC	S	MMC	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC
SQ4/SQ5	S	MMC	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC
SQ6/SQ5	+ / Fr	MMC	- / M	MMC	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC
SQ8/SQ9	S	MMC	S	t-S	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC
SQ8/SQ10	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	S	MMC
SQ9/SQ10	- / Fr	MMC	S	t-S	S	MMC	- / Fr	MMC	S	t-S
SQ1/SQ5	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC
SQ3/SQ10	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC
SQ5/SQ10	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC
RD	Crudes									
	Cabinda		Ekofisk		Arabian Light		Bonny Light		Miri Light	
	A_p	Maior ΔP^*	A_p	Maior ΔP^*	A_p	Maior ΔP^*	A_p	Maior ΔP^*	A_p	Maior ΔP^*
SQ1/SQ2	S	t-S	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	n.d.	n.d.	+ / M	MMC
SQ3/SQ5	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	S	MMC	S	t-S	- / Fr	MMC
SQ3/SQ4	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC	S	t-S	+ / Fr	MMC	+ / Fr	t-S
SQ4/SQ5	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	S	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC
SQ6/SQ5	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	S	MMC	S	MMC
SQ8/SQ9	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	S	t-S	n.d.	n.d.	- / Fr	MMC
SQ8/SQ10	S	MMC	S	MMC	S	t-S	+ / Fr	MMC	S	t-S
SQ9/SQ10	+ / Fr	MMC	S	MMC	S	t-S	n.d.	n.d.	S	t-S
SQ1/SQ5	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC
SQ3/SQ10	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC
SQ5/SQ10	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC	- / Fr	MMC	+ / Fr	MMC	- / Fr	MMC

* Para níveis de confiança de 95% e 98%. n.d.: razão não determinada por não ter sido quantificado pelo menos um dos picos cromatográficos que definem a RD. ++: assimetria positiva; -: assimetria negativa; S: distribuição praticamente simétrica; Fr: assimetria fraca; M: assimetria moderada. MMC: abordagem pelo método de Monte Carlo; t-S: abordagem pelo método t de Student.

Na Tabela 1 está discriminada a simetria e respetiva classificação para todas as distribuições de probabilidade das RD simuladas nos produtos petrolíferos estudados, assim como qual a abordagem (i.e., MMC ou t-S) que apresenta maior amplitude de intervalos de confiança.

Como é possível observar pelos exemplos apresentados na Figura 2, os intervalos de confiança definidos pelas abordagens t-S e MMC não coincidem na maioria dos casos. As distribuições de probabilidades das RD simuladas pelo MMC demonstram assim desvios à normalidade, caracterizados por assimetrias quer positivas quer negativas que, no geral e de acordo com $|A_p|$, são classificadas como fracas (Tabela 1). No entanto, em alguns casos, inclusive exemplificados pela Figura 2, são observadas distribuições com uma maior proximidade da simetria, verificado principalmente pela sobreposição dos percentis determinados para 95% e/ou 98% de confiança para as abordagens

MMC e t-S. Ainda que para estes casos o valor de $|A_p|$ determinado não seja exatamente nulo, ele é bastante baixo. Numa visão mais geral, que assenta no domínio da assimetria da distribuição de probabilidades das RD, esta não revela ser dependente do tipo de produto petrolífero nem da RD estudada. Adicionalmente, e considerando o conjunto global de RD e produtos petrolíferos estudados, nenhuma predominância é também notória face ao tipo de assimetria identificado.

Tão importante como os desvios à normalidade das distribuições de probabilidade da RD, que se traduz na localização dos limites de confiança usados como critérios para os testes de equivalência entre RD, é a amplitude entre esses limites pois estes irão impactar as taxas de sucesso desses mesmos testes. Os dados da Tabela 1 mostram, para a generalidade dos casos apresentados, intervalos de confiança mais amplos quando a abordagem MMC é aplicada, comparativa-

mente aos intervalos de confiança obtidos a partir das distribuições t-S. Este facto aponta para uma maior permissibilidade nos testes de equivalência entre RD quando a abordagem MMC é aplicada, ainda que os limites impostos por esta sejam bastante mais ajustados à realidade probabilística da variável.

Considerações finais

Este estudo preliminar, que incidiu na avaliação da não normalidade das distribuições de probabilidade das RD, veio assim salientar a relevância da otimização dos métodos de comparação de RD aplicáveis à identificação da origem de produtos petrolíferos derramados. A aplicação da estatística t-S, que pressupõe a normalidade das distribuições de probabilidade das RD, demonstrou

produzir limites de confiança, para testes de equivalência estatística de RD, díspares dos obtidos pelas reais distribuições de probabilidade das RD que, conforme expectável, demonstraram desvios à normalidade. Estas últimas, obtidas por simulação, mas fundamentadas em dados experimentais de correlação e de dispersão de sinais cromatográficos que descrevem cada RD, revelaram ser um meio estatisticamente sólido de produzir critérios de comparação de RD. Assim, a aplicação da abordagem MMC para a comparação de pares de RD permite concluir que a simplificação de limites de aceitação pela distribuição t-S poderá conduzir a comparações de RD com taxas de falsa rejeição superiores ao desejado. Neste trabalho considerou-se uma taxa mínima de aceitação de equivalências verdadeiras de 98%.

Referências

- M. J. Kennish, *Chapter 3 – Oil Pollution.*, in M. J. Kennish (ed.), *Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution*, CRC Press, Boca Raton, **1997**, 83-137. DOI: 10.1201/9780203742488.
- S. A. Stout, A. D. Uhler, K. J. McCarthy, *Environ. Forensics* **2001**, 2, 87-98. DOI: 10.1006/enfo.2001.0027.
- J. Rogowska, J. Namiesnik, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2018**, 206, 95-114. DOI: 10.1007/978-1-4419-6260-7_5.
- International Tanker Owners Pollution Federation. Oil Tanker Spill Statistics 2019. Special edition, 50 years of data, 1970-2019; ITOPF: 2020.* itopf.org/fileadmin/data/Documents/Company_Lit/Oil_Spill_Stats_brochure_2020_for_web.pdf.
- B. P. Tissot, D. H. Welte, *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, New York, **1984**. DOI: 10.1007/978-3-642-87813-8.
- Z. Wang, M. Fingas, D. S. Page, *J. Chromatogr. A* **1999**, 843, 369-411. DOI: 10.1006/enfo.2002.0099.
- G. S. Douglas, S. A. Stout, A. D. Uhler, K. J. McCarthy, S. D. Emsbo-Mattingly, *Chapter 17 - Advantages of quantitative chemical fingerprinting in oil spill identification and allocation of mixed hydrocarbon contaminants*, in S. A. Stout and W. Wang (eds), *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification*, Elsevier, San Diego, **2016**; 790-847. DOI: 10.1016/C2015-0-00228-3.
- L. G. Faksness, H. Weiss, P. S. Daling, *Revision of the Nordtest methodology for oil spill identification. Technical Report. SINTEF, 2002. Report STF66 A01028.* nordtest.info/wp/2002/06/29/revision-of-the-nordtest-methodology-for-oil-spill-identification-nt-tr-498.
- P. S. Daling, L. G. Faksness, A. B. Hansen, S. A. Stout, *Environ Forensics* **2002**, 3, 263-278. DOI: 10.1006/enfo.2002.0099.
- Z. Wang, S. A. Stout, M. Fingas, *Environ Forensics* **2006**, 7, 105-146. DOI: 10.1080/15275920600667104.
- Oil spill identification - Waterborn petroleum and petroleum products - Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses. Ref. N.º. CEN/Tr 15522-2:2012:E. European Committee for Standardization. Brussels.*
- Z. Wang, C. Yang, M. Fingas, B. Hollebone, X. Peng, A. B. Hansen, J. H. Christensen, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 8700-8707. DOI: 10.1021/es051371o.
- Z. Wang, C. Yang, B. Hollebone, M. Fingas, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 5636-5646. DOI: 10.1021/es060675n.
- P. W. Mielke, J. A. Flueck, *Proceedings of the Social Statistics Section, American Statistical Association, Washington, 1976*, pp 608-613. asarms.org/Proceedings/1976/Distributions%20of%20Ratios%20For%20Some%20Selected%20Bivariate%20Probability%20Functions.pdf.
- R. J. N. Bettencourt da Silva, *Talanta* **2016**, 150, 553-567. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.12.033.
- M. S. Dhanoa, R. Sanderson, S. Shanmugalingam, S. Lopez, J. M. D. Murray, J. France, *eplanet* **2018**, 16, 45-52.
- H. Van der Heijden, *British Accounting and Finance Association (BAFA) Annual Meeting* **2011**, 1-13.
- S. McLeay, A. Ormar, *Br. Account. Rev.* **2000**, 32, 213-230. DOI:10.1006/bare.1999.0120.
- D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, L. M. C. Buydens, S. de Jong, P. W. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier, Amsterdão, **2003**. DOI: 10.1021/ci980427d.
- V. Morgado, C. Palma, R. J. N. Bettencourt da Silva, *Chemosphere* **2020**, 258, 127-285. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127285.
- José Biscaya, *Parâmetros quimiométricos para identificação/classificação de derrames de produtos petrolíferos.* Tese de Doutoramento em Química, Universidade Nova de Lisboa, **1997**.
- Z. Wang, M. F. Fingas, D. S. J. Page, *J. Chromatogr. A* **1999**, 843, 369-411. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00120-X.
- Z. Wang, M. F. Fingas, *Mar. Pollut. Bull.* **2003**, 47, 423452. DOI: 10.1016/S0025-326X(03)00215-7.
- M. Jambu, *Chapter 3 - 1-D Statistical Data Analysis*, in M. Jambu (ed.), *Exploratory and Multivariate Data Analysis*, Academic Press, San Diego, **1991**, 26-62. pt1lib.org/book/2278140/502564?id=2278140&secret=502564.
- L. P. L. Fávero, P. P. Belhore, "Manual de análise de dados: estatística e modelagem multivariada com Excel, SPSS e Stata", Elsevier, Rio de Janeiro, **2017**.

> *Ana Catarina Rocha

Instituto Hidrográfico.
Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.
Especialista na caracterização e diferenciação de produtos petrolíferos do Instituto Hidrográfico, apoia a Autoridade Marítima Nacional na resolução de ilícitos de poluição. É aluna de Doutoramento em Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e membro da Oil Spill Identification Network of Experts within Bonn Agreement.
catarina.rocha@hidrografico.pt
ORCID.org/0000-0001-8815-8168

> Carla Palma

Instituto Hidrográfico.
Chefe da Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho do Instituto Hidrográfico, doutorada em Química pela Universidade de Aveiro. Desenvolve atividades na

área da metrologia química e da química analítica ambiental, impactos antropogénicos, geoquímica dos sedimentos e microplásticos no meio marinho. É professora convidada da Escola Naval.
carla.palma@hidrografico.pt
ORCID.org/0000-0001-5215-7120

> Ricardo J. N. Bettencourt da Silva

Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.
Investigador da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa que tem como áreas de investigação o desenvolvimento de ferramentas capazes de extrair mais informação química qualitativa e quantitativa objetiva sobre sistemas complexos com grande impacto socioeconómico.
ME | Chem & RBSilva Page
rjsilva@fc.ul.pt
ORCID.org/0000-0003-1990-3472

Águas Oleosas Contaminadas: Ameaças, Tratamentos e Desafios

>
Fernanda F. Roman
Jose L. Diaz de Tuesta
Adrián M. T. Silva
Joaquim L. Faria
Helder T. Gomes*

Contaminated Oily Wastewater: Threats, Treatments, and Challenges. *Contaminated oily wastewaters are a source of pollution generated by different industries. They consist of an aqueous and an oily phase, containing several other pollutants, whether they come from the production processes or are naturally associated with the constituent oils. These wastewaters have a high impact on the quality of water resources, aquatic life, air, soil, and human health. Therefore, their proper treatment is essential. Research studies are typically focused on recovering the aqueous phase, although the oil phase often has a high added value that justifies its treatment and recovery. Traditional treatments, such as physical-chemical processes or biological, are usually inefficient in their treatment. Advanced Oxidation Processes (AOPs) appear as an alternative capable of adequately treating water and eliminating pollutants from organic phases of interest to recover them.*

As águas oleosas contaminadas são uma fonte de poluição gerada por várias indústrias. São constituídas por uma fase aquosa e uma oleosa, contendo ainda outros poluentes provenientes tanto dos processos produtivos, como naturalmente associados aos óleos constituintes. Esses efluentes têm um elevado impacto sobre a qualidade dos recursos hídricos, da vida aquática, do ar, do solo e da saúde humana. É por isso essencial o seu devido tratamento. Os estudos de investigação focam-se normalmente na recuperação da fase aquosa, embora a fase oleosa possua, não raras vezes, um elevado valor acrescentado que justifica o seu tratamento e recuperação. Os tratamentos tradicionais, como os processos físico-químicos ou biológicos, são normalmente ineficientes para o seu tratamento. Os processos avançados de oxidação (Advanced Oxidation Processes, AOPs) são uma alternativa viável para o tratamento adequado de águas e eliminar poluentes das fases orgânicas de interesse com o objetivo da sua recuperação.

1. Introdução

A procura crescente de combustíveis fósseis e de produtos à base de petróleo levou a um aumento do uso e processamento de petróleos brutos, acarretando uma crescente deposição de óleos em recursos hídricos, dando origem a um efluente denominado *águas oleosas* [1]. O termo *água oleosa* engloba todos os tipos de efluentes que contenham óleo, podendo este designar gorduras de origem animal ou vegetal, hidrocarbonetos, frações de petróleo, entre outros [2]. A principal origem das águas oleosas são as indústrias de processamento e refinamento do petróleo e as atividades associadas a essa indústria, como o transporte e o armazenamento. Outras origens relevantes incluem indústrias mecânicas e metalúrgicas, de transporte marítimo, de produção

de biodiesel e a indústria alimentar [1,3-5], o que significa que as águas oleosas podem ter uma composição muito variável. Na Tabela 1 apresentam-se alguns parâmetros com valores típicos de águas oleosas provenientes de diversas origens, dando conta da multiplicidade de características encontradas para este tipo de efluentes.

Há um crescente interesse nos estudos relacionados com as águas oleosas, que se reflete no número de publicações e citações recentes (Figura 1). Nos últimos 20 anos, o número de artigos publicados nesta área cresceu aproximadamente 50 vezes (seis artigos em 2000 versus 279 artigos em 2020) (Figura 1a), enquanto o número de citações no mesmo período cresceu mais de 1000 vezes (Figura 1b).

Tabela 1 - Características de águas oleosas provenientes de diferentes fontes.

Fonte	pH	CQO (mg L ⁻¹)	CBO ₅ (mg L ⁻¹)	O&G (mg L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	Ref.
Fluido de corte	8,1-8,5	50300-57100	n.d.	4639-5590	n.d.	[6]
Produção de biodiesel	9,25-10,26	29595-54362	1492-2286	1040-1710	670-690	[7]
Água oleosa de restaurante	6,1-8,0	750 - 5800	600-2 500	500-4700	250-650	[8]
Refinaria de óleo vegetal (girassol)	6,32	4100	4000	700	2400	[9]
Refinaria de petróleo (Refinaria Liaohe, China)	6,7-7,0	913-1126	225-268	54-72	8250-9830	[10]
Indústria alimentar (atum)	7,4	2178	910	641	4102	[11]
Instalação de tratamento de água (Refinaria de petróleo e indústrias petroquímicas, China)	7-9	300-600	150-360	<50	<150	[12]
Instalação de tratamento de água (Refinaria de petróleo, Porto, Portugal)	6,7	200	n.d.	23	n.d.	[13]

CQO = carência química de oxigénio, CBO₅ = carência bioquímica de oxigénio, O&G = óleo e gordura, SST = sólidos suspensos totais, n.d. = não disponível.

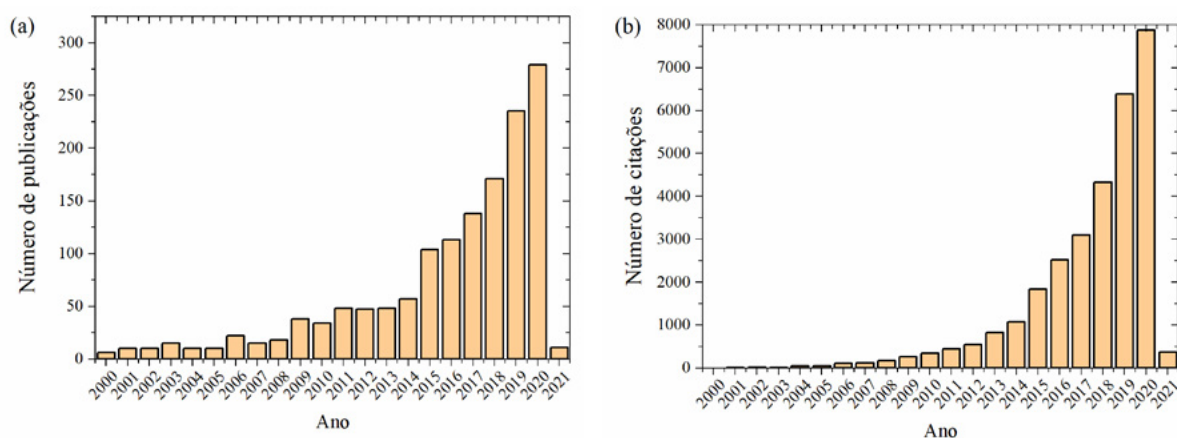


Figura 1 - (a) Número de publicações sobre águas oleosas; (b) número de citações entre 2000 e 2021. Os dados foram retirados do *Web of Science* em 6 de janeiro de 2021, usando a palavra-chave “oily wastewater” considerando o período 2000-2021.

Considerando a indústria do petróleo, estima-se que, por cada tonelada de petróleo refinado, é gerada entre 0,5 e 1,0 t de águas oleosas [1], com uma concentração de óleo que pode chegar a 40 g L⁻¹ [5], enquanto o limite máximo aceitável para a concentração de óleos e gorduras em descargas de águas residuais é de 15 mg L⁻¹ (Decreto-Lei n.º 236/98) [14] em Portugal. Além disso, estima-se que sejam derramados no mar a nível mundial aproximadamente 115000 barris de petróleo (≈ 18200 m³) por ano (2006-2015), representando no período indicado uma perda económica de 3,89 milhões de euros [15]. As águas oleosas podem conter também outros poluentes orgânicos e inorgânicos indesejados [3], provenientes tanto do processo produtivo, como de contaminantes que ocorrem naturalmente em petróleos brutos, como compostos sulfurados e nitrogenados. A presença desses poluentes, que podem estar presentes em ambas as fases, pode

dificultar em muitos casos o processo de tratamento, nomeadamente pela formação de efluentes emulsionados. O descarte de águas oleosas, além de um grande problema ecológico, representa também um desperdício de recursos económicos [1-3], como a inutilização de combustíveis líquidos e produtos oleosos de elevado valor acrescentado presentes nas águas oleosas. A maior parte dos trabalhos relacionados com o tratamento de águas oleosas tem como principal objetivo apenas o tratamento da fase aquosa. No entanto, a remoção dos poluentes orgânicos, principalmente daqueles dissolvidos em fases oleosas, pode ser importante, uma vez que essa remoção permitiria a recuperação e reciclagem desta fase, evitando a extração adicional de recursos não-renováveis [3,6]. Existe, portanto, um interesse no desenvolvimento de técnicas que permitam a recuperação de fases oleosas devido aos benefícios económicos e ambientais associados [3].

2. Impacto no meio ambiente e na saúde humana

As águas oleosas contêm uma quantidade bastante elevada de compostos orgânicos, como óleo disperso e dissolvido (hidrocarbonetos, frações de petróleo, gorduras, entre outros), compostos inorgânicos dissolvidos (metais pesados, entre outros), compostos químicos inerentes ao petróleo bruto ou oriundos do processo produtivo (compostos à base de enxofre e nitrogênio e surfactantes), partículas sólidas, entre outros [4,16]. As águas oleosas podem afetar recursos hídricos superficiais e subterrâneos, como também influenciar a qualidade do solo e a produção agrícola, a vida marinha e a atmosfera [4,16].

O óleo disperso ou solúvel é altamente tóxico e costuma estar localizado na superfície das águas [16], levando à emissão de compostos voláteis tóxicos, como hidrocarbonetos de cadeia curta. Além disso, o óleo tende a formar uma camada fina na superfície da água, diminuindo a passagem de luz e afetando o processo de fotossíntese de plantas aquáticas e a troca de oxigênio com a atmosfera. Como resultado, há uma diminuição de oxigênio dissolvido no meio aquático, afetando a vida marinha e a capacidade de autodepuração dos rios [16,17]. O óleo pode ainda impedir o processo de respiração de peixes bem como pode aumentar a exposição de alguns animais a condições climáticas adversas [17].

As implicações das águas oleosas não se limitam

aos recursos hídricos. Afetam também as propriedades físico-químicas de solos, resultando na inibição da germinação de sementes e do crescimento de plantas. Além disso, o óleo pode ser absorvido de forma permanente pelo solo, afetando a capacidade de absorção de água e diminuindo a disponibilidade de dióxido de carbono para a respiração das plantas [15,18].

No que se refere à saúde humana, o contato com águas contaminadas pode suscetibilizar o cancro de pele. O consumo de produtos de origem aquática afetados por águas contaminadas com óleo pode conduzir a problemas do trato digestivo e a danos genotóxicos [17]. Impõe-se por isso encontrar soluções efetivas para o tratamento adequado deste tipo de efluentes.

A legislação portuguesa (Decreto-Lei n.º 236/98) estabelece os limites aceitáveis para águas de consumo humano [14] (Tabela 2). É possível observar que os limites de CQO, CBO₅ e a presença de hidrocarbonetos é significativamente inferior aos valores encontrados para uma série de águas oleosas (Tabela 1).

3. Tratamentos convencionais

Analogamente ao tratamento de águas residuais urbanas, o tratamento de águas oleosas combina uma série de etapas físicas, químicas e biológicas, de forma a maximizar a remoção de óleo do efluente. A Figura 2 apresenta um fluxograma simplificado das possíveis etapas para um tratamento de águas oleosas, que serão apresentadas e discutidas a seguir.

Tabela 2 - Parâmetros de qualidade de água para consumo e reutilização conforme o Decreto-Lei n.º 236/98 e o Decreto-Lei n.º 119/2019.

Parâmetro	Valor máximo recomendável	Valor máximo admissível
pH	6,5-8,5 (6,0-9,0**)	9,5
CQO*	0-30 mg L ⁻¹	-
CBO ₅ *	3-7 (≤25**) mg L ⁻¹	-
Hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados	-	10 µg L ⁻¹
Hidrocarbonetos (policíclicos e aromáticos)	-	0,2 µg L ⁻¹
SST	Ausência	-

*Indicam valores de referência para águas superficiais destinadas a produção de água para consumo humano. **Indicam valores para reutilização de águas residuais tratadas em contexto de uso urbano e paisagístico.

Fonte: Decreto-Lei n.º 236/98 [14] e Decreto-Lei n.º 119/2019 [19].

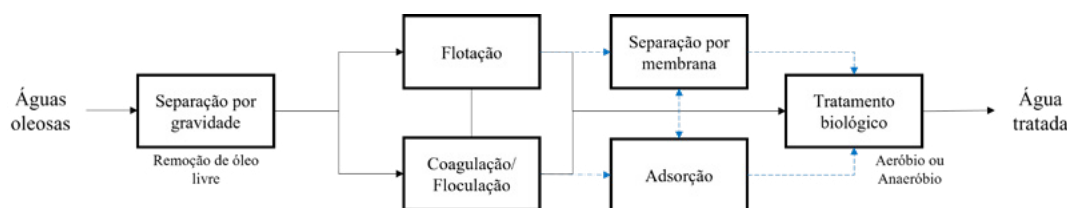


Figura 2 - Fluxograma simplificado de etapas convencionais usadas em tratamento de águas oleosas.

O óleo encontrado nos efluentes pode ser classificado de diferentes formas quanto ao tamanho das gotículas: flutuante ou livre (gotículas com diâmetro superior a 150 μm), disperso (20-150 μm), emulsionado ($\leq 20 \mu\text{m}$) e solúvel ($\leq 5 \mu\text{m}$) [17]. A eficiência dos tratamentos depende da natureza do óleo e do tamanho das gotículas presentes.

3.1. Processos físicos e químicos

Entre as técnicas físico-químicas, destacam-se a separação por gravidade, flotação, coagulação/floculação, separação por membranas e adsorção [17].

A separação por gravidade tira vantagem da força gravítica, usando equipamentos que devem permitir tempos de retenção suficientes para que ocorra a formação de duas fases distintas. É o tratamento mais simples e é aplicado em etapas primárias, com o intuito de remover o óleo livre e os sólidos suspensos. Contudo, é pouco eficiente para separar óleo disperso, emulsionado ou solúvel [4,17]. Similarmente, a flotação também parte do princípio da formação de duas camadas distintas e conta com o auxílio de alimentação de ar no reator para arrastar as gotículas de óleo [4,17], o que resulta num processo mais eficiente que a separação por ação da força gravítica.

O processo de coagulação/floculação pode ser induzido por métodos químicos ou eletrolíticos (eletrocoagulação) e baseia-se na formação de agregados de óleo [4,17]. A coagulação química inicia-se com a adição de um agente coagulante [4], que permite a formação de flocos. O processo de eletrocoagulação, por sua vez, utiliza passagem de corrente elétrica externa com o auxílio de dois eletrodos, sendo comum a utilização de cátodos de ferro e ânodos de alumínio. O processo de eletrocoagulação é bastante utilizado quando o efluente oleoso está emulsionado, uma vez que o processo de eletrólise conduz à quebra da emulsão [5]. As etapas de um processo de eletrocoagulação envolvem a (i) formação do agente coagulante pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício, (ii) destabilização da fase dispersa resultando na quebra da emulsão e (iii) agregação da fase destabilizada para formar agregados (flóculos) de óleo [5,17].

Os processos de separação por membrana estão entre os mais sofisticados e conduzem a um efluente de maior qualidade após o tratamento [17]. As vantagens da separação por membrana incluem uma elevada taxa de remoção do óleo (remoção de partículas na escala de $\approx 1-10 \mu\text{m}$ [20]), fácil operação, ausência de adição de agentes químicos e baixo consumo de energia. O principal desafio deste processo reside na acumulação de incrustantes [18], limitando a vida útil e a eficiência da membrana. O material da membrana e as condições de operação devem ser judiciosamente escolhidas com vista à rejeição adequada da fase

oleosa. A eficiência de separação de uma membrana depende exclusivamente da membrana em si e é definida pelo coeficiente de rejeição de óleo (R_o), calculado pela diferença de concentração de óleo na alimentação e no permeado, a dividir pela concentração na alimentação [4,17,18]. Os processos de separação por membrana dependem de fatores como a pressão, a concentração de óleo, a temperatura e o tamanho do poro da membrana. Consoante estes fatores, podem ser designados por micro-, nano-, ou ultrafiltração, ou ainda, osmose inversa [4,17]. As membranas podem ser feitas de vários materiais, sendo os mais aplicados os poliméricos ou os cerâmicos [18].

A adsorção também é aplicada ao tratamento de águas oleosas e baseia-se na atração entre a superfície externa do adsorvente e do adsorbato (óleo) [17]. Adsorventes eficientes devem ser bastante lipofílicos, facilitando a retenção de óleo nos poros; características como alta capacidade e velocidade de retenção, durabilidade, reciclabilidade, possibilidade de recuperar o óleo adsorvido e elevada área superficial, são altamente desejadas [5,17]. O processo de adsorção é vantajoso porque não implica a adição de outros agentes químicos e permite atingir remoções elevadas de carência química de oxigénio (CQO). Contudo, o poluente é apenas transferido de uma fase aquosa para uma fase sólida, sendo preciso lidar adequadamente com o resíduo agregado ao adsorvente [21].

No caso específico de dois efluentes provenientes de uma refinaria de óleo vegetal, Pintor *et al.* [9] otimizaram um processo de separação por ação da força gravítica para remover óleo, gordura e CQO. Uma amostra foi recolhida no tanque de homogeneização (TH) da unidade de tratamento de efluentes de uma indústria e outra amostra recolhida após a etapa de remoção de ceras (RC). Com 24 h de tratamento foram removidos mais de 90% dos óleos e gorduras, em ambas as amostras, enquanto a remoção de CQO foi de 58% para a amostra TH e de 90% para a RC.

Através da simulação de uma água oleosa emulsionada (água da torneira, emulsificante (Tween 80) e gasóleo), Hoseini *et al.* [22] analisaram a eficiência da combinação de um processo de coagulação com flotação. Os ensaios experimentais foram conduzidos num equipamento de flotação, onde foram introduzidos a emulsão e o agente coagulante, com admissão de ar após 3 min de agitação a 600 rpm. A remoção máxima (93%) de hidrocarbonetos de petróleo obteve-se usando sulfato de alumínio como agente coagulante, com uma concentração de 50 mg L^{-1} , pH 4, 10 min de flotação, 1000 rpm de velocidade de agitação e um caudal de ar de 4,5 L min^{-1} .

Um processo de eletrocoagulação foi utilizado por Safari *et al.* [23] para reduzir a CQO e a quantidade de diesel presente num efluente aquoso simulado,

com diferentes concentrações de *diesel*. Um máximo de remoção de 99,1% de CQO e de 98,8% de *diesel* (para uma concentração inicial de *diesel* de 3500 mg L⁻¹) foi obtido nas condições de pH 7, com 40 min de eletrocoagulação, a uma voltagem de 10,5 V, usando NaCl como eletrólito de suporte (0,5 g L⁻¹), e elétrodos de alumínio. Nessas condições, produziram-se 1995 mg L⁻¹ de lamas com um consumo energético de 6,47 kWh m⁻³. Entretanto, ao aumentar a concentração inicial de *diesel* para 11000 mg L⁻¹, a eficiência do processo diminui consideravelmente, para remoções de CQO e *diesel* de 49,1 e 45,5%, respectivamente, acarretando um aumento na produção de lamas e no consumo energético do processo.

Membranas utilizando um compósito de TiO₂/Co₃O₄/óxido de grafeno foram preparadas por Bao *et al.* [24] para serem utilizadas na separação de efluentes emulsionados simulados. Os efluentes foram preparados misturando diferentes óleos (tolueno, clorofórmio, hexano, gasolina e clorobenzeno) com água e um emulsificante. Efluentes emulsionados contaminados foram simulados através da adição de um corante (Vermelho do Congo). A membrana produzida apresenta características de super-molhabilidade, bem como propriedades fotocatalíticas. A membrana demonstrou capacidade para segregar uma variedade de emulsões de óleo-água com eficiências superiores a 99,5% por 10 ciclos. Além disso, em simultâneo com a quebra da emulsão, foi testada a degradação fotocatalítica com luz solar simulada do corante Vermelho do Congo, atingindo-se remoções de 82% do corante (concentração inicial de 10 mg L⁻¹).

Chen *et al.* [6] usaram a separação por membranas combinada com um processo eletrolítico para desmulsificar um efluente oleoso (água oleosa contendo fluido de corte) e recuperar e reutilizar a fase oleosa. O processo permitiu aumentar o diâmetro das gotículas de emulsão de 7 a 55 µm, possibilitando uma redução de CQO de 87,9% e uma recuperação de 5173 mg L⁻¹ de óleo (ciclos de 90 min a 10 V, distância entre elétrodos de 10 mm, membrana com poros de 5 µm, e caudal de 0,5 L min⁻¹). A principal vantagem do processo proposto é a recuperação da fase oleosa.

Usando materiais de carbono modificados química, térmica e hidrotermicamente, Diaz de Tuesta *et al.* [25] estudaram a adsorção de um poluente lipofílico, o corante Sudan IV (S-IV) numa água oleosa simulada. O tratamento resultou na completa remoção de S-IV (concentração inicial de 500 mg L⁻¹) em 8 h (pH natural, 50 °C, C_{adsorvente} = 2,5 g L⁻¹). Os principais fatores que governam a capacidade de adsorção foram a lipofilicidade do material, a ausência de grupos oxigenados na sua superfície e a elevada área superficial. A presença da água não impediu a adsorção do S-IV. Contudo, a presença de emulsificantes dificulta o

processo de adsorção e requer, previamente, a quebra da emulsão. O tratamento proposto permitiu remover o poluente lipofílico dissolvido na fase oleosa, permitindo a recuperação e reutilização dessa fase.

Os processos físico-químicos, como os descritos, são sobretudo processos de separação, *i.e.*, destes processos resultam dois efluentes, um mais limpo e o outro mais concentrado em teor de gorduras e óleos. O concentrado ainda requer um tratamento ou destino adequados, pelo que é ainda necessário considerar algum processo adicional de degradação.

3.2. Processos biológicos

Os processos biológicos podem ser conduzidos de forma aeróbia ou anaeróbia, e podem ser utilizados diversos microrganismos (fungos, bactérias, algas) [2,16], sendo quatro as fontes mais comuns: os que ocorrem naturalmente neste tipo de efluentes, microrganismos comerciais, grupos específicos de microrganismos, ou lodo de esgoto aclimatado [16]. O processo usando lamas ativadas é um dos mais aplicados [4,16]. Neste processo, o efluente contaminado entra em contacto com microrganismos num tanque arejado. Os microrganismos usam o material orgânico presente no efluente para os seus processos metabólicos, levando à degradação da matéria orgânica [4].

Supõe-se que o mecanismo pelo qual os hidrocarbonetos são removidos por lamas ativadas inclui um passo de floculação, uma vez que a lama ativada tem a capacidade de adsorver compostos solúveis e insolúveis, formando agregados [16]. A degradação de componentes oleosos menos complexos, como alcenos lineares, é mais fácil do que a de componentes com cadeias mais complexas, o que acarreta a fixação de componentes menos biodegradáveis aos microrganismos, permanecendo no tanque de aeração. Esses conjugados são removidos juntamente com o excesso de lama ativada ao longo do tempo e devem ser devidamente descartados devido ao alto poder poluente [16]. Para concentrações muito altas de poluentes, a utilização de técnicas anaeróbicas é uma alternativa mais eficiente em termos de custos [16].

A integração de um reator anaeróbico (*upflow anaerobic sludge blanket* - UASB) com dois reatores do tipo *biological aerated filter* (BAF) em série no tratamento de um efluente oleoso contendo alto teor de compostos recalcitrantes e baixos teores de nitrogénio e fósforo foi investigada por Zou [10]. O ensaio foi seguido por 180 dias, variando o tempo de retenção do efluente em cada uma das etapas, levando a altas remoções de CQO (90,2%), nitrogénio amoniacal (90,8%), conteúdo de óleos (86,5%) e hidrocarbonetos aromáticos (89,4%). O reator UASB atua no aumento da biodegradabilidade do efluente (a razão CBO₅/CQO aumenta de 0,21 para 0,45), enquanto o primeiro reator

BAF tem um papel crucial na diminuição da CQO dos óleos e dos hidrocarbonetos aromáticos.

O tratamento de águas residuais provenientes de restaurantes com um elevado teor de óleos foi estudado por Gao *et al.* [26]. Os microrganismos usados no estudo foram isolados de lamas oleosas, recolhidas num esgoto próximo de uma cantina universitária, e permitiram degradar >85% de óleo (conteúdo inicial entre 2-4% v/v) em 30 h, a pH 7-10 e à temperatura de 25-35 °C. No entanto, o aumento da concentração inicial de óleos vegetais afeta a capacidade de degradação desses microrganismos, baixando as remoções para menos de 45% em concentrações iniciais de óleo de 10% v/v.

A bactéria *Aeribacillus pallidus* presente num efluente de uma refinaria de petróleo foi isolada por Ktata *et al.* [11] e utilizada na produção de uma lipase alcalina, e testada no tratamento de uma água oleosa proveniente de uma indústria produtora de atum enlatado. A lipase demonstrou bastante resistência à temperatura, pH, e à presença de detergentes e solventes orgânicos. Após 1 h de tratamento, foi observada uma redução de 83% de CQO, 85% de CBO_5 e de 96,1% de lípidos (concentrações iniciais de 2178 mg L⁻¹, 910 mg L⁻¹ e 641 mg L⁻¹ para CQO, CBO_5 e lípidos, respetivamente).

Os processos de tratamento biológicos podem apresentar algumas vantagens face aos processos físico-químicos. No entanto, a presença de óleos é um desafio para o uso de microrganismos, uma vez que o óleo pode formar uma camada isolante, impedindo as trocas de oxigénio e de nutrientes, reduzindo a eficiência do processo [17]. Além disso, são estratégias que por vezes requerem o acondicionamento ou adaptação dos microrganismos e, portanto, menos versáteis. Adicionalmente, levam também à degradação indiferenciada da fase oleosa, e no caso de fases oleosas de alto valor acrescentado, há uma perda económica associada.

4. Processos avançados de oxidação (AOPs)

Os AOPs são processos alternativos de tratamento de águas que permitem altas conversões de poluentes orgânicos, levando à formação de água e de dióxido de carbono [27]. Existem diversos AOPs, como o processo de Fenton, oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio, ozonização, eletro-oxidação, fotólise e fotocatalise, que podem ser escolhidos de acordo com as características do efluente a ser tratado, as condições locais de tratamento, os custos e a instalação de equipamentos [28]. A maioria dos AOPs são baseados na formação seletiva do radical hidroxilo (HO[•]) que é conhecido pelo seu elevado poder oxidante (potencial de redução padrão entre 2,8 e 2,0 V a pH 0 e 14, respetivamente [29]) e pela sua

capacidade de oxidar não-seletivamente uma série de compostos orgânicos que costumam ser recalcitrantes em tratamentos físico-químicos e biológicos [30]. Os AOPs mostraram-se bastante eficientes para tratar uma variedade de efluentes, incluindo águas oleosas [31-35], e permitem abordagens para a recuperação da fase oleosa [3,36-38].

Águas oleosas simuladas por Jimenéz *et al.* [33] foram processadas através da combinação de um pré-tratamento por um sistema de coagulação/floculação/flotação, seguido por Fenton e foto-Fenton. As águas foram simuladas usando uma mistura de azeite, gasolina e fenol, resultando numa CQO de 342,5 mg L⁻¹. Após o pré-tratamento, ainda havia a presença de óleos, gorduras, e fenol residuais. O tratamento subsequente por foto-Fenton levou a uma degradação de 75% do conteúdo residual de óleo e gordura e mais de 90% do fenol em apenas 3 h de reação (pH 3, irradiação de 250 W m⁻², temperatura 30-35 °C, concentração de peróxido de hidrogénio de 600 mg L⁻¹), enquanto o tratamento por Fenton não permitiu atingir os mesmos resultados.

A ozonização foi utilizada por Uma e Gandhimathi [34] como pré-tratamento para um efluente oleoso proveniente de um porão de navio, caracterizado por conter hidrocarbonetos de petróleo, sais, surfactantes, óleos, solventes de limpeza e metais. O pré-tratamento com ozono permitiu aumentar o índice de biodegradabilidade (CBO_5/CQO) de 0,36 para 0,52 (75 min de tratamento, pH 6, e dose de ozono de 2 g L⁻¹). A combinação de ozonização e reator anaeróbio levou a uma remoção de 92% de CQO. Em comparação, sem o pré-tratamento com ozono, houve apenas 68% de remoção de CQO.

Águas provenientes de poços de extração *off-shore* foram tratadas por Liu *et al.* [35] por ozonização fotocatalítica, usando como catalisador uma matriz de nanotubos de TiO₂ e como fonte de irradiação um díodo ultravioleta (UV-LED). Foi possível eliminar completamente os hidrocarbonetos aromáticos presentes na solução (30 min de tratamento, dose de ozono de 15 mg_{O₃}L_{O₂}⁻¹ e $C_{\text{catalisador}} = 0,2 \text{ g L}^{-1}$), sendo o processo de ozonização o principal responsável por essa diminuição. A fotólise por si só não permitiu a degradação dos hidrocarbonetos aromáticos. A biodegradabilidade do efluente (CBO_{28}/CQO) aumentou consideravelmente, de 0,45 para 0,85.

Foram também reportados sistemas baseados em AOPs que permitem o tratamento da fase oleosa, a maior parte focados em remover compostos de enxofre e/ou nitrogénio, dado o interesse industrial em remover essa classe de compostos de combustíveis líquidos [39]. Diaz de Tuesta *et al.* [3] simularam uma água oleosa contaminada com um poluente lipofílico (2-nitrofenol, 2-NP) e estudaram o tratamento deste

efluente através de oxidação seletiva com peróxido de hidrogênio, com o objetivo de tratar a fase oleosa. Foram utilizados nanotubos de carbono com diferentes graus de afinidades pelas fases óleo-água (materiais anfífilos, um material completamente hidrofílico e outro material completamente lipofílico). Na presença dos materiais anfífilos, a remoção do 2-NP aumentou consideravelmente se comparada com a observada pela presença dos materiais completamente hidrofílico ou lipofílico. A melhoria na remoção seletiva do poluente foi atribuída à capacidade dos materiais anfífilos estabilizarem emulsões de Pickering, bem como promoverem a decomposição seletiva do H_2O_2 em radicais hidroxilo. A formação da emulsão, conforme representado no esquema proposto na Figura 3, permitiu um contacto mais próximo entre poluente e agente oxidante, aumentando a eficiência do processo. Foi possível uma remoção de 76,7% do 2-NP inicialmente presente (50 °C, pH 3, $C_{\text{catalisador}} = 0,25 \text{ g L}^{-1}$, $C_{2\text{-NP}} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_{H_2O_2}$ estequiométrica para conversão completa do 2-NP) após 24 h de reação. O processo permite a eliminação de um poluente lipofílico dissolvido numa fase oleosa sem prejudicar a qualidade desta, possibilitando a sua recuperação. Mais recentemente, os mesmos autores avaliaram o mesmo tratamento procurando valorizar um precursor mais barato para a produção de materiais à base de carbono [40]. O composto maturado, procedente do tratamento mecânico e biológico de resíduos sólidos municipais indiferenciados, foi usado como precursor. Remoções superiores a 80% foram possíveis (pH 3, $C_{\text{catalisador}} = 2,5 \text{ g L}^{-1}$, quantidade estequiométrica de H_2O_2 para conversão completa dos poluentes, 24 h de reação) tanto para o 2-NP ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) como para o 4-nitrofenol ($5,0 \text{ g L}^{-1}$) em misturas ciclo-hexano/água.

Outros autores reportaram também sistemas similares ao proposto na Figura 3. Oliveira *et al.* [36] sintetizaram nanotubos de carbono com diferentes graus de anfílicidade e testaram a sua utilização na remoção de S-IV, tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e quinolina (QN) em meio bifásico, levando a remoções de 80, 67, 82 e 100% (S-IV, tiofeno, DBT e QN, respetivamente) em 1 h de reação. Teixeira *et al.* [37] produziram nanotubos de carbono sobre Al_2O_3 contendo Fe/Mo e aplicaram-nos num meio bifásico com H_2O_2 para remover DBT e QN de uma fase oleosa, tendo sido observada a sua completa oxidação em 200 e 30 min de reação, respetivamente. Oliveira *et al.* [41] usaram compósitos de SiC na oxidação bifásica de compostos sulfurados numa amostra de *diesel*, permitindo uma remoção de 57% desses compostos. Santos *et al.* [38] testaram compósitos de nanotubos de carbono/nanotubos de titânio para a oxidação em meio bifásico do amarelo de metilo (MY) e do álcool benzílico com H_2O_2 , atingindo 100% de remoção de 30 mg L^{-1} de MY em 60 min de reação e mais de 90% de álcool benzílico em 3 h de reação. Mambri *et al.* [42] produziram nanotubos de carbono sobre óxidos de Fe/Mo para oxidação em meio bifásico de DBT e QN, usando H_2O_2 , levando a 63 e 100% de conversão, respetivamente. Sun *et al.* [43] estudaram a aplicação de um catalisador de óxido de tungstênio na oxidação bifásica para remover DBT (100%), mantendo a atividade catalítica até 5 ciclos. Yue *et al.* [44] imobilizaram ácido fosfotúngstico sobre sílica para a remoção em meio bifásico de DBT, benzotiofeno ou 4,6-dimetildibenzotiofeno, atingindo remoções de 100, 91 e 83%, respetivamente. Jatav e Srivastava [45] sintetizaram óxido misto de CeAl e usaram-no na oxidação bifásica para remoção de DBT, atingindo 100% de remoção.

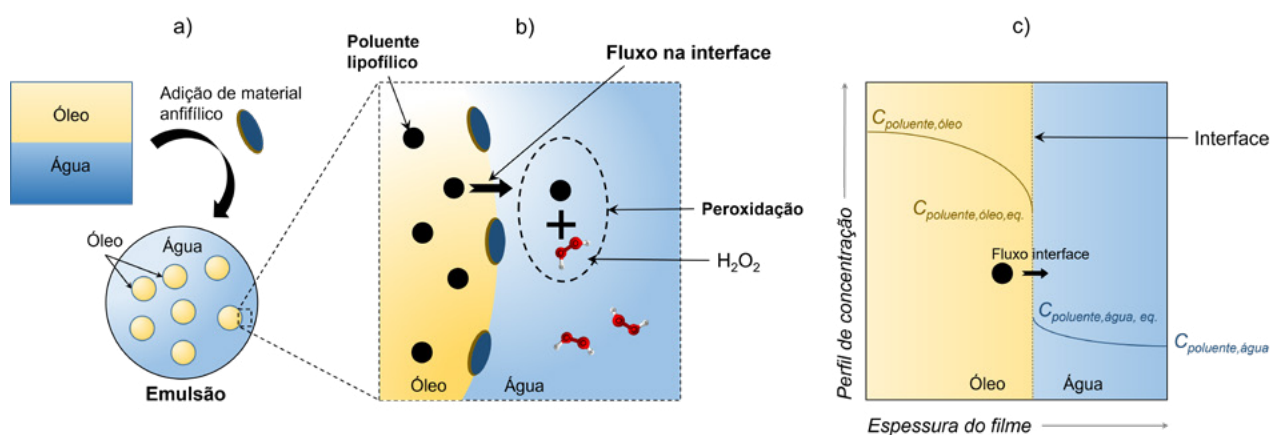


Figura 3 - Esquema proposto para tratamento de águas oleosas por processos de oxidação avançados usando materiais anfífilos simultaneamente como catalisadores e estabilizadores de emulsão de Pickering. Adaptado de Diaz de Tuesta *et al.* [3].

Conclui-se que os AOPs são bastante eficientes no tratamento de águas oleosas, podendo ser aplicados com diversos objetivos: degradação do óleo presente no efluente, aumento da biodegradabilidade da água oleosa para um subsequente tratamento biológico, ou tratamento simultâneo da fase oleosa e da fase aquosa. Assim, são tecnologias versáteis e que reúnem uma série de vantagens face às tecnologias tradicionais, como seja a degradação sem geração de um novo efluente concentrado. Além disso, podem converter componentes orgânicos com toxicidade para os microrganismos utilizados nos tratamentos biológicos. É de enfatizar a possibilidade de recuperar uma fase oleosa de elevado valor acrescentado.

5. Considerações finais

As águas oleosas são efluentes com características muito variáveis dependendo da fonte emissora, sendo de difícil tratamento devido à presença de outros poluentes orgânicos e inorgânicos, para além do próprio óleo/gordura. Os métodos atuais de tratamento têm dificuldade em atingir parâmetros aceitáveis para descarga em recursos hídricos, sendo necessário encontrar alternativas viáveis que permitam tratar

adequadamente este tipo de efluentes. Entre as várias possibilidades, as alternativas que permitam recuperar simultaneamente o efluente aquoso e a fase oleosa têm sido alvo de maior atenção, permitindo somar benefícios económicos aos ambientais. No entanto, existem poucos trabalhos na literatura focados no tratamento da fase oleosa. Menos ainda são os que propõem soluções integradas para tratar a água e recuperar o óleo. Os AOPs emergem de forma promissora já que permitem: (i) degradar seletivamente compostos prejudiciais à qualidade da água e da fase oleosa; (ii) recuperar e reutilizar a fase oleosa com valor económico acrescentado; e (iii) tratar a fase aquosa, atingindo os limites estabelecidos na legislação para os parâmetros de água de consumo humano.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal) pelo apoio financeiro ao CIMO (UIDB/00690/2020) e ao Laboratório associado LSRE-LCM (referência UIDB/50020/2020) através de fundos nacionais FCT/MCTES. Fernanda F. Roman agradece à Fundação para a Ciência e a Tecnologia e ao Fundo Social Europeu a bolsa de doutoramento com referência SFRH/BD/143224/2019.

Referências

- [1] L. Hui, W. Yan, W. Juan, L. Zhongming, *Recent Innov. Chem. Eng.* **2015**, *7*, 17-24. DOI: 10.2174/2211334707666140415222545.
- [2] S. Jamaly, A. Giwa, S. W. Hasan, *J Environ. Sci.* **2015**, *37*, 15-30. DOI: 10.1016/j.jes.2015.04.011.
- [3] J. L. Diaz de Tuesta, B. F. Machado, P. Serp, A. M. T. Silva, J. L. Faria, H. T. Gomes, *Catal. Today* **2020**, *356*, 205-215. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.07.012.
- [4] S. Varjani, R. Joshi, V. K. Srivastava, H. H. Ngo, W. Guo, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 27172-27180. DOI: 10.1007/s11356-019-04725-x.
- [5] C. An, G. Huang, Y. Yao, S. Zhao, *Sci. Total Environ.* **2017**, *579*, 537-556. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.062.
- [6] P. Chen, D. Yin, P. Song, Y. Liu, L. Cai, H. Wang, L. Zhang, *J. Clean. Prod.* **2020**, *244*, 118698. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118698.
- [7] W. Pitakpoolsil, M. Hunsom, J. Taiwan, *Inst. Chem. Eng.* **2013**, *44*, 963-971. DOI: 10.1016/j.jtice.2013.02.009.
- [8] J. X. Kang, L. Lu, W. Zhan, B. Li, D. S. Li, Y. Z. Ren, D. Q. Liu, *J. Hazard. Mat.* **2011**, *186*, 849-854. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.075.
- [9] A. M. A. Pintor, V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura, *Clean Technol. Environ. Policy* **2014**, *16*, 1725-1734. DOI: 10.1007/s10098-014-0754-3.
- [10] X. L. Zou, *Environ. Technol.* **2015**, *36*, 2381-2389. DOI: 10.1080/09593330.2015.1030346.
- [11] A. Ktata, N. Krayem, A. Aloulou, S. Bezzine, A. Sayari, M. Chamkha, A. Karray, *J. Biochem.* **2020**, *167*, 89-99. DOI: 10.1093/jb/mvz083.
- [12] F. Ma, J. B. Guo, L. J. Zhao, C. C. Chang, D. Cui, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 597-602. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.066.
- [13] C. E. Santo, V. J. P. Vilar, A. Bhatnagar, E. Kumar, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura, *Desalin. Water Treat.* **2013**, *51*, 6641-6654. DOI: 10.1080/19443994.2013.792141.
- [14] Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto, Diário da República n.º 176/98 - 1.ª Série. Ministério do Ambiente. Lisboa. dre.pt/application/conteudo/430457.
- [15] P. E. Ndimele, A. O. Saba, D. O. Ojo, C. C. Ndimele, M. A. Anetekhai, E. S. Erondu, *Remediation of Crude Oil Spillage*, in P. E. Ndimele (Ed.), *The Political Ecology of Oil and Gas Activities in the Nigerian Aquatic Ecosystem*, Candice Janco, Chennai, Índia, **2018**.
- [16] A. Fakhru'l-Razi, A. Pendashteh, L. C. Abdullah, D. R. Biak, S. S. Madaeni, Z. Z. Abidin, J. Hazard, *Mat.* **2009**, *170*, 530-551. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.044.
- [17] P. Kundu, I. M. Mishra, *Rev. Chem. Eng.* **2018**, *35*, 73-108. DOI: 10.1515/revce-2017-0025.
- [18] M. Padaki, R. S. Murali, M. S. Abdullah, N. Misdan, A. Moslehyani, M. A. Kassim, N. Hilal, A. F. Ismail, *Desalination* **2015**, *357*, 197-207. DOI: 10.1016/j.desal.2014.11.023.
- [19] Decreto-Lei n.º 119/2019 de 21 de agosto, Diário da República n.º 159/2019, 1.ª série. Presidência do Conselho de Ministros. Lisboa. dre.pt/application/conteudo/124097549.
- [20] H. J. Tanudjaja, C. A. Hejase, V. V. Tarabara, A. G. Fane, J. W. Chew, *Water Res.* **2019**, *156*, 347-365. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.021.
- [21] S. Jimenez, M. M. Mico, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras, *Chemosphere* **2018**, *192*, 186-208. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.139.
- [22] S. M. Hoseini, M. M. Salarirad, M. R. A. Moghaddam, *Desalin. Water Treat.* **2013**, *53*, 300-308. DOI: 10.1080/19443994.2013.846522.
- [23] S. Safari, M. A. Aghdam, H. R. Kariminia, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *13*, 231-242. DOI: 10.1007/s13762-015-0863-5.
- [24] Z. Bao, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, J. Lu, *J. Membr. Sci.* **2020**, *598*, 117804. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117804.
- [25] J. L. Diaz de Tuesta, A. M. T. Silva, J. L. Faria, H. T. Gomes, *Chem. Eng. J.* **2018**, *347*, 963-971. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.105.

- [26] L. L. Gao, Y. C. Lu, J. L. Zhang, J. Li, J. D. Zhang, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2019**, *35*, 179. DOI: 10.1007/s11274-019-2760-4.
- [27] R. Anjali, S. Shanthakumar, *J. Environ. Manag.* **2019**, *246*, 51-62. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.090.
- [28] C. Teodosiu, A.-F. Gilca, G. Barjoveanu, S. Fiore, *J. Clean. Prod.* **2018**, *197*, 1210-1221. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.247.
- [29] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, *99*, 1-26. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.07.006.
- [30] R. S. Ribeiro, A. M. T. Silva, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, H. T. Gomes, *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *187*, 428-460. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.033.
- [31] J. Zhang, J. Li, R. Thring, L. Liu, *Procedia Environ. Sci.* **2013**, *18*, 686-693. DOI: 10.1016/j.proenv.2013.04.093.
- [32] K. Sivagami, D. Anand, G. Divyapriya, I. Nambi, *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *51*, 340-349. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.09.007.
- [33] S. Jiménez, M. M. Micó, M. Arnaldos, E. Ferrero, J. J. Malfeito, F. Medina, S. Contreras, *Chemosphere* **2017**, *168*, 309-317. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.055.
- [34] V. Uma, R. Gandhimathi, *J. Water Process. Eng.* **2020**, *36*, 101275. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101275.
- [35] B. Liu, B. Chen, B. Zhang, X. Song, G. Zeng, K. Lee, *J. Hazard. Mat.* **2021**, *402*, 123456. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123456.
- [36] A. A. S. Oliveira, I. F. Teixeira, T. Christofani, J. C. Tristão, I. R. Guimarães, F. C. C. Moura, *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *144*, 144-151. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.07.015.
- [37] I. F. Teixeira, A. A. d. S. Oliveira, T. Christofani, F. C. C. Moura, *J. Mat. Chem. A* **2013**, *1*, 10203-10208. DOI: 10.1039/C3TA11535F.
- [38] S. R. A. Santos, I. S. Jardim, H. A. Bicalho, I. Binatti, E. M. B. Sousa, A. M. Peres, R. R. Resende, E. Lorencon, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *483*, 211-219. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.08.025.
- [39] P. Sikarwar, V. Gosu, V. Subbaramaiah, *Rev. Chem. Eng.* **2019**, *35*, 669-705. DOI: 10.1515/revce-2017-0082.
- [40] J. L. Diaz de Tuesta, G. F. Pantuzza, A. M. T. Silva, P. Praça, J. L. Faria, H. T. Gomes, *Catalysts* **2020**, *10*, 1243. DOI: 10.3390/catal1011243.
- [41] A. A. S. Oliveira, T. Christofani, I. F. Teixeira, J. D. Ardisson, F. C. C. Moura, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5445-5452. DOI: 10.1039/C5NJ00593K.
- [42] R. V. Mambri, C. Z. Maia, J. D. Ardisson, P. P. de Souza, F. C. C. Moura, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 142-150. DOI: 10.1039/C6NJ02718K.
- [43] H. Sun, P. Wu, J. He, M. Liu, L. Zhu, F. Zhu, G. Chen, M. He, W. Zhu, *Pet. Sci.* **2018**, *15*, 849-856. DOI: 10.1007/s12182-018-0265-7.
- [44] D. Yue, J. Lei, Z. Lina, G. Zhenran, X. Du, J. Li, *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 1100-1109. DOI: 10.1007/s10562-018-2317-4.
- [45] S. Jatav, V. C. Srivastava, *Pet. Sci. Technol.* **2019**, *37*, 633-640. DOI: 10.1080/10916466.2018.1560323.

>

Adrián M. T. Silva

Laboratório de Processos de Separação e Reação-Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM).

Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Licenciou-se em Engenharia Química pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Recebeu o título de Doutor pela mesma Faculdade em 2005. É Professor na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). A sua experiência está focada na preparação, caracterização e aplicação de materiais nano e macroestruturados para separação e engenharia de reação. adrian@fe.up.pt

ORCID.org/0000-0001-8551-6353

>

Fernanda F. Roman

Centro de Investigação de Montanha (CIMO).

Instituto Politécnico de Bragança.

Laboratório de Processos de Separação e Reação-Laboratório de Catálise

e Materiais (LSRE-LCM).

Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Licenciou-se em Engenharia Química na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no Brasil. Atualmente, é estudante de doutoramento em Engenharia Química na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Desenvolve seu trabalho de pesquisa no Centro de Investigação de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança. roman@ipb.pt

ORCID.org/0000-0001-5360-5298

>

***Helder T. Gomes**

Centro de Investigação de Montanha (CIMO).

Instituto Politécnico de Bragança.

Licenciou-se em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Em 2002, obteve o grau de Doutor também pela FEUP. Desde 2001 atua como professor

no Instituto Politécnico de Bragança (IPB). Os seus principais interesses de investigação estão focados na síntese e caracterização de materiais heterogêneos à base de carbono para aplicações ambientais, biomédicas e de bioenergia. htgomes@ipb.pt

ORCID.org/0000-0001-6898-2408

>

Joaquim L. Faria

Laboratório de Processos de Separação e Reação-Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM).

Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Doutorado em Química pelo Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (1993), com base nos trabalhos realizados no Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Alemanha. Em 1992, ingressou na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, onde é agora Professor Associado com agregação em Engenharia Química e

Biológica. O seu domínio de investigação está centrado em catálise para aplicações de química ambiental, de energia e de síntese química.

jlfaria@fe.up.pt

ORCID.org/0000-0002-6531-3978

>

Jose L. Diaz de Tuesta

Centro de Investigação de Montanha (CIMO).

Instituto Politécnico de Bragança.

É doutor em Engenharia Química pela Universidad Autónoma de Madrid. Desde 2016, é investigador no Centro de Investigação de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança. Atualmente, estuda a valorização de resíduos sólidos para a produção de materiais de carbono para aplicações em adsorção ou catálise, principalmente no tratamento de águas residuais. jl.diazdetuesta@ipb.pt

ORCID.org/0000-0003-2408-087X

Química em Tempo Real

Usando o *hashtag* #RealTimeChem, esta conta do Twitter, criada em 2012, reúne uma enorme comunidade de químicos. Em todo o mundo, e a qualquer hora do dia, existem milhares de químicos a partilhar o que estão a observar naquele preciso momento, partilhando em tempo real as suas experiências seja no laboratório, no escritório ou numa conferência!

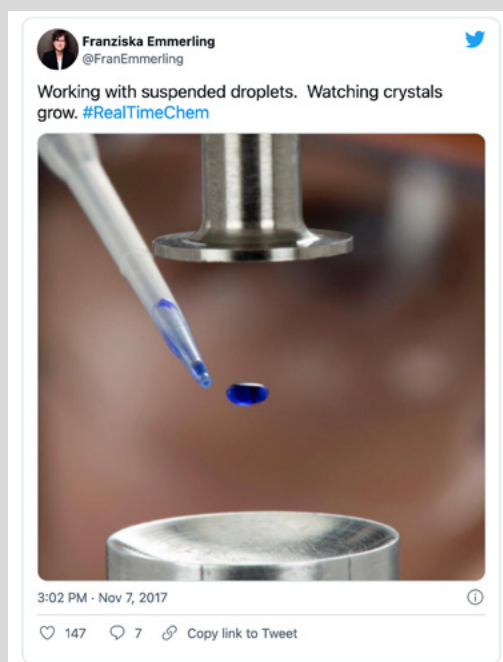
Sendo um fórum público, a informação flui de forma espontânea, mostrando não só a química que se está a fazer, mas também quem a está a fazer. Em maio de 2021 existiam 70 mil *tweets* contendo o *hashtag* #RealTimeChem e a conta @RealTimeChem tinha mais de 17 mil seguidores. Entrem nesta comunidade e comecem a partilhar a vossa química agora!

Veja mais em twitter.com/realttimechem.

>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt



Gotas suspensas. Crédito: @RealTimeChem.



Crédito: @royalsocietyofchemistry.

Química com *TikTok*?



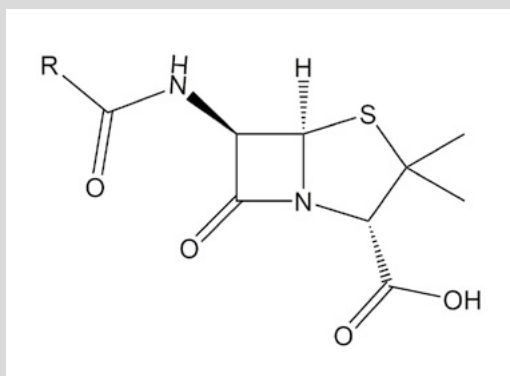
O *TikTok* também já conquistou os químicos. A plataforma preferida dos adolescentes foi escolhida pela *Royal Society of Chemistry* para divulgar a química entre os mais novos. A conta, criada em outubro de 2020, já tem mais de 16 mil seguidores e tem algumas dezenas de vídeos que abordam temas muitos diversos. Porque são tão picantes as malaguetas? E como podemos fazer desaparecer o sabor picante na boca se (corajosamente) comermos uma? Porque é que os cães molhados têm um cheiro estranho? Porque é que as cores brilhantes atraem os insetos? Descubram a resposta a estas e outras perguntas intrigantes. A química explica tudo...

Veja mais em tiktok.com/@royalsocietyofchemistry.

>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt



A Verdadeira História da Penicilina

>
Sérgio P. J. Rodrigues
 spjrodrigues@ci.uc.pt

O “Projeto Penicilina” é muito menos conhecido do que o “Projeto Manhattan”, mas durante a Segunda Guerra Mundial envolveu milhares de cientistas em centenas de laboratórios que procuraram um tratamento para as infeções. Este projeto dividiu-se em dois: conseguir produzir penicilina em quantidade, o que se conseguiu em 1943, e produzir penicilina de forma sintética, o que só se conseguiu em 1957, com o trabalho desenvolvido por John Sheehan (1915-1992). A história da penicilina parece ser muito bem conhecida, mas vale a pena recontá-la.

Em 1928, Alexander Fleming (1881-1955), médico que desde a Primeira Guerra Mundial procurava tratamentos para as infeções, encontrou por acaso um fungo que matava bactérias. Fleming não foi o primeiro a encontrar este efeito, mas foi o primeiro a pensar nisso como um medicamento – foi esta a sua maior descoberta. Costuma chamar-se a isso serendipidade. Infelizmente, não conseguiu isolar a penicilina. Isso só seria feito em 1941, por Howard Florey (1898-1968) e Ernst Chain (1906-1979), e as suas equipas. Mas nenhum dos dois grupos de investigação conseguiu produzir em quantidade a nova molécula. Para isso, concorreram as indústrias americanas, em particular a Pfizer, que desenvolveu o processo de fermentação profunda a partir dos trabalhos de Norman Heatley (1911-2004) e de Margaret Rousseau (1910-2000). Em 1943, iniciou-se a produção em massa. O prémio Nobel de Fisiologia ou Medicina veio em 1945 para Fleming, Flory e Chain. Entretanto, para fazer a síntese precisavam da estrutura molecular. E sabendo a estrutura, podem fazer-se modificações. A estrutura foi identificada em 1945 por Dorothy Hodgkin (1910-1994), que receberia o prémio Nobel da Química em 1964

pela determinação das estruturas de importantes substâncias bioquímicas usando técnicas de difração de raios X. A penicilina tem um anel pouco usual de quatro átomos e só em 1957 a equipa de John Sheehan desenvolveu a síntese total.

Saiba mais em:

J. C. Sheehan, *The enchanted ring: The untold story of penicillin*. Cambridge: MIT Press, **1984**. ISBN-13: 978-0262690850.

S. P. J. Rodrigues, “A Química ao serviço da vida e prisioneira da guerra” em I. Abrantes, P. M. Callapez, G. P. Correia, E. Gomes, B. Lopes, F. C. Lopes, E. Pires, A. Rola (Eds.), *Uma visão holística da Terra e do Espaço nas suas vertentes naturais e humanas. Homenagem à Professora Celeste Romualdo Gomes*. Coimbra: CITEUC, **2020**. DOI: 10.5281/Zenodo.4409383.

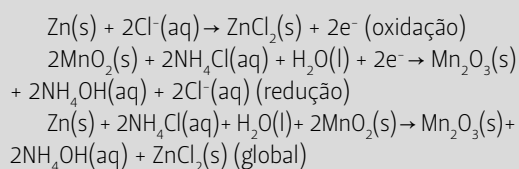


Pilhas e Baterias

>
Sérgio P. J. Rodrigues
 spjrodrigues@ci.uc.pt

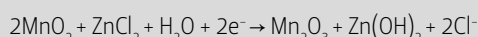
Toda a gente usa pilhas e baterias. Nos rádios e brinquedos, nos carros, nos telemóveis e computadores, nas sondas e veículos espaciais, num sem número de equipamentos. Os nomes “pilha” e “bateria” vêm da sua organização: coisas agrupadas ou dispostas umas sobre as outras. Estes dispositivos são capazes de produzir corrente elétrica a partir de reações químicas de oxidação e de redução.

Antigamente, em casa, tínhamos as pilhas de zinco que podem ser explicadas pelas reações químicas seguintes:

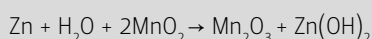


Estas pilhas, quando rebentavam, cheiravam a peixe devido à amónia (repare que um dos produtos da reação é $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$).

Se se usar como eletrólito o próprio ZnCl_2 , a reação de redução é a seguinte (não serão usados estados físicos a partir daqui):

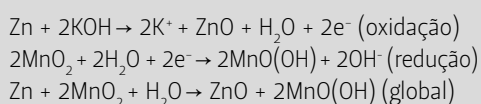


Assim, a reação que acontece na pilha é:



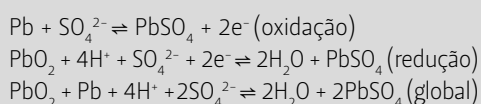
Neste caso, quando as pilhas rebentam observam-se resíduos brancos de hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$).

Por outro lado, nas baterias alcalinas as principais reações químicas são as seguintes:



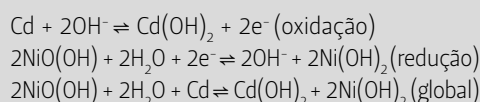
As pilhas referidas anteriormente só descarregam. Depois de descarregadas, devem ser recolhidas e recicladas.

Por outro lado, as baterias vulgares dos automóveis são de chumbo e recarregáveis, nas quais ocorrem as reações químicas seguintes:



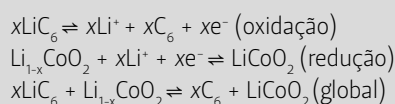
Nos automóveis, o alternador do motor (componente que transforma a energia cinética produzida pelo movimento do motor em energia elétrica) produz a energia elétrica necessária para alimentar o sistema elétrico do veículo, incluindo o carregamento e a manutenção da carga da bateria. No entanto, as baterias não são eternas e têm de ser substituídas. A reciclagem é mesmo obrigatória pois o chumbo é um metal pesado e prejudicial para o meio ambiente.

As baterias de níquel-cádmio também são recarregáveis. Neste caso, as reações que ocorrem são as seguintes:



Mais uma vez, a reciclagem é obrigatória pois o níquel e o cádmio são tóxicos.

Nas baterias de íão de lítio usadas nos telemóveis ocorrem as reações químicas seguintes:



O cobalto e o lítio não são tão tóxicos e poder-se-ia pensar que não seria tão premente reciclar. Mas sim, é preciso. É ambientalmente muito melhor e estes materiais são escassos.

As pilhas e baterias referidas são só algumas das que se podem encontrar no nosso dia a dia.

Saiba mais em:

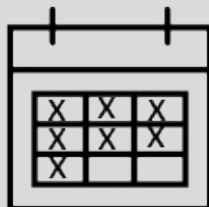
Adaptado de *Passeio químico à procura das pilhas e acumuladores*, percursosquimicos.blogspot.com/2021/04/passeio-quimico-procura-das-pilhas-e.html (acedido em 27 de julho de 2021).

Energizer Holdings, Inc., *Battery Chemistry*, energizer.com/about-batteries/battery-chemistry (acedido em 27 de julho de 2021).



Osmovo

>
Marta C. Corvo



Material

- 2 ovos de tamanho médio
- Vinagre de limpeza
- Copo de 250 mL
- Régua

Introdução

A atividade proposta nesta edição será talvez das mais simples entre as apresentadas nesta secção, no entanto, será também das mais demoradas! Enquanto observamos o que acontece a um ovo quando se coloca em vinagre, poderemos falar de vários assuntos, como equilíbrios ácido-base e osmose.

Procedimento

1. Colocar um ovo dentro do copo e adicionar o vinagre até cobrir completamente o ovo.
2. Observar atentamente durante os primeiros instantes. Começam a formar-se bolhas junto à casca do ovo.



Dia 1: t = 0



Dia 1: t = 1 min

3. ■ Aguardar até ao dia seguinte e observar o estado do ovo e do vinagre.

4. ■ Retirar o vinagre cuidadosamente e adicionar nova porção de vinagre até cobrir completamente o ovo. (Se necessário utilizar uma colher para que o ovo não saia do copo.)

5. ■ Aguardar 4 dias. Observar o ovo diariamente. Repetir o passo 5 nos dias 4 e 6.



Dia 2



Dia 3



Dia 4



Dia 5



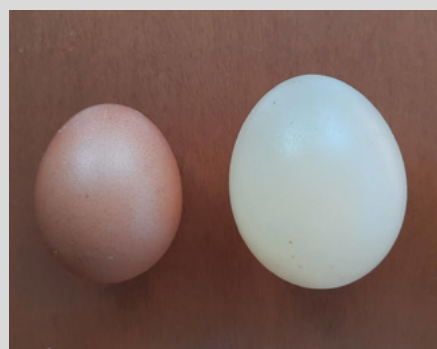
Dia 6

6.

■ Após 6 dias, o ovo está pronto!

7.

■ Observar a dimensão do ovo e comparar com um ovo não submetido a este tratamento.



Explicação

Quando se colocou o ovo em vinagre, aconteceu uma reação ácido-base entre o ácido acético do vinagre e o carbonato de cálcio que constitui a casca do ovo. Nesta reação forma-se dióxido de carbono (CO_2), que se liberta na forma de um gás, e é o responsável pela formação das bolhas junto à casca. No final, toda a casca exterior do ovo foi dissolvida, ficando somente a membrana interior. Deste modo, o ovo tornou-se translúcido, ou seja, deixa passar a luz. Esta membrana diz-se que é semipermeável porque só algumas substâncias conseguem atravessá-la. Neste caso, parte da água que constitui o vinagre passou para dentro do ovo. Dentro do ovo existem vários compostos ou solutos dissolvidos. Se compararmos com a solução que existe fora do ovo, esta última contém bastante água com algum ácido acético (tipicamente 96% de água). A água tem tendência a atravessar a membrana do local onde existem solutos mais diluídos (onde existe mais água) para o local onde estão mais concentrados (onde existe, comparativamente, menos água). Este fluxo, ou movimento da água, é chamado de osmose, e é a razão pela qual o ovo no final ficou com uma dimensão maior.



> **Marta C. Corvo**

*Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa.*

i3N|CENIMAT.

Marta Corvo é investigadora no i3N|CENIMAT, Dep. Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa, dedicada à ressonância magnética nuclear. Além da divulgação de ciência, interessa-se pelo desenvolvimento de novos materiais para captura de CO_2 , armazenamento de energia e preservação de obras de arte. marta.corvo@fct.unl.pt

[ORCID.org/0000-0003-0890-6133](https://orcid.org/0000-0003-0890-6133)

Referências

[1] Adaptado de scienceworld.ca/resource/naked-eggs-osmosis (acedido em 15/08/2021).

14.º Encontro Nacional de Química Orgânica (14ENQO) e 7.º Encontro Nacional de Química Terapêutica (7ENQT)



As Divisões de Química Orgânica e Química Terapêutica da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) irão organizar conjuntamente o 14.º Encontro Nacional de Química Orgânica (14ENQO) e o 7.º Encontro Nacional de Química Terapêutica (7ENQT) no TRYP Lisboa Caparica Mar Hotel entre 19 e 21 de Janeiro de 2022.

A edição de 2022 restabelecerá a tradição bienal destes simpósios de reunir especialistas nas áreas

de Química Orgânica e Terapêutica, proporcionando um fórum para discutir desenvolvimentos recentes, ideias inovadoras e fomentar novas colaborações. Também está previsto um programa social, que irá oferecer a oportunidade de encontros com cientistas de renome nacional e internacional.

Estes Encontros incluem conferências plenárias e palestras convidadas de cientistas nacionais e internacionais com carreiras consolidadas, comunicações orais convidadas, comunicações orais selecionadas e comunicações em painel, bem como uma exposição de equipamentos mostrando as mais recentes inovações instrumentais que certamente atrairão o interesse de um vasto público.

Serão selecionadas várias comunicações em painel para apresentações orais *flash* de 90 segundos na secção intitulada “90 segundos de Ciência”, dando aos estudantes e jovens investigadores a oportunidade de apresentar a sua investigação.

Serão entregues durante os Encontros os prémios de Melhor Jovem Investigador, Tese de Doutoramento e Tese de Mestrado nas áreas de Química Orgânica e Química Medicinal, cujas propostas deverão ser submetidas até 22 de novembro através do e-mail 14enqo7enqt@chemistry.pt. Serão também premiadas as melhores comunicações orais e em painel nas duas áreas.

Mais informações em:
14enqo-7enqt.events.chemistry.pt

IX Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação da Química

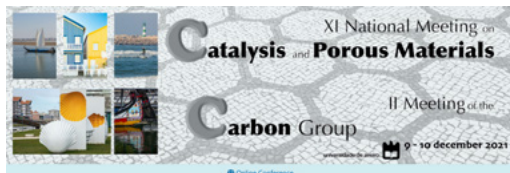


Mais informações em:
ixededq.events.chemistry.pt

O IX Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação da Química (IXDEDQ), que se realizará na Escola Básica e Secundária Frei Gonçalo de Azevedo em Cascais nos dias 26 e 27 de novembro, marca o retorno das atividades da Divisão a um regime presencial. Existirão ainda algumas limitações decorrentes da pandemia da COVID-19 que, por exemplo, obrigam a limitar o número de participantes, mas seguramente todos os presentes poderão voltar a ter o prazer de discutir ciência e rever colegas cara a cara e não através de um qualquer ecrã tecnológico.

A Comissão Organizadora decidiu privilegiar a “Química 4.0 Educar e Comunicar para a Inclusão e Literacia(s)” como tema central do Encontro, visando dotar os professores de conhecimentos direcionados à integração dos vários saberes, nomeadamente através da utilização de tecnologias digitais no ensino da química. A transição digital como fator de promoção da inclusão será um dos temas recorrentes deste Encontro.

XI Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos (XI ENCMP) & II Reunião do Grupo do Carbono (II RGC) – Online



É com grande satisfação que fazemos o convite a juntarem-se a nós no XI Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos (XI ENCMP) e na II Reunião do Grupo do Carbono (II RGC).

Pela primeira vez, as comunidades da Divisão de Catálise e Materiais Porosos (DCMP) e do Grupo do Carbono (GC) estarão reunidas no mesmo evento, proporcionando uma esplêndida oportunidade para

os cientistas da academia e da indústria partilharem e discutirem os progressos científicos mais recentes e iniciarem ou aprofundarem colaborações interdisciplinares em catálise, química, materiais, energia, biologia, ou outras áreas.

Convidamos todos os autores presentes no XI ENCMP e na II RGC a enviarem manuscritos baseados nos temas científicos abordados nas apresentações orais e em painel para publicação no QUÍMICA (b-quimica.spq.pt).

Pela Comissão Organizadora,
Mário M. Q. Simões (UA) & Anabela A. Valente (UA)

Mais informações em:
xiencmp-iirgc.events.chemistry.pt



Nomeações para *Chemistry Europe Fellows* 2020/2021

O Programa *Chemistry Europe Fellows* foi criado em 2015 pelos presidentes e representantes da *Chemistry Europe* para reconhecer a contribuição e serviço dos membros das sociedades da *Chemistry Europe*. O *Chemistry Europe Fellows* foi criado para promover a identidade da *Chemistry Europe* dentro da Europa continental, mas não se limita a este continente, sendo a maior homenagem concedida por esta entidade. Os *Fellows* recebem um certificado e mantêm a

designação de *Chemistry Fellow* para sempre.

As candidaturas para 2020/2021 devem ser enviadas para a Dr.^a Vera Koester, Secretária-Geral do Programa *Chemistry Europe Fellows*, até 3 de dezembro de 2021. A divulgação dos eleitos será efetuada durante a primavera de 2022.

Mais informações em:
chemistryviews.org/view/fellows

Nomeações para Prémios EuChemS 2021

Estão abertas as nomeações para os seguintes prémios EuChemS:

- 2021 EuChemS Lecture Award*
- 2021 EuChemS Award for Service*
- 2021 EuChemS Historical Landmarks Award*
- Members of the International Award Committee for the European Chemistry Gold Medal (IACM)*

As nomeações para 2021 podem ser submetidas através de um formulário *online* até sexta-feira, 31 de dezembro de 2021, às 18:00 CET.



Mais informações em:
euchems.eu/calls-open-awards

Agenda

(devido à crise pandémica COVID-19, alguns dos eventos poderão sofrer ajustes de calendarização)

> **novembro de 2021**
15 -18 de novembro de 2021, Guangzhou, China
7th Nano Today Conference
elsevier.com/events/conferences/nano-today-conference

25 - 28 de novembro 2021, Tóquio, Japão
4th Organic Battery Days 2021
waseda.jp/assoc-obd2021

26 - 27 de novembro de 2021, Cascais, Portugal
IX Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação da Química (IXDEDQ)
ixdedq.events.chemistry.pt

dezembro de 2021

09 - 10 de dezembro de 2021, Aveiro, Portugal
XI Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos (XI ENCMP) & II Reunião do Grupo do Carbono (II RGC)
xiencmp-iirgc.events.chemistry.pt

16 - 21 de dezembro de 2021, Honolulu, EUA e Virtual
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021
pacificchem.org

janeiro de 2022

19 - 21 de janeiro de 2022, Costa de Caparica, Portugal
14.º Encontro Nacional de Química Orgânica (14ENQO) e 7.º Encontro Nacional de Química Terapêutica (7ENQT)
14enqo-7enqt.events.chemistry.pt

19 - 22 de janeiro de 2022, Friburgo, Suíça
European Young Chemists' Meeting 2022
events.unifr.ch/eychem22/en

24 - 27 de janeiro de 2022, Costa de Caparica, Portugal
5th International Caparica Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications 2022
isn2a2022.com

fevereiro de 2022

09 - 10 de fevereiro de 2022, Paris, França
World Congress on Chemistry and Chemical Technologies
chemistry.global-summit.com

09 - 10 de fevereiro de 2022, Paris, França
World Summit on Organic and Inorganic Chemistry
chemistry.annualcongress.com

16 de fevereiro de 2022, *online*
Global Women's Breakfast 2022
iupac.org/gwb

16 - 18 de fevereiro de 2022, Roma, Itália
3rd MMCS: Shaping Medicinal Chemistry for the New Decade
mmcs2022.sciforum.net

25 - 27 de fevereiro de 2022, Hanoi, Vietname
8th International Conference on Environment and Renewable Energy (ICERE 2022)
icere.org

março de 2022

03 - 04 de março de 2022, Paris, França
International Conference on Drug Discovery and Development
drugdiscovery.conferenceseries.com

06 - 07 de março de 2022, Praga, República Checa
11th International Conference on Nuclear and Radiochemistry
nuclearchemistry.conferenceseries.com

06 - 09 de março de 2022, Gainesville, EUA
The Florida Heterocyclic and Synthetic Chemistry Conference
flohet.com

07 - 08 de março de 2022, Londres, Reino Unido
24th World Congress on Analytical and Bioanalytical Chemistry
analytika.pharmaceuticalconferences.com

21 - 23 de março de 2022, Berlim, Alemanha
13th Global Drug Delivery and Formulation Summit
ddfevent.com

30 - 31 de março de 2022, Helsínquia, Finlândia
13th Helsinki Chemicals Forum (HCF)
helsinki.cf.eu

abril de 2022

04 - 08 de abril de 2022, Frankfurt, Alemanha
ACHEMA 2022
achema.de/en

19 - 22 de abril de 2022, Nijmegen, Países Baixos
European Forum on Analytical Sciences and
Technology (EuroFAST2022)
eurofast2022.eu

maio de 2022

08 - 11 de maio de 2022, Oegstgeest, Países Baixos
16th EFMC Short Course on Medicinal Chemistry -
New Opportunities in GPCR Drug Discovery
efmcshortcourses.org

16 - 17 de maio de 2022, Londres, Reino Unido
23rd International Conference on Industrial
Chemistry and Aqua Technology
industrialchemistry.chemistryconferences.org

16 - 20 de maio de 2022, La Rochelle, França
International Symposium on Green Chemistry (ISGC
2022)
isgc-symposium.com

22 - 25 de maio de 2022, Sitges, Espanha
7th International Conference on Bio-Sensing
Technology
elsevier.com/events/conferences/international-
conference-on-bio-sensing-technology

25 - 27 de maio de 2022, Turim, Itália
Polymers 2022 - New Trends in Polymer Science:
Health of the Planet, Health of the People
polymers2022.sciforum.net

29 - 30 de maio de 2022, Londres, Reino Unido
22nd International Conference on Medicinal
Chemistry, Drug Discovery & Drug Delivery
medicinalchemistry.pharmaceuticalconferences.com

31 de maio - 01 de junho 2022, Frankfurt,
Alemanha
Chemspec Europe 2021
chemspeceurope.com/2020/english

junho de 2022

06 - 07 de junho de 2022, Roma, Itália
12th European Chemistry Congress
europe.chemistryconferences.org

06 - 08 de junho de 2022, Reston, EUA
26th Annual Green Chemistry & Engineering
Conference
gcande.org

19 - 23 de junho de 2022, Buenos Aires, Argentina
11th World Congress of Chemical Engineering
(WCCE11)
wcce11.org

26 de junho - 01 de julho de 2022, Cracóvia,
Polónia
International Conference on Cryocrystals and
Quantum Crystals
cc2022.intibs.pl

28 de junho - 01 de julho de 2022, Ljubljana,
Eslovénia
26th International Symposium on Separation
Sciences
isss2020.si

julho de 2022

03 - 06 de julho de 2022, Vilnius, Lituânia
Balticum Organicum Syntheticum (BOS 2022)
boschem.eu/bos2022

03 - 08 de julho de 2022, Vancouver, Canadá
12th Triennial Congress of the World Association of
Theoretical and Computational Chemists
cheminst.ca/conference/watoc-2020

03 - 08 de julho de 2022, Namur, Bélgica
17th Belgian Organic Synthesis Symposium (BOSS
XVII)
boss-symposium.org

04 - 05 de julho de 2022
22nd World Congress on Medicinal Chemistry and
Drug Design
medicinalchemistry.pharmaceuticalconferences.
com/europe

04- 05 de julho de 2022, Londres, Reino Unido
11th World Congress on Mass Spectrometry
massspectra.com/europe

04 - 08 de julho de 2022, Ravena, Itália
6th International Congress Chemistry for Cultural
Heritage (ChemCH-2020)
eventi.unibo.it/chemch2020

06 - 08 de julho de 2022, Málaga, Espanha
XXVII National Spectroscopy Meeting / XI Iberian
Spectroscopy Meeting
rne2022.com

10 - 15 de julho de 2022, Hiroshima, Japão
25th IUPAC International Conference on Physical
Organic Chemistry
icpoc25.jp

11 - 13 de julho de 2022, Rehovot, Israel
15th European Conference on Research in Chemical
Education
weizmann.ac.il/conferences/ECRICE2020

17 - 21 de julho de 2022, Manitoba, Canadá
49th World Polymer Congress (MACRO2022)
macro2022.org

18 - 19 de julho de 2022, Amesterdão, Países Baixos
18th European Organic Chemistry Congress
organicchemistry.chemistryconferences.org

18 - 22 de julho de 2022, Cidade do Cabo, África do
Sul
26th IUPAC International Conference on Chemistry
Education
icce2022.org.za

18 - 22 de julho de 2022, Estrasburgo, França
2nd International Conference on Noncovalent
Interactions 2021 (ICNI2021)
icni2021.unistra.fr

20 - 22 de julho de 2022, Roma, Itália
6th International Congress on Water, Waste and
Energy Management
waterwaste-20.com

20 - 22 de julho de 2022, Roma, Itália
5th International Conference on Green Chemistry
and Sustainable Engineering
greenchem-20.com

24 - 28 de julho de 2022, Praga, República Checa
84th Prague Meeting on Macromolecules - Frontiers
of Polymer Colloids
imc.cas.cz/sympo/84pmm

24 - 29 de julho de 2022, Lisboa, Portugal
XXII International Symposium on Homogeneous
Catalysis
xxii-ishc.events.chemistry.pt

24 - 29 de julho de 2022, Lisboa, Portugal
28th International Liquid Crystal Conference (ILCC)
ilcc2022.org

25 - 27 de julho de 2022, Roma, Itália
2021 International Conference on Materials and
Nanomaterials
mns-20.com

27 - 29 de julho de 2022, Roma, Itália
2021 International Conference on Green Energy and
Environmental Technology
geet-2020.com

agosto de 2022

02 - 05 de agosto de 2022, Lausanne, Suíça
23rd International Conference on Photochemical
Conversion and Storage of Solar Energy
ips23.epfl.ch

08 - 10 de agosto de 2022, Kingston, Canadá
64th International Conference on Analytical Sciences
and Spectroscopy
csass.org/ICASS.html

21 - 24 de agosto de 2022, Lisboa, Portugal
International Symposium on Nano &
Supramolecular Chemistry
isnsc12.events.chemistry.pt

28 de agosto - 01 de setembro de 2022, Lisboa,
Portugal
8th EuChemS Chemistry Congress
euchems2022.eu

28 de agosto - 02 de setembro de 2022, Rimini, Itália
44th International Conference on Coordination
Chemistry
iccc2022.com

30 de agosto - 01 de setembro de 2022,
Nuremberga, Alemanha
POWTECH 2022 e PARTEC 2022
powtech.de/en

setembro de 2022

12 - 15 de setembro, York, Reino Unido
14th International Symposium on Nuclear and
Environmental Radiochemical Analysis: ERA14
rsc.org/events/detail/46636/14th-international-
symposium-on-nuclear-and-environmental-
radiochemical-analysis-era14

20 - 22 de setembro, Viena, Áustria
19th Austrian Chemistry Days
chemietage.at

outubro de 2022

23 - 26 de outubro de 2022, Nápoles, Itália
31st International Symposium on the Chemistry of
Natural Products e 11th International Congress on
Biodiversity (ISCNP31 & ICOB11)
iscnp31-icob11.org

novembro de 2022

06 - 10 de novembro de 2022, Siem Reap,
Cambodja
18th Asia Pacific Symposium on Microscale
Separation and Analysis e 17th International
Interdisciplinary Meeting on Bioanalysis
ce-ce.org

janeiro de 2023

17 - 22 de janeiro de 2023, Nairobi, Quênia
Pan African Conference on Crystallography (PCCR3)
pccr3africa.org

10 - 13 de janeiro de 2023, Nova Deli, Índia
15th IUPAC International Congress on Crop Protection
Chemistry
iupac2023.com

maio de 2023

Vilnius, Lituânia, *datas a anunciar*
13th International Conference on the History of
Chemistry (13ICHC)
ichc2023vilnius.chgf.vu.lt

junho de 2023

18 - 22 de junho de 2023, Dusseldorf, Alemanha
51st International Symposium on High Performance
Liquid Phase Separations and Related Techniques
(HPLC 2023)
hplc2023-duesseldorf.com

26 - 28 de junho de 2023, Nantes, França
SCF 2021
scf2021.fr

julho de 2023

09 - 13 de julho de 2023, Ghent, Bélgica
22nd European Symposium on Organic Chemistry
esoc2023.org

24 - 28 de julho de 2023, Vancouver, Canadá
21st International Symposium on Organometallic
Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS 21)
omcos2021.ca

agosto de 2023

24 - 25 de agosto de 2023, Berna, Suíça
SCS Fall Meeting 2023
scg.ch/component/eventbooking/fm23

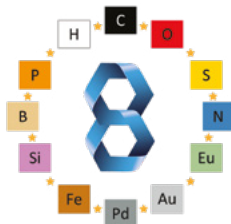
27 de agosto - 01 de setembro, Praga, República Checa
15th European Congress on Catalysis (EuropaCat)
europacat2023.cz

setembro de 2023

Belgrado, Sérvia, *datas a anunciar*
XXI European Food Chemistry Congress
horizon2020foodentwin.rs/sr/eurofoodchemxxi

Julho de 2024

07 - 11 de julho de 2024, Dublin, Irlanda
9th EuChemS Chemistry Congress (ECC9)
euchems.eu/events/9th-euchems-chemistry-
congress-ecc9/



EuChemS
Chemistry Congress

**28 August to 1 September
2022 · LISBON.PT**

Boletim da Sociedade
Portuguesa de Química

Química

www.spq.pt

julho-setembro
Vol. 45 | N.º 162 | 2021



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA