

Boletim da Sociedade
Portuguesa de Química

5,00 € - Distribuição
gratuita aos sócios da SPQ

outubro-dezembro
Vol. 45 | N.º 163 | 2021

Química





Ongoing

253

AugeTher – Radiocomplexos Dirigidos a Organelos Celulares para Terapia Auger do Cancro | **253**

Artigos

255

Produtos Alternativos para o Controlo de Doenças das Plantas | **255**

Uma Defesa Pesada: a Hiperacumulação de Metais e as suas Consequências para o Ecossistema | **260**

Fitorremediação Assistida: uma Alternativa Sustentável para a Limpeza de Solos | **266**

A Potencialidade das Macroalgas na Remoção de Elementos Terras Raras de Águas Contaminadas | **282**

Global Women's Breakfast (GWB): #UnidaspelaQuímica | **293**

Nas Redes | 303

Química Entre Nós | 304

Espaço dos Mais Novos | 306

Destques | 308

Agenda | 309

Editorial | 238

Direção | 239

Prémio Nobel da Química | 241

Notícias

242

Atualidades Científicas | 249



As plantas são sinónimo de vida. Além de serem responsáveis por mais de 80% dos alimentos que ingerimos e pela produção de cerca de 98% do oxigénio que respiramos, fornecem muitos produtos para consumo humano, reciclam matéria nos ciclos biogeoquímicos e criam *habitats* para muitos organismos. As mudanças climáticas e a mão humana têm vindo gradualmente a alterar os ecossistemas, reduzindo a biodiversidade e criando oportunidades para o desenvolvimento de pragas, afetando de forma significativa a saúde das plantas. Mantê-las saudáveis é a chave para atingir vários Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU).

No final do ano de 2018, e ciente desta problemática, a Assembleia Geral da ONU proclamou 2020 como o Ano Internacional da Fitossanidade (IYPH, *International Year of Plant Health*), posteriormente alargado até 01 de julho de 2021 como consequência da situação pandémica da COVID-19. A iniciativa teve como objetivo aumentar a consciencialização global sobre a importância que a proteção da saúde das plantas tem na redução da escassez alimentar, no combate à pobreza, na proteção do meio ambiente e no desenvolvimento económico, em particular dos países onde a agricultura é uma indústria primária. Sob o lema “Protegendo as plantas, protegendo a vida”, governos, indústrias, organizações fitossanitárias internacionais, nacionais e regionais, cientistas e público geral foram incentivados a mobilizar-se com o objetivo de trabalhar em conjunto para proteger as plantas da ameaça e disseminação de pragas e para a promoção de estratégias fitossanitárias mais sustentáveis. Segundo o relatório oficial recentemente publicado (DOI: 10.4060/cb7056en) no *website* criado para o efeito (fao.org/plant-health-2020), ocorreram centenas de eventos regionais, nacionais e globais, entre os quais exposições, apresentações culturais, concursos, painéis de discussão e conferências, o que atesta a importância e o sucesso da iniciativa. Foi proposta a criação do Dia Internacional da Fitossanidade (*International Day of Plant Health*), a celebrar-se anualmente a 12 de maio. A 1.ª Conferência Internacional nesta área (*International Plant Health Conference*) será realizada em maio de 2022 para discutir questões científicas, técnicas e regulatórias da saúde vegetal.

A Química, como ciência central, não é alheia ao tema da fitossanidade. Neste número do QUÍMICA quatro artigos têm as plantas como protagonistas. Escreve-se sobre produtos alternativos para o controlo de doenças e as consequências da hiperacumulação de metais no ecossistema. As plantas, além da importância já evidenciada, desempenham também um papel fundamental na mitigação da poluição dos ambientes aquáticos e terrestres. Neste contexto, mostra-se que a fitorremediação, em particular quando assistida por microrganismos, é uma alternativa sustentável para a limpeza de solos e que as macroalgas têm potencial para remover os elementos terras raras de águas contaminadas. Neste número, há ainda lugar para um pequeno-almoço global (decerto com muita contribuição vegetal), mostrando que há Química entre as mulheres na CIÊNCIA.

Uma palavra final para a quadra que vivemos e que se pretende festiva. Na época de Natal e de passagem para um Novo Ano, as variedades botânicas que estão no seu auge no inverno são, desde sempre, símbolos desta quadra. O pinheiro, o azevinho e outras plantas e arbustos, pela sua folhagem e/ou frutificação rubicunda, são ideais para enfeitar a casa ou o jardim e criar um ambiente propício à amizade e à união. Em nome da equipa editorial do QUÍMICA, faço votos de um excelente Natal e de um florescente Ano Novo. *Segue o teu destino, / Rega as tuas plantas, / Ama as tuas rosas. / O resto é a sombra / De árvores alheias (...).* (Ricardo Reis).

>

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 163, outubro-dezembro 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.com

rodrigo.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: 1.350 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

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

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

A Celebração da Química, em Modo Presencial

> Adelino Galvão

Nos passados dias 26 e 27 de novembro realizou-se o IX Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação da Química (IXEDEDQ). Após dois ensaios de organização de eventos em regime híbrido (o Encontro Nacional em Braga e o Encontro Internacional ISySyCat2021 em Évora), este Encontro marcou o retorno às atividades inteiramente presenciais da Sociedade Portuguesa de Química. Em todos estes eventos a SPQ demonstrou que tem capacidade organizativa para, em segurança e no estrito cumprimento das orientações de segurança sanitária, regressar ao regime presencial, em que podemos discutir ciência, lançar projetos colaborativos e celebrar a Química, cara a cara e com a componente empática do contacto próximo entre seres humanos. Neste evento em concreto, destinado aos docentes do ensino básico e secundário do Grupo 510 e creditado como ação de formação pelo CCPFCP, tivemos oportunidade de ouvir e discutir ciência proferida por cinco excelentes conferencistas, além de comunicações orais das experiências pedagógicas efetuadas no terreno pelos professores. Houve ainda tempo para publicitar o lançamento de dois livros que projetam a Química para a Sociedade, fora do círculo restrito dos cientistas, realizar oficinas de formação e um espetáculo de ciência através da magia. No final destes dois dias intensivos de trabalho respirava-se a satisfação de ter voltado a conviver entre pares tendo a Química como tema que nos apaixonava.

No final de 2021 a SPQ promoveu mais alguns encontros especializados, mas o nosso objetivo é que 2022 seja já um ano de aproximação à normalidade, relativamente aos eventos SPQ, independentemente das medidas de proteção individual e comunitária que tivermos de adotar para garantir a segurança de todos os participantes. Neste sentido, lanço o repto a todos os nossos associados para que participem e se envolvam nas atividades das Divisões e Grupos, quer a nível organizativo, quer participativo, para que a dinâmica da SPQ se consolide e justifique o título de membro honorário da Ordem da Instrução Pública que nos foi atribuído, em 2021, por sua Excelência o Senhor Presidente da República.

Em 2022 teremos também o desafio de organizar o 8th EuChemS Chemistry Congress, que esperamos confirme a capacidade da SPQ como organizador de grandes eventos internacionais, na promoção da



Química, enquanto ciência central, com um papel fundamental nas interfaces com a Biologia, a Medicina e as Ciências de Materiais e do Ambiente. Neste evento promoveremos a Química e o seu papel para o progresso da Humanidade e na resolução dos desafios produzidos pelas sociedades modernas.

A finalizar gostaria de, em meu nome pessoal e de toda a Direção da SPQ, desejar votos de celebrações felizes, com muita saúde e que 2022 seja um ano de concretização de projetos pessoais e profissionais em que, todos juntos, continuemos a divulgar e a promover a Química em todas as suas dimensões.



> Adelino Galvão

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. Desenvolve o seu trabalho de investigação no Centro de Química Estrutural na área da Fotoquímica Computacional. É Secretário-Geral da SPQ desde 2017. adelino@tecnico.ulisboa.pt
ORCID.org/0000-0002-4740-0613

Stay in touch through our Virtual Symposia

Connecting leading minds in the chemical sciences
and bringing cutting-edge research directly to you

Keep up-to-date on upcoming events
hosted by *Chemistry Europe* journals
on topics, such as:

- Organic Synthesis
- Chemical Biology
- Physical and Medicinal Chemistry
- Battery Research and Sustainability

And many more...

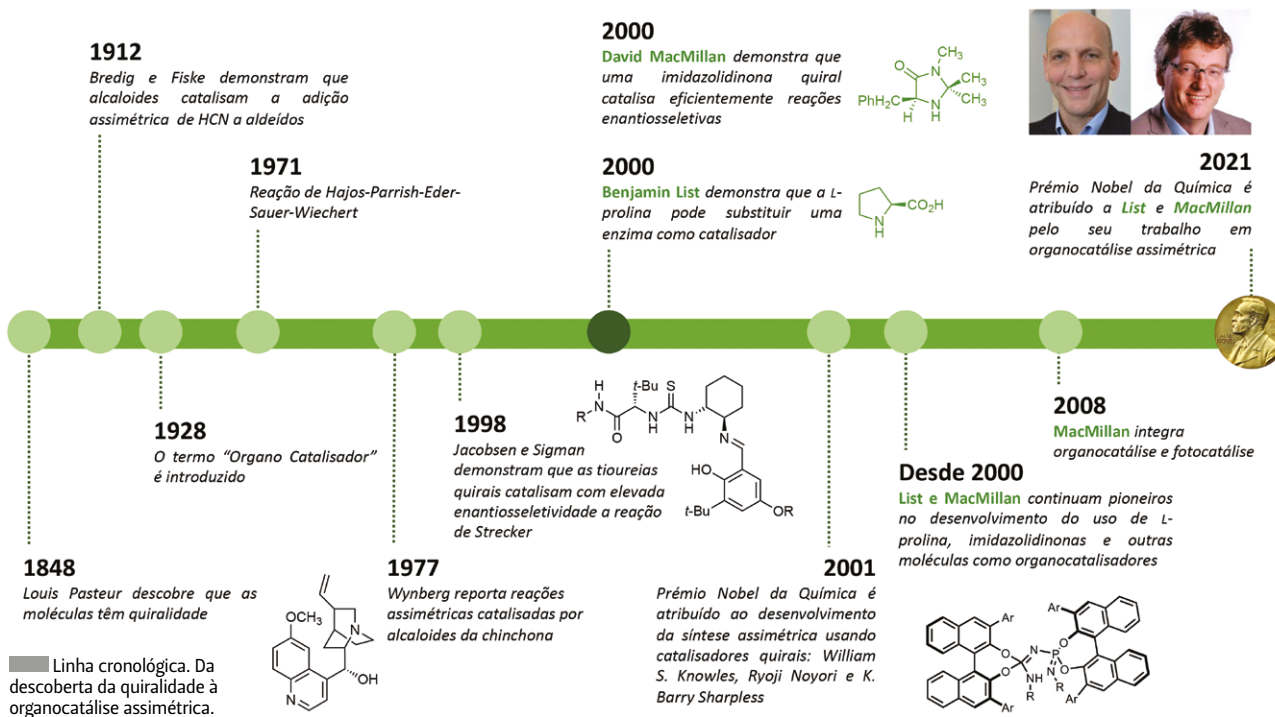


Pequenas Moléculas que Mudaram a Síntese Assimétrica

O Prémio Nobel da Química de 2021 foi atribuído a Benjamin List (*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Alemanha*) e David MacMillan (*Princeton University, EUA*). O prémio foi anunciado pela Real Academia Sueca das Ciências no passado dia 6 de outubro, e distinguiu os cientistas pelo “desenvolvimento da organocatálise assimétrica”. Na natureza as enzimas catalisam inúmeras reações químicas, construindo moléculas essenciais à vida. Os organocatalisadores são pequenas moléculas puramente orgânicas, e constituídas essencialmente por átomos de carbono, hidrogénio, oxigénio, nitrogénio, enxofre e fósforo. O uso de organocatalisadores

constitui uma forma de imitar a natureza, ou seja, a catálise enzimática. Até ao ano 2000 a maior parte dos catalisadores aplicados na síntese enantioselectiva consistiam essencialmente em enzimas ou catalisadores metálicos. A organocatálise veio revolucionar a forma de sintetizar moléculas, em diversos domínios, desde a síntese de produtos naturais à descoberta de fármacos. Os contributos de List e MacMillan revêem-se na expressão que Primo Levi apresenta no seu livro *A tabela periódica*: “Químicos: os transformadores de matéria”.

Mais detalhes sobre a história da organocatálise, cuja linha cronológica é apresentada na imagem, serão desvendados no próximo número do QUÍMICA.



Benjamin List nasceu em Frankfurt, Alemanha, em 1968. Estudou química na *Free University of Berlin* e obteve o grau de mestre em 1993. Em 1997 obteve o grau de doutor na *Goethe University Frankfurt*, sob a orientação do Professor Johann Mulzer. Entre 1997 e 1998 esteve a desenvolver trabalho de investigação de pós-doutoramento nos Estados Unidos, no *Scripps Research Institute*, no departamento de Biologia Molecular em La Jolla, com uma bolsa da Fundação Alexander von Humboldt. Durante este tempo, trabalhou no grupo de Carlos F.

Barbas III e Richard Lerner. Entre 1999 e 2003, foi professor auxiliar no mesmo instituto. Em 2003 voltou para a Alemanha como líder de grupo no *Max-Planck Institute for Coal Research*, liderando o departamento de Catálise Homogénea em 2005. No período de 2012 a 2014, foi diretor do mesmo instituto. List é ainda, desde 2004, professor honorário de química orgânica da Universidade de Colónia. É investigador principal do *Institute for Chemical Reaction Design and Discovery* – *Hokkaido University*, desde 2018. É editor de revistas científicas, tais

como a *Synlett*. Em 2021 foi-lhe atribuído o Prémio Nobel da Química.

David MacMillan nasceu em Bellshill, Escócia, em 1968. Estudou na Universidade de Glasgow, onde obteve o bacharelato em 1991. Em 1996, obteve o grau de doutor na Universidade da Califórnia em Irvine, sob a orientação de Larry Overman. Realizou os seus estudos de pós-doutoramento com David A. Evans na Universidade de Harvard. A partir de 1998 esteve na Universidade da Califórnia em Berkeley e, a partir de 2000, no *California Institute of Technology*, onde

se tornou professor em 2004. Desde 2006 é professor da Universidade de Princeton. É *fellow* da *Royal Society*, desde 2012, e em 2004, recebeu a Medalha Corday-Morgan da *Royal Society of Chemistry*. É membro da Academia de Artes e Ciências dos Estados Unidos. Em 2015 recebeu o Prémio Ernst Schering. Desde 2010 é editor da revista *Chemical Science*. Em 2021 foi-lhe atribuído o Prémio Nobel da Química.

>
M. Manuel B. Marques
msbm@fct.unl.pt



1.º Encontro Nacional de História da Química

Nos dias 17 e 18 de setembro de 2021 realizou-se o 1.º Encontro Nacional de História da Química, sob a égide da Sociedade Portuguesa de Química.

Com este primeiro encontro, procurou-se congregiar trabalhos de investigação desenvolvidos neste âmbito, materializando o encontro formal dos membros integrantes do Grupo de História da Química da SPQ, abrindo-se ainda a outros interessados e profissionais da História da Ciência. O Encontro decorreu de forma *online* devido aos condicionalismos da pandemia da COVID-19 que vivemos, mas apesar disso receberam-se comentários muito positivos sobre a sua realização e ambiente de partilha.

Os trabalhos apresentados incidiram sobre variados tópicos que deram estrutura ao grande tema proposto: "Evolução da Química – Impactos na Sociedade".

O Encontro contou com quatro lições plenárias, apresentadas por três especialistas em história da ciência e um cientista de ponta da química-física, que apresentaram:

What's the Use of History (and Philosophy) of Chemistry for Chemists – Based on the Example of the Chemical Revolution, por Brigitte Van Tiggelen (Bélgica e EUA);

Women and the Periodic System, por Annette Lykknes (Noruega);

"Química, mulheres e ensino. Marie Curie vista pela realizadora Marjane Satrapi", por Ana Simões (Portugal);

"Nanotecnologias e Nanoética", por João Rocha (Portugal).

Estiveram inscritos 64 participantes, entre oradores e público, tendo-se verificado uma acentuada presença ao longo dos dois dias do Encontro. Foram apresentadas 33 comunicações orais e pôde observar-se uma presença diversificada em termos geográficos, continente e ilhas, Brasil, Estados Unidos da América e Espanha.

Das questões relativas à revolução da química, às nanociências e nanoética, ao contributo de mulheres cientistas e da formação em ciências e engenharia, acrescentaram-se contributos em torno dos estudos e

recuperação de espaços icónicos para o desenvolvimento do ensino, diferentes técnicas físicas de análise, e personagens cujo contributo marcou a escola portuguesa, internacional e a sociedade. A importância de preservar a memória de vários artefactos, produtos e instrumentos conduziram ao desvelar de atividades de equipas e técnicas de restauro, identificação da especificidade química de "remédios cordiais" ou de natureza animal e de diferentes materiais, alguns dos quais permitem deambulações pela arte e especificidades de artistas num cruzamento de saberes ao gosto do nosso tempo. A preservação e identificação de toxicidades, a necessidade e papel das classificações, a dupla face de *Janus* dos plásticos, bem como a reflexão sobre as designações em química e a sua apropriação em diferentes línguas, criaram um *pot pourri* do que constituem as interações da Química com a Sociedade.

Houve ainda oportunidade para uma visita virtual à exposição "E se Mendeleev estivesse aqui?" (Mendeleev.pt/ExpoVirtual_Mendeleev) patente ao público desde 4 de setembro de 2021 na FÁBRICA – Centro Ciência Viva de Aveiro, onde se pode apreciar, de entre outros módulos presentes, "Os elementos – uma viagem no tempo" ou uma cópia da única carta conhecida de Mendeleev para Portugal.

O Grupo de História da Química reuniu num intervalo do Encontro, tendo sido escolhida a direção do próximo biénio, constituída por Isabel Malaquias, João Oliveira e José Ferraz-Caetano.

Sendo a primeira vez que se realizou um Encontro Nacional de História da Química, patrocinado pela SPQ, deseja-se que o mesmo possa ter continuidade no futuro próximo, potenciando a área de História da Ciência, Tecnologia e Medicina e constituir um fórum de pensamento crítico sobre o desenvolvimento das ciências e seu impacto na sociedade.

> **Isabel Malaquias**
imalaquias@ua.pt

> **João Oliveira**
jabpo@ua.pt

International Symposium on Synthesis and Catalysis (ISySyCat2021)

A quarta edição do congresso *International Symposium on Synthesis and Catalysis* (ISySyCat2021) decorreu na Universidade de Évora, no Colégio do Espírito Santo (CES), entre 31 de agosto e 3 de setembro de 2021. Devido à pandemia da COVID-19 o congresso foi organizado de forma híbrida: presencial e *online*. Apesar das dificuldades encontradas na organização de eventos públicos, principalmente ao nível internacional durante os últimos 18 meses, o congresso foi um grande sucesso. Investigadores pertencentes a várias instituições académicas e também membros ativos da indústria química participaram entusiasticamente neste evento. O foco do simpósio foi a síntese química e



Visão geral do auditório do CES durante uma sessão plenária.
Crédito: Carlos Espiga, Divisão de Comunicação, Universidade de Évora.

catálise e as sinergias nestas áreas entre a investigação académica e a indústria. O congresso destacou-se pelo seu excelente programa tanto a nível científico como a nível social. A promoção do diálogo entre a investigação académica e a indústria foi uma preocupação constante durante o congresso, sempre com a perspetiva dos benefícios de que daí podem advir, nomeadamente mais inovação e melhor competitividade, proveitos para as empresas e geração de emprego, com os consequentes benefícios gerais para a sociedade.

O programa científico contou com 13 lições plenárias, mais de 70 comunicações orais e *flash talks* e quase 90 comunicações em painel. Os oradores presentes, muitos deles de renome internacional, abordaram vários temas, nomeadamente: síntese total de produtos naturais; síntese na química medicinal e na química biológica; química prebiótica; desenvolvimento de processos para a síntese de fármacos; novos

reagentes e catalisadores; estratégias e conceitos para a síntese orgânica; biocatálise; organocatálise; aplicação de química de fluxo contínua na síntese de moléculas-alvo; aplicação de compostos organometálicos na síntese e catálise; síntese estereosseletiva; síntese e propriedades de moléculas funcionais e materiais orgânicos; síntese e métodos catalíticos sustentáveis; ferramentas computacionais para a biocatálise.

O congresso premiou os participantes que apresentaram trabalhos de destaque, tendo sido atribuídos um prémio para a melhor comunicação oral (patrocinada pela Wiley-VCH) e três prémios para comunicações em painel (patrocinados pela *Royal Society of Chemistry*).

No que se refere ao programa social, durante os quatro dias do evento, houve sempre espaço para o convívio e discussão dos temas do congresso entre os participantes nos *coffee breaks*, a receção social e o jantar do congresso. Houve ainda ocasião para visitar a histórica cidade de Évora e a adegua João Portugal Ramos em Estremoz que incluiu almoço, degustação de vinhos e visita à adegua.

A quarta edição do congresso ISySyCat superou os seus objetivos e foi um sucesso considerando as circunstâncias. O *feedback* recebido dos congressistas durante e após o congresso foi extremamente positivo e motivador para se proceder à organização da quinta edição do ISySyCat em 2023, o ISySyCat2023, que vai decorrer entre 5 e 8 de setembro de 2023.

A Comissão Organizadora agradece a todas as pessoas e entidades que colaboraram, tornaram possível e contribuíram indubitavelmente para o sucesso deste congresso, nomeadamente os patrocinadores e instituições que apoiaram o evento. Uma palavra de reconhecido agradecimento é devida à Universidade de Évora e à Sociedade Portuguesa de Química. Por último, um agradecimento a todos os participantes que, com as suas contribuições, garantiram a qualidade do ISySyCat2021.

>

A Comissão Organizadora

isysycat2021@chemistry.pt



Lição plenária do Dr. Rocco Paciello, *Executive Expert* da BASF.

Olimpíadas de Química Mais e Júnior 2021



Este ano, mais uma vez em virtude da situação pandémica da COVID-19 que vivemos, todas as atividades das Olimpíadas foram realizadas à distância.

As finais nacionais das Olimpíadas de Química Mais e Júnior foram realizadas no dia 30 de setembro, estando os estudantes em casa, no caso das Mais, e na Escola no caso das Júnior.

As provas foram realizadas na plataforma *eLearning*, sendo todo o processo de preparação das provas e controlo da sua realização feito pelos responsáveis do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. A sessão de abertura contou com a presença do Professor Doutor Armando Silvestre, Diretor do Departamento de Química, e do Professor Doutor Artur Silva, Vice-Reitor da UA e Presidente da SPQ.

Os estudantes demonstraram entusiasmo durante a realização da prova e obtiveram excelentes resultados, que implicaram a utilização do tempo gasto na realização da prova para atribuição das medalhas aos primeiros classificados.

Resultados da Final Nacional das Olimpíadas de Química Mais

Ouro: Benedita Ferreira Machado (Colégio Luso-Francês, Porto; Professora Rosana Marques);

Prata: João Afonso Monteiro Tavares (Colégio Pedro Arrupe, Lisboa; Professora Maria João Morgado);

Bronze: Diogo Porto Pires Infante de Oliveira (Colégio Pedro Arrupe, Lisboa; Professora Maria João Morgado);

Diploma de Melhor Escola: Colégio Pedro Arrupe, Lisboa, Professora Maria João Morgado.

Resultados da Final Nacional das Olimpíadas de Química Júnior

Ouro: Leonardo Oliveira, Shaun Kim e Mateus Duarte Gaspar do Nascimento (Escola Salesiana do Estoril; Professora Rita Conde R. Silva);

Prata: Inês Carvalho Costa, Álvaro Gil Azevedo Vieira de Castro e Inês Ferreira Galas (Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Júlio Brandão, Vila Nova de Famalicão; Professora Maria de Fátima da Silva Ferreira);

Bronze: Afonso Cláudio Machado, Duarte Alexandre Cunha e Silva e José Afonso Ribeiro Santos Silva (Escola Secundária Camilo Castelo Branco, Vila Nova de Famalicão; Professora Ana Maria Gonçalves Portela dos Santos).

> **Diana Pinto**
diana@ua.pt

> **João Pereira**
miguel.joao@ua.pt

> **Vasco Batista**
vfb@ua.pt

Uma Medalha de Prata e Duas de Bronze para Portugal nas XXV Olimpíadas Ibero-americanas de Química



A delegação portuguesa das Olimpíadas Ibero-americanas de Química (OIAQ 2021) completou o ciclo de Olimpíadas no passado dia 9 de outubro de 2021 com premiação plena. Esta delegação tinha já participado na 53.ª edição das Olimpíadas Internacionais de Química - Japão (IChO 2021), que decorreu remotamente no passado mês de julho.

João Caldeira, finalista da Escola Secundária Infanta D. Maria (Coimbra), que ganhou uma menção honrosa nas IChO 2021, ganhou a Medalha de Prata. Beatriz Figueiredo, finalista da mesma escola, ganhou a Medalha de Bronze. Mariana Costa, aluna de 11.º ano da Escola Secundária Camilo Castelo Branco (Vila

Real), ganhou a Medalha de Bronze. Tiago Sousa, aluno de 10.º ano da Escola Secundária de São João do Estoril, recebeu uma Menção Honrosa. A delegação portuguesa foi ainda composta pelos mentores João M. Pimenta Pereira e Vasco Figueiredo Batista, ambos alunos de Doutoramento no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (DQUA).

A Sociedade Portuguesa de Química agradece a colaboração de todos os envolvidos na preparação para as OIAQ 2021, além dos já mencionados: Carlos Silva, Ricardo Santos (alunos do DQUA) e Professores Avelino Freitas, Amparo Faustino e Diana Pinto.

A 25.ª edição das OIAQ, sediada na Universidade

Federal do Piauí em Teresina, Brasil, realizou-se pela primeira vez em modo não presencial. Reuniu estudantes do ensino secundário de 11 países (BRA, CRI, ECU, SLV, ESP, GTM, MEX, PER, PRT, URY, VEN). A prova foi dividida em dois exames, um teórico e outro prático, de 5 h cada: a comissão organizadora foi pioneira na realização de um exame prático *online* através de filmagens de experiências laboratoriais. A participação portuguesa nas OIAQ completa 20 anos; há 19 anos a obter medalhas e menções honrosas continuamente.

>
Diana Pinto
diana@ua.pt

>
João Pereira
miguel.joao@ua.pt

>
Vasco Batista
vfb@ua.pt



Prémio Madinaveitia-Lourenço de 2021 Atribuído a João Mano

O Prémio Madinaveitia-Lourenço de 2021 foi atribuído a João Mano, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e investigador do CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro. As suas áreas atuais de investigação incluem Materiais Bioinspirados com o desenvolvimento de novas classes de materiais e processos baseados em polímeros de origem natural, Engenharia Celular e de Tecidos para o desenvolvimento de implantes híbridos através da integração de biomateriais e Plataformas Nano/Micrométricas para biomedicina recorrendo a nano e microtecnologias de ponta para aplicações biomédicas, incluindo diagnóstico e terapia.

Este prémio Luso-Espanhol de Química, instituído em parceria pela Sociedade Portuguesa de Química e pela *Real Sociedad Española de Química*, é atribuído anualmente, e em alternância, a químicos portugueses e espanhóis com projeção internacional. A instituição deste prémio destina-se a recordar dois químicos notáveis: Antonio San Quintín Madinaveitia y Tabuyo (1890-1974) e Agostinho Vicente Lourenço (1822-1893).

A lista de todos os premiados pode ser encontrada na página da SPQ em spq.pt/premios/luso-espanhol/lista.



>
Bruno Machado
brunofm@fe.up.pt

Prémio Ramôa Ribeiro 2021 Atribuído a Vânia Calisto

A Divisão de Catálise e Materiais Porosos (DCMP) da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) instituiu o Prémio Ramôa Ribeiro para ser atribuído bianualmente durante o Encontro da DCMP (adiado de 2020 para

2021 devido à pandemia da COVID-19). Este prémio é concedido a um investigador jovem que, pela obra científica produzida em Portugal, tenha contribuído significativamente para o avanço

da catálise e materiais porosos em qualquer das suas áreas de intervenção.

O júri, constituído pelo presidente da DCMF, pela Professora Filipa Ribeiro, pelo Professor Helder Gomes e pelo Professor Mário Calvete decidiu, por unanimidade, atribuir o Prémio Ramôa Ribeiro 2021 à candidata Vânia Maria Amaro Calisto da Universidade de Aveiro.

A premiada é Investigadora Auxiliar e Coordenadora do grupo de investigação *Analytical Sensors and Applied Eco-Chemistry* (ASAEC) do Laboratório Associado Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM) da Universidade de Aveiro. Os seus interesses de investigação incluem, entre outros, estratégias de desenvolvimento relacionadas com a economia circular. A lista completa de vencedores deste prémio está disponível em spq.pt/premios/ramoa-ribeiro/lista.

>

Bruno Machado

brunofm@fe.up.pt



Prémio EuChemS Lecture 2020 Atribuído a Victor Mougel

O Prémio EuChemS Lecture 2020 foi concedido ao Professor Victor Mougel. Todos os anos são premiados os principais resultados atingidos por um investigador júnior que trabalha no campo da Química num país com uma organização pertencente à EuChemS.



Victor Mougel é um químico francês e atualmente é professor de Química Inorgânica no *ETH Zürich*. Produziu contribuições relacionadas com o desenvolvimento da redução eletrocatalítica bioinspirada do CO₂, um passo importante em direção a um armazenamento e conversão de energia mais sustentável. O trabalho de Victor Mougel abrange várias áreas de especialização, desde a compreensão dos processos fundamentais que ocorrem à escala molecular até ao *design* de materiais e a investigação das suas propriedades catalíticas em ambientes industriais. O Professor Victor Mougel também está envolvido na comunidade química enquanto ex-membro da Rede Europeia de Químicos Jovens (EYCN).

O premiado dará uma palestra plenária convidada no 8.º Congresso de Química EuChemS (ECC8) que decorrerá em Lisboa em 2022.

Mais informações acerca deste prémio disponíveis em euchems.eu/awards/lecture-award.

>

Bruno Machado

brunofm@fe.up.pt

ChemRus 2021

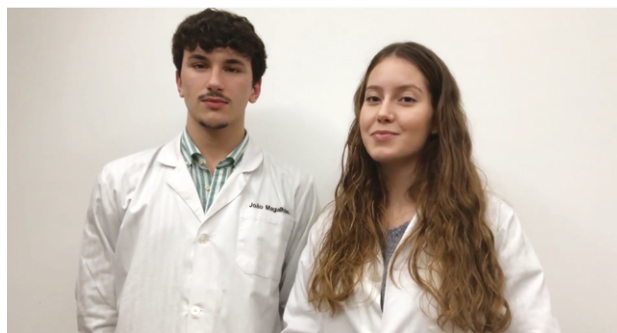
O ChemRus desafiou os alunos do ensino secundário a realizar um vídeo original de uma reação química com destaque para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pela Organização das Nações Unidas em 2015, e conhecidos como Agenda 2030. Em 2021, apesar de todas as restrições impostas pela pandemia da COVID-19, a 10.ª edição do concurso contou com 15 vídeos originais de equipas de escolas de todo o país. É de destacar que este ano os vídeos são marcados pela presença das máscaras em adição ao equipamento de segurança individual em laboratório e por vídeos de *Química em casa*. O nível competitivo dos vídeos apresentados, quer ao nível científico, quer ao nível das artes gráficas, presentearam-nos com uma decisão difícil. Assim, o júri selecionou dois vencedores:

- “De óleo de cozinha a sabão”, da equipa constituída por Inês Ferreira, Juliana Meireles e Francisco Pereira e pela professora Clara Tomé da Escola Secundária da Boa Nova - Leça da Palmeira.

“De óleo de cozinha a sabão”.



- “Síntese de um polímero biodegradável”, da equipa constituída por Ana Moreira e João Magalhães e pela professora Conceição Machado da Escola Secundária de Caldas das Taipas.



“Síntese de um polímero biodegradável”, João Magalhães e Ana Moreira.

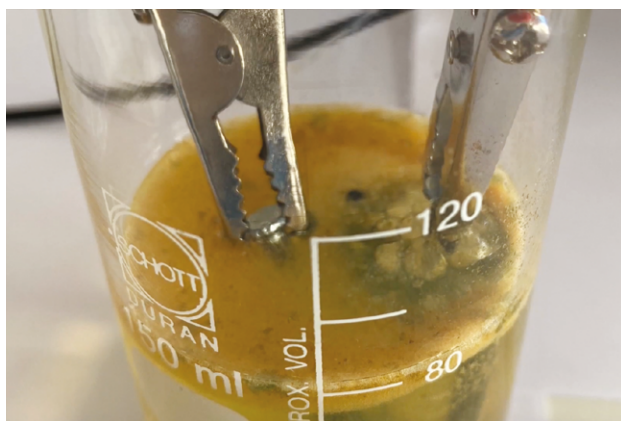
Foram também atribuídas Menções Honrosas a:

- “De óleo alimentar a biodiesel”, da equipa constituída pela Matilde Tavares, Gustavo Silva e Gonçalo Cunha e pela professora Clara Tomé da Escola Secundária da Boa Nova - Leça da Palmeira.

“De óleo alimentar a biodiesel”.



- “Nunca digas: desta água não beberei”, da equipa constituída por Beatriz Sá Pinto, Catarina Sá Pinto, João Vicente e pela professora Clara Tomé da Escola Secundária da Boa Nova - Leça da Palmeira.



“Nunca digas: desta água não beberei”.

Os elementos dos grupos vencedores, bem como o professor responsável, foram agraciados com um prémio de participação, a título pessoal, com o apoio do Centro Ciência Viva de Lisboa e da Gradiva. Visite o canal YouTube do GQJ e conheça todos os participantes.

Agradecemos a todos os participantes e um agradecimento especial aos elementos do júri do concurso, Adriano Cerqueira, Diana Mendes Freire, Irina Pinheiro e Mário Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos.

>

Carina Crucho

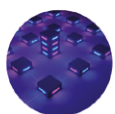
Grupo de Químicos Jovens

gqj@spq.pt

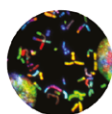
IUPAC Anuncia as Dez Principais Tecnologias Emergentes de 2021 em Química



IUPAC Top Ten Emerging Technologies in Chemistry 2021



Blockchain



Semisynthetic life



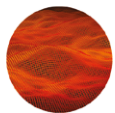
Superwettability



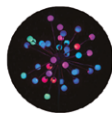
Artificial humus



RNA synthesis



Sonochemical coating



Chemoluminescence



Sustainable ammonia



Targeted protein degradation



Single-cell metabolomics

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) divulgou os resultados da sua pesquisa de 2021 para as dez principais tecnologias emergentes em Química. O objetivo deste projeto é demonstrar o valor da Química e informar o público em geral sobre como as ciências químicas contribuem para o bem-estar da sociedade e para a sustentabilidade do Planeta. Desde 2019 que o júri, constituído por um grupo internacional de especialistas de diferentes áreas, seleciona tecnologias emergentes entre novas descobertas científicas e tecnologias totalmente comercializadas, e aquelas com maior capacidade de abrir novas oportunidades em áreas onde a Química desempenha um papel fundamental. Os selecionados de 2021 são, por ordem alfabética:

- Degradação direcionada de proteínas (*Targeted protein degradation*);
- Matéria húmica artificial a partir de biomassa;

- Metabolómica unicelular;
- Produção sustentável de amoníaco;
- Quimioluminescência para uso biológico;
- Revestimentos sonoquímicos;
- Síntese química de ARN e ADN;
- Supermolhabilidade (*Superwettability*);
- Tecnologia *Blockchain*;
- Vida semi-sintética.

A próxima edição para eleger as dez principais tecnologias emergentes em química de 2022 já começou. Faça a sua nomeação até 31 de março de 2022 em cognitofirms.com/IUPAC1/TopTenEmergingTechnologiesInChemistry2022. Para obter mais informações, consulte iupac.org/what-we-do/top-ten.

>

Bruno Machado

brunofm@fe.up.pt

Desenvolvimento de uma Reação “Fosfa-Bora-Wittig”

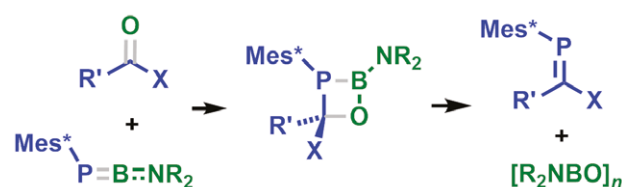
Na reação de Wittig, um aldeído ou cetona é convertido num alceno por meio de uma reação com um íleto de fósforo. Os fosfalcenos ($RR'C=PR''$) são muito semelhantes aos alcenos. As eletronegatividades do carbono e do fósforo são próximas, o que torna as ligações π C=P estrutural e quimicamente semelhantes aos alcenos, embora com menor diferença de energia entre a HOMO e a LUMO, consequência de uma ligação π 2p-3p mais fraca. Como a substituição de uma ligação C=C por uma ligação C=P altera as energias das orbitais de fronteira sem polarizar de modo significativo o sistema π , os fosfalcenos são blocos atrativos para a construção de novas moléculas e materiais π -conjugados.

Os fosfalcenos são preparados, geralmente, por métodos que requerem uma ligação σ P-C preexistente. Assim, uma reação análoga à reação de Wittig, que forme a ligação P=C e origine fosfalcenos, pode ser útil. Reagentes “fosfa-Wittig” para este tipo de reação estão disponíveis, mas a reação está menos bem desenvolvida do que a reação de Wittig, os reagentes podem ser difíceis de preparar e a diversidade do substrato pode ser limitada.

Michael J. Cowley (Universidade de Edimburgo, Reino Unido) e colegas desenvolveram uma reação “fosfa-bora-Wittig”, na qual o fosfoboreno transitente $[Mes^*P=BNR_2]$ (Mes^* = 2,4,6-tri-*tert*-butilfenil; NR_2 = 2,2,6,6-tetrametilpiperidina) reage com compostos de carbonilo, originando fosfalcenos do tipo $RR'C=PMes^*$ (esquema). O fosfoboreno foi gerado *in situ* a partir de um precursor difosfadiboretano dimérico, e reagiu com diferentes aldeídos, cetonas, ésteres ou amidas, em benzeno a 80 °C, para originar o

produto de cicloadição formal [2+2] correspondente, um 1,2,3-fosfaboraoxetano. A adição de $AlBr_3$ levou à abertura de anel pretendida, originando os fosfalcenos correspondentes e $[R_2NBO]_n$ como subproduto.

A reação desenvolvida conduziu à formação de fosfalcenos novos e conhecidos, permitindo, assim, alargar o âmbito das reações do tipo “fosfa-Wittig”. De acordo com os investigadores, o seu trabalho continua visando a aplicação desta reação a reagentes com outros substituintes no átomo de fósforo.



Crédito: ChemistryViews

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

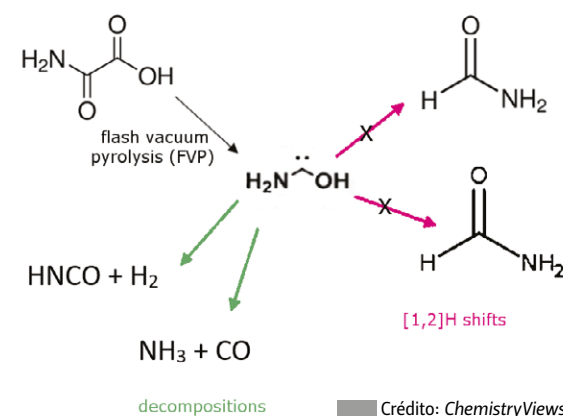
Phospha-Bora-Wittig Reaction Developed, chemistryviews.org/details/news/11316475/Phospha-Bora-Wittig_Reaction_Developed.html (accedido em 04/09/2021).

A. M. Borys, E. F. Rice, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14065-14070. DOI: 10.1021/jacs.1c06228.

Amino-hidroxi metileno

O amino-hidroxi metileno (amino-hidroxicarbeno) é um carbeno estabilizado, com relevância astroquímica, e que nunca foi identificado espectroscopicamente. Enquanto que diaminocarbenos e, especialmente, carbenos *N,N*-heterocíclicos são usados de forma ubíqua como ligandos e catalisadores, os aminooxicarbenos são muito menos populares, muito provavelmente pela sua reatividade, apesar da elevada entalpia de estabilização isodésmica da espécie “parental” correspondente.

Peter R. Schreiner e colegas (Universidade Justus Liebig, Gießen, Alemanha) geraram, isolaram e caracterizaram o anteriormente desconhecido amino-hidroxi metileno em Ar sólido, via pirólise da



Crédito: ChemistryViews

monoamida do ácido oxálico. O amino-hidroxi metileno é o aminooxicarbeno mais simples, um isômero da formamida e do ácido formimídico. Os investigadores verificaram que o aminooxicarbeno é estável em condições criogénicas e a sua decomposição em $\text{HNCO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3 + \text{CO}$ só ocorre quando o confórmero *trans* é irradiado a 254 nm. Este resultado contrasta com outros hidroxicarbenos e aminometileno, que sofrem migrações [1,2]-H originando os carbonilos ou iminas correspondentes. Devido à estabilização muito significativa do heteroátomo, o efeito de túnel mecânico quântico (QMT, do inglês *quantum mechanical tunneling*) do confórmero *trans* para formamida ou ácido formimídico não ocorre em escala de tempo de laboratório, mas pode ser relevante

em processos astroquímicos, de acordo com os investigadores. Os dados experimentais são bem suportados pelos resultados dos cálculos CCSD(T)/cc-pVTZ e B3LYP/6-311++G(3df, 3pd).

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

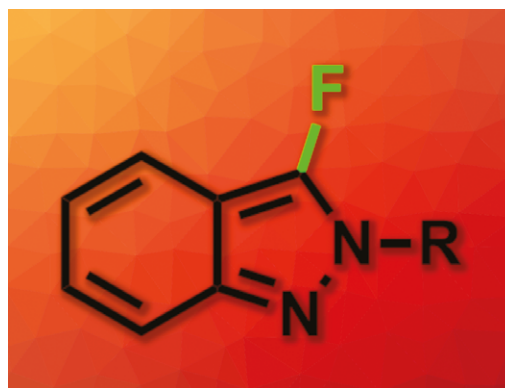
Aminohydroxymethylene, chemistryviews.org/details/news/11313638/Aminohydroxymethylene.html (acedido em 04/09/2021).

B. Bernhardt, M. Ruth, H. P. Reisenauer, P. R. Schreiner, *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 7023-7028. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c06151.

Fluoração de 2H-Indazoles

A prevalência de compostos organofluorados em quase todas as áreas da química, em particular em química medicinal, em química de materiais e na agricultura, inspirou os químicos orgânicos a desenvolver vários métodos para a formação da ligação C-F como resposta às necessidades dos setores agroquímico e farmacêutico. O flúor ocupa uma posição de destaque, em especial na conceção de fármacos. A introdução de flúor em moléculas orgânicas cria a possibilidade de melhorar a estabilidade metabólica e a capacidade de modulação da lipofilia. Os átomos de flúor podem ser introduzidos usando reagentes como fluoreto de tetrabutilamónio (TBAF, do inglês *tetrabutylammonium fluoride*), Selectfluor® ou *N*-fluorobenzenossulfonimida (NFSI, do inglês *N-fluorobenzenesulfonimide*). Este último composto é particularmente útil por ser um sólido estável, não higroscópico e de fácil manuseamento.

Payel Ghosh e Alakananda Hajra (Universidade Visva-Bharati, Santiniketan, Índia) desenvolveram um método de fluoração simples, e sem utilização de metais, de 2H-indazoles, em água, usando NFSI como fonte de flúor. As reações foram realizadas em água, a 80 °C, com tempos de reação que variaram de 15 min a 8 h, dependendo do substrato. Vários derivados de 2-fenil-2H-indazole, de 2-benzil-2H-indazole e um 2H-indazole com um grupo *terc*-butilo na posição *N*-2 foram convertidos, com sucesso, aos respetivos compostos fluorados. Estes derivados foram obtidos,



Crédito: ChemistryViews

geralmente, com rendimentos moderados a bons e com boa regiosseletividade para a posição C-3. O protocolo experimental usa água como solvente e pode ser realizado numa escala de grama.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Fluorination of 2H-Indazoles, chemistryviews.org/details/news/11311345/Fluorination_of_2H-Indazoles.html (acedido em 28/07/2021).

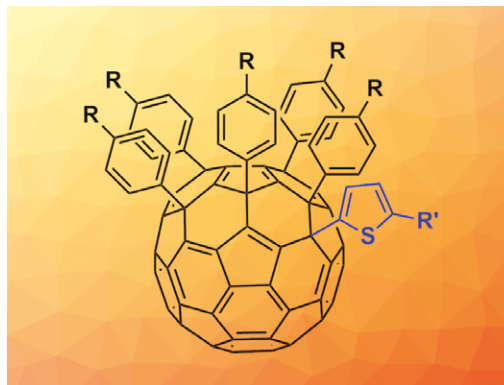
P. Ghosh, A. Hajra, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 10883-10888. DOI: 10.1021/acs.joc.1c01253.

Propriedades Antivirais de Fulerenos Funcionalizados com Tiofeno

Os fulerenos têm sido amplamente utilizados como *scaffolds* versáteis na preparação de materiais funcionais avançados e na síntese de compostos com propriedades biológicas promissoras. A funcionalização covalente de fulerenos é considerada a forma mais eficiente de obtenção de derivados com propriedades interessantes. No entanto, esta funcionalização pode originar um grande número de isômeros quando estão envolvidos vários grupos funcionais, pelo que são muito úteis abordagens seletivas para a introdução de substituintes.

Olga A. Kraevaya (*Institute for Problems of Chemical Physics* da Academia Russa de Ciências, Chernogolovka, Rússia) e colegas desenvolveram uma reação que converte derivados de fulereno do tipo $C_{60}Ar_5Cl$ em fulerenos com unidades tiofeno do tipo $C_{60}Ar_5$ (tiofeno) (na imagem). A equipa de investigação iniciou o estudo a partir de um conjunto de precursores $C_{60}Ar_5Cl$ ($Ar = C_6H_5$ ou $p-C_6H_4(CH_2)_nCO_2Me$ com $n = 1, 2, 3$), que reagiram com diversos tiofenos substituídos, na presença de $SnCl_4$, água e 1,2-diclorobenzeno a $80^\circ C$.

Os fulerenos funcionalizados com grupos tiofeno foram obtidos com rendimentos de 40–85%. A introdução de grupos éster permite uma hidrólise posterior originando ácidos policarboxílicos baseados em fulerenos solúveis em água. A atividade biológica foi avaliada, tendo evidenciado uma atividade antiviral promissora contra o vírus da imunodeficiência humana (HIV) e da gripe.



Crédito: ChemistryViews

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Thiophene-Functionalized Fullerenes with Antiviral Properties, chemistryviews.org/details/news/11317130/Thiophene-Functionalized_Fullerenes_with_Antiviral_Properties.html (acedido em 04/09/2021).

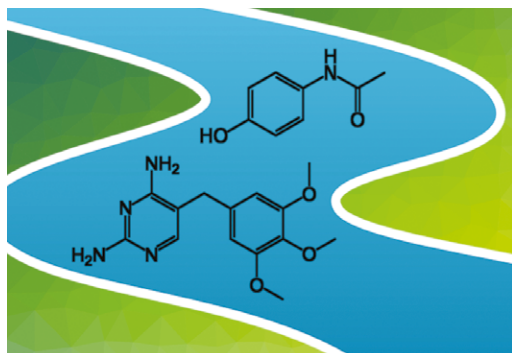
O. A. Kraevaya, V. S. Bolshakova, A. S. Peregudov, A. V. Chernyak, N. A. Slesarenko, V. Y. Markov, N. S. Lukonina, V. M. Martynenko, E. O. Sinegubova, A. F. Shestakov, V. V. Zarubaev, D. Schols, P. A. Troshin, *Org. Lett.* **2021**, 23, 7226–7230. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c02623.

Fugas em Sistemas de Esgotos Podem Libertar Fármacos em Rios

Os fármacos são um grupo de contaminantes ambientais encontrados com frequência em águas naturais como resultado do descarte através de sistemas de esgotos. As concentrações de compostos farmacologicamente ativos são geralmente usadas para determinar o seu impacto em organismos que vivem em riachos e em rios. No entanto, essas concentrações podem mudar rapidamente e amostras obtidas em determinados instantes não refletem de modo correto os efeitos cumulativos de fármacos na vida aquática. Em vez disso, a quantidade de um poluente que passa por um riacho ou rio ao longo do tempo representa melhor os riscos para ambientes a jusante.

Megan L. Fork (Instituto Cary de Estudos de Ecosis-

temas, Millbrook, EUA) e colegas estudaram a quantidade de medicamentos transportados por um riacho urbano em Baltimore. A equipa testou a água de um riacho que escoia para o *Baltimore's Inner Harbor*, em Maryland, EUA. Para isso, usaram cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS) para analisar amostras semanais recolhidas durante um ano. Os investigadores verificaram que quantidades substanciais de alguns fármacos eram transportadas pela corrente ao longo do ano apesar das concentrações serem, geralmente, baixas. Nos estudos realizados, encontraram 16 fármacos diferentes, cuja presença e concentrações variavam consideravelmente de semana para semana. O antibiótico



Crédito: ChemistryViews

trimetoprima foi encontrado com mais regularidade e o paracetamol (acetaminofeno), um analgésico de uso comum, estava presente em concentração elevada. Estimou-se que a quantidade anual de fármacos que entraram no *Inner Harbor*, através do riacho, era o equivalente a 30 000 doses de antidepressivos, 1700 doses de

antibióticos e 30 000 comprimidos de paracetamol. Como as estações de tratamento de esgotos não influenciam o riacho estudado, é provável que esses compostos sejam provenientes de sistemas de esgotos com fugas, de acordo com os investigadores. Melhorias na infraestrutura envelhecida poderão reduzir a contaminação dos cursos de água com compostos nocivos.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Leaking Sewage Pipes Can Release Pharmaceuticals into Rivers, chemistryviews.org/details/news/11315152/Leaking_Sewage_Pipes_Can_Release_Pharmaceuticals_into_Rivers.html (acedido em 20/10/2021).

M. L. Fork, J. B. Fick, A. J. Reisinger, E. J. Rosi, *Environ. Sci. Technol.* **2021**, 55, 11637-11645. DOI: 10.1021/acs.est.1c00379.

Eletrocatalisador Estável para a Redução de CO₂ a Formato

O CO₂ é um gás de efeito estufa. A captura e utilização de carbono (CCU, do inglês *carbon capture and utilization*) pode ajudar a mitigar os impactos ambientais das emissões deste gás. A redução eletroquímica de CO₂ a formato (HCO₂⁻) é uma forma de converter o CO₂ em produtos úteis. Este processo requer eletrocatalisadores seletivos e estáveis. Contudo, o desenvolvimento de catalisadores que favoreçam e permaneçam estáveis durante o processo tem constituído um desafio. Os catalisadores à base de estanho são candidatos promissores, atendendo ao seu baixo custo e abundância, mas as suas eficiências e seletividades para a produção de formato devem ser melhoradas.

Hao Dong e Miao Zhong (Universidade de Nanjing, China), Edward H. Sargent (Universidade de Toronto, Canadá) e colegas desenvolveram catalisadores “melhorados” para a redução eletroquímica de CO₂ a formato. A equipa combinou elementos químicos do bloco *p* com diferentes eletronegatividades para melhorar a estabilidade dos catalisadores, tendo usado uma liga de bismuto-estanho (Bi_{0,1}Sn) como pré-catalisador. A liga foi usada como eléctrodo de trabalho na redução eletroquímica de CO₂, tendo ocorrido a formação de SnO₂ no catalisador. As superfícies ativas de SnBi:SnO₂ formadas *in situ* mostraram-se estáveis para a conversão eletroquímica em formato durante mais de 100 dias, tendo apresentado uma eficiência Faradaica de 95%.



Crédito: ChemistryViews

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Stable Electrocatalyst for the Reduction of CO₂ to Formate, chemistryviews.org/details/news/11317132/Stable_Electrocatalyst_for_the_Reduction_of_CO2_to_Formate.html (acedido em 07 de setembro 2021).

L. Li, A. Ozden, S. Guo, F. P. G. de Arquer, C. Wang, M. Zhang, J. Zhang, H. Jiang, W. Wang, H. Dong, D. Sinton, E. H. Sargent, M. Zhong, *Nat. Commun.* **2021**, 12, 5223. DOI: 10.1038/s41467-021-25573-9.

AugeTher – Radiocomplexos Dirigidos a Organelos Celulares para Terapia Auger do Cancro

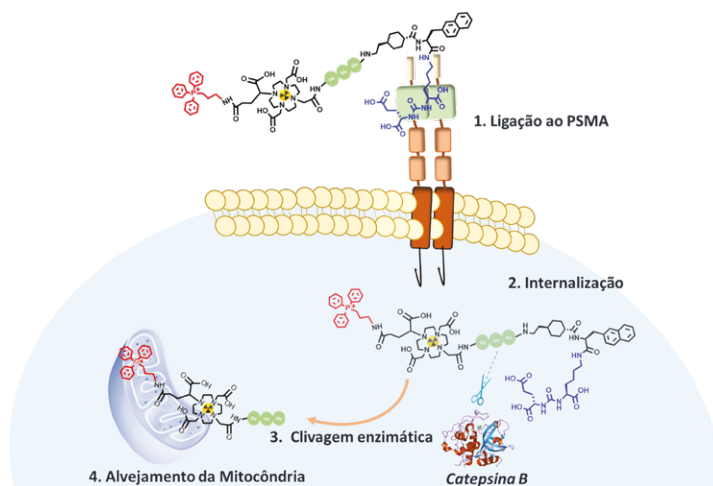
>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

Os radiofármacos oferecem oportunidades únicas em teranóstica de cancro, pois uma biomolécula dirigida a um alvo molecular específico pode ser marcada com radionuclídeos de diagnóstico ou terapia, permitindo um tratamento adaptado a cada paciente e uma monitorização mais fácil da progressão da doença. Neste domínio, a utilização de radiofármacos emissores de eletrões Auger pode potenciar um tratamento mais eficaz e mais seletivo de tumores e metástases de pequenas dimensões, devido à elevada eficácia biológica de curto alcance deste tipo de partículas. Para tal, é desejável que os radionuclídeos sejam internalizados em organelos radiosensíveis, como o núcleo ou as mitocôndrias. Para atingir este objetivo, o projeto *AugeTher* propõe complexos macrocíclicos de radiometais trivalentes emissores de eletrões Auger (^{111}In e ^{161}Tb) contendo: i) um inibidor do PSMA (do inglês *prostate-specific membrane antigen*) para captação seletiva por células do cancro da próstata; ii) farmacóforos com afinidade para o núcleo celular ou as mitocôndrias (por exemplo,

derivados de alaranjado de acridina como intercaladores de DNA ou derivados de trifetilfosfónio como grupos mitotrópicos). Alguns dos radiocomplexos serão funcionalizados com espaçadores cliváveis pela catepsina B. A clivagem intracelular do espaçador deverá originar radiocomplexos de menor dimensão, com capacidade melhorada para chegar ao núcleo ou às mitocôndrias. Espera-se que as estratégias desenhadas minimizem a acumulação dos compostos nas mitocôndrias de tecidos saudáveis, reduzindo efeitos secundários indesejados (por exemplo, toxicidade hematológica, lesões renais ou cardiotoxicidade). A execução do plano de investigação beneficia do conhecimento e experiência complementares da equipa e dos seus colaboradores internacionais no desenvolvimento e avaliação pré-clínica de potenciais radiofármacos para teranóstica do cancro. A estratégia inovadora proposta poderá ser aplicada a outros emissores de eletrões Auger, abrindo novos caminhos para o desenvolvimento de radiofármacos para a terapia Auger do cancro.



>

Ficha Técnica do Projeto

Dr. António Paulo

Acrónimo: *AugeTher*

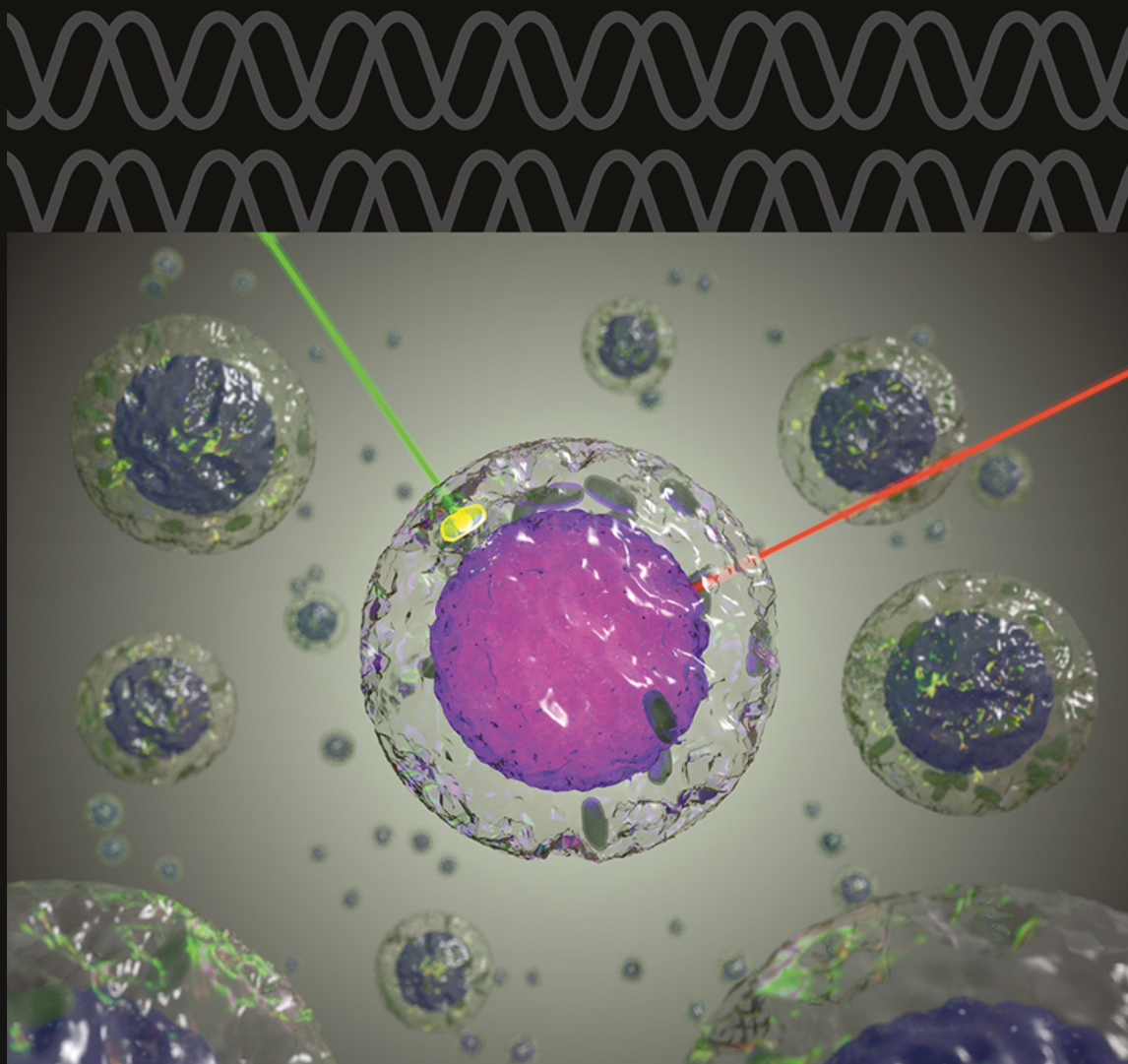
Financiamento: PTDC/MED-QUI/1554/2020

Equipa: C²TN-IST/Universidade de Lisboa – António Paulo (IR), Filipa Mendes (co-IR), Célia Fernandes, Elisa Palma, Paula Raposinho, Salvatore Di Maria; CNBC/Universidade de Coimbra – Paulo Oliveira, Ana Urbano, Gabriela Oliveira, Margarida Sobral, Maria Oliveira, Vilma Oliveira, Rafael Silveira.

Parceiros Internacionais: SCK-CEN e KU Leuven (Bélgica).

Analysis & Sensing

 **Chemistry
Europe**
European Chemical
Societies Publishing



WILEY-VCH

Analysis & Sensing

"A new society-led journal publishing quality research from across the global (bio)analytical chemistry community, including spectroscopy, probes, and imaging"



Jonathan Faiz
Editor-in-Chief

 **Chemistry
Europe**
European Chemical
Societies Publishing

Produtos Alternativos para o Controle de Doenças das Plantas

>
 Mário Lúcio Vilela de Resende
 Fabrício Ávila Rodrigues
 Deila Magna dos Santos Botelho
 Pedro Martins Ribeiro Junior
 Tharyn Reichel
 Leonor Guerra-Guimarães*

Alternative Products to Plant Disease Control.
Phosphites and silicates, although considered as plant mineral nutrients, can also be used as alternative products for plant disease control. These inorganic minerals can act directly against the phytopathogenic organisms and/or induce the plant defense responses.

Os fosfitos e os silicatos, embora considerados nutrientes minerais das plantas, podem também funcionar como produtos alternativos no controle de doenças em diferentes culturas. Estes minerais inorgânicos podem atuar diretamente contra os microrganismos patogênicos e/ou induzir as respostas de defesa das plantas.

Introdução

Os pesticidas (ex., inseticidas, fungicidas e herbicidas) são produtos utilizados pelos agricultores para proteger as culturas contra microrganismos patogênicos, pragas e doenças. Se os pesticidas forem mal utilizados podem afetar a qualidade da água e do solo, a biodiversidade e os ecossistemas, e serem detetados nos alimentos. A utilização criteriosa dos pesticidas e a promoção da proteção integrada das culturas é o caminho para uma agricultura mais sustentável. Uma alternativa aos pesticidas são os minerais inorgânicos, como os fosfitos e os silicatos, de custos reduzidos e considerados seguros para os seres humanos e para o ambiente por possuírem baixa toxicidade [1,2]. Estes compostos são também nutrientes minerais que, *per se*, promovem o crescimento e a produção vegetal, reduzindo o uso de fertilizantes. A utilização destes minerais inorgânicos na agricultura poderá ter um papel importante na transição para o sistema de produção alimentar agroecológico e para a economia limpa que se pretende cada vez mais circular.

Os fosfitos são compostos que resultam da neutralização do ácido fosforoso (H_3PO_3) por uma base, como o hidróxido de sódio, hidróxido de amônio ou hidróxido de potássio, este último o mais utilizado (Figura 1). Outros sais de fosfito, como os de manganês, zinco e cobre, também são comercializados [3].

Embora as plantas não tenham capacidade de absorver diretamente os fosfitos, estes ao serem oxidados a fosfatos pelas bactérias do solo, são absorvidos pelo sistema radicular das plantas como nutrientes [4]. Os

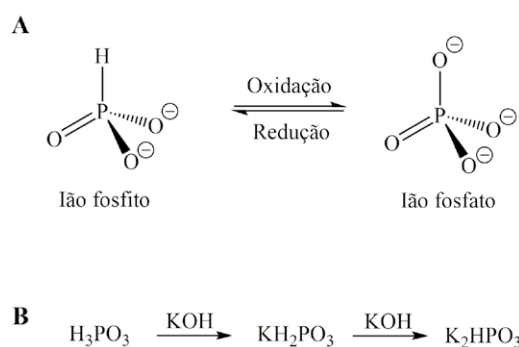


Figura 1 - Conversão entre os íons fosfito e fosfato (A) e formação do fosfito de potássio pela reação do ácido fosforoso com hidróxido de potássio (B) [3].

fosfitos podem ainda ter uma ação tóxica direta sobre os microrganismos patogênicos [1,3,5] e/ou induzir as respostas de defesa da planta [1,6,7]. Estes minerais são transportados pelos tecidos condutores, tanto pelo floema como pelo xilema. Devido a esta característica, podem ser aplicados por pulverização foliar e ser transportados para as raízes para o controle de microrganismos patogênicos do solo; ou, se aplicados nas raízes, controlarem os agentes patogênicos da parte aérea [1,5]. Diversos trabalhos de investigação têm mostrado a eficácia dos fosfitos no controle de importantes doenças provocadas por fungos (ex., a antracnose e o mofo branco da soja ou a cercosporiose em caféiro) e por bactérias (ex., “o fogo bacteriano” na macieira) [8-11] (Tabela 1).

Tabela 1 - Aplicação de fosfitos e silicatos no controlo de doenças em culturas agrícolas.

Agente patogénico		Planta hospedeira	Doença	Fosfito/silicato	Ref.
Bactérias	<i>Erwinia amylovora</i>	Macieira	Fogo bacteriano	Fosfito de potássio	[8]
	<i>Xanthomonas axonopodis</i>	Feijoeiro	Queima bacteriano	Fosfito de zinco	[12]
Fungos	<i>Blumeria graminis</i>	Aveia	Oídio	Silicatos	[2]
	<i>Cercospora coffeicola</i>	Cafeeiro	Cercosporiose	Fosfito de potássio	[11]
	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	Macieira	Antracnose	Fosfito de potássio	[13]
	<i>Colletotrichum truncatum</i>	Soja	Antracnose	Fosfito de potássio	[9]
	<i>Cylindrocladium spathiphylli</i>	Bananeira	Necrose das raízes	Ácido monossilícico	[14]
	<i>Erysiphe necator</i>	Videira	Oídio	Silicato de potássio	[15]
	<i>Fusarium oxysporum</i>	Bananeira	Doença do Panamá	Silicato de cálcio	[16]
	<i>Fusarium solani</i>	Bataeira	Fusariose	Silicato de cálcio	[16]
	<i>Bipolaris oryzae</i>	Arroz	Helminthosporiose (Mancha parda)	Silicato de cálcio	[17]
	<i>Hemileia vastatrix</i>	Cafeeiro	Ferrugem	Fosfito de potássio	[11]
	<i>Pyricularia oryzae</i> (sin. <i>Magnaporthe oryzae</i>)	Arroz	Piriculariose	Silicato de cálcio	[18]
	<i>Mycosphaerella fijiensis</i>	Bananeira	Sigatoka da bananeira	Silicato de sódio	[19]
	<i>Phakopsora euvtis.</i>	Videira	Ferrugem	Fosfito de potássio	[20]
	<i>Podosphaera pannosa</i>	Roseira	Oídio	Silicato de cálcio	[21]
	<i>Podosphaera xanthii</i>	Pepineiro	Oídio	Silicato de potássio	[2]
	<i>Phoma costaricensis</i>	Cafeeiro	Mancha de phoma	Fosfito de potássio	[3]
	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	Soja	Mofo branco	Fosfitos	[10]
	<i>Uromyces vignae</i>	Feijoeiro	Ferrugem	Silicato de sódio	[2]
	<i>Venturia inaequalis</i>	Macieira	Pedrado da macieira	Fosfito de potássio	[22]
<i>Verticillium dahliae</i>	Cacaueiro	Murcha	Fosfito de potássio	[23]	
Oomicétes	<i>Phytophthora infestans</i>	Bataeira	Míldio	Fosfito de potássio	[24]
	<i>Phytophthora cinnamomi</i>	Eucalipto	Míldio	Fosfitos	[5,25]
	<i>Pseudomonas syringae</i>	Castanheiro da Índia	Cancro bacteriano	Fosfitos	[26]

O silício (Si) é o segundo elemento químico mais abundante na crosta terrestre, a seguir ao oxigénio [2]. Ocorre normalmente na natureza associado ao oxigénio sob a forma de dióxido de silício (SiO_2). Embora não seja essencial para as plantas, o Si é considerado um nutriente benéfico, pois promove o desenvolvimento e aumenta a produção de muitas espécies, tanto de monocotiledóneas (ex., arroz) como de dicotiledóneas (ex., pepineiro e bataeira) [2,27]. As plantas cultivadas em ambientes ricos em Si apresentam uma composição química particular que lhes confere maior resistência ao *stress* abiótico e biótico [2]. Diferentes fontes de Si, sólido (cimento, metassilicato de cálcio e silicato de cálcio) ou líquido

(ácido monossilícico, silicato de potássio e silicato de sódio), têm sido utilizadas em culturas agrícolas tanto no campo como em estufa [27]. Para que estas fontes sejam eficientes no fornecimento de Si às plantas, deverão: (i) ter uma alta concentração de Si solúvel; (ii) ser de fácil armazenamento e aplicação e; (iii) não conter metais pesados [27]. Das diversas fontes de silício utilizadas na agricultura, destacam-se os silicatos, que são provenientes de escórias da siderurgia do ferro ou do aço. Durante a fundição, quando o ferro é exposto a temperaturas elevadas, as impurezas são separadas do metal fundido e podem ser removidas sob a forma de silicatos de cálcio e magnésio. A escória possui várias aplicações

comerciais, nomeadamente na engenharia civil e na agricultura (ex., correção da acidez do solo ou como aditivos de fertilizantes). A utilização deste subproduto da indústria na agricultura resulta em benefício ambiental, económico e social, contribuindo para a economia limpa circular [28,29].

A utilização de nanopartículas (1-100 nm) de SiO₂ (SiO₂-NPs) e de sílica mesoporosa (MSNs) na agricultura é a forma mais eficiente e controlada de fornecer Si às plantas [30]. Nas culturas de trigo e de tremoceiro, as MSNs são absorvidas pelas raízes e transportadas para os caules e folhas. Após a absorção das MSNs, foi observado o aumento de atividade fotossintética e de biomassa, o que levou a um maior crescimento das plantas [30]. O fornecimento de Si às diferentes culturas agrícolas mostrou uma redução da severidade de várias doenças (ex., oídio, ferrugem) causadas por diferentes agentes patogénicos (ex., bactérias, oomicetes e fungos) [2] (Tabela 1).

Os fosfitos no controlo das doenças das plantas

Os fosfitos podem atuar diretamente sobre os fungos diminuindo a intensidade da doença, por exemplo, alterando a morfologia das hifas, ou através de modificações celulares que afetam o crescimento do micélio e da esporulação [31]. A adição de fosfito de cálcio ou fosfito de potássio inibiu a germinação de conídios e o crescimento do micélio de *Fusarium solani* e *Phytophthora infestans* [5,24] em batateira. Estes resultados são importantes sob o ponto de vista epidemiológico, uma vez que a inibição da esporulação vai diminuir o potencial de inóculo no campo.

A aplicação foliar de fosfitos reduziu o tamanho da lesão causada pela bactéria *Pseudomonas syringae* no castanheiro da Índia [26] e a severidade do pedrado da macieira (*Venturia inaequalis*) em 62% quando comparado com plantas não tratadas [22]. A pulverização de folhas de videira com fosfito de potássio dois dias após a inoculação com a ferrugem (*Phakopsora euvitis*) reduziu o desenvolvimento dos sintomas da doença em 58% [20]. A aplicação de fosfitos na cultura do cafeeiro mostrou uma redução na incidência de várias doenças, nomeadamente, ferrugem, cercosporiose e mancha de Phoma [3,11].

Para além do efeito direto sobre os agentes patogénicos, a aplicação de fosfitos parece também induzir algumas respostas de defesa das plantas, nomeadamente, proteínas de defesa como as proteínas PR (proteínas relacionadas com a patogenicidade), fitoalexinas, inibidores de hidrolases dos agentes patogénicos, produção de pectinas e lenhificação dos tecidos foliares [1]. Plantas de cacau (*Theobroma cacao*) tratadas com fosfito de potássio e inoculadas com *Verticillium dahliae* apresentaram um aumento na atividade das peroxidases [23]. As peroxidases

são consideradas proteínas PR com diversas funções celulares, tais como a lenhificação e suberização da parede celular das plantas no local de infeção, atuando como um mecanismo de defesa [32] (Tabela 1).

Plantas de feijoeiro pulverizadas com fosfito de zinco e inoculadas com a bactéria *Xanthomonas axonopodis* apresentaram um aumento de atividade das enzimas fenilalanina amoníaco-liase, polifenoloxidase, β -1,3-glucanase, ascorbato-peroxidase e superóxido dismutase, e uma menor severidade da doença [12]. O tratamento com fosfito aumentou a capacidade antioxidante e induziu respostas de defesa com preservação da eficiência fotossintética das plantas.

O silício no controlo das doenças das plantas

Os primeiros estudos sobre o efeito do silício no controlo de doenças de plantas foram realizados por Ikenosuke Onodera em arroz infetado com *Pyricularia oryzae* [18]. Após a aplicação foliar de Si em plantas de arroz, foi observado o aparecimento de uma camada externa eletrodensa nas microfibrilas de celulose e uma camada interna translúcida na parede das células [33]. Os depósitos de silício formados abaixo da cutícula e na parede celular das células da epiderme aumentaram a espessura e rigidez da folha, o que tem sido considerado como a explicação mais provável para o efeito do Si na proteção de diversas culturas (mono e dicotiledóneas) contra doenças e pragas e até de alguns tipos de stress abiótico (ex., seca e salinidade) [2]. As gramíneas em geral, e particularmente o arroz, são plantas acumuladoras de Si. Além disso, a deposição de Si nas células epidérmicas atrasa a penetração, a colonização (aumento do período de incubação e período de latência e redução do tamanho das lesões) e a esporulação de diversos agentes patogénicos [2].

A severidade da helmintosporiose (*Bipolaris oryzae*) em plantas de arroz foi reduzida com a aplicação de silicato de cálcio no solo [17]. A capacidade de absorção ativa de Si foi estudada por hidroponia em duas variedades de arroz, *Oochikara* e no mutante *Isi1* (que não consegue absorver de forma ativa Si). Os resultados mostraram uma redução na concentração foliar de Si nos tecidos das plantas do mutante *Isi1*, em comparação com a variedade *Oochikara*, sendo mais suscetíveis à doença [34]. O uso de Si na cultura de roseira reduziu a severidade do oídio causado por *Podosphaera pannosa* [21].

A deposição de Si nas paredes celulares da epiderme de folhas de aveia reduziu a penetração do fungo *Blumeria graminis* [2]. Resultados semelhantes foram observados em folhas de feijoeiro, onde a deposição de Si juntamente com a acumulação de compostos fenólicos e glicoproteínas ricas em hidroxiprolina reduziu o número de haustórios (estruturas

intracelulares) formados por *Uromyces vignae* [2]. A interrupção no fornecimento de Si resultou num aumento das severidades do oídio e da ferrugem. Estes resultados sugerem que é necessária uma concentração mínima de Si nas folhas novas para promover o controlo das doenças [2]. Além disso, o fornecimento de Si insolúvel é menos efetivo do que o Si solúvel durante a penetração fúngica e, conseqüentemente, na redução da intensidade da doença. Plantas de banana-maçã (variedade suscetível) crescidas em solo contendo Si (0,39 g de Si/kg de solo) apresentaram uma redução dos sintomas da doença do Panamá (*Fusarium oxysporum*), em tudo semelhante à variedade resistente [16]. Na bananeira, a aplicação de silicato mostrou uma redução na intensidade da doença de *sigatoka* (*Mycosphaerella fijiensis*) [19] e da necrose das raízes (*Cylindrocladium spathiphylli*) quando comparada com plantas não tratadas com Si [14]. O controlo do oídio da videira (*Erysiphe necator*) com silicato de potássio, por aplicação foliar, foi eficaz na redução do número de colónias do fungo [15] (Tabela 1).

Para além da formação de uma barreira física, o Si parece também induzir alguns mecanismos de defesa das plantas. A análise bioquímica de extratos foliares de plantas de pepino, após aplicação de Si e infeção por *Podosphaera xanthii*, revelou altas concentrações de flavonoides e compostos fenólicos associados à redução da severidade da doença [2]. O aumento na atividade de várias enzimas relacionadas com as respostas de defesa das plantas (ex., β -1,3-glucanase, quitinase, fenilalanina amoníaco-liase, peroxidase e polifenoloxidase) tem sido descrito em culturas como a bananeira, o pepino, o cafeeiro, o

algodão, o melão, a ervilha, o arroz, a soja e o tomate, após a aplicação de Si [2].

Considerações finais

Embora o nível de eficácia destes produtos dependa do tipo de fosfito/silicato usado, método de aplicação, microrganismo patogénico e planta hospedeira, a sua utilização poderá ser um componente essencial no controlo integrado das doenças. Além disso, estes minerais inorgânicos são nutrientes importantes para a manutenção da produção, qualidade e valor dos produtos agrícolas. A divulgação destes e doutros produtos alternativos aos pesticidas no controlo de doenças das plantas, que simultaneamente aumentem a produção e qualidade das culturas, enquadra-se no “Pacto Ecológico Europeu” (*Green Deal*) (ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pt). A política agrícola comum coloca as boas práticas ambientais no centro da agricultura e da silvicultura na UE, tendo previsto um plano de ação para impulsionar a utilização eficiente dos recursos através da transição para uma economia limpa e circular, restaurar a biodiversidade, reduzir a poluição e proteger o planeta.

Agradecimentos

Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) - LEAF/UID/AGR/04129/2019, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do Café (INCT-Café).

Referências

- [1] M. G. Yáñez-Juárez, C. A. López-Orona, F. Ayala-Tafoya, L. Partida-Ruvalcaba, T. J. Velázquez-Alcaraz, R. Medina-López, *Rev. Mex. Fitopatol.* **2017**, *36*, 79-94. DOI: 10.18781/r.mex.ft.1710-7.
- [2] D. Debona, F. A. Rodrigues, L. E. Datnoff, *Annu. Rev. Phytopathol.* **2017**, *55*, 85-107. DOI: 10.1146/annurev-phyto-080516-035312.
- [3] R. J. D. Dalio, P. M. R. Junior, M. L. V. Resende, A. C. Silva, S. Blumer, V. F. Pereira, W. Osswald, S. F. Pascholati, *O triplo modo de ação dos fosfitos em plantas*, in W. C. Luz. (ed.). “Revisão Anual de Patologia de Plantas”, Passo Fundo, RGS, Brasil, **2012**, 206-242.
- [4] A. E. McDonald, B. R. Grant, W. C. Plaxton, *J. Plant Nutr.* **2001**, *24*, 1505-1519. DOI: 10.1081/PLN-100106017.
- [5] C. J. Wilkinson, J. M. Holmes, B. Dell, K. M. Tynan, J. A. McComb, B. L. Shearer, I. J. Colquhoun, G. E. St. J. Hardy, *Plant Pathol.* **2001**, *50*, 587-593. DOI: 10.1046/j.1365-3059.2001.00605.x.
- [6] R. J. D. Dalio, F. Fleischmann, M. Humez, W. Osswald. *PLoS One* **2014**, *9*, 1. DOI: 10.1371/journal.pone.0087860.
- [7] L. Eshraghi, J. Anderson, N. Aryamanesh, B. Shearer, J. A. McComb, G. E. St. J. Hardy, P. A. O'Brien, *Plant Pathol.* **2011**, *60*, 1086-1095. DOI: 10.1111/j.1365-3059.2011.02471.x.
- [8] S. G. Acimović, Q. Zeng, G. C. McGhee, G. W. Sundin, J. C. Wise. *Front. Plant Sci.* **2015**, *6*, 1-6. DOI: 10.3389/fpls.2015.00016.
- [9] M. B. S. Junior, M. L. V. Resende, E. A. Pozza, A. R. Resende, V. A. M. Vasconcelos, A. C. A. Monteiro, G. C. D. Silveira, D. M. S. Botelho, *J. Plant Pathol.* **2021**, *103*, 611-617. DOI: 10.1007/s42161-021-00747-y.
- [10] M. I. C. Novaes, D. Debona, I. R. F. F.-Nacarath, V. V. Brás, F. A. Rodrigues, *Acta Physiol. Plant.* **2019**, *41*, 186. DOI: 10.1007/s11738-019-2976-9.
- [11] J. A. G. Silva, M. L. V. Resende, A. C. A. Monteiro, M. A. Pádua, L. G.-Guimarães, F. L. Medeiros, S. A. Martins, D. M. S. Botelho. *J. Phytopathol.* **2019**, *167*, 430-439. DOI: 10.1111/jph.12814.
- [12] L. C. Costa, D. Debona, P. R. Silveira, I. S. Cacicque, C. E. A.-Pérez, R. S. Resende, J. R. Oliveira, F. A. Rodrigues, *J. Phytopathol.* **2020**, *168*, 641-651. DOI: 10.1111/jph.12944.

- [13] L. Araújo, R. M. V.-Sanhueza, M. J. Stadnik, *Trop. Plant Pathol.* **2010**, *35*, 054-059. DOI: 10.1590/S1982-56762010000100010.
- [14] M. L. Vermeire, L. Kablan, M. Dorel, B. Delvaux, J. M. Risède, A. Legrève, *Eur. J. Plant Pathol.* **2011**, *131*, 621-630. DOI: 10.1007/s10658-011-9835-x.
- [15] P. Bowen, J. Menzies, D. Ehret, L. Samuels, A. D. M. Glass, *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* **1992**, *117*, 906-912. DOI: 10.21273/JASHS.117.6.906.
- [16] A. A. Fortunato, F. A. Rodrigues, K. J. T. Nascimento, *Phytopathology* **2012**, *102*, 957-966. DOI: 10.1094/PHYTO-02-12-0037-R.
- [17] L. E. Datnoff, G. H. Snyder, C. W. Deren, *Plant Dis.* **1992**, *76*, 1011-1013. DOI: 10.1094/PD-76-1011.
- [18] I. Onodera, *J. Sci. Food Agric.* **1917**, *180*, 606-617.
- [19] L. Kablan, A. Lagauche, B. Delvaux, A. Legrève, *Plant Dis.* **2012**, *96*, 273-278. DOI: 10.1094/PDIS-04-11-0274.
- [20] C. R. S. Buffara, F. Angelotti, D. J. Tessmann, C. D. de Souza, J. B. Vida, *Semin. Cienc. Agrar.* **2013**, *34*, 3333-3340. DOI: 10.5433/1679-0359.2013v34n6Supl1p3333.
- [21] R. Shetty, B. Jensen, N. P. Shetty, M. Hansen, C. W. Hansen, K. R. Starkey, H. J. L. Jørgensen, *Plant Pathology* **2012**, *61*, 120-131. DOI: 10.1111/j.1365-3059.2011.02493.x.
- [22] R. B. Felipini, J. I. Boneti, Y. Katsurayama, *Eur. J. Plant Pathol.* **2016**, *145*, 929-939. DOI: 10.1007/s10658-016-0881-2.
- [23] P. M. R. Júnior, M. L. V. de Resende, R. B. Pereira, F. R. Cavalcanti, D. R. Amaral, M. A. de Pádua, *Cienc. Agratec.* **2006**, *30*, 629-636. DOI: 10.1590/S1413-70542006000400006.
- [24] M. C. Lobato, F. P. Olivieri, G. R. Daleo, A. B. Andreu, *J. Plant Dis. Prot.* **2010**, *117*, 102-109. DOI: 10.1007/BF03356343.
- [25] P. M. Scott, P. A. Barber, G. E. S. Hardy, *Australas. Plant Pathol.* **2015**, *44*, 431-436. DOI: 10.1007/s13313-015-0365-4.
- [26] G. C. Percival, J. M. Banks, *Arboric. J.: Inter. J. Urban For.* **2015**, *37*, 7-20. DOI: 10.1080/03071375.2015.1017388.
- [27] G. Gascho, *Silicon sources for agriculture*, in L. E. Datnoff, G. H. Snyder, G. H. Korndörfer (ed), "Studies in Plant Science", Elsevier Science, Amsterdão, Países Baixos, **2001**, 197-207.
- [28] A. C. F. Deus, L. T. Büll, *Ciência Rural* **2013**, *43*, 1783-1789. DOI: 10.1590/S0103-84782013005000120.
- [29] M. F. Sobral, C. W. A. do Nascimento, K. P. V. da Cunha, H. A. Ferreira, A. J. Silva, F. B. V. Silva, *Rev. Bras. de Eng. Agrícola e Ambient.* **2011**, *15*, 867-872. DOI: 10.1590/S1415-43662011000800015.
- [30] D. Sun, H. I. Hussain, Z. Yi, J. E. Rookes, L. Kong, D. M. Cahill, *Chemosphere* **2016**, *15*, 81-91. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.096.
- [31] M. King, W. Reeve, M. B. Van der Hoek, N. Williams, J. McComb, P. A. O'Brien, G. E. St. J. Hardy, *Mol. Genet. Genom.* **2010**, *284*, 425-435. DOI: 10.1007/s00438-010-0579-7.
- [32] L. C. van Loon, E. A. van Strien, *Physiol. Mol. Plant Pathol.* **1999**, *55*, 85-97. DOI: 10.1006/pmpp.1999.0213.
- [33] S. G. Kim, K. W. Kim, E. W. Park, D. Choi, *Phytopathology* **2002**, *92*, 1095-1103. DOI: 10.1094/PHYTO.2002.92.10.1095.
- [34] L. J. Dallagnol, F. A. Rodrigues, M. V. B. Mielli, J. F. Ma, L. E. Datnoff, *Phytopathology* **2009**, *99*, 116-121. DOI: 10.1094/PHYTO-99-1-0116.

>

Deila Magna dos Santos Botelho

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Fitopatologia, Lavras, MG Brasil.

Doutoramento em Agronomia/Fitopatologia pela Universidade Federal de Lavras (Minas Gerais, Brasil). Pós-doutoranda do Departamento de Fitopatologia, Universidade Federal de Lavras a desenvolver investigação no Laboratório de Fisiologia do Parasitismo na área de Fitopatologia com enfoque em indução de resistência em plantas. deilamagna@hotmail.com
ORCID.org/0000-0002-3047-0164

>

Fabício de Ávila Rodrigues

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Fitopatologia, Viçosa, MG, Brasil.

Licenciatura em Agronomia pela Universidade Federal de Uberlândia, Mestrado em Fitopatologia pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) e Doutoramento

em Fitopatologia pela University of Florida (USA). É Professor no Departamento de Fitopatologia, orienta nos Programas de Pós-Graduação em Fitopatologia e Fisiologia Vegetal da UFV. fabricio@ufv.br
ORCID.org/0000-0002-3091-0000

>

Leonor de Castro*Esteves Guerra Guimarães**

Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food (LEAF), Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.

Doutoramento em Biologia (especialidade de Fisiologia e Bioquímica) pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Investigadora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa a desenvolver atividade no Centro de Investigação das Ferrugens do Cafeeiro (CIFC) e no Centro de Investigação em Agronomia, Alimentos, Ambiente e Paisagem (LEAF).

leonorguimaraes@edu.ulisboa.pt
ORCID.org/0000-0002-9676-1036

>

Mário Lúcio Vilela de Resende

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Fitopatologia, Lavras, MG Brasil. Doutoramento em Applied Biology and Biochemistry, University of Bath, Inglaterra. Professor titular da Universidade Federal de Lavras, Departamento de Fitopatologia (Minas Gerais, Brasil). Leciona as disciplinas de Fisiologia do Parasitismo, Bases Moleculares da Resistência de Plantas a Doenças, Patologia Florestal e Manejo Integrado de Doenças de Plantas. mlucio@ufla.br
ORCID.org/0000-0002-5702-0016

>

Pedro Martins Ribeiro Júnior

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Petrolina, PE, Brasil. Doutoramento em Agronomia/Fitopa-

tologia pela Universidade Federal de Lavras (Minas Gerais, Brasil). Investigador da empresa EMBRAPA Semiárido (Pernambuco, Brasil) a desenvolver atividade na área de fitopatologia, interação planta-patógeno e mecanismos de defesa das plantas. pedro.ribeiro@embrapa.br
ORCID.org/0000-0003-4894-437X

>

Tharyn Reichel

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Fitopatologia, Lavras, MG Brasil.

Doutoramento em Biotecnologia Vegetal pela Universidade Federal de Lavras (Minas Gerais, Brasil). Pós-doutoranda do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras a desenvolver investigação no Laboratório de Fisiologia do Parasitismo na área de Biotecnologia Vegetal. tharynr@gmail.com
ORCID.org/0000-0003-2754-0245

Uma Defesa Pesada: a Hiperacumulação de Metais e as suas Consequências para o Ecossistema

>
Inês Fragata

A Heavy Metal Defence: Metal Hyperaccumulation and its Consequences for Ecosystems. *Plants have several strategies to deal with the presence of biotic and abiotic stresses, such as high concentration of heavy metals. One of these strategies is the accumulation of metals in leaves and branches, which helps defend them against herbivores and, at the same time, allows dealing with excess heavy metals in the soil. However, this accumulation can have several consequences, namely the adaptation of herbivores to heavy metals and their use for defence against other predators. Thus, the transfer of metals from soils along the trophic chain can happen very easily through the accumulation of metals in plants, which are then transferred with varying efficiency across different trophic levels of the ecosystem. This accumulation of heavy metals can reach humans in different ways, having several harmful consequences for health.*

As plantas têm várias estratégias para lidar com a presença de stress biótico e abiótico, como a elevada concentração de metais pesados. Uma dessas estratégias é a acumulação de metais nas folhas e ramos, o que ajuda na defesa contra herbívoros e permite, ao mesmo tempo, lidar com o excesso de metais pesados no solo. No entanto, essa acumulação pode ter várias consequências, nomeadamente a adaptação de herbívoros aos metais pesados e a sua utilização para defesa contra outros predadores. Assim, a transferência de metais dos solos ao longo da cadeia trófica pode acontecer muito facilmente através da acumulação de metais nas plantas, que são depois transferidos com mais ou menos eficiência para os diferentes níveis tróficos do ecossistema. Esta acumulação de metais pesados pode chegar até ao Homem de diversas maneiras, tendo várias consequências nefastas para a saúde.

Introdução

As plantas estão sujeitas a uma elevada pressão seletiva de vários tipos de fatores bióticos e abióticos [1,2]. Por um lado, desenvolveram diferentes estratégias para poderem responder aos ataques dos herbívoros [3,4]. Por outro lado, como as plantas e os herbívoros evoluíram juntos (isto é, coevoluíram), existe uma espécie de “corrida ao armamento”, em que as plantas usam diferentes tipos de defesas e os herbívoros ultrapassam essas defesas, levando as plantas a desenvolver novas defesas, criando um ciclo complexo e potencialmente infinito de respostas [2,4]. Em adição à pressão seletiva gerada por herbívoros, as plantas têm também de lidar com fatores ambientais menos favoráveis, como a seca

ou a presença de contaminantes no solo. Um dos contaminantes mais comuns dos solos, devido ao aumento de atividades humanas de industrialização, exploração de minas e utilização de fertilizantes e pesticidas, são os metais pesados¹ [5-7]. Estes metais pesados podem ser tóxicos, mas constituir também uma defesa extra para as plantas [8,9]. Isto pode ter consequências não só para a interação planta-herbívoros, mas também para os ecossistemas. O objetivo deste artigo é resumir o conhecimento atual das defesas contra os herbívoros, o como e o porquê de as plantas acumularem metais pesados do solo e analisar algumas das consequências dessa acumulação nos ecossistemas.

Uma visão geral das defesas das plantas contra os herbívoros

Uma vez que não se podem deslocar, as plantas não podem evitar os herbívoros e têm de desenvolver outros tipos de defesas para evitar a herbivoria [3,4,10]. De uma forma geral, podem classificar-se as plantas como (1) resistentes, diminuindo a capacidade de digestão ou sobrevivência dos herbívoros, ou (2) tolerantes, em que diminuem o impacto da herbivoria na sua capacidade de sobrevivência e/ou reprodução [2]. Como uma mesma planta pode ser predada por tipos diferentes de herbívoros, a maior parte delas possui diferentes tipos de defesas que podem ser utilizadas contra os vários predadores que as atacam. Os exemplos mais conhecidos de defesas das plantas são as defesas mecânicas: a presença de tricomas (estruturas semelhantes a pelos), de espinhos e de folhas mais rijas (ou espessas) que dificultam a ingestão [11-13]. No entanto, uma planta também pode ter defesas químicas, como a produção de toxinas ou compostos que diminuem a digestibilidade dos tecidos [14-17]. Estas defesas podem ser constitutivas (estão sempre presentes) ou induzidas (só são expressas quando as plantas são atacadas) [17].

Quando as plantas são atacadas gera-se uma cascata complexa que envolve a expressão de diferentes genes que vão gerar defesas diretas e indiretas [14-17]. Há vários tipos de compostos que podem ser induzidos diretamente pela herbivoria, como os glucosinatos, o ácido salicílico, o ácido jasmónico ou os inibidores de proteases. Estes, normalmente, reduzem a sobrevivência, a oviposição, a digestão, ou mudam o comportamento alimentar dos herbívoros [17]. As defesas indiretas geralmente envolvem a produção de compostos orgânicos voláteis que podem atrair predadores naturais dos herbívoros, ajudando a eliminar a fonte do ataque [18,19]. Estes compostos também podem servir para comunicação com plantas circundantes, induzindo as defesas das plantas mesmo antes delas serem atacadas.

Existem três grandes classes de compostos químicos envolvidos nas defesas químicas das plantas: os alcaloides, os compostos fenólicos e os terpenos. Alguns alcaloides, como a menta ou a quinina, podem provocar alterações no odor ou no gosto da planta de modo a repelir os herbívoros [2,17], enquanto outros levam ao excesso de estimulação (e.g., a cafeína) ou ao aumento de letargia (e.g., a morfina) quando os herbívoros consomem as plantas [2,17]. Os taninos são exemplos de compostos fenólicos que são altamente tóxicos para os insetos porque se ligam às proteínas da saliva e enzimas digestivas causando a sua inativação [2,17]. Os monoterpenos, que fazem parte dos óleos essenciais e especiarias, são tóxicos para insetos e protegem a planta de ataques de bactérias ou fungos

[2,17]. Apesar destes compostos serem tóxicos para muitos invertebrados, encontram-se frequentemente na nossa comida (como as especiarias ou os taninos no vinho) ou nos perfumes e odores que nos agradam (por exemplo, a alfazema ou a menta). Para além destes compostos orgânicos, as plantas produzem também diversos tipos de proteínas que reduzem a atividade enzimática de bactérias, fungos e herbívoros, bloqueando as zonas catalíticas das enzimas ou alterando a sua conformação [2,17,20]. No entanto, devido ao elevado custo de produção, estes tipos de defesas só são induzidos quando as plantas são atacadas.

Para além da produção destes compostos, algumas plantas podem também armazenar elementos no seu organismo para aumentar a sua toxicidade, como é o caso dos metais pesados [8,9]. As plantas que acumulam quantidades elevadas de metais específicos no seu organismo são denominadas plantas hiperacumuladoras. No entanto, a maior parte das plantas hiperacumuladoras não consegue acumular metais de forma equitativa, estando a concentração máxima dependente do tipo de planta e do tipo de metal considerado [8,9,21].

Acumulação de metais como defesa contra a herbivoria

As altas concentrações de metais pesados no solo representam um grande *stress* para as plantas [8,9,21], uma vez que o excesso destes elementos pode inibir a fotossíntese, a respiração, o metabolismo do nitrogénio, o alongamento das células, etc., o que pode levar à perda de biomassa e à morte da planta [22]. Esta contaminação por metais pesados advém, geralmente, do escoamento de produtos tóxicos de fábricas e da urbanização intensiva do terreno, mas também do uso intensivo de pesticidas, herbicidas e fertilizantes [6].

Os metais estão presentes no solo em diferentes quantidades e vários deles, como o cobalto, o cobre, o ferro, o níquel ou o zinco, são necessários para o normal crescimento e metabolismo das plantas (são chamados metais essenciais) [2,4,10]. No entanto, metais (ou metalóides) como o arsénio, o cádmio, o mercúrio, o chumbo ou o selénio podem ser altamente prejudiciais para o funcionamento das plantas e são tóxicos mesmo em pequenas quantidades [8,9]. É importante referir que mesmo os metais essenciais são tóxicos para as plantas desde que ultrapassem certas concentrações.

Os efeitos dos metais pesados do solo nas plantas são complexos e dependem de vários fatores, como o pH, a temperatura, a quantidade de água e a oxigenação, e de vários processos químicos (como a absorção pelas raízes, a dissociação, a oxidação, a troca e transporte de iões) [23]. Enquanto alguns destes processos alteram a disponibilidade dos metais no solo, a oxidação pode mudar a valência do metal,

alterando as suas propriedades [9].

Apesar dos problemas que advêm da toxicidade destes elementos, é muito comum encontrar plantas a viver em solos com elevadas quantidades de metais pesados. O mecanismo mais comum através do qual as plantas lidam com o excesso de metais no solo é evitando que estes passem do solo para dentro das raízes; isto faz-se através da exsudação de ácidos orgânicos que depois se ligam aos metais [23] ou da ligação de metais aos grupos aniônicos nas paredes celulares [24]. Os metais que conseguem entrar nas raízes são maioritariamente acumulados em vacúolos, evitando que sejam tóxicos para a planta [9,25]. Adicionalmente, as plantas podem lidar com a concentração elevada de metais pesados através da produção de compostos antioxidantes [25,26].

Outro mecanismo pelo qual as plantas podem lidar com a presença de altas concentrações de metal no solo é a hiperacumulação de metais [8,9,21,27]. Este mecanismo é muito mais raro, embora tenha evoluído várias vezes ao longo do tempo, sendo de elevada ocorrência em plantas da família das *Brassicaceae* [27]. As plantas hiperacumuladoras não excluem os metais, em vez disso acumulam-nos nas folhas e nos caules, sendo capazes de acumular metais em concentrações até 100 vezes maiores do que plantas não hiperacumuladoras [21,27,28]. No entanto, esta acumulação pode ter custos para a planta, nomeadamente na diminuição da sua biomassa, na quantidade de água presente nos ramos, etc. [29,30]. Existem por isso várias hipóteses que tentam explicar qual a vantagem evolutiva deste comportamento de hiperacumulação [8,9,21,27], nomeadamente: tolerância/exclusão ao metal, resistência à seca, interferência com o crescimento de plantas vizinhas e defesa contra herbívoros [21,27]. A hipótese de tolerância/exclusão sugere que as plantas fazem a hiperacumulação para retirar os metais das raízes, passando-os para os tecidos das folhas (que são mais tolerantes), sendo os metais mais facilmente eliminados do corpo da planta ao perder as folhas [31,32]. A hipótese da interferência com o crescimento das plantas vizinhas sugere que a acumulação de metais nas folhas faz com que o solo por baixo das plantas fique mais rico em metais pesados à medida que estas perdem as suas folhas, tornando o solo pouco habitável a plantas não tolerantes a metais. Estas três hipóteses tiveram, até hoje, pouco ou nenhum suporte experimental [9,21,27,33-35]. A hipótese mais apoiada experimentalmente, até agora, foi a da hiperacumulação de metais como um terceiro tipo de defesa contra herbívoros (defesa elementar) [8,9,33,35,36], que poderia ou não interagir com as defesas constitutivas e induzidas da planta [33].

Existem vários estudos experimentais que

suportam a defesa elementar como um possível mecanismo de proteção contra a herbivoria e bactérias ou fungos, podendo explicar a vantagem evolutiva desta estratégia [8,9,20,21,37]. Por exemplo, Quinn *et al.* [38] demonstraram que a hiperacumulação de selénio pelas plantas *Stanleya pinnata* e *Astragalus bisulcatus* protegia estas plantas dos tripses-das-flores-ocidentais (*Frankliniella occidentalis*) e do ácaro aranha (*Tetranychus urticae*). Estes dois herbívoros preferiam consistentemente alimentar-se de plantas e folhas com menor quantidade de selénio e não foram capazes de proliferar em plantas com uma quantidade muito elevada deste metal. Outro estudo, por Godinho *et al.* [39], demonstrou que a hiperacumulação de grandes quantidades de cádmio pelo tomateiro (*Solanum lycopersicum*) diminuía a fecundidade e sobrevivência de duas espécies de ácaros aranha (*T. urticae* e *T. evansi*). A hiperacumulação de cádmio também aumentou a resistência a infeções fúngicas pela planta *Noccaea praecox* [36].

No entanto, a hiperacumulação de metais pelas plantas pode levar a que os herbívoros, por sua vez, se adaptem a altas concentrações de metais [40-42]. Por exemplo, Freeman *et al.* [43] demonstraram que a traça diamante (*Plutella xylostella*) tinha uma elevada fecundidade e desenvolvimento em *Stanleya pinnata*, uma hiperacumuladora de selénio, pelo facto de conseguir acumular selénio sob a forma de metiloselenocisteína (a forma química usada pela planta), diminuindo a toxicidade do selénio. Este estudo é dos poucos que investiga como respondem os herbívoros às plantas hiperacumuladoras [41,44]. Na verdade, a grande maioria dos estudos não investigam o impacto da adaptação de herbívoros nas interações ecológicas, nem os mecanismos genéticos e fenotípicos (*i.e.*, as características físicas ou químicas dos organismos, por exemplo acumular metais em diferentes tecidos) pelos quais os artrópodes se adaptam à poluição por metais pesados, nem quais as consequências para o ecossistema.

Quais as consequências da acumulação de metais para os ecossistemas?

A poluição antropogénica aumentou drasticamente no último século [5,6]. Os impactos negativos dos poluentes sobre a biodiversidade não se limitam a níveis tróficos específicos, mas afetam a estrutura e o funcionamento das redes alimentares [6,45]. Ao contrário de outras espécies químicas, os metais pesados no solo são estáveis e não sofrem praticamente degradação biológica ou química e, por isso, persistem ao longo de muito tempo, mesmo que a fonte de contaminação seja removida [7,46]. Isso faz com que seja mais fácil a passagem de metais através das cadeias tróficas (Figura 1).

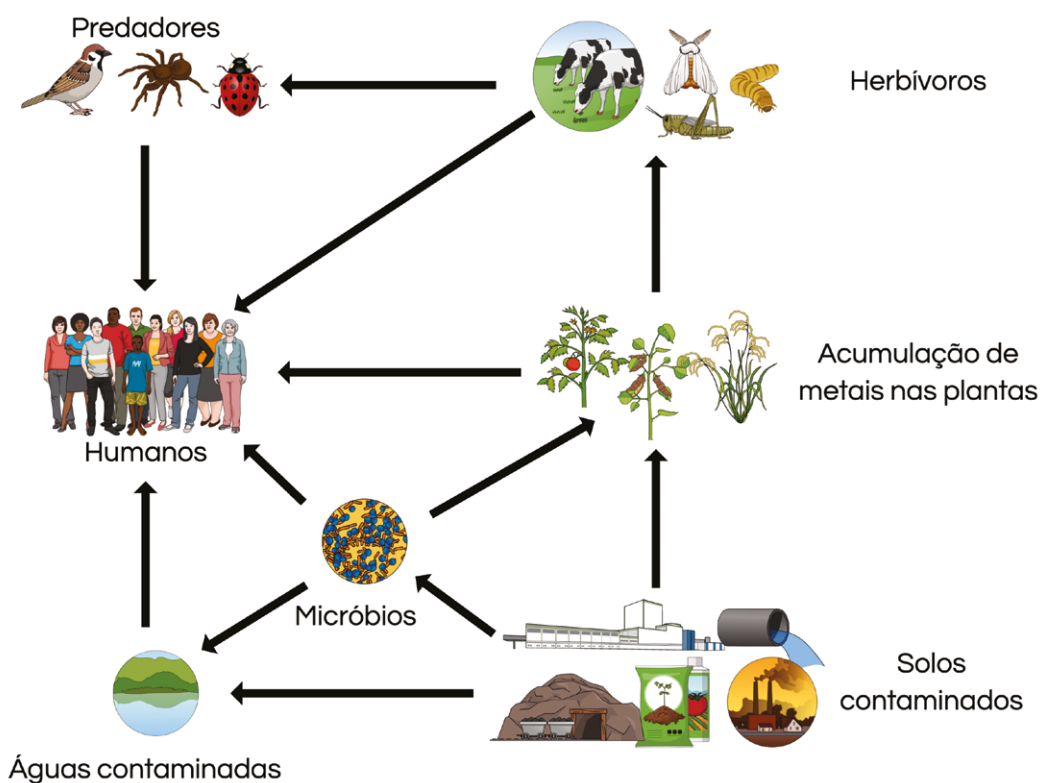


Figura 1 – Esquema representativo das diferentes vias pelas quais os metais acumulados no solo podem passar para diferentes partes do ecossistema.

As concentrações elevadas de metais pesados podem desestabilizar os processos do solo que são mediados por micróbios, como a decomposição, que fica mais lenta em solos com grandes quantidades de metais pesados [47-49]. Assim, para além do efeito direto nas plantas, a poluição por metais pesados leva também à mudança da composição e diversidade do microbioma (conjunto de microrganismos presentes num determinado local) do solo [47-49] e entre os micróbios e as plantas, já que os microbiomas do solo e das plantas estão altamente interconectados [50,51]. Estas alterações podem afetar indiretamente a resposta das plantas a *stress* biótico e abiótico [50,52,53]. Ainda assim, a ecologia e evolução do microbioma são componentes da resposta dos ecossistemas à poluição por metais pouco exploradas e a maioria dos estudos não investiga quais as consequências das mudanças no microbioma do solo e da planta para a restante rede trófica [51,53].

A transferência e a bioacumulação de metais nos diferentes ecossistemas dependem não só das propriedades dos metais, mas também de como as plantas e animais lidam com a presença de metais e a estrutura da cadeia trófica. Por exemplo, Butt *et al.* [54] observaram que a acumulação de metais variava não só com a concentração no solo, mas também

com o mecanismo de absorção, com o zinco e o cádmio a serem mais acumulados pelas plantas (por partilharem o mesmo tipo de transportador) do que o chumbo. Também verificaram que os gafanhotos acumulavam mais metais que os afídios, muito provavelmente devido ao modo como se alimentam: os afídios (que se alimentam do floema das plantas) absorvem os metais na sua forma iónica, enquanto os gafanhotos (que mastigam a folha) ingerem material foliar onde estão guardados os metais. Curiosamente, observaram que as joaninhas (predadores de afídios) também acumulavam mais metais, sugerindo que a acumulação de metais para o terceiro nível trófico pode ocorrer, mesmo quando existe pouca concentração de metais no segundo nível trófico. Não obstante, um estudo por Naikoo *et al.* [45] demonstrou que a bioacumulação e transferência do chumbo entre afídios e joaninhas era baixa, sugerindo que a transferência de metais através da cadeia trófica vai depender muito do metal em estudo.

Para além do modo de alimentação, o ambiente onde os organismos vivem também é determinante para prever a quantidade de metais que se pode acumular. Nomeadamente, os isópodes detritívoros que vivem em solos com uma elevada concentração de metais na camada em decomposição e se alimen-

tam de matéria orgânica contaminada, têm níveis de acumulação de metais muito superior à de, por exemplo, invertebrados do género *Coleoptera*, que não estão em contacto com essa camada do solo [55]. Enquanto alguns invertebrados apresentam modificações comportamentais para evitar plantas com alto teor de metais pesados [38,43] outros invertebrados tiram partido da presença de metais nas plantas e acumulam-nos como defesa contra predadores [43,56,57], o que pode transportar o metal mais acima na cadeia alimentar [6,54].

A passagem de metais pesados para mamíferos ou aves é feita maioritariamente através de ingestão de animais ou plantas contaminadas, embora possa também ser feita através de absorção pela pele, transferência pela placenta (no caso dos mamíferos), inalação, etc. [6,58]. Similarmente aos invertebrados, a passagem dos metais depende não só da quantidade acumulada na planta, mas também da espécie a ser consumida, do tipo de alimentação, do tipo de metal a ser acumulado, etc. [6]. Por exemplo, nos mamíferos é mais provável ocorrer a excreção do excesso de metais essenciais do que metais não essenciais [59,60]. Animais como vacas, ovelhas, cabras e cavalos podem ser frequentemente expostos a plantas contaminadas por metais pesados, uma vez que consomem uma grande quantidade de plantas numa única zona [6]. No entanto, a quantidade de metais consumidos vai depender se as plantas são hiperacumuladoras ou não hiperacumuladoras e do tipo de alimentação dos animais: por exemplo, as vacas e cabras consomem folhas e não raízes, enquanto javalis consomem mais raízes e potencialmente também solo [61,62].

No caso dos humanos, a fonte mais comum de contaminação com metais pesados é através da água e dos alimentos [63,64], ou seja, através de colheitas plantadas em solos contaminados, de animais que se alimentaram de pastos contaminados, ou de predadores que se alimentaram de animais contaminados. Algumas das fontes mais consistentes de contaminação de metais são os fertilizantes à base

de fósforo [7,65,66], o uso de pesticidas com metais como compostos ativos [67] ou aplicação de efluentes de esgoto como fertilizantes em campos agrícolas [64,68,69]. A ingestão de plantas crescidas nestes campos contaminados pode levar à contaminação dos humanos, principalmente através da ingestão de tubérculos, uma vez que a maior parte das plantas cultivadas não são hiperacumuladoras.

Como os metais são bastante estáveis no solo, a eliminação destes tem de ser feita de forma ativa pelo Homem [7]. Os dois mecanismos atualmente usados para a descontaminação dos solos são técnicas físico-químicas (que são altamente dispendiosas e muitas vezes utilizam compostos difíceis de sintetizar [7,70]) ou a fitorremediação por plantas (em que as plantas absorvem e acumulam os contaminantes do solo) que depois são colhidas e tratadas em instalações apropriadas [7]. Este último método é uma alternativa mais sustentável e amiga do ambiente, sendo também pouco dispendiosa, embora necessite de tempo para as plantas crescerem. Para esta estratégia ser eficaz é necessário estudar previamente o tipo de contaminação do solo e escolher as plantas que acumulem os metais presentes em maiores concentrações no local. A combinação da fitorremediação com a utilização de adubos ácidos que aumentem a disponibilidade dos metais no solo e facilitem a absorção pelas plantas poderá ser uma estratégia a longo prazo para eliminar os resíduos de metais pesados do solo [6,7].

Agradecimentos

À Marta Santos e à Catarina Santos por comentários construtivos durante a escrita deste artigo. À FCT (CEECIND/02616/2018) e à *L'Oréal Women in Science* pelo financiamento.

Nota

¹Apesar de haver diversas definições de metais pesados, neste artigo este termo refere-se aos metais e metalóides que são tóxicos para organismos vivos, mesmo quando presentes em baixas quantidades.

Referências

- [1] G. R. Cramer, K. Urano, S. Delrot, M. Pezzotti, K. Shinozaki, *BMC Plant Biol.* **2011**, *11*, 1-14. DOI: 10.1186/1471-2229-11-163.
- [2] S. L. Kochhar, S. K. Gujral, in *Plant Physiology: Theory and Application* **2020**, 545-589.
- [3] G. Petschenka, A. A. Agrawal, *Curr. Opin. Insect Sci.* **2016**, *14*, 17-24. DOI: 10.1016/j.cois.2015.12.004.
- [4] M. Erb, *Trends Plant Sci.* **2018**, *23*, 187-194. DOI: 10.1016/j.tplants.2017.11.005.
- [5] European Environment Agency, EEA, 2015, *European environment — state and outlook 2015: Assessment of global megatrends* (Copenhaga, 2015).
- [6] J. E. Gall, R. S. Boyd, N. Rajakaruna, *Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*, 201. DOI: 10.1007/s10661-015-4436-3.
- [7] S. Ashraf, Q. Ali, Z. A. Zahir, S. Ashraf, H. N. Asghar, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *174*, 714-727. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.068.
- [8] C. Poschenrieder, R. Tolrà, J. Barceló, *Trends Plant Sci.* **2006**, *11*, 288-295. DOI: 10.1016/j.tplants.2006.04.007.
- [9] N. Rascio, F. Navari-Izzo, *Plant Sci.* **2011**, *180*, 169-181. DOI: 10.1016/j.plantsci.2010.08.016.
- [10] D. J. Ballhorn, S. Kautz, M. Heil, A. D. Hegeman, *Plant Signal. Behav.* **2009**, *4*, 743-745. DOI: 10.4161/psb.4.8.9088.
- [11] R. L. Woodman, G. W. Fernandes, *Oikos* **1991**, *60*, 11-19. DOI: 10.2307/3544986.

- [12] P. W. Lucas, I. M. Turner, N. J. Dominy, N. Yamashita, *Ann. Bot.* **2000**, *86*, 913–920. DOI: 10.1006/anbo.2000.1261.
- [13] J. X. Becerra, *Am. Zool.* **2001**, *41*, 865–876. DOI: 10.1093/icb/41.4.865.
- [14] D. A. Levin, *Annu. Rev. Ecol. Syst.* **1976**, *7*, 121–159. DOI: 10.1146/annurev.es.07.110176.001005.
- [15] I. Kaplan, R. Halitschke, A. Kessler, S. Sardanelli, R. F. Denno, *Ecology* **2008**, *89*, 392–406. DOI: 10.1890/07-0471.1.
- [16] M. G. Bidart-Bouzat, *J. Integr. Plant Biol.* **2008**, *50*, 1339–1354. DOI: 10.1111/j.1744-7909.2008.00751.x.
- [17] A. Mithöfer, W. Boland, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2012**, *63*, 431–450. DOI: 10.1146/annurev-arplant-042110-103854.
- [18] I. Kaplan, *PLoS Biol.* **2012**, *10*, e1001437. DOI: 10.1371/journal.pbio.1001437.
- [19] A. Katsanis, S. Rasmann, K. A. Mooney, *PLoS One* **2016**, *11*, 1–17. DOI: 10.1371/journal.pone.0155716.
- [20] A. C. Hörger, H. N. Fones, G. M. Preston, *Front. Plant Sci.* **2013**, *4*, 1–11. DOI: 10.3389/fpls.2013.00395.
- [21] R. S. Boyd, *New Phytol.* **2004**, *162*, 563–567. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2004.01079.x.
- [22] P. Zornoza, S. Vázquez, E. Esteban, M. Fernández-Pascual, R. Carpena, *Plant Physiol. Biochem.* **2002**, *40*, 1003–1009. DOI: 10.1016/S0981-9428(02)01464-X.
- [23] T. Watanabe, M. Osaki, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2006**, *33*, 1247–1260. DOI: 10.1081/CSS-120003885.
- [24] N. Rascio, F. D. Vecchia, N. La Rocca, R. Barbato, C. Pagliano, M. Raviolo, C. Gonnelli, R. Gabrielli, *Environ. Exp. Bot.* **2008**, *62*, 267–278. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2007.09.002.
- [25] J. L. Hall, *J. Exp. Bot.* **2002**, *53*, 1–11. DOI: 10.1093/jxb/53.366.1.
- [26] G.R. Rout, J. Panigrahi, *Analysis of Signaling Pathways During Heavy Metal Toxicity: A Functional Genomics Perspective*, in *Elucidation of Abiotic Stress Signaling in Plants*, G. K. Pandey (Ed), Springer, Nova Iorque, **2015**, 295–322. DOI: 10.1007/978-1-4939-2540-7.
- [27] U. Krämer, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2010**, *61*, 517–534. DOI: 10.1146/annurev-arplant-042809-112156.
- [28] E. M. Jhee, R. S. Boyd, M. D. Eubanks, *New Phytol.* **2005**, *168*, 331–344. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2005.01504.x.
- [29] R. Kastori, M. Petrović, N. Petrović, *J. Plant Nutr.* **1992**, *15*, 2427–2439. DOI: 10.1080/01904169209364485.
- [30] P. Das, S. Samantaray, G. R. Rout, *Environ. Pollut.* **1997**, *98*, 29–36. DOI: 10.1016/S0269-7491(97)00110-3.
- [31] B. D. Jaffe, M. E. Ketterer, S. M. Shuster, *J. Plant Ecol.* **2018**, *11*, 553–559. DOI: 10.1093/jpe/rtx020.
- [32] A. Manara, E. Fasani, A. Furini, G. DalCorso, *Plant Cell Environ.* **2020**, *43*, 2969–2986. DOI: 10.1111/pce.13821.
- [33] R. S. Boyd, *Plant Sci.* **2012**, *195*, 88–95. DOI: 10.1016/j.plantsci.2012.06.012.
- [34] R. S. Boyd, S. N. Martens, *Chemoecology* **1998**, *8*, 1–7. DOI: 10.1007/s000490050002.
- [35] A. Mohiley, K. Tielbörger, M. Seifan, M. Gruntman, *Funct. Ecol.* **2020**, *34*, 658–668. DOI: 10.1111/1365-2435.13502.
- [36] M. Llugany, S. R. Martin, J. Barceló, C. Poschenrieder, *Plant Cell Rep.* **2013**, *32*, 1243–1249. DOI: 10.1007/s00299-013-1427-0.
- [37] S. P. Ribeiro, V. Londe, A. P. Bueno, J. S. Barbosa, T. L. Corrêa, T. Soeltl, M. Maia, V. D. Pinto, G. de F. Duelli, H. C. de Sousa, A. R. Kozovits, H. A. Nalini, *Plant Species Biol.* **2017**, *32*, 147–155. DOI: 10.1111/1442-1984.12136.
- [38] C. F. Quinn, J. L. Freeman, J. B. Reynolds, J. J. Cappa, S. C. Fakra, M. A. Marcus, S. D. Lindblom, E. K. Quinn, L. E. Bennett, E. A. H. Pilon-Smits, *BMC Ecol.* **2010**, *10*, 19. DOI: 10.1186/1472-6785-10-19.
- [39] D. P. Godinho, H. C. Serrano, A. Bernardes, D. Silva, C. Branquinho, S. Magalhães, R. S. Boyd, *Front. Plant Sci.* **2018**, *9*, 1723. DOI: 10.3389/fpls.2018.01723.
- [40] A. Loria, M. E. Cristescu, A. Gonzalez, *Evol. Appl.* **2019**, *12*, 1259–1273. DOI: 10.1111/eva.12782.
- [41] T. K. S. Janssens, D. Roelofs, N. M. Van Straalen, *Insect Sci.* **2009**, *16*, 3–18. DOI: 10.1111/j.1744-7917.2009.00249.x.
- [42] C. Baumann, A. Beil, S. Jurt, M. Niederwanger, O. Palacios, M. Capdevila, S. Atrian, R. Dallinger, O. Zerbe, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 4617–4622. DOI: 10.1002/anie.201611873.
- [43] J. L. Freeman, C. F. Quinn, M. A. Marcus, S. Fakra, E. A. H. Pilon-Smits, *Curr. Biol.* **2006**, *16*, 2181–2192. DOI: 10.1016/j.cub.2006.09.015.
- [44] T. J. S. Merritt, A. J. Bewick, *Front. Genet.* **2017**, *8*, 1–6. DOI: 10.3389/fgene.2017.00172.
- [45] M. I. Naikoo, M. I. Dar, F. A. Khan, F. Raghib, N. Rajakaruna, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 23460–23470. DOI: 10.1007/s11356-019-05624-x.
- [46] J. Babin-Fenske, M. Anand, *Restor. Ecol.* **2010**, *18*, 73–84. DOI: 10.1111/j.1526-100X.2010.00665.x.
- [47] Y. Xie, J. Fan, W. Zhu, E. Amombo, Y. Lou, L. Chen, J. Fu, *Front. Plant Sci.* **2016**, *7*, 1–12. DOI: 10.3389/fpls.2016.00755.
- [48] Y. P. Chen, Q. Liu, Y. J. Liu, F. A. Jia, X. H. He, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4–9. DOI: 10.1038/srep04287.
- [49] X. Li, D. Meng, J. Li, H. Yin, H. Liu, X. Liu, C. Cheng, Y. Xiao, Z. Liu, M. Yan, *Environ. Pollut.* **2017**, *231*, 908–917. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.08.057.
- [50] C. R. Fitzpatrick, Z. Mustafa, J. Viliunas, *J. Evol. Biol.* **2019**, *32*, 438–450. DOI: 10.1111/jeb.13426.
- [51] B. Koskella, L. J. Hall, C. J. E. Metcalf, *Nat. Ecol. Evol.* **2017**, *1*, 1606–1615. DOI: 10.1038/s41559-017-0340-2.
- [52] C. J. Hubbard, B. Li, R. McMinn, M. T. Brock, L. Maignien, B. E. Ewers, D. Kliebenstein, C. Weinig, *Mol. Ecol.* **2019**, *28*, 1801–1811. DOI: 10.1111/mec.14989.
- [53] B. Koskella, J. Bergelson, *Phil. Trans. R. Soc. B* **2020**, *375*, 20190604. DOI: 10.1098/rstb.2019.0604.
- [54] A. Butt, Qurat-ul-Ain, K. Rehman, M. X. Khan, T. Hesselberg, *Environ. Monit. Assess.* **2018**, *190*, 698. DOI: 10.1007/s10661-018-7051-2.
- [55] A. Heikens, W. J. G. M. Peijnenburg, A. J. Hendriks, *Environ. Pollut.* **2001**, *113*, 385–393. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00179-2.
- [56] R. S. Boyd, M. A. Wall, T. Jaffré, *Insect Sci.* **2006**, *13*, 271–277. DOI: 10.1111/j.1744-7917.2006.00094.x.
- [57] R. S. Boyd, *Am. Midl. Nat.* **2009**, *146*, 186–198. DOI: 10.1674/0003-0031(2001)146.
- [58] N. van den Brink, D. Lammertsma, W. Dimmers, M. C. Boerwinkel, A. van der Hout, *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 245–251. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.07.013.
- [59] K. Veltman, M. A. J. Huijbregts, T. Hamers, S. Wijnhoven, A. J. Hendriks, *Environ. Toxicol. Chem.* **2007**, *26*, 1488–1496. DOI: 10.1897/06-518R.1.
- [60] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Br. Med. J.* **1949**, *2*, 1355. DOI: 10.1136/bmj.2.4640.1355-a.
- [61] M. M. Reglero, L. Monsalve-González, M. A. Taggart, R. Mateo, *Sci. Total Environ.* **2008**, *406*, 287–297. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.001.
- [62] M. M. Reglero, M. A. Taggart, L. Monsalve-González, R. Mateo, *Environ. Pollut.* **2009**, *157*, 1388–1395. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.11.036.
- [63] P. Zhuang, M. B. McBride, H. Xia, N. Li, Z. Li, *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 1551–1561. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.10.061.
- [64] Q. Cai, M. L. Long, M. Zhu, Q. Z. Zhou, L. Zhang, J. Liu, *Environ. Pollut.* **2009**, *157*, 3078–3082. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.05.048.
- [65] Z. Atafar, A. Mesdaghinia, J. Nouri, M. Homae, M. Yunesian, M. Ahmadi-moghaddam, A. H. Mahvi, *Environ. Monit. Assess.* **2010**, *160*, 83–89. DOI: 10.1007/s10661-008-0659-x.
- [66] W. Jiao, W. Chen, A. C. Chang, A. L. Page, *Environ. Pollut.* **2012**, *168*, 44–53. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.03.052.
- [67] P. Schlegel, S. Durosoy, A. W. Jongbloed, *Trace elements in animal production systems (Wageningen Academic Publishers, Países Baixos)*, **2008**. DOI: 10.3920/978-90-8686-638-0.
- [68] F. A. Nicholson, S. R. Smith, B. J. Alloway, C. Carlton-Smith, B. J. Chambers, *Sci. Total Environ.* **2003**, *311*, 205–219. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00139-6.
- [69] M. Muchuweti, J. W. Birkett, E. Chinyanga, R. Zvauya, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester, *Agric. Ecosyst. Environ.* **2006**, *112*, 41–48. DOI: 10.1016/j.agee.2005.04.028.
- [70] S. Xia, Z. Song, P. Jeyakumar, S. M. Shaheen, J. Rinklebe, Y. S. Ok, N. Bolan, H. Wang, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *49*, 1027–1078. DOI: 10.1080/10643389.2018.1564526.

>

Inês Fragata

Centro de Ecologia, Evolução e Alterações Ambientais e da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

É Investigadora Júnior do Centro de Ecologia, Evolução e Alterações Ambientais e da Faculdade de Ciências da

Universidade de Lisboa. Estuda como é que a evolução da competição entre herbívoros é afetada por fatores abióticos e bióticos, ao nível genómico e fenotípico.

irfragata@fc.ul.pt

ORCID.org/0000-0001-6865-1510

Fitorremediação Assistida: uma Alternativa Sustentável para a Limpeza de Solos

>
 A. P. Pinto
 Ana V. Dordio
 T. Ferreira
 Jorge M. S. Faria
 C. Barrocas Dias
 D. M. Teixeira
 A. J. Palace Carvalho

Assisted Phytoremediation: a Sustainable and Reliable Approach for Soil Clean-up.

Soil pollution by metals and/or metalloids is a current environmental concern. In this context, phytoremediation techniques emerge as efficient rehabilitation alternatives, which use beneficial plants and microorganisms. Phytoextraction is one of the most used remediation techniques for the cleaning of soils polluted by metals and/or metalloids. Plant species used in phytoextraction must be able to uptake metals and/or metalloids through the root, promote its translocation to the aerial part and develop inactivation/detoxification mechanisms in plant tissues, avoiding phytotoxic effects that impair plant development. The efficiency of the phytoextraction process can be improved using innovative strategies that promote symbiotic associations between microorganisms and host plants. Indeed, the use of microorganisms in mutualistic relationship with hyperaccumulating plants has shown to have benefits, being one of the most promising and sustainable remediation strategies.

A poluição dos solos por metais e/ou metalóides é uma preocupação ambiental crescente. Neste contexto, as técnicas de fitorremediação surgem como alternativas de reabilitação eficientes, que utilizam plantas e microrganismos benéficos. Uma das técnicas de remediação mais utilizada na limpeza de solos poluídos por metais e/ou metalóides é a fitoextração. As espécies de plantas utilizadas na fitoextração devem ser capazes de absorver o metal e/ou metalóide através da raiz, promover a sua translocação para a parte aérea e ainda desenvolver mecanismos de inativação/desintoxicação nos tecidos vegetais, evitando efeitos fitotóxicos que prejudiquem o desenvolvimento da planta. A eficiência do processo de fitoextração pode ser melhorada recorrendo ao uso de estratégias inovadoras que promovam associações simbióticas entre microrganismos e plantas hospedeiras. Com efeito, o uso de microrganismos em relação mutualista com plantas hiperacumuladoras mostrou ter benefícios, sendo uma das estratégias de remediação mais promissora e sustentável.

1. Introdução

A poluição ambiental por metais e/ou metalóides é um problema atual grave, na medida em que solos e recursos aquáticos se tornam cada vez mais contaminados, ameaçando ecossistemas terrestres, águas superficiais e subterrâneas, bem como a segurança alimentar e a saúde humana [1]. As atividades antrópicas são as que mais contribuem para o aumento de áreas contaminadas por estes poluentes. Atividades relacionadas com a queima de combustíveis fósseis, atividades extrativas e industriais, utilização excessiva de fertilizantes e pesticidas são responsáveis pelo crescente

aumento de áreas contaminadas, as quais devem ser remediadas para prevenir ou mitigar a transferência de contaminantes para outras áreas terrestres, atmosfera ou ambientes aquáticos [1-4].

Quando a concentração de metais (especialmente metais pesados – MPs) está acima de um valor padrão legal definido, a água, o ar e os solos são descritos como poluídos e a remediação ambiental torna-se fundamental para diminuir o risco potencial de contaminação da cadeia alimentar e outros riscos de saúde associados. A presença acima de certos limites de metais e/ou

metaloides no solo pode limitar o desenvolvimento e o crescimento das plantas e representa um perigo para a saúde de humanos e animais, dado que podem ser bioacumulados e/ou sofrer biomagnificação ao longo da cadeia alimentar [5].

Nas últimas décadas, diferentes metodologias físicas, químicas e biológicas foram utilizadas na tentativa de remediar solos contaminados por metais e/ou metaloides [6,7]. Entre as diferentes abordagens para a recuperação/remediação de solos contaminados por metais (especialmente MPs) e/ou metaloides, tem sido dada especial atenção às tecnologias de fitorremediação (*green and clean technologies*). A fitorremediação é baseada em estratégias de reabilitação eficientes, de baixo custo e amigas do ambiente, que utilizam plantas e microrganismos associados para absorver, acumular, imobilizar/estabilizar ou biodegradar poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em diferentes matrizes ambientais (ar, solo e água). A fitorremediação engloba um conjunto de tecnologias sustentáveis, capazes de promover e melhorar a microflora nativa, bem como os aspetos físicos, químicos e biológicos dos solos, aumentando assim a saúde e a fertilidade dos mesmos [1,5,8,9]. Algumas das técnicas de fitorremediação mais utilizadas são descritas e representadas na Tabela 1 e na Figura 1, respetivamente.

Tabela 1 - Técnicas de fitorremediação mais extensamente utilizadas (adaptada da referência [1]).

Técnica	Descrição
Fitoextração	Absorção de poluentes (ex. MPs) pelas raízes das plantas e sua translocação e subsequente acumulação na parte aérea.
Fitoestabilização	Imobilização de poluentes (ex. MPs) na zona radicular, reduzindo a lixiviação do metal e a dispersão aérea de partículas de solo contaminadas.
Rizodegradação	Biodegradação de poluentes orgânicos na rizosfera das plantas.
Fitodegradação	Através do seu metabolismo, a planta transforma, decompõe, estabiliza ou volatiliza compostos orgânicos com estruturas mais complexas em compostos mais simples.
Fitovolatilização	Absorção de poluentes (ex. Hg, Se) pelas raízes das plantas e sua transformação em formas voláteis que são transferidas para a atmosfera.

Os mecanismos e a eficiência da fitorremediação dependem de vários fatores, como a classe de poluentes, a sua biodisponibilidade (principalmente em solos), as características físicas e químicas da matriz e ainda a espécie de plantas [5,10]. De entre as técnicas apresentadas na Tabela 1 e na Figura 1, a fitoextração é uma das mais aplicadas, visto ser muito eficiente e promissora na remediação de solos poluídos por metais e/ou metaloides [1]. Existe um grande número de diferentes espécies de plantas e ecótipos referidos na literatura com potencial para fins de fitoextração.

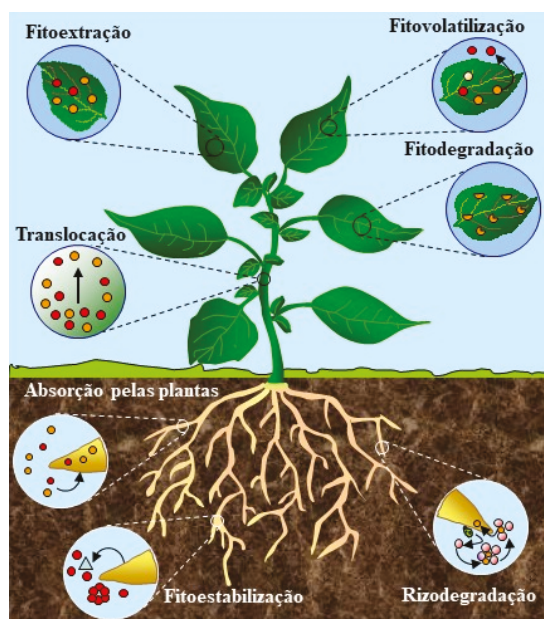


Figura 1 - Técnicas de fitorremediação (adaptada da referência [1]).

2. Fitoextração

A fitoextração consiste na absorção de contaminantes do solo, água, águas residuais ou sedimentos pelas raízes das plantas e na sua translocação e acumulação na biomassa acima do solo, ou seja, na parte aérea [1,2]. Plantas capazes de acumular metais e/ou metaloides são desenvolvidas em ambientes contaminados e a biomassa acima do solo, enriquecida nestes poluentes, é posteriormente recolhida, resultando este procedimento na remoção de uma fração do(s) contaminante(s). A fitoextração é a principal e mais útil técnica de fitorremediação para remoção de MPs de solos poluídos, sendo uma das tecnologias mais aplicadas e promissoras na recuperação de solos poluídos por este tipo de contaminantes [1]. A translocação do metal para a parte aérea é um processo bioquímico crucial, desejável para uma eficiente fitoextração, visto a colheita da biomassa da raiz não ser, geralmente, um processo viável.

A fitoextração tem vantagens importantes: i) não danifica/altera a paisagem; ii) preserva o ecossistema; iii) é considerada uma das técnicas mais promissoras, sob o ponto de vista económico, devido aos baixos custos envolvidos. O sucesso desta técnica é fortemente determinado pela quantidade de biomassa vegetal produzida e pela concentração de metais nos tecidos vegetais. Assim, plantas com elevado potencial de fitoextração são aquelas que apresentam uma elevada absorção radicular e um sistema de transporte eficiente da raiz para a parte aérea, combinados com uma tolerância elevada ao metal e/ou metaloide.

A realidade é que altos níveis de metais e/ou metaloides podem ser tóxicos para a maioria das plantas e prejudicar o metabolismo celular, reduzir o crescimento e restringir a fitoextração. A maioria dos metais e/ou

metaloides é facilmente absorvida pelas plantas e pode bioacumular-se em diferentes órgãos [11] podendo, desta forma, prejudicar o metabolismo celular quando presente em quantidades suficientemente elevadas. Mecanismos biológicos que podem ser afetados incluem atividade enzimática, estrutura das proteínas, balanço hídrico, respiração e conteúdo de ATP, fotossíntese, divisão da planta e morfogênese [1,2]. Uma consequência bastante comum da acumulação de metais e/ou metaloides é o aumento da produção de espécies reativas de oxigênio (ROS), devido à interferência dos metais com o transporte de elétrons [10]. O aumento da produção de ROS expõe as células ao *stress oxidativo*, conduzindo à peroxidação lipídica com consequentes danos em importantes biomoléculas (lípidos das membranas, proteínas, constituintes dos cloroplastos, ácidos nucleicos, etc.) [12]. As plantas recorrem a uma série de mecanismos de defesa para controlar a absorção, acumulação e translocação desses elementos e para desintoxicá-los, excluindo as formas iônicas livres do citoplasma. Uma estratégia comumente empregue consiste na imobilização no apoplasto pela sua ligação a ácidos orgânicos [12] ou a grupos aniônicos presentes na parede celular, evitando assim a absorção pelas células da raiz [12,13]. A maioria dos metais que entra na planta é mantida nas células da raiz, sendo inativados por complexação com aminoácidos, ácidos orgânicos, peptídeos de ligação e/ou por compartimentação nos vacúolos [12]. Estes processos restringem muito a translocação para os órgãos da parte aérea, protegendo assim o metabolismo das células fotossintéticas de consequentes danos.

Existem, no entanto, plantas capazes de crescer em solos com elevadas concentrações de metais e/ou metaloides, acumulando-os nos seus tecidos em níveis muito superiores aos encontrados na maioria das espécies, sem sofrer efeitos fitotóxicos extensos – designadas por plantas hiperacumuladoras [1]. O conteúdo de metais nestas espécies de plantas excede largamente os níveis que são geralmente aceites como necessários para o crescimento e desenvolvimento normal das plantas. O termo "hiperacumuladora" foi usado pela primeira vez por Brooks e colaboradores [14] para descrever plantas capazes de acumular elevadas quantidades de Ni (> 1000 µg/g de peso seco). As plantas hiperacumuladoras partilham a capacidade de crescer em solos com elevadas concentrações de metais, apresentando uma capacidade superior para a acumulação destes poluentes em órgãos acima do solo, muito além dos níveis encontrados na maioria das espécies, sem manifestarem os efeitos fitotóxicos comuns [12]. Três características básicas distinguem as hiperacumuladoras: uma taxa superior de absorção de metais e/ou metaloides, uma maior e mais rápida translocação da raiz para a parte aérea e uma maior capacidade de desintoxicar/inativar e sequestrar os

metais na parte aérea [12].

Algumas hiperacumuladoras importantes pertencem a famílias como *Brassicaceae*, *Fabaceae*, *Caryophyllaceae*, *Flacourtiaceae*, *Euphorbiaceae*, *Asteraceae*, *Lamiaceae*, *Poaceae*, *Violaceae* e *Scrophulariaceae* [1,2,15]. Espécies hiperacumuladoras como *Thlaspi caerulescens*, *Alyssum bertholonii* e *Arabidopsis halleri* são capazes de acumular contaminantes, mas produzem reduzida biomassa e, por isso, a utilização de espécies com menor capacidade de acumulação, mas que produzem maior biomassa como *Brassica* spp., *Arundo donax* e *Typha* spp. são comumente usadas [1,5,16,17].

Uma planta ideal para a fitoextração de metais e/ou metaloides deve possuir as seguintes características: (a) elevada tolerância ao metal e/ou metaloide acumulado; (b) crescimento rápido e elevada produção de biomassa; (c) elevada capacidade de acumulação na parte aérea da planta; (d) fácil colheita [18]. Um protocolo típico de fitoextração consiste nas seguintes etapas: (a) cultivo da espécie de planta/cultura apropriada no solo contaminado; (b) remoção da biomassa enriquecida nos metais e/ou metaloides (colheita); (c) tratamento pós-colheita (ex. compactação, tratamento térmico), para reduzir o volume e/ou peso da biomassa, considerada como resíduo perigoso, ou para a sua reciclagem a fim de recuperar os elementos que podem ter algum valor económico.

O armazenamento, tratamento e deposição da biomassa vegetal contaminada são de grande preocupação. Uma das abordagens mais económicas para lidar com a biomassa contaminada é o seu uso comercial como fonte de energia [19]. A transformação da biomassa vegetal em energia térmica e elétrica pode ocorrer por diferentes processos termoquímicos [19].

A fitoextração pode, no entanto, apresentar algumas desvantagens: i) as hiperacumuladoras que ocorrem naturalmente em solos metalíferos crescem lentamente e a área remediada é principalmente a localizada junto da raiz (rizosfera); ii) reduzida produção de biomassa vegetal; iii) muitas espécies não se desenvolvem em locais fortemente poluídos por uma multiplicidade de metais e/ou metaloides. A tentativa para desenvolver plantas transgênicas com características mais favoráveis, como elevada produção de biomassa, maior taxa de acumulação de metal, maior tolerância à toxicidade e boa adaptação a uma variedade de condições edafoclimáticas pode trazer grandes vantagens [20]. No entanto, é necessária mais investigação no campo da engenharia genética para melhorar as características de fitoextração de plantas transgênicas e para compreender os mecanismos e a eficácia das técnicas de fitorremediação, a fim de tornar estas tecnologias mais eficazes, economizando tempo e tornando-as economicamente viáveis [20]. Assim, é necessário desenvolver outras estratégias de fitorremediação para solos contaminados por metais e/ou metaloides. As estratégias mais utilizadas para

melhorar a eficiência da fitorremediação/fitoextração são o uso de corretivos de solo (para aumentar ou diminuir a (bio)disponibilidade de metal) e/ou o uso de microrganismos associados.

O ambiente da rizosfera é um *habitat* essencial para protozoários, fungos e bactérias. Estes microrganismos exibem uma diversidade de associações com plantas [11,21]. A associação entre microrganismos e plantas pode ser favorável por aumentar a biodisponibilidade de nutrientes e mitigar os efeitos negativos dos metais nas plantas. Para otimizar os resultados da simbiose entre planta e microrganismo foram realizados muitos estudos com o objetivo de analisar a dinâmica entre plantas, microrganismos e metais e/ou metalóides em ambientes rizosféricos [22-30]. Recentemente, a inoculação de plantas com micróbios selecionados e aclimatados (*bioaugmentation*) e outras técnicas de fitorremediação assistida alcançaram destaque e estão a ser aplicadas em larga escala para descontaminar solos poluídos [20,28,30]. Acredita-se que a interface entre micróbios e raízes de plantas pode influenciar largamente o crescimento e a sobrevivência das plantas.

2.1. Fitoextração assistida por fungos

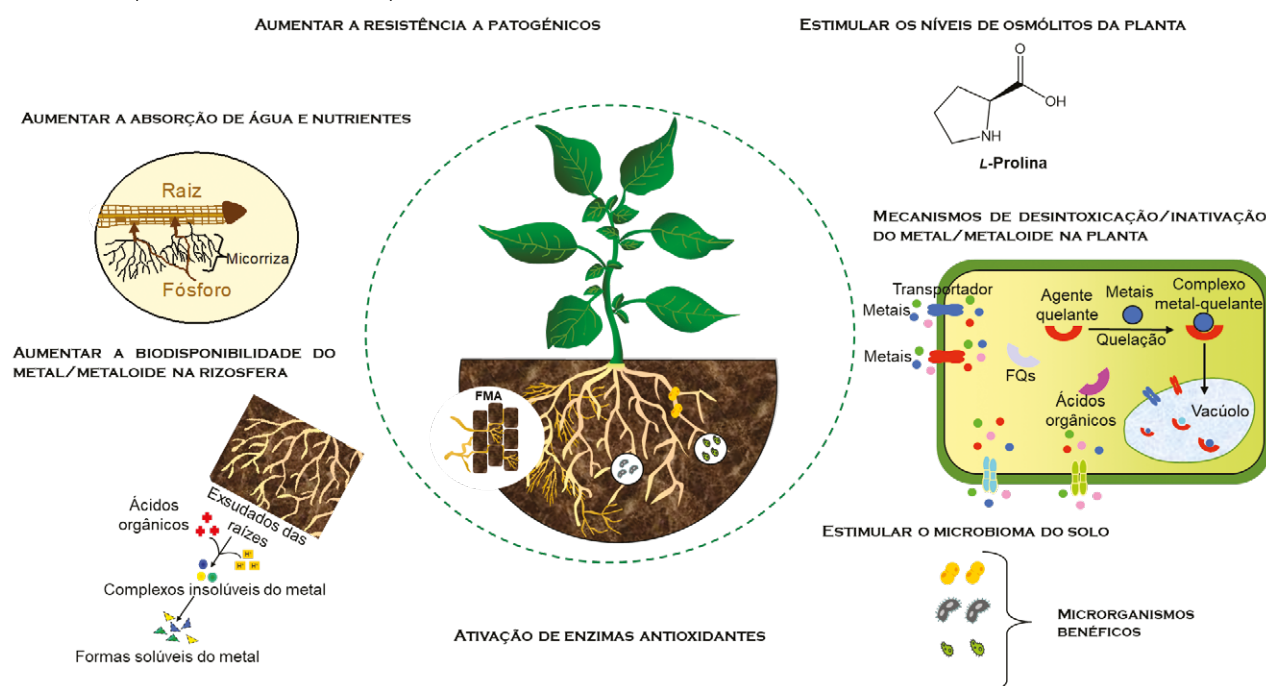
O potencial biotecnológico da utilização de microrganismos para inativar e/ou remover metais e/ou metalóides em solos poluídos e os seus efeitos

benéficos no crescimento das plantas podem auxiliar na implementação de estratégias de remediação sustentáveis e economicamente mais atrativas. A comunidade microbiana da rizosfera pode determinar a biodisponibilidade dos metais e/ou metalóides através da produção de biossurfactantes, ligandos orgânicos (ex., através de degradação microbiana da matéria orgânica do solo) e exsudados (ex., sideróforos), os quais podem alterar a especiação dos metais, influenciando a sua biodisponibilidade e absorção pelas plantas [29,31-34].

Há evidências crescentes de que as interações planta-microrganismos podem definir a eficiência da fitoextração. A inoculação da rizosfera da planta com microrganismos benéficos é uma estratégia frequente para melhorar a eficiência da fitoextração. Em geral, os microrganismos podem melhorar a fitoextração, aumentando: i) a biodisponibilidade de metais e/ou metalóides para a planta; ii) a resistência ao stress biótico e abiótico; iii) a absorção de nutrientes; e ainda desempenham um papel na regulação do crescimento (produção de fito-hormonas) [35] (Figura 2). Os microrganismos podem aumentar a absorção de metais e/ou metalóides pelas plantas através de três mecanismos específicos, *i.e.*, podem aumentar: (1) a área superficial da raiz e densidade de pelos radiculares; (2) a biodisponibilidade do metal e/ou metalóide na rizosfera; e/ou (3) a transferência de metais solúveis da rizosfera para a planta [18] (Figura 2).

Entre as várias estratégias assistidas por ação microbiana propostas na literatura, os fungos micorrízicos arbusculares (FMA) são conhecidos por beneficiarem as plantas hospedeiras, afetando positivamente a

Figura 2 – Vantagens da fitorremediação assistida por fungos micorrízicos arbusculares (FMA). Os fungos MA aumentam o acesso a nutrientes, especialmente fósforo (P), através do aumento do volume do solo que pode ser explorado pelas raízes das plantas, reforçam a resistência a patógenos, estimulam os níveis de osmólitos da planta, produzem agentes quelantes com elevada afinidade para metais e/ou metalóides e melhoram a resposta do sistema antioxidante da planta.



eficiência de fitoextração [36,37].

Os fungos MA são considerados um dos grupos microbianos do solo mais importantes, capazes de afetar a absorção e/ou a imobilização de metais e/ou metaloides, sendo comumente introduzidos no solo para a sua remediação [37-39]. Esta classe de fungos pode facilitar a absorção de nutrientes do solo e auxiliar na sua transferência para a planta hospedeira, sequestrar metais potencialmente fitotóxicos e ainda estimular o microbioma do solo promovendo a biodegradação de poluentes orgânicos [20,29,40]. Os fungos MA pertencem ao filo *Glomeromycota*. As 342 espécies de fungos micorrízicos arbusculares [41] estão distribuídas por 43 gêneros, 12 famílias e quatro ordens de acordo com dados morfológicos e moleculares. Os fungos MA formam associações simbióticas com a maioria das espécies de plantas terrestres. Consequentemente, representam uma parte importante do microbioma do solo, fornecendo aos seus hospedeiros vários benefícios, incluindo maior acesso a nutrientes, especialmente P, através do aumento do volume do solo que pode ser explorado e acessível pelas raízes/micélios [20], melhoria na aquisição de água e reforço na resistência a agentes patogênicos [39,42]. Portanto, plantas colonizadas por FMA investem menos energia na extensão do sistema radicular e são mais resistentes ao stress hídrico e a ataques de agentes patogênicos [43]. Uma maior resistência a agentes patogênicos é alcançada por meio da acidificação da rizosfera e/ou aumento da produção de antibióticos [43].

Os fungos micorrízicos podem também aumentar a resistência das plantas a nível fisiológico. Tem sido mostrado que os FMA podem levar a uma maior resistência aos herbívoros por meio da ação do ácido jasmônico [43]. Além disso, as associações micorrízicas podem promover um encerramento mais rápido dos estomas da folha, prevenindo a murchidão e estimulando os níveis de osmólitos da planta como a prolina [43,44]. Os FMA podem ajudar na fitoextração, tornando os metais e/ou metaloides mais biodisponíveis para absorção pelas plantas ou pela redução da sua toxicidade nas plantas hospedeiras [43,45]. No entanto, a eficiência destes processos de remediação é extremamente dependente das espécies de fungos e ecótipos [43,45]. A seleção do isolado fúngico para uso em fitorremediação determina qual a espécie de planta que pode ser escolhida para a aplicação. Obviamente, para serem capazes de exercer um efeito benéfico sobre a eficácia da fitoextração, os fungos micorrízicos devem primeiro estabelecer uma simbiose micorrízica. Portanto, a capacidade do fungo de sobreviver em áreas contaminadas com metais e/ou metaloides é um pré-requisito para a sua utilização em fitoextração.

Para garantir a sua sobrevivência em solos contaminados com metais e/ou metaloides, os fungos micorrízicos podem usar diferentes mecanismos de defesa extra e intracelulares. Mecanismos extracelulares, tais como quelação, ligação à parede celular ou biossorção podem ser usados para prevenir a absorção do metal. Mecanismos intracelulares, incluindo a quelação e transporte para os compartimentos intracelulares, podem reduzir a concentração no citosol [43,45]. A quelação é o primeiro mecanismo de defesa dos fungos micorrízicos contra as elevadas concentrações de metais e/ou metaloides. De acordo com a literatura, uma grande variedade de diferentes agentes quelantes, excretados por fungos, podem ser capazes de quelar metais [43,45,46]. A quelação é o mecanismo intracelular mais comum para garantir baixas concentrações e inativação de metais livres no citoplasma da planta, e pode ser realizada por ligação a compostos que possuem o grupo tiol (ex., glutatona, fitoquelatinas, metalotioninas) ou ainda por ligação a ácidos orgânicos e aminoácidos [43,47]. Proteínas transportadoras podem aliviar o stress induzido pelo metal por compartimentação subcelular em compartimentos celulares internos como o vacúolo, quer do metal, quer do complexo [43,47].

Outros fatores que podem aliviar o stress de metais e/ou metaloides em plantas micorrizadas é a sua maior produção de biomassa, o que contribui para a diluição do metal [48], sendo que o metal pode também ser imobilizado e compartimentado em hifas extra e intrarradiculares [48,49]. Em particular, alguns FMA nativos de locais contaminados podem causar precipitação de metais e/ou metaloides sob a forma de oxalatos [6,29].

Além disso, os fungos MA podem produzir polifosfatos e glicoproteínas como a glomalina, que apresentam elevada capacidade de ligação a metais e/ou metaloides [48,50]. A glomalina é um componente do esporo e da parede celular das hifas com capacidade para sequestrar metais e/ou metaloides. A glomalina libertada pelos FMA pode também contribuir para a melhoria da estrutura do solo, aumentando a agregação de partículas e a estabilização de agregados contra o vento e a erosão hídrica [9]. Excetuando as espécies que compõem o filo *Glomeromycota*, nenhum outro fungo produz esta glicoproteína em quantidades significativas [51].

Fungos MA também podem associar-se a hiperacumuladoras, desempenhando um papel importante na fitoextração e consequente remediação de solos poluídos [52-55]. Estudos recentes mostraram que os FMA podem aumentar a concentração de metais e/ou metaloides bem como o respetivo fator de translocação em plantas hiperacumuladoras, favorecendo processos de fitoextração (ver Tabela 2). A associação entre

FMA e hiperacumuladoras mostrou ter benefícios sobre o uso isolado de hiperacumuladoras, sendo proposta como uma das técnicas de remediação verde mais promissoras [56-58].

A fitotoxicidade dos metais e/ou metalóides e o nível de tolerância das plantas estão intimamente relacionados com as formas armazenadas do metal e a sua mobilidade nos tecidos vegetais [59-61]. Portanto, a distribuição das formas químicas pode ser um dos mecanismos de desintoxicação/inativação de metais mais importantes nas plantas. Foi relatado que os fungos MA podem aumentar a tolerância de *Medicago sativa* L. a Cd, alterando a especiação de Cd em diferentes tecidos vegetais [60-62]. Os fungos MA podem também alterar a expressão dos genes que se relaciona com a tolerância ao metal das plantas hospedeiras [48].

Diferentes estudos publicados reportam que tanto a biomassa da planta hospedeira como a concentração de metais e/ou metalóides nos tecidos podem ser aumentadas por inoculação de FMA, o que se traduz numa maior remoção dos poluentes [37,58,63]. Diferentes plantas hospedeiras, diferentes espécies de fungos, bem como diferentes condições ambientais afetam a resposta estratégica das plantas e, conseqüentemente, podem potencialmente afetar a eficiência do processo de fitoextração [37]. A diversidade funcional é refletida, significativamente, no crescimento da planta, absorção de metais e atividade enzimática [37,64,65]. Em alguns casos, fungos MA contribuem para um armazenamento significativo de metais ao nível da raiz em comparação com o verificado nos tecidos da parte aérea das plantas hospedeiras, favorecendo assim processos de fitoestabilização [37].

Um ponto importante sobre o tratamento de solos poluídos utilizando processos de fitoextração assistida com FMA é a seleção apropriada das espécies de MA [66]. As espécies selecionadas de áreas poluídas com metais têm demonstrado ser as mais eficientes, dado apresentarem maior capacidade para sobreviver sob condições de stress de metal e, portanto, possuírem mecanismos de defesa/tolerância mais eficientes em relação a outras espécies de MA [53,66]. Geralmente, as espécies do género *Glomus* são predominantes na rizosfera de plantas que crescem em solos poluídos por metais e/ou metalóides [66,67]. Fungos MA podem colonizar extensivamente raízes de hiperacumuladoras em solos contaminados por metais, formando relações simbióticas/mutualísticas com as plantas. Em geral, hiperacumuladoras com associações micorrízicas produzem consideravelmente maior biomassa e apresentam um crescimento mais rápido do que plantas na ausência destas associações mutualistas porque os FMA são capazes de aumentar a resistência das plantas à fitotoxicidade do solo, desempenhando um papel fundamental nos processos de fitoextração [6,68,69]. Além disso, a inoculação de fungos MA pode melhorar o desempenho da planta sob stress metálico devido a uma série de mecanismos anteriormente descritos, que envolvem enzimas antioxidantes, peroxidação lipídica e alteração no perfil de aminoácidos solúveis, causados pela relação mutualista entre os fungos e a planta hospedeira [42,70,71]. A contribuição de fungos MA, como *Funneliformis mosseae*, para aumentar a absorção e translocação de Cd e Zn por *Solanum nigrum* foi observada, sem efeitos prejudiciais no crescimento da planta [40]. Este e outros resultados recentes obtidos em estudos de fitorremediação/fitoextração assistida por fungos MA são descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados recentes obtidos em estudos de fitorremediação/fitoextração assistida por fungos MA.

Fungos MA	Metal/ Metalóide	Planta	Efeito biológico no hospedeiro	Ref.
<i>Funneliformis mosseae</i>	Cu, Pb, Zn	<i>Glycine max</i> (L.) Merr.	Promoveu o crescimento e absorção de P. Mitigou a toxicidade causada por Cu, Pb e Zn.	[72]
<i>Claroideoglomus etunicatum</i>	La	<i>Zea mays</i> L.	Aumentou a produção de biomassa da raiz e da parte aérea e a absorção de nutrientes (K, P, Ca e Mg). Verificou-se o enriquecimento diferencial da diversidade microbiana da rizosfera (promoção da presença dos géneros <i>Planomicrobium</i> , <i>Lysobacter</i> , <i>Saccharothrix</i> , <i>Agrococcus</i> , <i>Microbacterium</i> , <i>Streptomyces</i> e <i>Penicillium</i> ao invés dos restantes).	[73]
<i>Funneliformis mosseae</i>	Cd, Pb, Zn	<i>Zea mays</i> L.	Promoveu a resposta do sistema antioxidante. Aumentou o crescimento, o conteúdo de clorofila das folhas e a fotossíntese. Verificou-se a variabilidade na resposta fisiológica de acordo com a cultivar, órgão da planta e metal (Pb, Zn ou Cd).	[74]
<i>Funneliformis mosseae</i>	Cd	<i>Sphagneticola calendulacea</i> (L.) Pruski	Aumentou a produção de biomassa e as concentrações de P e Cd na parte aérea. Verificou-se a conversão de Cd em formas menos tóxicas na parte aérea. Verificou-se o transporte de Cd para a parede celular na parte aérea.	[75]
<i>Funneliformis mosseae</i>	Cu	<i>Dysosma versipellis</i> (Hance) M. Cheng	Aumentou consideravelmente a produção de biomassa. Aumentou a resposta antioxidante e a redução da peroxidação lipídica nas folhas.	[76]

Tabela 2 (cont.) - Resultados recentes obtidos em estudos de fitorremediação/fitoextração assistida por fungos MA.

Fungos MA	Metal/ Metalóide	Planta	Efeito biológico no hospedeiro	Ref.
<i>Funneliformis mosseae</i> , <i>Glomus versiforme</i> , <i>Rhizophagus intraradices</i>	Cd, Pb	<i>Zea mays</i> L.	Aumentou o conteúdo de glomalina no solo. Verificou-se a redução da concentração de Cd na planta.	[77]
<i>Funneliformis mosseae</i> , <i>Diversispora spurca</i>	Cd, Pb, Zn	<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers. (bermudagrass)	Verificou-se a modificação da concentração e das características de acumulação.	[78]
<i>Claroideoglossum etunicatum</i>	Cd, La	<i>Zea mays</i> L.	Verificou-se a redução da fitotoxicidade combinada de La e Cd. A absorção e transporte dependeram da colonização.	[79]
<i>Funneliformis mosseae</i> , <i>Rhizophagus irregulares</i> , <i>Claroideoglossum lamellosum</i>	Cr(III), Cr(VI)	<i>Ricinus communis</i> L.	Verificou-se a diminuição da concentração de Cr(VI) no solo.	[80]
<i>Funneliformis mosseae</i> , <i>Rhizophagus intraradices</i>	Cd	<i>Solanum nigrum</i> L.	Aumentou significativamente a produção de biomassa da parte aérea e a concentração de Cd.	[40]
Glomerales - <i>Rhizophagus</i> (25,4%), <i>Funneliformis</i> (19,6%), <i>Claroideoglossum</i> (10,7%)	Sb	<i>Lactuca sativa</i> L., <i>Daucus carota</i> L.	Aumentou a acumulação de Sb. O impacto dos FMA na translocação para a parte aérea dependeu da especiação.	[81]
<i>Rhizophagus intraradices</i>	Cd	<i>Oryza sativa</i> L.	Verificaram-se efeitos significativos na biomassa da raiz e concentração de Cd.	[61]
<i>Rhizophagus irregularis</i>	Cd	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud.	Aumentou o crescimento e a tolerância ao Cd.	[37]
<i>Claroideoglossum claroideum</i> , <i>Claroideoglossum etunicatum</i> , <i>Funneliformis geosporus</i> , <i>Funneliformis mosseae</i> , <i>Rhizoglossum microaggregatum</i> , <i>Rhizophagus intraradices</i>	Hg	<i>Zea mays</i> L.	Verificaram-se alterações no ciclo biogeoquímico de Hg, indicando que os FMA podem alterar a capacidade de ligação deste metal no ambiente e a sua mobilidade na zona da raiz.	[82]
<i>Funneliformis mosseae</i>	Sb	<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.	Aumentou significativamente a produção de biomassa. Aumentaram os fatores de bioconcentração e translocação.	[83]
<i>Claroideoglossum claroideum</i> , <i>Funneliformis mosseae</i>	Cd, Pb	<i>Calendula officinalis</i> L.	Verificou-se uma maior acumulação de metabolitos secundários importantes (fenóis, flavonoides, carotenoides) e aumentou a resposta antioxidante.	[84]
<i>Rhizophagus irregularis</i>	Pb	<i>Trifolium repens</i> L.	Aumentou significativamente a produção de glomalina. Verificou-se alteração no perfil de distribuição do Pb nas raízes e no micélio extrarradicilar.	[51]
<i>Rhizophagus fasciculatus</i>	Cd, Zn	<i>Helianthus annuus</i> L.	Aumentou a produção de biomassa e a acumulação de Cd e Zn na raiz e parte aérea.	[85]
<i>Acaulospora</i> , <i>Glomus</i> , <i>Rhizophagus</i>	Pb	<i>Chrysopogon zizanioides</i> (L.) Roberty, <i>Ricinus communis</i> L.	Verificou-se uma maior translocação de Pb absorvido para a parte aérea.	[86]
<i>Claroideoglossum etunicatum</i>	Pb	<i>Calopogonium mucunoides</i> Desv.	Verificou-se uma maior aquisição de nutrientes (P, S e Fe) e uma redução da produção de ROS.	[87]
<i>Funneliformis mosseae</i>	Cd, Pb	<i>Cajanus cajan</i> (L.) Millsp.	Aumentaram os níveis de glutatona e fitoquelatinas. A inoculação demonstrou um potencial de biorremediação por inoculação dos FMA, podendo auxiliar no crescimento em solos com contaminação múltipla de metais.	[88]

2.2. Fitoextração assistida por bactérias

Entre os microrganismos envolvidos na fitorremediação/fitoextração de metais e/ou metalóides, as bactérias podem também contribuir para uma melhoria significativa da eficiência destes processos: i) alterando a solubilidade, biodisponibilidade e transporte de metais e/ou metalóides e nutrientes; ii) alterando o pH do solo; iii) através da libertação de quelantes (ex., sideróforos, ácidos orgânicos, biossurfactantes, glicoproteínas); iv) através da metilação; v) por solubilização de P ou vi) reações redox [15,26,89,90]. Portanto, as bactérias associadas às plantas podem ser exploradas para melhorar a eficiência dos processos de fitoextração [18,23,91-93]. Além disso, as células bacterianas possuem elevada superfície específica (área de superfície/volume), podendo absorver/adsorver maior quantidade de metal e/ou metalóide do que os componentes inorgânicos do solo, quer por

transporte passivo independente ou por um processo ativo dependente do metabolismo [26].

Vários autores apontaram que os mecanismos de biossorção/bioacumulação bacteriana, juntamente com outros recursos de promoção do crescimento da planta, podem contribuir para um crescimento melhorado desta em solos contaminados por metais e/ou metalóides [26,94].

As bactérias resistentes a metais e/ou metalóides presentes na raiz e na rizosfera podem beneficiar dos exsudados da raiz, mas algumas bactérias entram na planta, sem causar danos, como as endófitas, e podem estabelecer uma associação mutualista [95]. As bactérias endofíticas entram nos tecidos da planta geralmente através da zona da raiz; no entanto, partes aéreas de plantas, como flores, caules e cotilédones também podem ser usados para esta entrada [96]. As bactérias penetram nos

tecidos da planta por meio de radículas em germinação, raízes secundárias, estomas, ou como resultado de dano foliar. As endófitas, uma vez dentro da planta, podem manter-se próximas à área de entrada ou espalhar-se pelos tecidos vegetais. Estes microrganismos podem estar presentes dentro das células, nos espaços intercelulares ou no sistema vascular. A microbiota endofítica pode assim ter vantagens competitivas sobre outras classes de bactérias promotoras do crescimento devido ao seu contacto estreito com a planta [22].

Estudos sugerem que bactérias endofíticas resistentes a metais não protegem apenas as plantas da toxicidade do metal, mas também aumentam a sua bioacumulação em tecidos vegetais com estimulação simultânea do crescimento da planta, melhorando a eficiência da fitorremediação/fitoextração em solos poluídos [22]. Em geral, a maioria dos endófitos é originária das comunidades bacterianas epifíticas na rizosfera ou filosfera ou de outras partes da planta; no entanto, alguns podem ser transmitidos através da semente ou tecidos foliares danificados [28,97]. Em geral, os efeitos benéficos dos endófitos são mais extensos do que os observados por muitas rizobactérias [26].

Os microrganismos endofíticos podem melhorar o crescimento das plantas em solos poluídos com metais e/ou metalóides, agindo como: i) biofertilizantes, aumentando a biodisponibilidade de nutrientes essenciais, nomeadamente N, P e K, a fixação de N_2 e a solubilização de Fe; ii) fitoestimulantes, pela produção

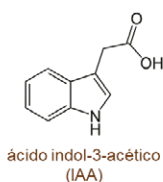
de reguladores de crescimento e hormonas, como o ácido indolacético-IAA, citocininas e outras auxinas; iii) controladores de *stress*, diminuindo a produção de etileno através da síntese de ácido 1-aminociclopropa-*n*-1-carboxílico desaminase-ACC; iv) indutores de defesa da planta contra agentes fitopatogénicos pela produção de sideróforos, antibióticos ou fungicidas, ou induzindo resistência sistémica nas plantas [32,95,98-100] (Figura 3). Algumas bactérias endofíticas podem limitar efetivamente agentes fitopatogénicos através da produção de uma variedade de enzimas hidrolíticas, como quitinases, proteases e glucanases e compostos orgânicos voláteis antimicrobianos [28,101].

A resistência sistémica induzida (RSI) refere-se ao estado de resistência sistémica aumentada para um amplo espectro de patogénicos. A RSI por bactérias endofíticas foi já demonstrada contra fungos, bactérias e vírus patogénicos em muitas espécies de plantas [26,102]. Esta comunidade microbiana é ainda capaz de alterar a capacidade de bioacumulação de metais e/ou metalóides em plantas, excretando substâncias poliméricas extracelulares, consistindo principalmente de polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos e lípidos, os quais desempenham um papel significativo na complexação de metais e/ou metalóides, reduzindo assim a sua bioacessibilidade e biodisponibilidade, bem como de ácidos orgânicos e biosurfactantes que podem aumentar a biodisponibilidade e mobilidade dos metais e/ou metalóides [27,28].

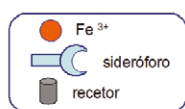
Aumento na absorção de nutrientes nitrogenógeno; fósforo



Produção de fito-hormonas



Produção de sideróforos



Defesa da planta contra fitopatogénicos

Produção de compostos antimicrobianos

- Compostos Antimicrobianos**
- Antibióticos;
 - Enzimas hidrolíticas;
 - Compostos orgânicos voláteis.

Aumento na resistência ao stress

ACC desaminase → Etileno → Maior crescimento da raiz
Modulação da atividade de enzimas antioxidantes ↔ proteção de organelos celulares contra o *stress* oxidativo



Mecanismos de desintoxicação/inativação na planta

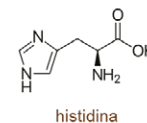
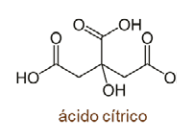
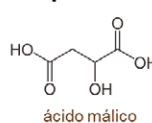


Figura 3 – Vantagens na fitorremediação assistida por bactérias endofíticas. Os microrganismos endofíticos são capazes de promover o crescimento da planta através do aumento da absorção de nutrientes, fixação de N_2 e solubilização de fósforo orgânico e inorgânico. A produção

microbiana de fito-hormonas também afeta o crescimento e desenvolvimento das plantas. Algumas endófitas apresentam mecanismos de desintoxicação para os metais e/ou metalóides, produzem sideróforos, aumentam a resistência ao *stress* biótico e abiótico e protegem contra fitopatogénicos.

Os diferentes metabolitos libertados podem alterar a absorção de metais e/ou metalóides como resultado dos seus efeitos no crescimento da planta e, indiretamente, por meio de reações de acidificação, quelação, precipitação, imobilização e oxidação-redução na rizosfera [26]. Estudos recentes que investigaram o papel dos endófitos na absorção de metais e/ou metalóides pelas plantas demonstraram que a produção de ácidos orgânicos bacterianos específicos (ex., cítrico, oxálico, acético, etc.) podem resultar no aumento da absorção de nutrientes e metais, provavelmente como resultado da diminuição do pH do solo e capacidade de solubilização, melhorando a eficiência dos processos de fitoextração [28,103]. Além disso, uma série de outros efeitos benéficos no crescimento da planta foram atribuídos a endófitos que incluem ajuste osmótico, regulação estomática, modificação da morfologia da raiz e incrementos na taxa metabólica [95].

Nos últimos anos, a fitoextração assistida por endófitos bacterianos tem sido altamente recomendada para limpeza de solos poluídos com metais e/ou metalóides, uma vez que as bactérias endofíticas podem auxiliar as plantas hospedeiras na sua adaptação a condições desfavoráveis do solo, promovendo o crescimento da planta, aliviando a fitotoxicidade e favorecendo a translocação do metal nas plantas [28,30,104].

As bactérias endofíticas estão mais comumente representadas pelos gêneros *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Stenotrophomonas*, *Micrococcus*, *Pantoea* e *Microbacterium* [105]. Recentemente, outros estudos têm mostrado funções benéficas (biocontrole) nas interações entre plantas e gêneros de endófitos bacterianos, como *Chitinophaga* e *Flavobacterium* [106].

A fim de contornar o stress metálico, as bactérias endofíticas desenvolveram vários tipos de mecanismos através dos quais podem aliviar a toxicidade a íons metálicos, incluindo o seu efluxo das células e subsequente precipitação extracelular [28,107], acumulação intracelular [28,108], biotransformação de íons metálicos tóxicos em formas menos tóxicas [28,109], sequestro de metais na superfície celular ou em polímeros intracelulares, e precipitação, adsorção ou biometilação [27,28].

A ligação ao material extracelular pode imobilizar o metal e impedir a sua entrada na célula. Por exemplo, diferentes metais e/ou metalóides podem ligar-se a grupos funcionais aniônicos (ex., grupos tiol, carboxilo, hidroxilo, sulfonato, amina e amida) presentes na superfície das células. Da mesma forma, polímeros extracelulares microbianos, como polissacarídeos e proteínas podem ligar MPs com eficácia [24,110]. Além disso, muitas bactérias medeiam

reações ou produzem metabolitos que resultam na cristalização e precipitação de metais [24,111,112]. Um grande número de bactérias é conhecido por possuir transportadores para promover o efluxo de metais das células em caso de toxicidade ou concentração excessiva [24,113]. As bombas de efluxo promovem o transporte, para o exterior, de agentes químicos indesejáveis à célula através de canais específicos localizados na membrana plasmática, o que possibilita uma diminuição da sua concentração dentro da célula. Este tipo de transportadores é caracterizado por uma alta afinidade para o substrato e, portanto, são capazes de reduzir a carga de metal no citosol.

Várias bactérias desenvolveram um mecanismo de sequestro citosólico para proteção contra metais. Uma vez dentro da célula, os íons metálicos também podem ser compartimentados. Este processo pode constituir um mecanismo de desintoxicação eficaz e os respetivos micróbios podem ser capazes de acumular maiores concentrações intracelulares [24]. Os exemplos incluem a síntese de proteínas de ligação a metais, como as metalotioninas. Estas proteínas são ricas em cisteína, apresentam baixo peso molecular e elevada afinidade por Cd, Cu, Ag, Pb, Hg, etc. A sua produção é induzida pela presença de metais (especialmente MPs) e a sua função primária é a desintoxicação. Além disso, certas bactérias usam a metilação como um mecanismo de resistência ao metal ou mecanismo de desintoxicação. No entanto, este processo é considerado dependente do metal, uma vez que apenas alguns metais sofrem metilação. O Se é um exemplo de um metaloide que apresenta toxicidade reduzida quando metilado [24,114].

Tal como já foi referido anteriormente, as bactérias endofíticas podem aumentar a biodisponibilidade de metais e/ou metalóides em formas pouco solúveis através da produção de biossurfactantes, melhorando assim as taxas de fitoextração [28,97]. Os biossurfactantes são moléculas anfífilas de baixo peso molecular que possuem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, compreendendo uma ampla gama de estruturas químicas, como o ácido micólico, glicolípido, lipopéptido, agregados polissacarídeo-proteína, fosfolípido, ácidos gordos, etc. [26,115]. Estas moléculas são capazes de reduzir a tensão superficial, a concentração micelar crítica e a tensão interfacial, afetando assim a distribuição dos metais entre as fases [28]. Os biossurfactantes secretados interagem e complexam metais insolúveis ligados na interface de partículas de solo da rizosfera, conduzindo a alterações da mobilidade e da biodisponibilidade do metal na solução do solo [22,28]. As interações entre bactérias endofíticas, metais e biossurfactantes podem ser explicadas por uma perspectiva funcional, considerando que o

papel fundamental atribuído aos biossurfactantes é o seu envolvimento na facilitação da absorção de metais e/ou metalóides [28,97].

Wan e colaboradores [116] e Zhang e colaboradores [117] descreveram a capacidade que as bactérias endofíticas podem apresentar para modular a atividade de enzimas antioxidantes como superóxido dismutase, peroxidase, catalase, glutatona peroxidase, ascorbato peroxidase, bem como a

peroxidação lipídica (formação de malondialdeído), na proteção de organelos celulares contra o stress oxidativo. Estudos recentes com plantas hiperacumuladoras revelaram que a inoculação com bactérias endofíticas resistentes a metais e/ou metalóides melhora o crescimento das plantas e acelera o processo de fitoextração em solos contaminados, de forma natural ou artificial, através de um aumento na resposta antioxidante (Tabela 3).

Tabela 3 - Resultados recentes obtidos em estudos de fitorremediação assistida por bactérias.

Bactérias	Metal/ Metalóide	Planta	Efeito biológico no hospedeiro	Ref.
<i>Pseudomonas lurida</i> E0026	Cu	<i>Helianthus annuus</i> L.	Aumentou significativamente a produção de biomassa da raiz e parte aérea. Promoveu uma maior acumulação de Cu, produção de ácido indol-3-acético (IAA) e solubilização de P.	[143]
<i>Bacillus tianshenii</i> , <i>Bacillus aryabhatai</i> , <i>Solibacillus isronensis</i> , <i>Bacillus paranthracis</i> , <i>Bacillus paramycoides</i>	Cd	<i>Phytolacca acinosa</i> Roxb.	Promoveu o crescimento e a acumulação de Cd. Aumentou a biodisponibilidade de Cd.	[144]
<i>Bacillus cereus</i>	Pb, Mn, Cd, Zn	<i>Jatropha curcas</i> L.	Aumentou significativamente a produção de biomassa, a fixação de N ₂ , a solubilização de P e a mobilidade dos metais.	[146]
<i>Rhodococcus qingshengii</i>	Cd, Zn, Ni	<i>Arabidopsis thaliana</i> (L.) Heynh.	Aumentou a eficácia da fitoextração através do aumento da absorção e acumulação. Promoveu um aumento da expressão de genes de transportadores associados a Cd, Zn e Ni.	[75]
<i>Bacillus</i> sp. PS-6	Fe, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Pb, As	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud.	Aumentou a acumulação de Fe, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Pb na raiz e parte aérea. A produção de IAA, sideróforos e enzimas hidrolíticas e lenhínicas resultou na solubilização de nutrientes.	[104]
<i>Acinetobacter baumannii</i> Bac143, <i>Bacillus</i> sp. Bac134, <i>Enterobacter</i> sp. Bac114, <i>Pantoea</i> sp. Bac123, <i>Pseudomonas</i> sp. Bac17, <i>Pseudomonas</i> sp. Bac138, <i>Serratia marcescens</i> Bac156.	Hg	<i>Zea mays</i> L.	Foi observada uma correlação positiva entre resistência ao Hg e a presença de bactérias endofíticas. A inoculação promoveu a bioacumulação e volatilização de Hg.	[146]
<i>Kocuria rhizophila</i>	Cd, Cr, Cu, Ni	<i>Glycine max</i> L.	Aumentou a tolerância aos metais. Aumentou o crescimento e a acumulação e eficiência de fitoextração.	[147]
<i>Pseudomonas libanensis</i>	Ni	<i>Helianthus annuus</i> L.	Aumentou a produção de biomassa, conteúdo em clorofila, prolina e malonaldeído. Aumentou a acumulação de Ni e do fator de translocação.	[148]
<i>Microbacterium</i> sp.	Pb	<i>Pelargonium × hortorum</i> L.H. Bailey	A biodisponibilidade de Pb foi aumentada por redução do pH. Aumentou significativamente a produção de IAA e a atividade da ACC desaminase. Verificou-se uma maior acumulação de Pb e um aumento na produção de biomassa, que levaram a maiores taxas de fitoextração.	[149]
<i>Proteus vulgaris</i> H7, <i>Pseudomonas</i> sp. H15, <i>P. helmanticensis</i> H16	Cd, Zn	<i>Sinapis alba</i> L. cv. Nakielska	Aumentou significativamente a eficiência da fitoextração resultante de maior acumulação de Cd e Zn na parte aérea.	[150]
<i>Burkholderia</i> SaMR10, <i>Sphingomonas</i> SaMR12	Cd	<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern.	Aumentou significativamente o crescimento incluindo comprimento e volume total da raiz. Aumentou a translocação de Cd.	[151]
<i>Rhizobium</i> sp. E20-8 e NII-1	Cd	<i>Pisum sativum</i> L.	Superou a toxicidade do Cd por imobilização extracelular, alocação periplasmática, sequestro citoplasmático e biotransformação. Concentrações mais altas de glutatona permitiram a complexação citosólica, reduzindo os efeitos prejudiciais do Cd e aumentando a tolerância. Promoveu o crescimento da planta, tornando assim a fitoextração mais eficiente.	[152]
<i>Enterobacter</i> sp., <i>Kocuria</i> sp., <i>Kosakonia</i> sp.	As	<i>Solanum nigrum</i> L.	Em parceria, melhoraram o crescimento da planta, além de aumentar a bioacumulação e o transporte de As da raiz para a parte aérea. Promoveram uma melhor nutrição de P, desempenho fotossintético e níveis elevados de glutatona. A parceria manteve níveis elevados de ROS na planta, sem quaisquer efeitos prejudiciais e impulsionou concomitantemente mecanismos de defesa antioxidante distintos na parte aérea e raiz. O aumento da conversão de As(V) em As(III) mediado pelas bactérias pareceu ser uma etapa crucial na desintoxicação de As.	[153]

Tabela 3 (cont.) - Resultados recentes obtidos em estudos de fitorremediação assistida por bactérias.

Bactérias	Metal/ Metalóide	Planta	Efeito biológico no hospedeiro	Ref.
<i>Neorhizobium alkanisoli</i> ZY-4s, <i>Rhizobium herbae</i> CCB AU 83011	As	<i>Panicum virgatum</i> L.	Foi observada elevada tolerância ao As e produção de sideróforos e IAA. Verificou-se uma maior acumulação de As na raiz e parte aérea.	[154]
<i>Pseudomonas azotoformans</i> ASS1	Cu, Zn, Ni	<i>Trifolium arvense</i>	Aumentou o crescimento, conteúdo de clorofila e absorção de Cu, Zn e Ni. Nas folhas observaram-se aumentos na concentração de prolina e enzimas antioxidantes.	[155]
<i>Micrococcus</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp., <i>Arthrobacter</i> sp.	Cd	<i>Glycine max</i> L.	A acumulação de Cd na raiz e folhas foi significativamente aumentada na presença de <i>Arthrobacter</i> sp. Em parceria, acelerou o processo de fitorremediação.	[156]
<i>Microbacterium</i> sp. NE1R5, <i>Curtobacterium</i> sp. NM1R1, <i>Microbacterium</i> sp. NM3E9	As, Cu, Pb, Zn	<i>Brassica nigra</i> (L.) K. Koch	O desenvolvimento da raiz e a germinação das sementes foram facilitados.	[157]
<i>Microbacterium</i> , <i>Variovorax</i> , <i>Micrococcus</i> , <i>Pseudomonas</i>	Zn	<i>Thlaspi caerulescens</i> J. Presl & C. Presl, <i>Rumex acetosa</i> L.	Aumentou o crescimento de ambas as plantas e maior eficiência na fitoextração de Zn.	[90]

Embora os metais e/ou metalóides possam influenciar negativamente a diversidade bacteriana endofítica em plantas, vários estudos demonstraram que bactérias endofíticas isoladas de plantas hiperacumuladoras exibem maior tolerância a metais do que as isoladas a partir de plantas sem esta capacidade de acumulação. Isso pode ser devido à adaptação estratégica das bactérias endofíticas em ambientes contendo metais. Numerosos estudos demonstraram o efeito de diferentes metais na diversidade, biomassa e atividade da comunidade endofítica. No entanto, é bem sabido que as bactérias isoladas de ambientes poluídos são tolerantes a maiores concentrações de metais do que as isoladas de áreas não poluídas [28,60,118]. Bactérias endofíticas resistentes a metais foram isoladas de várias plantas hiperacumuladoras, como *Alyssum bertolonii*, *Thlaspi caerulescens*, *Thlaspi goesingense* e *Nicotiana tabacum* [18,119-122].

Resultados experimentais sugerem que a resistência a metais deve-se à transferência horizontal de genes, mediada por plasmídeos que codificam genes de resistência a metais [28,123]. Além disso, acredita-se que as bactérias endofíticas exibam resistência múltipla a metais [26,107].

Bactérias endofíticas com forte capacidade associativa de fixação de N₂ permitem que as plantas sobrevivam em ambientes de solo pobre em nitrogênio e desempenham um papel importante na promoção da saúde das plantas e no seu crescimento em comparação com outros micróbios rizosféricos [28,124,125].

O P é um dos principais nutrientes essenciais para as plantas, pois desempenha um papel crucial no seu crescimento, influenciando vários processos metabólicos importantes, como divisão e desenvolvimento celular, transporte de energia, transdução de sinal, biossíntese de macromoléculas, fotossíntese, desenvolvimento da raiz e respiração [28,126,127].

O P no solo pode ser pouco solúvel ou imobilizado por adsorção e precipitação química, de forma que a quantidade prontamente biodisponível é, na maioria dos solos, muito baixa em comparação com a quantidade total de P presente. Portanto, o P é frequentemente considerado um nutriente limitante em solos agrícolas [127,128]. Sob condições de stress metálico, algumas bactérias endofíticas resistentes a metais foram capazes de solubilizar fosfatos precipitados no solo por acidificação, troca iônica e liberação de agentes quelantes [28,129], ou capazes de mineralizar fósforo orgânico no solo, exsudando fosfatase ácida extracelular [28] e aumentando assim a disponibilidade de P para as plantas. É bem conhecido que as bactérias endofíticas assimilam o P solúvel evitando a sua sorção subsequente [28]. Portanto, estas bactérias endofíticas podem servir como fonte de P para a planta hospedeira após a sua liberação de células bacterianas, mesmo sob condições limitantes de P. Endófitos como *Pseudomonas citronellolis*, *Pseudomonas oryziphilitans*, *Enterobacter agglomerans*, *Pantoea* sp., *Enterobacteriaceae*, *Burkholderia*, *Ralstonia pickettii*, *Erwinia* sp., *Klebsiella pneumoniae*, *Klebsiella oxytoca*, *Acinetobacter* sp., *Acinetobacter calcoaceticus*, *Enterobacter sakazakii*, *Agrobacterium* sp. e *Caulobacter/Asticcacaulis* têm sido definidas como eficientes solubilizadoras de P [22].

São conhecidos dois grandes grupos de quelantes naturais produzidos por bactérias: ácidos carboxílicos (forma aniônica) e sideróforos. Entre uma grande variedade de compostos de carbono, os ácidos oxálico, málico e cítrico são alguns dos ácidos orgânicos mais importantes identificados nas raízes e nos exsudados microbianos [18,130]. Como os valores de pK_a da maioria dos ácidos carboxílicos estão abaixo de 3,5 e o pH citosólico das células da raiz normalmente varia de 7,1 a 7,5, estes ácidos estão normalmente presentes

na solução do solo sob formas total ou parcialmente dissociadas [18,131]. Nas células vegetais, a complexação com ácidos carboxílicos, particularmente ácido málico e ácido cítrico, mas também com o aminoácido básico histidina, é um mecanismo poderoso para a desintoxicação de metais [18,132].

A importância dos sideróforos bacterianos está principalmente associada ao facto de serem considerados como as principais fontes de Fe biodisponível para plantas sob condições de *stress* metálico [26,28]. Portanto, a inoculação de plantas com bactérias capazes de produzir sideróforos pode ajudar a prevenir que elas se tornem cloróticas quando são cultivadas em solos poluídos por metais. Além do Fe, os sideróforos também podem formar complexos estáveis com outros metais que são de preocupação ambiental, como Al, Cd, Cu, Ga, In, Pb e Zn, bem como com radionuclídeos incluindo U e Np [24,133]. Atualmente, centenas de sideróforos diferentes foram identificados. Embora possam diferir amplamente em aspetos estruturais gerais, os grupos funcionais que coordenam o Fe(III) não são tão diversos, podendo os sideróforos apresentar diferentes grupos funcionais, tais como os existentes em ácidos α -hidroxicarboxílicos, catecois ou ácidos hidroxâmicos e, portanto, ser classificados como sideróforos do tipo hidroxicarboxilato, catecolato ou hidroxamato [22]. Os sideróforos geralmente formam complexos 1:1 com Fe(III) , que são então absorvidos através da membrana celular da bactéria, onde o Fe(III) é reduzido a Fe(II) e libertado na célula [24]. As plantas inoculadas com bactérias produtoras de sideróforos podem, então, absorver o Fe de sideróforos através de vários mecanismos, como degradação do quelato e libertação de Fe, absorção direta de complexos sideróforo-Fe, ou por uma reação de troca de ligando [24,134,135]. Foi demonstrado que diferentes espécies de plantas, entre as quais *Cucurbita pepo*, *Brassica juncea*, *Helianthus annuus*, *Medicago sativa* e *Vigna unguiculata* adquirem Fe de complexos Fe-sideróforo e, além disso, verificou-se que essa aquisição foi a razão na base do maior crescimento observado em solos contaminados com metais (Tabela 3).

As bactérias endofíticas também são capazes de fornecer vitaminas essenciais e reguladores de crescimento (fito-hormonas) às plantas, podendo aumentar a absorção de nutrientes por estas através dos seus efeitos sobre a dinâmica de crescimento da raiz, resultando em maiores produções de biomassa e ajudando os processos de fitoextração [28,136]. Estudos recentes que investigaram o papel das fito-hormonas na proteção das plantas contra metais demonstraram que a colonização endofítica é, muitas vezes, responsável pelo aumento observado na absorção de nutrientes e biomassa vegetal [28,136-138]. Isto pode sugerir que o aumento da

tolerância do *stress* ao metal, por ação da microbiota endofítica resulta de uma combinação de benefícios nutricionais e bioquímicos. Em geral, as fito-hormonas compreendem o ácido indol-3-acético (IAA), citocininas, giberelinas, ácido abscísico e etileno, que atuam modulando o crescimento e desenvolvimento da planta [28,136]. Como uma das principais auxinas, o IAA está envolvido em diferentes processos fisiológicos nas plantas, como a regulação do seu desenvolvimento [28,137], indução dos sistemas de defesa [28] ou na sinalização célula-célula [28,139]. Dependendo da sua concentração, pode ocorrer inibição ou estimulação do crescimento e diferenciação do tecido [26,140]. Mais recentemente, acredita-se que a quantidade de IAA libertada por endófitos desempenhe um papel vital na modulação da associação planta-endófito e no desenvolvimento da planta em solos contaminados com metais tóxicos [108]. Bactérias endofíticas como *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Pseudomonas*, *Enterobacter* e *Staphylococcus* são conhecidas por estarem envolvidas na produção de fito-hormonas [28,97] (Tabela 3).

O principal mecanismo pelo qual as bactérias endofíticas podem influenciar o crescimento da planta hospedeira é através da atividade da enzima ACC desaminase, que promove a hidrólise de 1-aminociclopropano-1-carboxilato - ACC (precursor do etileno) em α -cetobutirato e ião amónio, a qual pode ser facilmente metabolizada pela bactéria como fonte de nitrogénio. A presença da enzima ACC desaminase é um elemento-chave nas capacidades de bactérias endofíticas, uma vez que é responsável pela redução dos níveis de etileno que, sobretudo em condições de *stress*, limitam o desenvolvimento das plantas. Está descrito que o *stress* por metais em plantas induz a produção de etileno, o que se pode traduzir numa inibição do alongamento e do crescimento lateral da raiz e da formação de pelos radiculares [91,92]. Sob tais condições, certas bactérias endofíticas podem aliviar o impacto mediado pelo *stress* em plantas por hidrólise enzimática de ACC, um precursor na via biossintética do etileno. O etileno está envolvido em praticamente todos os aspetos do crescimento e desenvolvimento da planta, variando desde a germinação da semente ao crescimento do rebento e abscisão das folhas [22,141]. Assim, bactérias endofíticas capazes de produzir a enzima ACC desaminase podem promover o crescimento através da redução dos níveis de etileno na planta. Bactérias endofíticas contendo ACC desaminase estão geralmente localizadas dentro das raízes das plantas no apoplasto. Ao diminuir os níveis de etileno, as bactérias aumentam o crescimento da raiz e dos rebentos da planta e reduzem os efeitos inibitórios da síntese de etileno (Tabela 3) [22,28,142].

3. Conclusões e perspectivas futuras

Técnicas de fitorremediação baseadas em interações entre plantas e microrganismos têm sido propostas como métodos ecologicamente corretos/sustentáveis para a limpeza de solos poluídos. Os microrganismos do solo podem aumentar a biodisponibilidade do metal e/ou metaloide e respectiva absorção pelas plantas. O sucesso da fitoextração depende de vários fatores, incluindo a concentração de metal e/ou metaloide no solo e respectiva biodisponibilidade para absorção pela raiz, e ainda da capacidade que as plantas apresentam para acumular os metais nos seus tecidos. No entanto, a reduzida biodisponibilidade dos metais e/ou metaloides, bem como a reduzida produção de biomassa da maioria das hiperacumuladoras, e ainda a translocação limitada do metal e/ou metaloide na planta, limitam extensamente a eficiência dos processos de fitoextração.

Para ultrapassar estas restrições, são utilizadas algumas estratégias para melhorar o desempenho da fitoextração, como o recurso a práticas agrícolas avançadas, engenharia genética e tratamentos com quelantes. O uso de quelantes naturais para aumentar a biodisponibilidade de metais e a inoculação de microrganismos, incluindo bactérias e fungos, pode facilitar a sustentabilidade e eficiência dos processos de fitoextração. Um extenso número de estudos está descrito na literatura demonstrando que existe uma grande diversidade de bactérias e fungos que são capazes de aumentar a acumulação de metais e/ou metaloides e, conseqüentemente, a respectiva taxa de fitoextração.

As relações de simbiose mutualista que se estabelecem entre FMA e plantas resultam em inúmeros benefícios para a produção agrícola e sustentabilidade dos ecossistemas. A ação das micorrizas arbusculares nas plantas promove inúmeras vantagens, quer a nível nutricional, quer no aumento da resistência ao *stress* biótico e abiótico.

Por outro lado, o sucesso da fitorremediação depende amplamente da capacidade de superar a fitotoxicidade provocada por metais e/ou metaloides. Portanto, diferentes mecanismos mediados por

microrganismos estão implicados no processo de coevolução endófito-hospedeiro, tanto pelo alívio da toxicidade como pelo aumento da tolerância aos metais. Neste contexto, processos de fitorremediação/fitoextração assistida usando uma combinação de microrganismos associados a plantas podem ser mais eficazes na remediação/recuperação de solos poluídos por metais e/ou metaloides. A inoculação de misturas de micróbios ecologicamente diversos, em vez de cepas únicas, pode assim representar uma estratégia de grande sucesso. Desta forma, as funções benéficas podem ser expressas, mesmo em condições ecologicamente distintas.

Foi demonstrado que endófitos (bactérias e fungos) podem ser uma fonte mais confiável de biocenose natural por causa da sua associação íntima com as plantas. No entanto, uma compreensão dos mecanismos que permitem que a microbiota endófitica interaja com as plantas hospedeiras, que crescem em solos contaminados com metais, é essencial para concretizar em pleno as aplicações biotecnológicas da parceria planta-micróbio.

A aplicação da engenharia genética pode ainda aumentar a eficiência da fitoextração. Após a identificação de novos genes, as plantas transgênicas podem ser produzidas com capacidade de fitoextração superior, envolvendo maior tolerância aos metais, captação e translocação aumentadas e mecanismos de desintoxicação altamente eficientes.

Por fim, a complexidade e heterogeneidade dos solos contaminados com múltiplos metais requerem sistemas integrados de fitoextração que combinem diferentes processos e abordagens. É óbvio que a complexidade das interações no sistema planta-micróbio-solo-metal/metaloide requer esforços substanciais em termos de investigação futura para melhorar a compreensão dos processos envolvidos na rizosfera. Felizmente, a biotecnologia moderna abriu novas possibilidades em relação à aplicação de consórcios microbianos benéficos para melhorar o crescimento das plantas e o controle biológico, bem como a fitoextração de metais e/ou metaloides e mitigar o *stress* causado numa ampla variedade de hospedeiros.

Referências

- [1] A. P. Pinto, A. de Varennes, M. E. Lopes, D. M. Teixeira, *Biological Approaches for Remediation of Metal-Contaminated Sites in Phytoremediation. Management of Environmental Contaminants*, in A. Ansari, S. Gill, R. Gill, G. Lanza & L. Newman (ed.), Volume 3, Springer Verlag, Viena, Áustria, **2016**, 65–112.
- [2] A. P. Pinto, A. Varennes, R. Fonseca, D. M. Teixeira, *Phytoremediation of soils contaminated with heavy metals: techniques and strategies in Management of Environmental Contaminants in A. A. Ansari, S. S. Gill, R. Gill, G. R. Lanza & L. Newman (ed.), Volume 1, Springer Verlag, Viena, Áustria, 2015*, 133–155.
- [3] Z. Tang, L. Zhang, Q. Huang, Y. Yang, Z. Nie, J. Cheng, J. Yang, Y. Wang, M. Chai, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, *122*, 343–351. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.08.006.
- [4] B. Song, G. Zeng, J. Gong, J. Liang, P. Xu, Z. Liu, Y. Zhang, C. Zhang, M. Cheng, Y. Liu, S. Ye, H. Yi, X. Ren, *Environ. Int.* **2017**, *105*, 43–55. DOI: 10.1016/j.envint.2017.05.001.
- [5] A. Cristaldi, G. O. Conti, E. H. Jho, P. Zucarello, A. Grass, C. Copat, M. Ferrante, *Environ. Technol. Innov.* **2017**, *8*, 309–326. DOI: 10.1016/j.eti.2017.08.002.
- [6] H. -M. Leung, Z. -W. Wang, Z. -H. Ye, K. -L. Yung, X. -L. Peng, K. -C. Cheung, *Pedosphere* **2013**, *23*, 549–563. DOI: 10.1016/S1002-0160(13)60049-1.
- [7] K. Gerhardt, P. Gerwing, B. Greenberg, *Plant Sci.* **2017**, *256*, 170–185. DOI: 10.1016/j.plantsci.2016.11.016.
- [8] J. A. Salam, M. A. A. Hatha, N. Das, *J. Environ. Manage.* **2017**, *193*, 394–399. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.02.006.
- [9] L. Wang, B. Ji, Y. Hu, R. Liu, W. Sun, *Chemosphere* **2017**, *184*, 594–600. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.025.
- [10] G. Sreelal, R. Jayanthi, *Indian J. Sci. Res.* **2017**, *14*, 127–130. ijsr.in/upload/43005471825.pdf.
- [11] M. A. Ashraf, I. Hussain, R. Rasheed, M. Iqbal, M. Riaz, M. S. Arif, *J. Environ. Manage.* **2017**, *198*, 132–143. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.04.060.
- [12] N. Rascio, F. Navari-Izzo, *Plant Sci.* **2011**, *180*, 169–181. DOI: 10.1016/j.plantsci.2010.08.016.
- [13] N. Rascio, F. D. Vecchia, N. La Rocca, R. Barbato, C. Pagliano, M. Raviolo, C. Gonnelli, R. Gabbriellini, *Environ. Exp. Bot.* **2008**, *62*, 267–278. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2007.09.002.
- [14] R. R. Brooks, J. Lee, R. D. Reeves, T. Jaffre, *J. Geochem. Explor.* **1977**, *7*, 49–57. DOI: 10.1016/0375-6742(77)90074-7.
- [15] A. Ullah, H. Mushtaq, H. Ali, M. F. H. Munis, M. T. Javed, H. J. Chaudhary, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 2505–2514. DOI: 10.1007/s11356-014-3699-5.
- [16] N. Fiorentino, M. Fagnano, P. Adamo, A. Impagliazzo, M. Mori, O. Pepe, V. Ventorino, A. Zoina, *Ital. J. Agron.* **2013**, *8*, 244–250. DOI: 10.4081/ija.2013.e29.
- [17] M. Shiri, M. Rabhi, C. Abdelli, A. El. Amrani, *Ecol. Eng.* **2015**, *74*, 125–134. DOI: 10.1016/j.ecoeng.2014.09.123.
- [18] A. Sessitsch, M. Kuffner, P. Kidd, J. Vangronsveld, W. W. Wenzel, K. Fallmann, M. Puschenreiter, *Soil Biol. & Biochem.* **2013**, *60*, 182–194. DOI: 10.1016/j.soilbio.2013.01.012.
- [19] A. Mahar, P. Wang, A. Ali, M. K. Awasthi, A. H. Lahori, Q. Wang, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2016**, *126*, 111–121. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.12.023.
- [20] N. Sarwar, M. Imran, M. R. Shaheen, W. Ishaque, M. A. Kamran, A. Matloob, A. Rehman, S. Hussain, *Chemosphere* **2017**, *171*, 710–721. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.116.
- [21] M. Zubair, M. Shakir, Q. Ali, N. Rani, N. Fatima, S. Farooq, N. Kanwal, F. Ali, I. A. Nasir, *Environ. Technol. Rev.* **2016**, *5*, 112–119. DOI: 10.1080/21622515.2016.1259358.
- [22] M. Rajkumar, N. Ae, H. Freitas, *Chemosphere* **2009**, *77*, 153–160. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.06.047.
- [23] B. R. Glick, *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 367–374. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.02.001.
- [24] M. Rajkumar, N. Ae, M. N. V. Prasad, H. Freitas, *Trends Biotechnol.* **2010**, *28*, 142–149. DOI: 10.1016/j.tibtech.2009.12.002.
- [25] Z. Deng, L. Cao, H. Huang, X. Jiang, W. Wang, Y. Shi, R. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 717–724. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.078.
- [26] Y. Ma, M. Prasad, M. Rajkumar, H. Freitas, *Biotechnol. Adv.* **2011**, *29*, 248–258. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.12.001.
- [27] M. Rajkumar, M. N. V. Prasad, S. Sandhya, H. Freitas, *Environ. Int.* **2013**, *53*, 74–86. DOI: 10.1016/j.envint.2012.12.009.
- [28] Y. Ma, M. Rajkumar, C. Zhang, H. Freitas, *J. Environ. Manage.* **2016**, *174*, 14–25. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.02.047.
- [29] Z. Deng, L. Cao, *Chemosphere* **2017**, *168*, 1100–1106. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.097.
- [30] P. Sharma, *Bioresour. Technol.* **2021**, *328*, 124835. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124835.
- [31] W. W. Wenzel, *Plant Soil* **2009**, *321*, 385–408. DOI: 10.1007/s11004-008-9686-1.
- [32] M. Balseiro-Romero, P. Gkorezis, P. S. Kidd, J. van Hamme, N. Weyens, C. Monterroso, J. Vangronsveld, *Sci. Total Environ.* **2017**, *581*–582, 676–688. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.180.
- [33] A. R. Khan, I. Ullah, M. Waqas, G.-S. Park, A. L. Khan, S.-J. Hong, R. Ullah, B. K. Jung, C. E. Park, S. Ur-Rehman, I.-J. Lee, J.-H. Shin, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, *136*, 180–188. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.03.014.
- [34] A. R. Khan, M. Waqas, I. Ullah, A. L. Khan, M. A. Khan, I. J. Lee, J. H. Shin, *Environ. Exp. Bot.* **2017**, *135*, 126–135. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2016.03.005.
- [35] J. L. Wood, C. Tang, A. E. Franks, *Soil Biol. Biochem.* **2016**, *103*, 131–137. DOI: 10.1016/j.soilbio.2016.08.021.
- [36] N. A. Amna, S. Masood, T. Mukhtar, M. A. Kamran, M. Rafique, M. F. H. Munis, H. J. Chaudhary, *Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*, 311. DOI: 10.1007/s10661-015-4557-8.
- [37] X. Huang, S. H. Ho, S. Zhu, F. Ma, J. Wu, J. Yang, L. Wang, *J. Environ. Manage.* **2017**, *197*, 448–455. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.04.014.
- [38] C. Renker, V. Blanke, B. Rstler, J. Heinrichs, F. O. Buscot, *FEMS Yeast Res.* **2004**, *4*, 597–603. DOI: 10.1016/j.femsyr.2004.01.001.
- [39] Y. Qiao, D. Crowley, K. Wang, H. Zhang, H. Li, *Environ. Pollut.* **2015**, *206*, 636–643. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.08.029.
- [40] H. Li, X. Li, L. Xiang, H. M. Zhao, Y. W. Li, Q. Y. Cai, *Sci. Total Environ.* **2018**, *613*–614, 447–455. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.066.
- [41] *Phylogeny and taxonomy of Glomeromycota ('arbuscular mycorrhizal [AM] and related fungi')*. amf-phylogeny.com (accedido em maio 2021).
- [42] R. Chaturvedi, P. Favas, J. Pratas, M. S. Varun, M. Paul, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *148*, 318–326. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.10.048.
- [43] L. Coninx, V. Martinova, F. Rineau, *Adv. Bot. Res.* **2017**, *83*, 127–188. DOI: 10.1016/bs.abr.2016.12.005.
- [44] N. Garg, S. Chandel, *J. Plant Growth Regul.* **2012**, *31*, 292–308. DOI: 10.1007/s00344-011-9239-3.
- [45] L. Cabral, C. F. R. S. Soares, A. J. Giachini, J. O. Siqueira, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2015**, *31*, 1655–1664. DOI: 10.1007/s11274-015-1918-y.
- [46] S. Meier, F. Borie, N. Bolan, P. Cornejo, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2012**, *42*, 741–775. DOI: 10.1080/10643389.2010.528518.
- [47] M. Bellion, M. Courbot, C. Jacob, D. Blaudez, M. Chalot, *FEMS Microbiol. Lett.* **2006**, *254*, 173–181. DOI: 10.1111/j.1574-6968.2005.00044.x.
- [48] L. He, H. Yang, Z. Yu, J. Tang, L. Xu, X. Chen, *J. Environ. Sci.* **2014**, *26*, 2034–2040. DOI: 10.1016/j.jes.2014.07.013.
- [49] S. A. L. Andrade, A. P. D. Silveira, P. Mazzafera, *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 5381–5391. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.064.
- [50] D. Vodnik, H. Grčman, I. Maček, J. T. van Elteren, M. Kovačević, *Sci. Total Environ.* **2008**, *392*, 130–136. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.11.016.
- [51] E. Malekzadeh, N. Aliasgharzad, J. Majidi, J. Abdolalizadeh, L. Aghebati-Maleki, *Eur. J. Soil Biol.* **2016**, *74*, 45–51. DOI: 10.1016/j.ejsobi.2016.03.003.
- [52] M. Zarei, T. Wubet, S. H. Schäfer, G. R. Savaghebi, G. S. Jouzani, M. K. Nekouei, F. Buscot, *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 2757–2765. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.04.017.
- [53] M. Miransari, *Biotechnol. Adv.* **2011**, *29*, 645–653. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2011.04.006.
- [54] E. Orłowska, W. Przybyłowicz, D. Orłowski, K. Turnau, J. Mesjasz-Przybyłowicz, *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 3730–3738. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.07.008.
- [55] M. Rajkumar, S. Sandhya, M. Prasad, H. Freitas, *Biotechnol. Adv.* **2012**, *30*, 1562–1574. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2012.04.011.
- [56] Y. Wei, H. Hou, Y. Xian, S. Guan, J. N. Li, F. S. Li, *Eur. J. Soil Biol.* **2014**, *62*, 15–21. DOI: 10.1016/j.ejsobi.2014.02.011.
- [57] Y. Wei, H. Hou, J. N. Li, Y. X. ShangGuan, Y. F. Xu, J. Zhang, *Appl. Soil Ecol.* **2014**, *82*, 11–17. DOI: 10.1016/j.apsoil.2014.05.005.
- [58] M. Riaz, M. Kamran, Y. Fang, Q. Wang, H. Cao, G. Wang, L. Deng, Y. Wang, Y. Zhou, I. Anastopoulos, X. Wang, *J. Hazard. Mater.* **2021**, *402*, 123919. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123919.
- [59] H. Yu, Z. Xiang, Y. Zhu, J. Wang, Z. Yang, P. Z. Yang, *J. Plant Nutr.* **2012**, *35*, 71–84. DOI: 10.1080/01904167.2012.631668.
- [60] J. Luo, L. Cai, S. Qi, J. Wu, X. S. Gu, *J. Environ. Manage.* **2017**, *204*, 17–22. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.08.029.
- [61] N. Luo, X. Li, A. Y. Chen, L. J. Zhang, H. M. Zhao, L. Xiang, Q. Y. Cai, C. H. Mo, M. H. Wong, H. Li, *Sci. Total Environ.* **2017**, *599*–600, 1564–1572. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.047.
- [62] J. Luo, L. Cai, S. Qi, J. Wu, X. S. Gu, *Chemosphere* **2017**, *180*, 386–393. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.036.
- [63] S. Shahabivand, H. Z. Maivan, E. M. Goltapeh, M. Sharifi, A. A. Aliloo, *Plant Physiol. Biochem.* **2012**, *60*, 53–58. DOI: 10.1016/j.plaphy.2012.07.018.
- [64] H. Li, Z. H. Ye, W. F. Chan, X. W. Chen, F. X. Wu, S. C. Wu, M. H. Wong, *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 2537–2545. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.06.017.
- [65] T. Li, M. J. Liu, X. T. Zhang, H. B. Zhang, T. Sha, Z. W. Zhao, *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 1069–1074. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.12.012.
- [66] A. Bhargava, F. F. Carmona, M. Bhargava, S. Srivastava, *J. Environ. Manage.* **2012**, *105*, 103–120. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.04.002.
- [67] S. Bedini, A. Turrini, C. Rigo, E. Argese, M. Giovannetti, *Soil. Biol. Biochem.* **2010**, *42*, 758–765. DOI: 10.1016/j.soilbio.2010.01.010.
- [68] H. M. Leung, F. Y. Wu, K. C. Cheung, Z. H. Ye, M. H. Wong, *Int. J. Phytoremediation* **2010**, *12*, 384–403. DOI: 10.1080/15226510903051740.
- [69] H. M. Leung, F. Y. Wu, K. C. Cheung, Z. H. Ye, M. H. Wong, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 497–507. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.042.

- [70] P. Punamiya, R. Datta, D. Sarkar, S. Barber, M. Patel, P. Das, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 465-474. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.056.
- [71] A. K. K. Achakzai, M. O. Liasu, O. J. Popoola, *Pak. J. Bot.* **2012**, *44*, 221-230. pakbs.org/pjbot/PDFs/44(1)/32.pdf.
- [72] N. O. Adeyemi, M. O. Atayese, O. S. Sakariyawo, J. O. Azeez, S. P. Abayomi, *Rhizosphere* **2021**, *18*, 100325. DOI: 10.1016/j.rhisph.2021.100325.
- [73] L. Hao, Z. Zhang, B. Hao, F. Diao, J. Zhang, Z. Bao, W. Guo, *Ecotox. Environ. Saf.* **2021**, *212*, 111996. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.111996.
- [74] Z. Yin, Y. Zhang, N. Hu, Y. Shi, T. Li, Z. Zhao, *Sci. Total Environ.* **2021**, *789*, 148015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148015.
- [75] Q. Lu, Y. Weng, Y. You, Q. Xu, H. Li, Y. Li, H. Liu, S. Du, *Environ. Pollut.* **2020**, *257*, 113497. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113497.
- [76] J. Luo, X. Li, Y. Jin, I. Traore, L. Dong, G. Yang, Y. Wang, *B. Environ. Contam. Tox.* **2020**, *107*, 924-930. DOI: 10.1007/s00128-019-02780-1.
- [77] Z.-H. Hu, F. Zhuo, S.-H. Jing, X. Li, T.-X. Yan, L.-L. Lei, R.-R. Lu, X.-F. Zhang, Y.-X. Jing, *Int. J. Phytoremediation* **2019**, *21*, 857-865. DOI: 10.1080/15226514.2019.1577355.
- [78] F. Zhan, B. Li, M. Jiang, T. Li, Y. He, Y. Li, Y. Wang, *Int. J. Phytorem.* **2019**, *21*, 849-856. DOI: 10.1080/15226514.2019.1577353.
- [79] Q. Chang, F.-w. Diao, Q.-f. Wang, L. Pan, Z.-h. Dang, W. Guo, *Environ. Pollut.* **2018**, *241*, 607-615. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.06.003.
- [80] M. L. Gil-Cardesa, D. R. Müller, S. M. Amaya-Martin, R. Viassolo, E. Gómez, *Sci. Total Environ.* **2018**, *625*, 1113-1121. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.278.
- [81] A. Pierart, C. Dumat, A. Q. M. Maes, N. Sejalón-Delmas, *Chemosphere* **2018**, *191*, 272-279. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.058.
- [82] A. Kodre, I. Arcon, K. Vogel-Mikuš, M. Debeljak, M. Potisek, M. Likar, *Environ. Exp. Bot.* **2017**, *133*, 12-23. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2016.09.006.
- [83] Y. Wei, Q. Su, Z. J. Sun, Y. Q. Shen, J. N. Li, X. L. Zhu, H. Hou, Z. P. Chen, F. C. Wu, *Appl. Soil Ecol.* **2016**, *107*, 244-250. DOI: 10.1016/j.apsoil.2016.04.021.
- [84] M. Hristozkova, M. Geneva, I. Stancheva, M. Boychinova, E. Djonovab, *Appl. Soil Ecol.* **2016**, *101*, 57-63. DOI: 10.1016/j.apsoil.2016.01.008.
- [85] D. Mani, C. Kumar, N. K. Patel, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2016**, *124*, 435-446. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.016.
- [86] J. Schneider, J. Bundschuh, C. Nascimento, *Sci. Total Environ.* **2016**, *572*, 86-97. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.185.
- [87] L. A. de Souza, S. A. L. Andrade, S. C. R. de Souza, M. A. Schiavinato, *Acta Physiol. Plant.* **2012**, *34*, 523-531. DOI: 10.1007/s11738-011-0849-y.
- [88] N. Garg, N. Aggarwal, *J. Plant Growth Regul.* **2011**, *30*, 286-300. DOI: 10.1007/s00344-010-9191-7.
- [89] V. Sheoran, A. Sheoran, P. Poonia, *Pedosphere* **2016**, *26*, 148-166. DOI: 10.1016/S1002-0160(15)60032-7.
- [90] A. Burges, L. Epelde, F. Blanco, J. Becerril, C. Garbisu, *Sci. Total Environ.* **2017**, *584*-585, 329-338. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.146.
- [91] N. Weyens, D. van der Lelie, S. Taghavi, L. Newman, J. Vangronsveld, *Trends Biotechnol.* **2009**, *27*, 591-598. DOI: 10.1016/j.tibtech.2009.07.006.
- [92] N. Weyens, D. van der Lelie, S. Taghavi, J. Vangronsveld, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2009**, *20*, 248-254. DOI: 10.1016/j.copbio.2009.02.012.
- [93] M. Kuffner, S. de Maria, M. Puschenreiter, K. Fallmann, G. Wieshammer, M. Gorfer, J. Strauss, A. R. Rivelli, A. Sessitsch, *J. Appl. Microbiol.* **2010**, *108*, 1471-1484. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2010.04670.x.
- [94] K. V. Kumar, S. Srivastava, N. Singh, H. M. Behl, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 51-57. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.132.
- [95] S. Compant, C. Clément, A. Sessitsch, *Soil Biol. Biochem.* **2010**, *42*, 669-678. DOI: 10.1016/j.soilbio.2009.11.024.
- [96] D. Y. Kobayashi, J. D. Palumbo, *Bacterial endophytes, and their effects on plants and uses in agriculture, in Microbial Endophytes*, C. W. Bacon & J. F. White (ed.), Marcel Dekker, Inc., Nova lorque, **2000**, 199-236.
- [97] C. W. Bacon, D. M. Hinton, *Can. J. Microbiol.* **2011**, *57*, 485-492. DOI: 10.1139/w11-031.
- [98] M. Zafar, M. K. Abbasi, M. A. Khan, A. Khaliq, T. Sultan, M. Aslam, *Pedosphere* **2012**, *22*, 848-859. DOI: 10.1016/S1002-0160(12)60071-X.
- [99] C. Becerra-Castro, P. S. Kidd, B. Rodríguez-Garrido, C. Monterroso, P. Santos-Ucha, Á. Prieto-Fernández, *Environ. Pollut.* **2013**, *178*, 202-210. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.03.027.
- [100] C. Becerra-Castro, Á. Prieto-Fernández, P. S. Kidd, N. Weyens, B. Rodríguez-Garrido, M. Touceda-González, M. J. Acea, J. Vangronsveld, *Plant Soil* **2013**, *362*, 247-360. DOI: 10.1007/s11104-012-1276-6.
- [101] N. Sheoran, A. Valiya Nadakkakath, V. Munjal, A. Kundu, K. Subaharan, V. Venugopal, S. Rajamma, S. J. Eapen, A. Kumar, *Microbiol. Res.* **2015**, *173*, 66-78. DOI: 10.1016/j.micres.2015.02.001.
- [102] A. Alvin, K. I. Miller, B. A. Neilan, *Microbiol. Res.* **2014**, *169*, 483-495. DOI: 10.1016/j.micres.2013.12.009.
- [103] L. Chen, S. L. Luo, X. J. Li, Y. Wan, J. L. Chen, C. B. Liu, *Soil Biol. Biochem.* **2014**, *68*, 300-308. DOI: 10.1016/j.soilbio.2013.10.021.
- [104] P. Sharma, S. Tripathi, P. Chaturvedi, D. Chaurasia, R. Chandra, *Bioresour. Technol.* **2020**, *320*, 124353. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124353.
- [105] G. Santoyo, G. Moreno-Hagelsieb, M. C. Orozco-Mosqueda, B. R. Glick, *Microbiol. Res.* **2016**, *183*, 92-99. DOI: 10.1016/j.micres.2015.11.008.
- [106] V. J. Carrión, J. Perez-Jaramillo, V. Cordovez, V. Tracanna, M. Hollander, D. Ruiz-Buck, L. W. Mendes, W. F. J. van Ijcken, R. Gomez-Exposito, S. S. Elsayed, P. Mohanraju, A. Arifah, J. van der Oost, J. N. Paulson, R. Mendes, G. P. van Wezel, M. H. Medema, J. M. Raaijmakers, *Science* **2019**, *366*, 606-612. DOI: 10.1126/science.aaw9285.
- [107] A. G. Babu, P. J. Shea, D. Sudhakar, I. B. Jung, B. T. Oh, *J. Environ. Manage.* **2015**, *151*, 160-166. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.12.045.
- [108] M. Shin, J. Shim, Y. You, H. Myung, K. S. Bang, M. Cho, S. Kamala-Kannan, B.-T. Oh, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *199*-200, 314-320. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.010.
- [109] L. J. Zhu, D. X. Guan, J. Luo, B. Rathinasabapathi, L. Q. Ma, *Chemosphere* **2014**, *113*, 9-16. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.081.
- [110] W. Pulsawat, N. Leksawasdi, P. L. Rogers, L. J. R. Foster, *Biotechnol. Lett.* **2003**, *25*, 1267-1270. DOI: 10.1023/A:1025083116343.
- [111] C. Dimkpa, A. Svatos, D. Merten, G. Büchel, E. Kothe, *Can. J. Microbiol.* **2008**, *54*, 163-172. DOI: 10.1139/W07-130.
- [112] C. O. Dimkpa, A. Svatos, P. Dabrowska, A. Schmidt, W. Boland, E. Kothe, *Chemosphere* **2008**, *74*, 19-25. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.079.
- [113] G. Haferburg, E. Kothe, *J. Basic Microb.* **2007**, *47*, 453-467. DOI: 10.1002/jobm.200700275.
- [114] L. Ranjard, S. Nazaret, B. Cournoyer, *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, *69*, 3784-3790. DOI: 10.1128/aem.69.7.3784-3790.2003.
- [115] I. M. Banat, A. Franzetti, I. Gandolfi, G. Bestetti, M. G. Martinotti, L. Fracchia, T. J. Smyth, R. Marchant, *Appl. Microbiol. Biot.* **2010**, *87*, 427-444. DOI: 10.1007/s00253-010-2589-0.
- [116] Y. Wan, S. Luo, J. Chen, X. Xiao, L. Chen, G. Zeng, C. Liu, Y. He, *Chemosphere* **2012**, *89*, 743-750. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.07.005.
- [117] X. Zhang, C. Li, Z. Nan, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 703-709. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.066.
- [118] R. Idris, M. Kuffner, L. Bodrossy, M. Puschenreiter, S. Monchy, W. W. Wenzel, A. Sessitsch, *Syst. Appl. Microbiol.* **2006**, *29*, 634-644. DOI: 10.1016/j.syapr.2006.01.011.
- [119] C. Lodewyckx, M. Mergeay, J. Vangronsveld, H. Clijsters, D. van der Lelie, *Int. J. Phytorem.* **2002**, *4*, 101-115. DOI: 10.1080/15226510208500076.
- [120] R. Idris, R. Trifonova, M. Puschenreiter, W. W. Wenzel, A. Sessitsch, *Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, *70*, 2667-2677. DOI: 10.1128/AEM.70.5.2667-2677.2004.
- [121] R. Barzanti, F. Ozino, M. Bazzicalupo, R. Gabbriellini, F. Galardi, C. Gonnelli, A. Mengoni, *Microbiol. Ecol.* **2007**, *53*, 306-316. DOI: 10.1007/s00248-006-9164-3.
- [122] C. Mastretta, S. Taghavi, D. van der Lelie, A. Mengoni, F. Galardi, C. Gonnelli, *Int. J. Phytorem.* **2009**, *11*, 251-267. DOI: 10.1080/15226510802432678.
- [123] E. Shoeb, U. Badar, J. Akhter, H. Shams, M. Sultana, M. A. Ansari, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2012**, *28*, 1021-1025. DOI: 10.1007/s11274-011-0900-6.
- [124] T. Hurek, B. Reinhold-Hurek, *J. Biotechnol.* **2003**, *106*, 169-178. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2003.07.010.
- [125] G. Gupta, J. Pecwar, P. N. Jha, *Appl. Soil Ecol.* **2013**, *64*, 252-261. DOI: 10.1016/j.apsoil.2012.12.016.
- [126] M. Ahemad, *3 Biotechnol.* **2015**, *5*, 111-121. DOI: 10.1007/s13205-014-0206-0.
- [127] S. Kumar, *Characterization of phosphate solubilizing and mineralizing bacteria from grain legumes*, Dissertation, Punjab Agricultural University, India, **2016**.
- [128] L. B. Guinazu, J. A. Andrés, M. F. del Papa, M. Pistorio, S. B. Rosas, *Biol. Fertil. Soil.* **2010**, *46*, 185-190. DOI: 10.1007/s00374-009-0408-5.
- [129] C. S. Nautiyal, S. Bhaduria, P. Kumar, H. Lal, R. Mondal, D. Verma, *FEMS Microbiol. Lett.* **2000**, *182*, 291-296. DOI: 10.1111/j.1574-6968.2000.tb08910.x.
- [130] W. Li, Z. Ye, M. Wong, *Plant Soil* **2009**, *326*, 453-467. DOI: 10.1007/s11104-009-0025-y.
- [131] P. R. Ryan, E. Delhaize, D. L. Jones, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **2001**, *52*, 527-560. DOI: 10.1146/annurev.plant.52.1.527.
- [132] H. Küpper, A. Mijovilovich, W. Meyer-Klaucke, P. M. H. Kroneck, *Plant Physiol.* **2004**, *134*, 748-757. DOI: 10.1104/pp.103.032953.
- [133] U. Neubauer, G. Furrer, A. Kayser, R. Schulin, *Int. J. Phytorem.* **2000**, *2*, 353-368. DOI: 10.1080/15226510008500044.
- [134] C. O. Dimkpa, D. Merten, A. Svatos, G. Büchel, E. Kothe, *Soil Biol. Biochem.* **2009**, *41*, 154-162. DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.10.010.
- [135] C. O. Dimkpa, D. Merten, A. Svatos, G. Büchel, E. Kothe, *J. Appl. Microbiol.* **2009**, *107*, 1687-1696. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2009.04355.x.
- [136] Y. W. Shi, K. Lou, C. Li, *Biol. Fertil. Soils* **2009**, *45*, 645-653. DOI: 10.1007/s00374-009-0376-9.
- [137] V. Gravel, H. Antoun, R. J. Tweddell, *Soil Biol. Biochem.* **2007**, *39*, 1968-1977. DOI: 10.1016/j.soilbio.2007.02.015.
- [138] P. Phetcharat, A. Duangpaeng, *Procedia Eng.* **2012**, *32*, 177-183. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.01.1254.
- [139] S. Spaepen, J. Vanderleyden, R. Remans, *FEMS Microbiol. Rev.* **2007**, *31*, 425-448. DOI: 10.1111/j.1574-6976.2007.00072.x.
- [140] F. Persello-Cartieaux, L. Nussaumev, C. Robaglia, *Plant Cell Environ.* **2003**, *26*, 189-99. DOI: 10.1046/j.1365-3040.2003.00956.x.
- [141] A. W. Woodward, B. Bartel, *Ann. Bot.* **2005**, *95*, 707-735. DOI: 10.1093/aob/mci083.
- [142] A. Viterbo, U. Landau, S. Kim, L. Chemin, I. Chet, *FEMS Microbiol. Lett.* **2010**, *305*, 42-48. DOI: 10.1111/j.1574-6968.2010.01910.x.
- [143] A. Kumar, Tripti, O. Voropaeva, M. Maleva, K. Panikovskaya, G. Borisova, M. Rajkumar, L. B. Bruno, *Chemosphere* **2021**, *266*, 128983. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128983.
- [144] C. Liu, H. Lin, B. Li, Y. Dong, T. Yin, X. Chen, *J. Hazard. Mater.* **2021**, *416*, 125952. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125952.

- [145] M. Narayanan, G. Kandasamy, Z. He, S., Kandasamy, A. H. Alfarhan, A. Pugazhendhi, *Environ. Technol. Innov.* **2021**, 21, 101221. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101221.
- [146] I. S. Mello, S. Targanski, W. Pietro-Souza, F. F. Stachack, A. J. Terezo, M. A. Soares, *Ecotox. Environ. Saf.* **2020**, 202, 110818. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110818.
- [147] A. Hussain, Amna, M. A. Kamran, M. T. Javed, K. Hayat, M. A. Farooq, N. Ali, M. Ali, H. Manghwar, F. Jan, H. J. Chaudhary, *Environ. Exp. Bot.* **2019**, 159, 23-33. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2018.12.006.
- [148] Y. Ma, M. Rajkumar, R. S. Oliveira, C. Zhang, H. Freitas, *J. Hazard. Mater.* **2019**, 379, 120813. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120813.
- [149] M. Manzoor, I. Gul, I. Ahmed, M. Zeeshan, I. Hashmi, B. A. Z. Amin, J. Kallerhoff, M. Arshad, *Chemosphere* **2019**, 227, 561-569. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.093.
- [150] T. Plociniczak, M. Chodór, M. Pacwa-Plociniczak, Z. Piotrowska-Seget, *Chemosphere* **2019**, 219, 250-260. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.018.
- [151] Q. Wang, L. Ma, Q. Zhou, B. Chen, X. Zhang, Y. Wu, F. Pan, L. Huang, X. Yang, Y. Feng, *Chemosphere* **2019**, 234, 769-776 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.132.
- [152] P. Cardoso, S. Corticeiro, R. Freitas, E. Figueira, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 150, 260-269. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.002.
- [153] G. Mukherjee, C. Saha, N. Naskar, A. Mukherjee, A. Mukherjee, S. Lahiri, A. L. Majumder, A. Seal, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 6979. DOI: 10.1038/s41598-018-25306-x.
- [154] V. Mesa, A. Navazas, R. González-Gil, A. González, N. Weyens, B. Lauga, J. L. R. Gallego, J. Sánchez, A. I. Peláez, *Appl. Environ. Microb.* **2017**, 83, e03411-16. DOI: 10.1128/AEM.03411-16.
- [155] Y. Ma, M. Rajkumar, A. Moreno, C. Zhang, H. Freitas, *Chemosphere* **2017**, 185, 75-85. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.135.
- [156] P. Rojjanateeranaj, C. Sangthong, B. Prapagdee, *Chemosphere* **2017**, 185, 764-771. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.074.
- [157] B. Román-Ponce, D. M. Reza-Vazquez, S. Gutierrez-Paredes, M. J. de Haro-Cruz, J. Maldonado-Hernandez, Y. Bahena-Osorio, P. Estrada de los Santos, E. T. Wang, M. S. Vásquez-Murrieta, *Pedosphere* **2017**, 27, 511-526. DOI: 10.1016/S1002-0160(17)60347-3.

>

A. J. Palace Carvalho

LAQV-REQUIMTE.

Departamento de Química da Universidade de Évora.

Professor Auxiliar da Universidade de Évora e membro do LAQV-REQUIMTE. A sua área de especialização é a Química Física e Teórica. Nos últimos anos tem tido particular interesse em estudar os fenómenos envolvidos nos processos de fitorremediação para a remoção de micropoluentes orgânicos de águas contaminadas.

ajpalace@uevora.pt

ORCID.org/0000-0002-2452-3696

>

***A. P. Pinto**

MED - Instituto Mediterrâneo para a Agricultura, Ambiente e Desenvolvimento. Departamento de Química da Universidade de Évora.

Professora Auxiliar no Departamento de Química da Universidade de Évora, integrada no Instituto Mediterrâneo para a Agricultura, Ambiente e Desenvolvimento (MED), onde desenvolve investigação na área da Química Ambiental/Fitorremediação.

app@uevora.pt

ORCID.org/0000-0002-5511-5994

>

Ana V. Dordio*MARE - Centro de Ciências do Mar e do Ambiente.**Departamento de Química da Universidade de Évora.*

Professora Auxiliar da Universidade de Évora e membro do MARE - Centro de Ciências do Mar e do Ambiente. A sua área de especialização é a Biotecnologia Ambiental. A sua investigação foca a utilização de fitotecnologias, especialmente os Leitos Construídos de Macrófitas, para a remoção de micropoluentes orgânicos de águas contaminadas.

avbd@uevora.pt

ORCID.org/0000-0003-1108-9429

>

C. Barrocas Dias*Laboratório HERCULES.**Departamento de Química da Universidade de Évora.*

Professora Associada com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Évora, é Investigadora Integrada do Laboratório HERCULES, unidade de investigação da qual é também vice-diretora. Doutorada e Agregada em Química, tem nos últimos anos desenvolvido a sua investigação sobretudo no estudo material de bens

patrimoniais. Colabora ainda em projetos de investigação relacionados com a salvaguarda do ambiente e controle de qualidade de produtos agroalimentares.

cmbd@uevora.pt

ORCID.org/0000-0002-1707-2209

>

D. M. Teixeira*Laboratório HERCULES.**Departamento de Química da Universidade de Évora.*

Professora Auxiliar no Departamento de Química da Universidade de Évora, membro integrado do Laboratório HERCULES e membro colaborador no Instituto Mediterrâneo para a Agricultura, Ambiente e Desenvolvimento (MED), na área da Química Analítica aplicada à Agricultura, Ambiente e Património.

dmt@uevora.pt

ORCID.org/0000-0001-6035-6656

>

Jorge M. S. Faria*INIAV - Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária.**MED - Instituto Mediterrâneo para a Agricultura, Ambiente e Desenvolvimento.*

Investigador contratado pelo Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, I.P. (INIAV) e colaborador do Instituto Mediterrâneo para a Agricultura, Ambiente e Desenvolvimento (MED), desenvolvendo investigação focada na análise bioquímica e fisiológica relacionada com stress biótico e abiótico em culturas agrónomicas e florestais, com o intuito de promover práticas de cultivo sustentáveis.

fariajms@gmail.com

ORCID.org/0000-0003-2817-7943

>

T. Ferreira*Laboratório HERCULES.**Departamento de Química da Universidade de Évora.*

Doutora em Química pela Universidade de Lisboa. É Professora Auxiliar no Departamento de Química da Universidade de Évora e membro integrado do Laboratório HERCULES. A sua área de investigação científica principal inclui a Química aplicada ao Património e à Arqueometria, nomeadamente o estudo de documentos gráficos e têxteis históricos, entre outros.

tasf@uevora.pt

ORCID.org/0000-0001-7902-8900

A Potencialidade das Macroalgas na Remoção de Elementos Terras Raras de Águas Contaminadas

>
 Filipe L. S. Monteiro*
 Jéssica Jacinto
 João Colónia
 Nicole Ferreira
 Thainara Viana
 João Pinto
 Daniela Tavares
 Carlos Vale
 Eduarda Pereira
 Bruno Henriques

Potential of Macroalgae to Remove Rare Earth Elements from Contaminated Waters.

*The European Union has classified rare earth elements (REE) as critical raw materials of high economic value and commercial interest, resulting from the difficulty and high costs to obtain them, while having a wide field of applications. This work evaluates the use of different live macroalgae to remove and concentrate REE from waters where they are present. The potential use of live macroalgae was evaluated through kinetic tests in mono- and multi-contaminated solutions, incorporating REE Cerium (Ce), Europium (Eu), Yttrium (Y), Lanthanum (La) and Neodymium (Nd) in saline water, and starting from an initial concentration of 500 µg L⁻¹, to which approximately 450-500 mg L⁻¹ in dry weight of live macroalgae *Gracilaria gracilis*, *Fucus vesiculosus* and *Ulva lactuca* were added. The removal rates achieved by the red seaweed *G. gracilis* stood out, with values between 60 and 99% for all the REE in solution. The multi-contaminated solutions showed removal efficiencies higher than those obtained with the mono-contaminated, further proving the absence of selectivity for the different elements tested. Quantification of rare earth elements in the biomass corresponded to that expected by the mass balance, proving the potential of macroalgae for the removal and recovery of REE present in wastewater, being a simple, economic, and environmentally friendly process.*

*A União Europeia classificou os elementos terras raras (REE) como matérias-primas críticas de elevado valor económico e interesse comercial, resultante da dificuldade e dos elevados custos na sua obtenção, mantendo um vasto campo de aplicações. Neste estudo avalia-se a utilização de diferentes macroalgas vivas, no intuito de remover e concentrar os REE a partir de águas onde estejam presentes. O potencial de utilização das macroalgas vivas foi avaliado através de ensaios cinéticos em soluções mono e multicontaminadas, incorporando os REE cério (Ce), európio (Eu), ítrio (Y), lantânio (La) e neodímio (Nd) em água salina, partindo de uma concentração inicial de 500 µg L⁻¹, e às quais foram adicionadas as macroalgas vivas *Gracilaria gracilis*, *Fucus vesiculosus* e *Ulva lactuca*, em quantidades aproximadamente de 450-500 mg L⁻¹ em peso seco. Destacaram-se as taxas de remoção alcançadas pela alga vermelha *G. gracilis*, com valores entre 60 e 99% para todos os REE em solução. As soluções multicontaminadas revelaram eficiências de remoção superiores às obtidas com as monocontaminadas, comprovando-se ainda a baixa seletividade para os diferentes elementos testados. A quantificação dos REE na biomassa está concordante com o declínio observado na solução, comprovando-se o potencial do uso de macroalgas para a remoção e recuperação dos REE presentes nas águas residuais, sendo o processo simples, económico e de baixo impacto ambiental.*

1. Introdução

Os elementos terras raras (REE, do inglês *Rare-earth elements*) são constituídos pelos quinze lantanídeos: La (lantânio), Ce (cério), Pr (praseodímio), Nd (neodímio), Pm (promécio), Sm (samário), Eu (európio), Gd (gadólí-

nio), Tb (térbio), Dy (disprósio), Ho (hólmio), Er (érbio), Tm (túlio), Yb (itérbio) e Lu (lutécio), a que se juntam os elementos Sc (escândio) e Y (ítrio) por apresentarem propriedades químicas semelhantes e sendo também

encontrados nos mesmos depósitos geológicos [1].

As quantidades existentes na crosta terrestre (130 milhões de toneladas, segundo a estimativa da *US Geological Service*, em 2016) parecem ser insuficientes face ao incremento na utilização destes elementos nos produtos de elevada tecnologia, nomeadamente para produção de energia elétrica (turbinas eólicas, células fotovoltaicas e bombas de calor), transportes (baterias para carros híbridos e elétricos), comunicações (telemóveis e fibra ótica), tecnologia (computadores, lentes de câmaras, monitores e outros equipamentos informáticos) e sistemas de iluminação (luzes fluorescentes compactas, díodos emissores de luz) [2,3]. Os documentos apresentados pela Comissão Europeia têm enquadrado sistematicamente os REE no grupo de matérias-primas críticas, isto é, apresentam elevada importância económica no seio da União Europeia e têm elevado risco no seu fornecimento [4]. Como tal, surgiu a necessidade de incrementar processos de remoção e recuperação de REE, novos e mais eficientes, tendo como objetivo uma possível reintegração na linha de produção de novos produtos. Deste modo, consegue reduzir-se a necessidade da sua exploração mineira e respetivo impacto ambiental. O documento *Raw Material Initiative* (EU, 2011) refere a importância da aposta em metodologias de recuperação e reutilização das matérias-primas, em particular os REE a partir dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos.

A mineração leva à obtenção dos elementos requeridos, assim como excedentes [5,6]. Por exemplo, a produção de REE conduz a um excesso de La e Ce, quando a maior procura é para os elementos Nd e Dy [7]. Uma alternativa promissora para a obtenção destes elementos é a reciclagem de desperdícios ricos em REE. Têm sido utilizados diferentes métodos para a extração dos REE de resíduos sólidos, através de processos com uso de solventes e troca iónica [8,9]. No entanto, estes processos acarretam o inconveniente do grande consumo de reagentes químicos e a produção de elevados volumes de água residual contaminada. Para além disso, existe a dificuldade da separação dos REE devido às suas propriedades químicas análogas [7]. Nos últimos anos têm sido encetadas novas abordagens para a reciclagem e recuperação de REE com base em biotecnologias assentes na biossorção, que poderá ser reforçada com a bioacumulação quando se trata de organismos vivos [10]. O processo assenta normalmente na adsorção dos elementos pela biomassa que apresenta propriedades relevantes para a remoção de REE. A biossorção tem vindo a revelar-se como um método eficaz na remoção de elementos tóxicos presentes em soluções, nomeadamente quando estes se encontram em baixas concentrações. Nos últimos anos têm vindo a ser testados diferentes tipos de biossorbentes, nomeadamente os constituídos por

biomassa de algas, fungos, bactérias, resíduos de plantas e de animais, cascas e diversos outros [8,11-13].

No caso concreto do uso de macroalgas como biomassa, a biossorção envolve a interação de elementos químicos com as paredes celulares das algas, mediante a sua constituição química. Assim, a maior ou menor especificidade de uma macroalga para determinados elementos contaminantes é definida precisamente pela presença dos grupos funcionais nas paredes celulares. Estes variam mediante o grupo da macroalga, definindo assim, quimicamente, a sua seletividade [14]. De referir que a maioria dos estudos realizados recorrem ao uso de biomassa inerte, havendo muito poucos a explorar o potencial da biomassa viva e a possibilidade inerente da bioacumulação [14,15].

O presente estudo tem por objetivo avaliar as potencialidades das macroalgas vivas para a remoção de elementos terras raras de soluções contaminadas. Foram selecionadas as espécies *Fucus vesiculosus*, *Gracilaria gracilis* e *Ulva lactuca* pelas diferentes morfologias e composição das paredes celulares. Os elementos escolhidos para este estudo em soluções mono e multicontaminadas foram o Ce, o Eu, o Y, o La e o Nd.

2. Materiais e métodos

2.1. Reagentes e soluções

O material de laboratório usado neste trabalho foi lavado com água da torneira e enxaguado abundantemente com água destilada, colocado em HNO₃ (25% v/v) durante 24 horas, e novamente lavado com água destilada. Utilizaram-se reagentes de qualidade analítica, sem purificações adicionais. As várias soluções dos REE foram preparadas a partir de soluções padrão comerciais da *Alfa Aesar* (*Specpure*[®], *plasma standard solutions*), nas concentrações de 1000±1 mg L⁻¹ (casos dos elementos La, Y e Eu em HNO₃ 5%). As soluções de Nd foram preparadas a partir da solução comercial da *Inorganic Ventures*[™] de 998±2 mg L⁻¹ em HNO₃ 1,4%. Também as soluções contendo o elemento Ce foram preparadas a partir da solução comercial desta marca, de 1001±7 mg L⁻¹ em HNO₃ 7%.

2.2. Biomassa

As macroalgas utilizadas neste trabalho foram a *Gracilaria gracilis*, a *Fucus vesiculosus* e a *Ulva lactuca* (Figura 1). Estas algas pertencem, respetivamente, aos grupos *Phaeophyta*, *Rhodophyta* e *Chlorophyta*, e a sua escolha teve por base as diferenças na composição das paredes celulares, nos pigmentos presentes (que lhes conferem as cores distintivas) e nos locais de acumulação dos produtos do seu metabolismo, mas também por serem um recurso abundante e de fácil acesso. Todas elas contêm clorofila e celulose na composição

das suas paredes celulares; no entanto, diferem pela presença de polissacarídeos sulfatados, nas macroalgas vermelhas (*G. gracilis*); de polissacarídeos sulfatados e alginato, nas macroalgas castanhas (*F. vesiculosus*); e de polímeros compostos por xilose e manose, no caso das macroalgas verdes (*U. lactuca*) [14]. Foram recolhidas na Ria de Aveiro (40°32'57" N, 8°46'30" W), em período de maré baixa. Após recolha, as amostras foram transportadas para o laboratório em sacos isotérmicos contendo água do local. No laboratório foram também lavadas com água do mar filtrada para a remoção de partículas aderentes provenientes do local da colheita e mantidas em aquários arejados, em água do mar filtrada com salinidade 15, renovada e com luz natural (aproximadamente 12 horas/dia), a temperatura controlada (20±2 °C). A água do mar usada para a manutenção das algas e para os ensaios de remoção foi recolhida no mesmo local da colheita das algas, filtrada através de filtros Millipore™ de tamanho de poro 0,45 µm e armazenada na ausência de luz solar direta.



Figura 1 - Imagens das macroalgas *F. vesiculosus*, *G. gracilis* e *U. lactuca* (da esquerda para a direita).

2.3. Desenho experimental

2.3.1. Ensaios comparativos de remoção

Como ensaio inicial, foi avaliada a capacidade das três espécies de macroalgas de remover Ce, Eu, Y, La e Nd de soluções contaminadas. Para tal, colocaram-se 250 mg (peso fresco) da biomassa de *F. vesiculosus*, *G. gracilis* e *U. lactuca* em recipientes distintos contendo 0,1 L de uma solução contaminada com cada um dos elementos em estudo. Cada solução foi preparada com água salina de salinidade 15, obtida por diluição da água do mar filtrada com água ultrapura (18,2 MΩ cm), à qual se adicionou o volume de uma solução concentrada por forma a obter concentrações iniciais de 500 µg L⁻¹ de cada elemento. Posteriormente, ajustou-se ainda o pH das soluções para 7,8 por adição de solução de NaOH 1 mol L⁻¹. Apesar dos efluentes com REE apresentarem concentrações muito variáveis consoante as indústrias, optou-se por considerar 500 µg L⁻¹ como um valor indicativo de uma situação hipotética.

Após um período de estabilização de 12 horas para equilíbrio das soluções, adicionou-se cada uma das macroalgas vivas. Recolheram-se amostras da solução (alíquotas de 4 mL) no momento imediatamente antes à sua adição (t_0), e após 24 (t_{24}) e 48 horas (t_{48}). Todos

os ensaios foram realizados em triplicado. As condições experimentais de temperatura e exposição à luz solar foram idênticas àquelas descritas no ponto 2.2. Os recipientes foram tapados com película Parafilm® durante o período experimental para reduzir perdas por evapotranspiração e não foi utilizada agitação. Em paralelo com estas experiências, foram realizados, nas mesmas condições de exposição solar e temperatura, ensaios de controlo (soluções contaminadas com cada um dos REE e ausência de macroalga) e de brancos (macroalga em água salina sem adição de REE). As amostras das diversas experiências foram acidificadas a pH ≤ 2 com solução HNO₃ (65%) para posterior quantificação dos REE.

2.3.2. Ensaios cinéticos com *Gracilaria gracilis*

Realizaram-se ensaios cinéticos apenas com a macroalga *G. gracilis* por ser a mais eficiente na remoção de REE. Manteve-se a mesma proporção entre a biomassa de macroalga por volume de solução (2500 mg L⁻¹) e a concentração inicial de 500 µg L⁻¹ para cada elemento. No entanto, a massa de alga e o volume final de solução foram aumentados para 2500 mg e 1 L, respetivamente. Isto permite a recolha de alíquotas nos diferentes tempos sem afetar significativamente a concentração dos elementos em solução. Foram realizados dois tipos de ensaios: soluções contaminadas com cada um dos REE e soluções contaminadas com a mistura de cinco REE (Ce, Eu, Y, La e Nd) com igual concentração (500 µg L⁻¹).

O procedimento da exposição das macroalgas às soluções contaminadas, assim como os controlos e brancos, foi semelhante aos ensaios anteriores. As amostras de água foram recolhidas (alíquotas de 4 mL) nos tempos 0, 1, 3, 6, 12, 24 e 48 horas, com monitorização da variação do pH (controlos no início, a 6 horas, após 24 horas e após 48 horas). Todos os ensaios foram realizados em triplicado. As macroalgas foram pesadas no início e no final dos ensaios para avaliação da taxa de crescimento, sendo então congeladas em N₂ líquido, liofilizadas e solubilizadas através de ataque ácido para posterior quantificação dos REE presentes na sua biomassa.

2.4. Determinações analíticas

A caracterização da água do mar recolhida na Ria de Aveiro foi realizada com condutivímetro (WTW, modelo 330i), determinando-se a salinidade (33,7) e a condutividade (51,7 mS cm⁻¹), e depois o pH (medidor WTW inoLab pH 720), registando-se o valor 8,1.

A determinação dos REE nas águas dos ensaios foi realizada com recurso ao equipamento de espectrometria de massa acoplado com fonte de plasma induzido (ICP-MS), no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (ICP-MS THERMO X Series,

com nebulizador *Burgener* a 1 mL min^{-1} e cones de níquel) [16]. Foram usadas curvas de calibração obtidas a partir de soluções padrão de concentração 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$, preparadas por diluição do padrão comercial multielementar com HNO_3 a 2% (v/v). O erro de cada padrão não excedeu os 10% e apenas foram aceites retas de calibração com um coeficiente de correlação mínimo (R^2) de 0,999. O limite de quantificação de cada elemento foi de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que este valor corresponde ao padrão menos concentrado da reta de calibração.

O teor de REE nas macroalgas foi igualmente determinado por ICP-MS após a respetiva digestão ácida. Foram colocados 200 mg da amostra num tubo de *teflon* + 2 mL de HNO_3 (65% v/v), realizando-se um primeiro ciclo num micro-ondas modelo *CEM Mars 5* durante 15 minutos (5 minutos a temperatura crescente até 170°C , que é então mantida durante 10 minutos), após o que é arrefecido. Adicionou-se então $250 \mu\text{L}$ de H_2O_2 (30% m/m), seguindo-se novo ciclo de micro-ondas. No final obteve-se uma solução aquosa que foi recolhida num tubo de polietileno de 25 mL, cujo volume foi perfazido com água ultrapura. Foi feita também a quantificação de brancos da digestão (mesmos reagentes, sem amostra) e de material de referência certificado (*IAEA 140/TM – Trace Elements and Methylmercury in Seaweed (Fucus sp.)*), executadas em simultâneo com as amostras. No entanto, devido à dificuldade em encontrar materiais de referência que contenham estes elementos em matrizes vegetais, apenas foi possível obter percentagens de recuperação para os elementos La e Ce ($83 \pm 1\%$, para um conjunto de seis réplicas) no material de referência utilizado. Devido à similaridade química entre os elementos terras raras, foi assumido que a recuperação dos restantes elementos testados seria semelhante. Os dados foram corrigidos para todos os elementos tendo em conta estes valores.

As concentrações dos REE nas águas da Ria de Aveiro estavam abaixo do limite de quantificação. Os teores nas macroalgas recolhidas na Ria foram próximos ou abaixo do limite de quantificação do equipamento. Procedeu-se ainda à determinação da razão entre o peso fresco e o peso seco das macroalgas, pesando várias amostras em balança analítica (peso fresco), posteriormente secas ao ar durante alguns dias e novamente pesadas, até as mesmas registarem peso constante (peso seco).

2.5. Fórmulas

A taxa de crescimento relativo (TCR) da *G. gracilis* de REE foi calculada, na presença e na ausência de REE, através da equação 1 [17]:

$$\text{TCR} (\% \text{ dia}^{-1}) = [\ln (m_t/m_0)]/t \times 100 \quad (1)$$

O termo m_0 representa a massa inicial da macroalga usada, m_t a massa da macroalga no final da experiência, e t a duração da experiência (dias). Deve notar-se que a eq. 1 assume um crescimento exponencial e, por essa razão, uma TCR de, por exemplo, $100\% \text{ dia}^{-1}$ não significa que a macroalga duplicou a sua biomassa, mas sim que esta aumentou aproximadamente 2,7 (número de *Euler*) o seu valor inicial.

Admitindo que não existem perdas do elemento, a eficiência da biorremocção pela biomassa foi avaliada através da percentagem de REE removida da solução de acordo com a equação 2:

$$\% \text{ remoção} = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100 \quad (2)$$

C_0 representa a concentração inicial e C_t a concentração no instante t do elemento terra rara em solução.

Nestas condições, o elemento removido da solução que se encontra na biomassa (q_t) é dada pela equação 3:

$$q_t (\mu\text{g g}^{-1}) = [(C_0 - C_t) \times V]/M \quad (3)$$

V indica o volume da solução (L) e M a massa de alga (g) em peso seco.

A descrição da cinética de remoção de REE pela macroalga na solução foi feita recorrendo ao ajuste dos dados experimentais a três modelos cinéticos de referência, na sua forma não linear, com recurso ao *software Graphpad Prism 6*. Os modelos cinéticos e as respetivas equações foram os seguintes:

Pseudo-primeira ordem (*Lagergren*):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Pseudo-segunda ordem (Ho):

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t}$$

Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha \beta t)$$

O termo q_t representa a quantidade de REE sorvido por grama de macroalga no tempo t ($\mu\text{g g}^{-1}$), q_e a quantidade de REE sorvido por grama de macroalga no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$), k_1 a constante de velocidade da cinética de pseudo-primeira ordem (h^{-1}), k_2 a constante de velocidade da cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), α a velocidade inicial de sorção ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), e β a constante de desorção ($\text{g } \mu\text{g}^{-1}$).

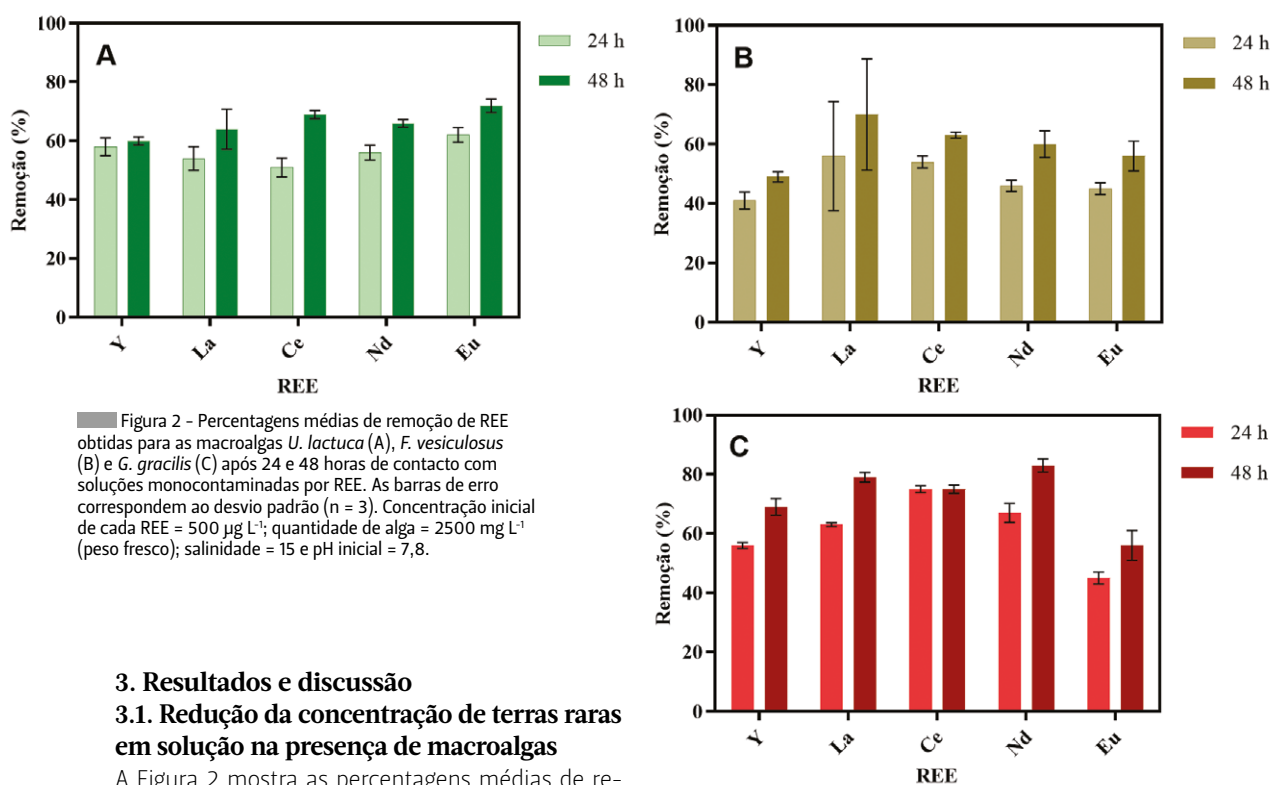


Figura 2 - Percentagens médias de remoção de REE obtidas para as macroalgas *U. lactuca* (A), *F. vesiculosus* (B) e *G. gracilis* (C) após 24 e 48 horas de contacto com soluções monocontaminadas por REE. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$). Concentração inicial de cada REE = $500 \mu\text{g L}^{-1}$; quantidade de alga = 2500mg L^{-1} (peso fresco); salinidade = 15 e pH inicial = 7,8.

3. Resultados e discussão

3.1. Redução da concentração de terras raras em solução na presença de macroalgas

A Figura 2 mostra as percentagens médias de remoção dos elementos Y, La, Ce, Nd e Eu de soluções monocontaminadas na presença de *U. lactuca*, *G. gracilis* e *F. vesiculosus*, após 24 horas e 48 horas. Dado que as concentrações dos REE nas experiências de controlo (sem macroalgas) não apresentaram variações consideráveis ao fim de 24 ou 48 horas ($< 7\%$ da concentração inicial), assumiu-se que os decréscimos observados na solução resultaram da remoção pelas macroalgas. As percentagens médias de remoção pela *U. lactuca* dos elementos em solução foram relativamente uniformes, 50-60% ao fim de 24 horas ou 60-70% em 48 horas. Nos casos da *G. gracilis* e *F. vesiculosus*, os intervalos ao fim de 48 horas de exposição foram ligeiramente maiores, 45-70% e 60-80%, respetivamente. Os incrementos de remoção

entre 24 e 48 horas de exposição foram geralmente inferiores a 10%, com exceção do Ce removido pela *U. lactuca*, o La pela *F. vesiculosus* apesar do elevado desvio padrão ($\sim 30\%$), e o La e Nd pela *G. gracilis*.

Na Figura 3 comparam-se, para cada elemento, as remoções pelas macroalgas *U. lactuca*, *G. gracilis* e *F. vesiculosus*, expostas durante 48 horas a soluções salinas monocontaminadas por Ce, Eu, Y, La e Nd de concentrações iniciais de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados obtidos revelaram a elevada capacidade de captação destes REE pelas três macroalgas, sem diferenças de remoção pronunciadas entre os elementos, o que aponta para uma elevada abrangência para os elementos em estudo. Contudo, registaram-se pequenas diferenças nas percentagens removidas entre as três espécies: a *G. gracilis* apresentou eficiências de remoção entre 70 e 80% para os vários elementos, seguindo-se a *U. lactuca* com 60 a 70%, e a *F. vesiculosus* entre 50 e 60%.

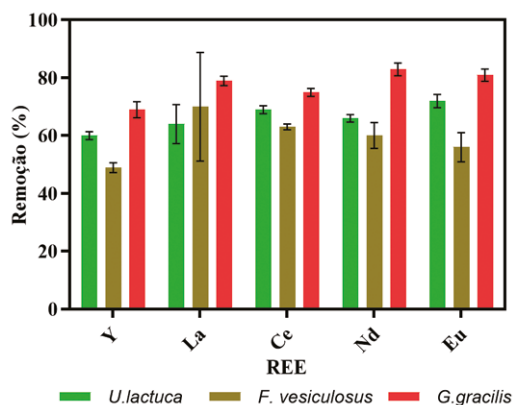


Figura 3 - Percentagens médias de remoção de REE obtidas pelas macroalgas *U. lactuca*, *F. vesiculosus* e *G. gracilis* após 48 horas de contacto com soluções monocontaminadas dos REE. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$). Concentração inicial de REE = $500 \mu\text{g L}^{-1}$; quantidade de alga = 2500mg L^{-1} (peso fresco); salinidade = 15 e pH inicial = 7,8.

3.2. Características das macroalgas

As diferentes remoções dos elementos em solução pelas macroalgas poderão resultar das desigualdades da área superficial, da estrutura de cada espécie e da presença dos diferentes grupos funcionais nas suas superfícies, capazes de condicionar a afinidade para os elementos presentes. De entre as macroalgas testadas, em comum verifica-se a presença de clorofila e celulose na composição das suas paredes celulares. No entanto, a área superficial da *U. lactuca* ($264 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$) excede largamente a registada para a *G. gracilis* ($79 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$) e *F. vesiculosus* ($30 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), como registado em trabalho anterior [18]. Verificam-se ainda outras diferenças, como a presença de polissacarídeos sulfatados e alginato nas macroalgas castanhas (*F. vesiculosus*), de polissacarídeos sulfatados, xilanos e galactanos nas macroalgas vermelhas (*G. gracilis*) e de polímeros compostos por xilose e manose, no caso das macroalgas verdes (*U. lactuca*) [14,18].

As diferenças estruturais, físicas e químicas, das macroalgas testadas podem explicar as diferentes remoções obtidas dos elementos em solução. Por exemplo, sendo a área exterior de contacto da *U. lactuca* muito maior que a registada para a *G. gracilis* e da própria *F. vesiculosus*, tal pressuporia uma maior disponibilidade para a remoção dos elementos terras raras pela primeira. No entanto, neste trabalho observou-se ter sido a *Gracilaria gracilis* a mais eficaz. Tal poderá dever-se a uma maior dispersão desta macroalga por toda a solução, com os seus filamentos ramificados a permitirem um maior preenchimento de todo o volume da solução, “compensando” desse modo a menor área de contacto disponível com uma melhor distribuição por toda a solução. Presume-se também que a presença de grupos funcionais com grande afinidade para os REE poderá ter maior relevância na sua remoção pela *G. gracilis*, bem como uma possível maior seletividade para os REE analisados (Figura 2). (Para informação mais detalhada sobre os grupos funcionais presentes nestas espécies consultar [18,19]).

3.3. Variação da biomassa de *Gracilaria gracilis* e do pH da solução durante os ensaios

Atendendo aos resultados obtidos ao fim de 24 e 48 horas com as três macroalgas, optou-se pela *G. gracilis* para a continuidade dos ensaios. Assim, foram efetuadas várias pesagens para a obtenção da razão entre o peso fresco e o peso seco desta macroalga, obtendo-se o valor médio de $0,18 \pm 0,024$ ($n=10$) que está em concordância com o reportado em outros estudos (por exemplo, [18]). Determinou-se a sua taxa de crescimento através da equação 1, com o objetivo de avaliar as alterações de biomassa durante os ensaios e a influência da exposição aos REE. As taxas de crescimento relativo (TCR, % dia^{-1}) medidas

nos brancos (macroalga em água salina sem adição de REE) e nas diferentes soluções contaminadas foram as seguintes: nos brancos entre 6,0 e 6,5% dia^{-1} , nas soluções monocontaminadas entre 6,0 e 6,8% dia^{-1} e na solução multicontaminada 8,6% dia^{-1} . De referir que não foram adicionados nutrientes ao longo do tempo. Os valores obtidos são próximos dos reportados por Pickering [20]. A ausência de diferenças significativas entre as TCR dos brancos e das soluções com REE (*unpaired t test, two tailed* $p < 0,05$) sugere que a presença dos REE não influenciou o normal desenvolvimento da macroalga durante os ensaios.

O pH das soluções salinas contaminadas durante o decorrer da exposição da macroalga *G. gracilis* a soluções mono e multicontaminadas revelou pequenos incrementos entre $t = 0$ e $t = 24$ horas, com valores médios de 8,7, que se manteve para $t = 48$ horas. Nos controlos, o pH manteve-se constante, ligeiramente abaixo de 8,0. Este aumento inicial pode ser devido ao metabolismo da macroalga, com a fixação e consumo de CO_2 a partir do ião hidrogenocarbonato (HCO_3^-) no seu processo fotossintético, que supera a libertação durante o processo de respiração noturna das macroalgas [21].

3.4. Estudos cinéticos de remoção com a macroalga *Gracilaria gracilis*

Procedeu-se à realização dos ensaios cinéticos da *G. gracilis* com os elementos Ce, Eu, Y, La e Nd. Foram realizados estudos comparativos em soluções contaminadas com um único elemento (Ce, Eu, Y, La ou Nd) e com o conjunto destes elementos. As concentrações iniciais de cada elemento foram semelhantes, $500 \mu\text{g L}^{-1}$, e a proporção entre a massa de macroalga e o volume da solução foi a mesma ($2,5 \text{ g L}^{-1}$).

As razões entre a concentração do elemento no tempo t (C_t) e a concentração inicial (C_0) para os diversos tempos de exposição da macroalga apresentaram-se na Figura 4. Para cada tempo t compararam-se as razões em soluções mono e multicontaminadas. O declínio da razão C_t/C_0 aponta para uma curva do tipo hipérbole negativa, com os maiores decréscimos a ocorrerem nas primeiras seis horas de exposição da macroalga às soluções contaminadas. A maior velocidade de remoção inicial poderá dever-se ao facto da macroalga apresentar a sua superfície livre dos elementos terras raras, havendo, por isso, um elevado gradiente de concentrações entre a macroalga e a solução. A difusão dos catiões na direção da superfície facilita a captação passiva, de natureza físico-química. À medida que decorre a adsorção à superfície ou incorporação dos elementos, o seu gradiente diminui e, portanto, também o fluxo difusivo. O presente estudo não permite elucidar se, numa fase subsequente, haverá a transferência de algum ou alguns REE para

o interior das células através do metabolismo da alga.

Comparando os comportamentos obtidos para cada REE nas soluções mono e multicontaminadas, verifica-se que a presença dos outros REE na solução não afeta a cinética de remoção do Y e Ce (*unpaired t test, two-tailed $p < 0,05$*). No entanto, para o Eu, o Nd e o La, observou-se uma remoção ligeiramente mais rápida quando estavam mais elementos em solução. Também não foi possível elucidar as causas para esta aparente sinergia.

Os ensaios de controlo (soluções contaminadas com cada um dos REE, sem a presença da macroalga) confirmaram que as perdas por outros motivos, como sejam a adsorção nos frascos de vidro ou formação de

precipitados e coloides foram praticamente inexistentes (Figura 4). Foram exceções o Ce (nas soluções mono e multicontaminadas), que revelou uma diminuição de 7% na razão C_t/C_0 , assim como o Y e o Eu nas soluções multicontaminadas (9 e 6%, respetivamente). Também a presença de REE nos brancos (soluções com a presença das macroalgas, sem adição de REE) estiveram sempre abaixo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, confirmando a inexistência de contaminações.

3.5. Aplicação de modelos cinéticos

Com base no declínio das concentrações em solução monocontaminadas, foram estimadas as quantidades de cada elemento incorporado pela macroalga *G. gracilis*, q_t , para os diversos tempos t , através da equação 3. Os va-

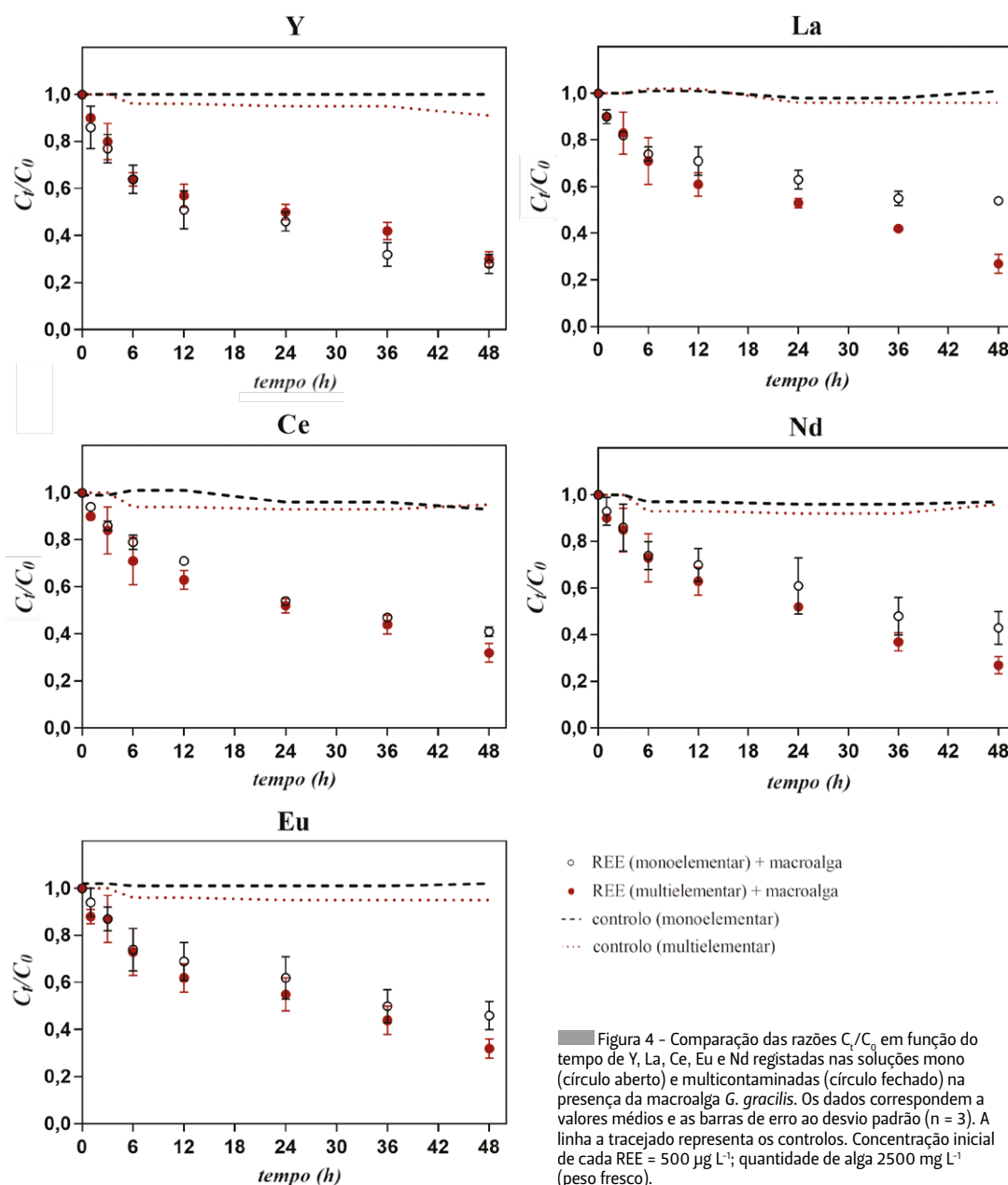


Figura 4 - Comparação das razões C_t/C_0 em função do tempo de Y, La, Ce, Eu e Nd registadas nas soluções mono (círculo aberto) e multicontaminadas (círculo fechado) na presença da macroalga *G. gracilis*. Os dados correspondem a valores médios e as barras de erro ao desvio padrão ($n = 3$). A linha a tracejado representa os controlos. Concentração inicial de cada REE = $500 \mu\text{g L}^{-1}$; quantidade de alga 2500 mg L^{-1} (peso fresco).

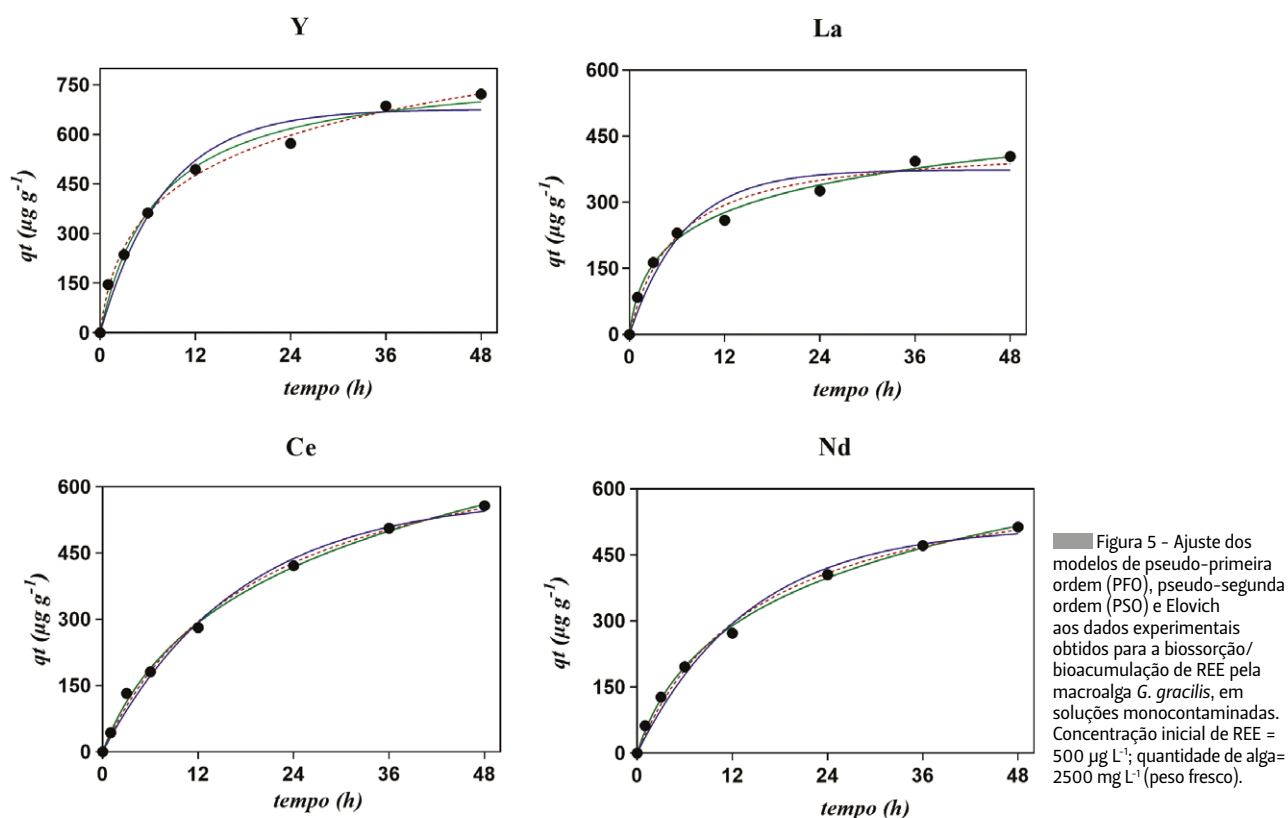


Figura 5 - Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich aos dados experimentais obtidos para a bioadsorção/bioacumulação de REE pela macroalga *G. gracilis*, em soluções monocontaminadas. Concentração inicial de REE = $500 \mu\text{g L}^{-1}$; quantidade de alga = 2500mg L^{-1} (peso fresco).

lores obtidos são apresentados na Figura 5. Procedeu-se à modelação cinética da retenção de REE com recurso ao ajuste dos dados obtidos com os modelos PFO, PSO e Elovich (Figura 5). O modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos experimentalmente (R_2 mais elevado – 0,9934-0,9981 – e valores de $S_{y,x}$ mais baixos – 9,509-18,20). Estes resultados sugerem haver mais do que um mecanismo de natureza química na sorção dos REE (quimiossorção), baseados na interação entre os REE e os grupos funcionais presentes à superfície da macroalga [14]. Foi igualmente feito o ajuste dos modelos cinéticos aos dados obtidos para as soluções multicontaminadas (não representado), bem como os valores dos parâmetros cinéticos. Mais uma vez foi o modelo cinético de Elovich que melhor se ajustou aos dados experimentais, confirmado pelos valores de R_2 mais elevados (0,9887-0,9921) e os valores de $S_{y,x}$ mais reduzidos (23,32-30,15). O modelo cinético de PFO foi o que teve piores ajustes ($0,9616 < R_2 < 0,9711$ e $42,84 < S_{y,x} < 52,43$).

3.6. Comparação entre a quantidade de REE presentes na biomassa e a quantidade estimada

Ao fim de 48 horas, verificou-se que as percentagens de remoção para cada um dos REE não apresentaram diferenças assinaláveis no caso da solução multicontaminada (~70%), enquanto nas soluções monocontaminadas a remoção variou entre 46% para o La e 70% para o Y (Figura 6).

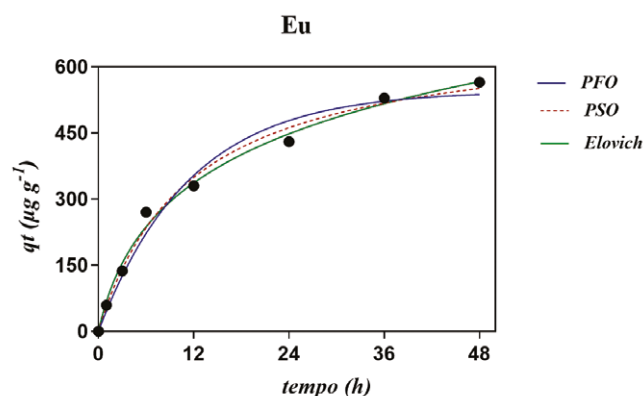
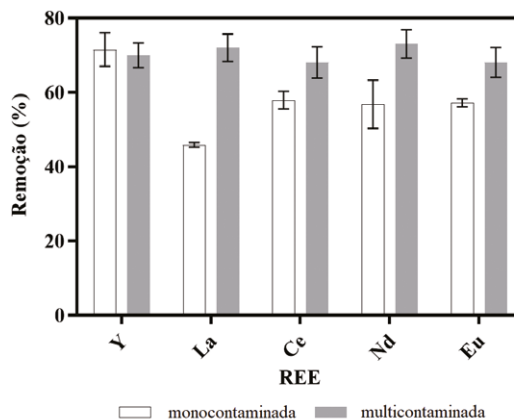


Figura 6 - Comparação das eficiências de remoção de Y, La, Ce, Nd e Eu pela *G. gracilis* ao fim de 48 horas em solução mono e multicontaminada.

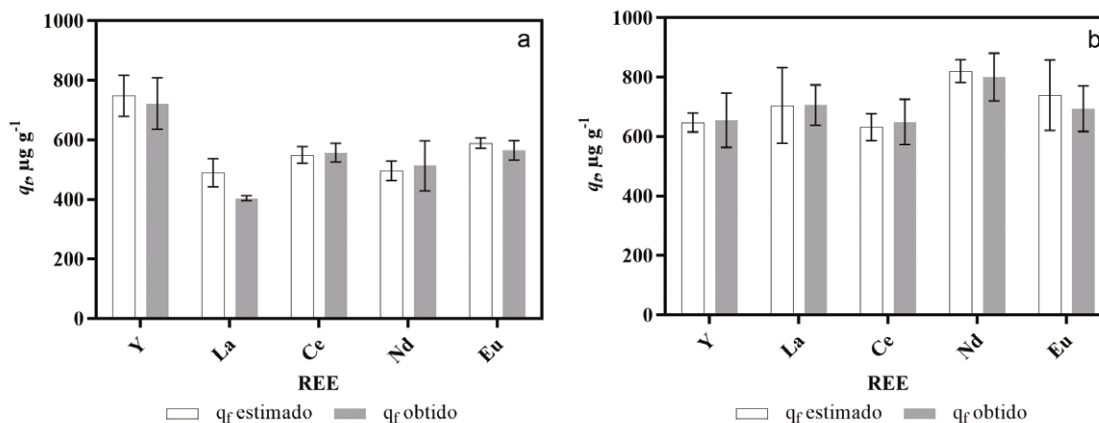


A quantificação dos REE na biomassa das três macroalgas mostrou que as concentrações presentes, após 48 horas, foram duas a três ordens de grandeza superiores às concentrações iniciais, apontando para a capacidade das macroalgas (e em particular a selecionada, *G. gracilis*) na remoção de REE existentes em águas contaminadas, bem como da sua concentração numa pequena quantidade de biomassa. Os dados obtidos foram expressos nos gráficos da Figura 7, que comparam a concentração dos elementos na biomassa de *G. gracilis* obtida pela quantificação na biomassa (q_f obtido) com os valores obtidos através da equação 3 (q_f estimado), em ambas as condições (soluções monocontaminadas e soluções multicontaminadas).

Nas soluções monocontaminadas, os conteúdos dos vários REE detetados e esperados na biomassa foram, respetivamente: Y = 748 ± 69 e $722 \pm 87 \mu\text{g g}^{-1}$; Ce = 549 ± 28 e $557 \pm 32 \mu\text{g g}^{-1}$; Nd = 496 ± 33 e $513 \pm 84 \mu\text{g g}^{-1}$; e Eu = 589 ± 18 e $565 \pm 33 \mu\text{g g}^{-1}$. Estes não diferem estatisticamente ($p > 0,05$). Já no caso do La, o valor medido ($490 \pm 47 \mu\text{g g}^{-1}$) foi significativamente superior ao esperado ($404 \pm 8 \mu\text{g g}^{-1}$, com o valor $p = 0,0354 < 0,05$). Nas soluções multicontaminadas, nenhum REE diferiu significativamente ($p < 0,05$) entre o valor medido e estimado.

Estes resultados confirmam que praticamente a totalidade dos REE removidos da solução foram incorporados pela macroalga, registando-se uma maior discrepância (entre o q_f estimado e o q_f obtido) para com o La (erro relativo de 17%) e para o Eu (erro relativo de 6%), com a alga a apresentar níveis inferiores aos previstos pelo balanço de massa. O maior teor obtido foi com o Y (q_f obtido = $722 \pm 88 \mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$) e o menor foi com o La (q_f obtido = $404 \pm 8 \mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$), ambos nas soluções monocontaminadas.

Figura 7 - Concentração final de Y, La, Ce, Nd e Eu na biomassa da macroalga *G. gracilis* (valor médio), após exposição a soluções monocontaminadas (a) e multicontaminadas (b), estimadas através da equação (3) e obtidas através de quantificação na macroalga. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$, q_f estimado; $n = 6$, q_f obtido).



3.7. Competição ou sinergia entre REE na sorção à *Gracilaria gracilis*?

A adsorção de um elemento ou composto a uma superfície depende, para além das propriedades intrínsecas da superfície do sorvente e das condições do meio, de um balanço entre a disponibilidade do elemento/composto em solução para migrar para a superfície do sobranço e dos locais onde a adsorção tem lugar.

Os resultados obtidos mostram essa capacidade que a macroalga *G. gracilis* tem em remover vários REE de soluções, concentrando-os nos seus tecidos. Também mostram que, na presença de cinco REE em solução (concentração total de $5 \times 500 \mu\text{g L}^{-1}$), a quantidade adsorvida de cada elemento supera a quantidade de quando apenas um REE está presente, embora com ligeiras diferenças entre os elementos. Estas constatações sugerem que os locais de adsorção da macroalga presentes na solução não são limitantes, mesmo quando se passa de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ por elemento para os $2500 \mu\text{g L}^{-1}$ (vários elementos, contabilizando todos os presentes na solução multicontaminada). Também mostram que não terá existido evidência de competição entre os elementos para se fixarem nos locais de adsorção.

A não preferência da macroalga por alguns dos REE testados (competição) é perceptível, se atendermos ao facto de estes não serem significativamente diferentes entre si (em termos químicos), e ainda menos quando presentes no seu estado hidratado. Também é indicador da disponibilidade que a macroalga apresenta para a captação dos REE, adsorvendo-os e posteriormente incorporando-os no seu interior (processo de bioacumulação), libertando assim os grupos ativos presentes nas membranas para novas ligações. Como tal, o recurso às macroalgas marinhas para remoção de REE presentes em soluções multicontaminadas apresenta-se como uma alternativa eficaz para regenerar essas águas poluídas (e eventualmente recuperar esses REE).

Com base neste trabalho, o grupo de investigação da UA tem vindo a desenvolver vários outros estudos

dando ênfase ao uso das macroalgas, confirmando a sua capacidade e apetência para a remoção dos poluentes tóxicos convencionais, como o Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e P [22,23], mas igualmente para a remoção de REE [24,25].

4. Conclusões

Os resultados destacam o potencial do uso da macroalga viva *G. gracilis* na remoção de REE das águas residuais mesmo quando em misturas mais ou menos complexas e de baixa concentração, apontando para o efetivo sucesso desta solução face a uma das maiores dificuldades encontradas na recuperação e reutilização destes elementos. Conseguiram-se eficiências de remoção de até 70% em 48 horas, e foram recuperadas praticamente 100% de todos os elementos presentes (Y, Ce, Nd, Eu e La) na biomassa da alga, numa solução 280 vezes mais concentrada (soluções monocontaminadas) e até 400 vezes mais concentrada (soluções multicontaminadas).

Embora a *G. gracilis* não tenha mostrado grande seletividade para qualquer dos elementos em estudo, as elevadas eficiências de remoção realizadas nas soluções multicontaminadas e a sua capacidade de sobrevivência à exposição dos elementos, tornam estas macroalgas agentes muito promissores para a

sua recuperação. Mais concretamente, a *G. gracilis* aqui estudada poderá ter um enorme potencial para a biorremediação e recuperação de REE em efluentes com baixas concentrações, reduzindo o seu impacto poluidor no meio ambiente e, simultaneamente, minorar a dependência da mineração, com todos os problemas ambientais associados e elevados custos de exploração, para se obterem estes elementos críticos. Poderá, inclusivamente, reduzir a dependência dos restantes países à hegemonia da China.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), I.P. e Ministério da Educação (MEC) através de fundos nacionais, e cofinanciado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020 e Compete 2020, pelo apoio financeiro ao REQUIMTE, CIIMAR e CESAM (UIDB/50006/2020, UID/Multi/04423/2019, e UIDB/50017/2020 + UIDP/50017/2020, respetivamente). Bruno Henriques agradece à FCT o contrato de investigação (CEECIND/03511/2018) no âmbito do CEEC Individual 2018, enquanto João Pinto e Jéssica Jacinto agradecem as suas bolsas de doutoramento (2020.05323.BD e UI/BD/151290/2021, respetivamente).

Referências

- [1] V. Balaram, *Geosci. Front.* **2019**, *10*, 1285–1303. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.
- [2] M. A. Müller, D. Schweizer, V. Seiler, *J. Bus. Ethics* **2016**, *138*, 627–648. DOI: 10.1007/s10551-015-2773-3.
- [3] F. Zhao, E. Repo, Y. Meng, X. Wang, D. Yin, M. Sillanpää, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *465*, 215–224. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.11.069.
- [4] G. A. Blengini, C. E. L. Latunussa, U. Eynard, C. Torres de Matos, D. Wittmer, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, D. Blagoeva, F. Mathieux, D. Pennington, *Study on the EU's List of Critical Raw Materials (2020): Final Report; European Commission (Ed.); European Union: Brussels*, **2020**. DOI: 10.2873/904613.
- [5] R. Schulze, B. P. Weidema, L. Schebek, M. Buchert, *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *134*, 336–346. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.11.006.
- [6] K. Binnemans, P. T. Jones, M. Torsten, L. Yurramendi, *J. Sustain. Metall.* **2018**, *4*, 126–146. DOI: 10.1007/s40831-018-0162-8.
- [7] S. M. Jowitz, T. T. Werner, Z. Weng, G. M. Mudd, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *13*, 1–7. DOI: 10.1016/j.cogsc.2018.02.008.
- [8] N. Das, D. Das, *J. Rare Earths* **2013**, *31*, 933–943. DOI: 10.1016/S1002-0721(13)60009-5.
- [9] S. Pavón, A. Fortuny, M. T. Coll, A. M. Sastre, *Waste Manag.* **2018**, *82*, 241–248. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.10.027.
- [10] T. G. Ambaye, M. Vaccari, F. D. Castro, S. Prasad, S. Rtimi, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2020**, *27*, 36052–36074. DOI: 10.1007/s11356-020-09630-2.
- [11] J. A. Kim, G. Doddiba, Y. Tanimura, K. Mitsuhashi, N. Fukuda, K. Okaya, S. Matsuo, T. Fujita, *Mater. Trans.* **2011**, *52*, 1799–1806. DOI: 10.2320/matertrans.M2011111.
- [12] E. Fabre, C. B. Lopes, C. Vale, E. Pereira, C. M. Silva, *Sci. Total Environ.* **2020**, *709*, 135883. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135883.
- [13] M. Dias, J. Pinto, B. Henriques, P. Figueira, E. Fabre, D. Tavares, C. Vale, E. Pereira, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 1–17. DOI: 10.3390/ijerph18041580.
- [14] B. Henriques, L. S. Rocha, C. B. Lopes, P. Figueira, R. J. R. Monteiro, A. C. Duarte, M. A. Pardo, E. Pereira, *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 759–770. DOI: 10.1016/j.cej.2015.07.013.
- [15] J. Sadhukhan, S. Gadkari, E. Martinez-Hernandez, K. S. Ng, M. Shemfe, E. Torres-Garcia, J. Lynch, *Green Chem.* **2019**, *21*, 2635–2655. DOI: 10.1039/c9gc00607a.
- [16] J. M. S. C. D. Coimbra, *Controlo de Qualidade Aplicado à Análise de Água de Consumo Por ICP-MS*, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, **2007**. [ria.ua.pt/handle/10773/4862](http://ua.pt/handle/10773/4862).
- [17] F. J. L. Gordillo, J. Aguilera, C. Wiencke, C. Jiménez, *J. Plant Physiol.* **2015**, *173*, 41–50. DOI: 10.1016/j.jplph.2014.09.008.
- [18] E. Fabre, M. Dias, B. Henriques, T. Viana, N. Ferreira, J. Soares, J. Pinto, C. Vale, J. Pinheiro-Torres, C. M. Silva, E. Pereira, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2021**, *28*, 30255–30266. DOI: 10.1007/s11356-021-12687-2.
- [19] V. Murphy, H. Hughes, P. McLoughlin, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 318–326. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.041.
- [20] T. D. Pickering, V. H. Sladden, R. H. Furneaux, J. A. Hemmingson, P. Redfean, *J. Appl. Phycol.* **1993**, *5*, 85–91. DOI: 10.1007/BF02182425.
- [21] L. Qu, J. Xu, J. Sun, X. Li, K. Gao, *Aquaculture* **2017**, *473*, 383–388. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2017.03.001.
- [22] M. Costa, B. Henriques, J. Pinto, E. Fabre, T. Viana, N. Ferreira, J. Amaral, C. Vale, J. Pinheiro-Torres, E. Pereira, *Environ. Pollut.* **2020**, *266*, 115374. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115374.
- [23] M. Costa, B. Henriques, J. Pinto, E. Fabre, M. Dias, J. Soares, L. Carvalho, C. Vale, J. Pinheiro-Torres, E. Pereira, *Chemosphere* **2020**, *252*, 126562. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126562.
- [24] J. Pinto, M. Costa, B. Henriques, J. Soares, M. Dias, T. Viana, N. Ferreira, C. Vale, J. Pinheiro-Torres, E. Pereira, *J. Rare Earths* **2020**, *39*, 734–741. DOI: 10.1016/j.jre.2020.09.025.
- [25] J. Pinto, B. Henriques, J. Soares, M. Costa, M. Dias, E. Fabre, C. B. Lopes, C. Vale, J. Pinheiro-Torres, E. Pereira, *J. Environ. Manage.* **2020**, *263*, 110376. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110376.

>

Bruno Henriques*Departamento de Química, Universidade de Aveiro.**LAQV/REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde.*

Doutorado em Química, é investigador no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. A sua área de atividade científica inclui a Química Analítica e Ambiental, e a Biotecnologia, aplicadas à melhoria da qualidade da água, e recuperação de elementos de alto valor económico e/ou estratégico, num contexto de sustentabilidade e economia circular, assim como a avaliação da contaminação ambiental e seus impactos na biota.

brunogalinho@ua.pt

ORCID.org/0000-0002-6472-5479

>

Carlos Vale*CIIMAR – Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental.*

Possui habilitação/agregação em oceanografia química, ex-diretor de departamento, diretor do conselho científico e vice-diretor do IPMA, e vice-presidente do CIEM. A sua especialização inclui o comportamento de contaminantes nos ecossistemas marinhos, as interações com os organismos e os impactos dos contaminantes nos sistemas ambientais em evolução.

carlos.vale@ciimar.up.pt

ORCID.org/0000-0003-0162-1960

>

Daniela Tavares*Departamento de Química, Universidade de Aveiro.*

É doutorada em Química pela Universidade de Aveiro e Técnica Superior de Investigação no âmbito do Projeto de Co-promoção N9ve-Rare Earth Elements. A sua investigação tem-se focado no desenvolvimento e aplicação de novos nanomateriais, bem como na aplicação de biossorventes em novas tecnologias para a remediação de águas contaminadas.

danielatavares@ua.pt

ORCID.org/0000-0002-3196-7922

>

Eduarda Pereira*Departamento de Química, Universidade de Aveiro.**LAQV/REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde.*

É professora associada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coordenadora do Laboratório Central de Análises da mesma Universidade. Possui larga experiência científica na avaliação da qualidade ambiental e poluição de zonas estuarinas e costeiras, incluindo bioacumulação e bioamplificação de elementos potencialmente tóxicos ao longo de cadeias tróficas estuarinas.

eduper@ua.pt

ORCID.org/0000-0002-6046-5243

>

Filipe L. S. MonteiroDepartamento de Química, Universidade de Aveiro.*

É licenciado em Química Analítica pela Universidade de Aveiro. Trabalhou na indústria, com funções na área da qualidade, de direção de produção e desenvolvimento de novos produtos e tecnologias. É divulgador de ciência, realizando sessões de promoção da Química com recurso ao ilusionismo. A investigação centra-se na procura de soluções aplicadas ao Ambiente e recuperação de elementos de alto valor económico e/ou estratégico.

filipelsmonteiro@ua.pt

ORCID.org/0000-0002-9536-0302

>

Jéssica Jacinto*Departamento de Química, Universidade de Aveiro.**LAQV/REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde.*

É mestre em Biotecnologia Ambiental e Industrial pela Universidade de Aveiro. Atualmente é bolseira no programa doutoral em Química Sustentável, na mesma instituição. O trabalho de investigação que desenvolve tem por objetivo criar soluções mais sustentáveis para o fornecimento de matérias-primas críticas que encontram aplicação em tecnologias verdes emergentes.

jessicajacinto@ua.pt

ORCID.org/0000-0003-0752-9911

>

João Colónia*Departamento de Química, Universidade de Aveiro.*

É licenciado em Biotecnologia pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Atualmente está a finalizar o mestrado em Biotecnologia Industrial e Ambiental, sendo bolsheiro de investigação no Departamento de Química. A sua investigação foca-se na recuperação de elementos de elevado interesse tecnológico a partir de resíduos eletrónicos com recursos a macroalgas marinhas vivas.

joaacolonia@ua.pt

ORCID.org/0000-0001-5928-1845

>

João Pinto*Departamento de Química, Universidade de Aveiro.**LAQV/REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde.*

Mestre em Ciências do Mar e da Atmosfera e aluno de doutoramento em Química no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. A sua investigação baseia-se na avaliação de toxicidade de contaminantes emergentes e na sua recuperação através de processos de bioacumulação por parte de macroalgas marinhas.

joao.pedro.pinto@ua.pt

ORCID.org/0000-0002-6175-2906

>

Nicole Ferreira*Departamento de Química, Universidade de Aveiro.*

É mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade e licenciada em Química pela Universidade de Aveiro, sendo atualmente bolseira de investigação no Projeto em Co-promoção I&D Empresas intitulado MAREmPó. A sua investigação tem como foco a validação de metodologias para quantificação de elementos macro, micro e potencialmente tóxicos em matrizes ambientais e alimentares, além da fortificação de minerais essenciais em macroalgas marinhas.

nicoleviana@ua.pt

ORCID.org/0000-0001-8150-5227

>

Thainara Viana*Departamento de Química, Universidade de Aveiro.*

É mestre em Biotecnologia molecular e licenciada em Biotecnologia pela Universidade de Aveiro, sendo bolseira de investigação no Projeto de Co-promoção N9ve-Rare Earth Elements, no Departamento de Química da mesma instituição. A sua investigação baseia-se na biotecnologia ambiental e molecular aplicada à remoção e recuperação de elementos de alto valor económico, como terras raras, através da utilização de macroalgas vivas.

thainara@ua.pt

ORCID.org/0000-0001-5246-4809

Global Women's Breakfast (GWB): #UnidaspelaQuímica

>

Ana Aguiar-Ricardo
Arminda Alves
M. Cristina Antunes
Filipa Batalha
Ana Maria Oliveira Brett
Filomena Camões

Ana L. Cardoso
Maria L. S. Cristiano
Cristina Delerue-Matos*
M. Amparo F. Faustino
Ana Margarida Ferreira
Cristina Galacho

Paula Gameiro
Dulce Geraldo
M. Isabel Ismael
M. Clara F. Magalhães
Cristina M. C. Marques
Teresa M. V. D. Pinho e Melo

Ana Mourato
Amélia Pilar Rauter
Rosa Rego
Cláudia G. Silva
Soía I. V. Sousa
Helena Tomás

Global Women's Breakfast (GWB):

#BoundbyChemistry. *Global Women's Breakfast is an initiative of the International Union of Pure and Applied Chemistry, aiming to give women scientists, from all over the world, the opportunity to know each other, communicating virtually and sharing their experiences. Many countries joined this initiative and Portugal was not an exception, with its participation already at the first Networking Breakfast in 2011, celebrating the year of the centenaries of Marie Curie Nobel Prize in Chemistry, the Portuguese Chemical Society and the Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa as well. The success of these networking breakfasts, involving students, young researchers, and scientists, encouraged its further organization in Portugal, annually since 2019. This article describes the interventions of Portuguese women scientists, coming from Institutions throughout Portugal, in the Global Women's Breakfast as partners in their mission as scientists, creative and open to international collaborations.*

Global Women's Breakfast é uma iniciativa criada pela International Union of Pure and Applied Chemistry para dar oportunidade às mulheres cientistas de todo o mundo de se conhecerem, comunicando virtualmente e compartilhando as suas experiências. A adesão dos países foi muito elevada e Portugal não foi exceção, participando já no primeiro Networking Breakfast em 2011, Ano Internacional da Química, no qual se celebraram os centenários do Prémio Nobel da Química a Marie Curie, da Sociedade Portuguesa de Química e da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. O sucesso destes pequenos-almoços em rede, que envolvem estudantes, jovens investigadoras e cientistas, encorajou a continuação da participação de Portugal anualmente, desde 2019. Este artigo descreve a intervenção de mulheres cientistas portuguesas, pertencentes a instituições de Norte a Sul do país, no Global Women's Breakfast, cúmplices na sua missão de cientistas, criativas e abertas à colaboração internacional.

Global Women's Breakfast

O *Global Women's Breakfast* é uma iniciativa da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) que une as mulheres com formação e atividade profissional na área da Química e ciências afins, numa rede virtual (Figura 1). O momento serve para expor preocupações, sucessos e aspirações profissionais comuns, independentes da origem, da cultura ou da idade das participantes. Todo o tipo de organizações científicas, educacionais e industriais são convidadas a associar-se ao evento, assim como sociedades científicas e organizações governamentais.

Figura 1 - GWB @FCT NOVA: a imagem símbolo do evento (copyright @2020 Isabel Esteves).



2011, o primeiro pequeno-almoço global...

A 19 de dezembro de 2008 a 63.^a Assembleia Geral das Nações Unidas adotou a resolução 63/209, proclamando 2011 como o Ano Internacional da Química sob os auspícios da *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization* (UNESCO) e com a colaboração da IUPAC e de todas as suas organizações e federações associadas em todo o mundo. Nesta resolução das Nações Unidas é afirmado que o ano de 2011 proporcionaria a oportunidade de celebrar as contribuições de todas as mulheres químicas para a ciência ao comemorar o centésimo aniversário da atribuição do Prémio Nobel da Química a Maria Sklodowska Curie, assim como a oportunidade de destacar a colaboração científica internacional ao comemorar o centésimo aniversário da *International Association of Chemical Society*, que foi a organização precursora da que é atualmente denominada IUPAC.

Para dar visibilidade às mulheres na ciência e potenciar a colaboração científica internacional foi sugerido por Mary Garson, professora de Química Orgânica na *University of Queensland*, Brisbane, Austrália e, naquela época, Secretária da Divisão de Química Orgânica e Biomolecular da IUPAC, a realização de um pequeno-almoço global e em rede que foi intitulado *Women Sharing a Chemical Moment in Time – Networking Breakfast* [1]. Foi proposto que durante a realização desta refeição global se promovessem conversas formais ou informais, palestras, debates, o que cada grupo desejasse e pudesse dinamizar à volta de temas, como por exemplo “Que mudanças ocorreram para as mulheres químicas desde o tempo de Marie Curie?”, “O que pode ser feito para aumentar a integração e a visibilidade profissional das mulheres químicas?” ou ainda “Como se pode encorajar as jovens a seguir uma carreira como químicas?”. Para Mary Garson, as mulheres de todo o mundo deviam ter a oportunidade de dizerem olá umas às outras [2]. Os objetivos principais eram mobilizar as mulheres a partilhar a sua paixão pela Química, utilizando para isso as redes sociais e a comunicação *online* para promover o contacto internacional e dinamizar a sua participação nas atividades comemorativas do Ano Internacional da Química que celebrou a “Química – a nossa vida, o nosso futuro”. Deste modo, foi sugerido que cada grupo se ligasse, por um ou vários meios tecnológicos, a outros grupos quer no mesmo país quer noutros países. Para aumentar a visibilidade do evento, que ocorreu a 18 de janeiro de 2011, foi feito um vídeo (youtube.com/watch?v=onp3vkPANqs) com as fotografias e os vídeos disponibilizados pelos grupos participantes que foi apresentado na sessão de abertura do Ano Internacional da Química, em Paris, na sede da UNESCO, em 27 e 28 de janeiro de 2011, sob a égide da UNESCO e da IUPAC.

Nesta primeira experiência de partilha global participaram 44 países e cerca de 100 instituições ligadas em rede envolvendo mais de 5000 mulheres químicas espalhadas por todo o mundo a partilhar uma refeição [2]. Segundo Mary Garson [2], foi um dos maiores encontros de mulheres ligadas à ciência a nível mundial.

Em Portugal, as mulheres químicas do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro aderiram à iniciativa *Women Sharing a Chemical Moment in Time – Networking Breakfast* dinamizada, respetivamente, por Maria Filomena Camões [3] e Maria Clara Magalhães [4]. Em Portugal, no ano de 2011 celebravam-se igualmente os centenários da criação da Sociedade Portuguesa de Química e da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Em Aveiro, 27 mulheres químicas de vários departamentos da universidade e de escolas secundárias da região (Figura 2) reuniram-se num almoço tendo-se conectado por *Skype* com químicas do Canadá, Colômbia, Estados Unidos da América, México e de alguns países da América Latina. No mesmo dia, às 15:30 h, houve no Anfiteatro do Departamento de Química uma conversa com Raquel Gonçalves-Maia sobre *As Estruturas de Dorothy Crowfoot Hodgkin*, outra mulher a quem foi atribuído o Prémio Nobel da Química em 1964 pela determinação por técnicas de raios-X da estrutura de substâncias bioquímicas importantes – colesterol, insulina, penicilina, vitamina B12, etc. [5].

Figura 2 - GWB2011@UA: imagem extraída do vídeo de apresentação na sede da UNESCO.



Na Universidade de Lisboa foi publicitado um convite aberto à participação das estudantes de Química, técnicas de laboratório, professoras e investigadoras tanto desta instituição como de outras instituições da área de Lisboa e arredores, num pequeno-almoço realizado entre as 09:00 h e as 10:30 h, contando com a cobertura do programa *Com Ciência* da RTP2. Uma vez que um dos motivos da definição do ano de 2011 como Ano Internacional da Química foi a

celebração do centenário da atribuição do prémio Nobel da Química a Marie Curie, o ponto alto das celebrações foi a invocação por Cristina Oliveira da sua antiga professora de Química Branca Edmée Marques (1899–1986) que, entre 1925 e 1928, em Paris, foi aluna de doutoramento de Marie Curie. Branca Edmée Marques criou em 1936 o primeiro laboratório de investigação (Laboratório de Radioquímica) da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Foi também convidada do governo francês na altura das celebrações do centenário do nascimento de Marie Curie, em 1967. A igualdade da hora local entre Lisboa e o Reino Unido permitiu uma ligação por *Skype* com a colega Elaine Moore reunida no pequeno-almoço da *Open University*.

O êxito desta iniciativa originou a proposta de um novo momento de encontro de mulheres químicas, o que veio a acontecer em 2019 com o segundo *Global Women's Breakfast* [3,5].

... e a experiência renovou-se 2019

O ano de 2019 foi designado pela UNESCO como o Ano Internacional da Tabela Periódica por se celebrarem os 150 anos da primeira publicação do Sistema Periódico dos Elementos por Dmitri Mendeleev, que ocorreu em 1869. Esta iniciativa teve o apoio da IUPAC em parceria com a *Internacional Union of Pure and Applied Physics* (IUPAP), a *European Association for Chemical and Molecular Science* (EuChemS), o *International Council for Science* (ICSU), a *International Astronomical Union* (IAU) e a *International Union of History and Philosophy of Science and Technology* (IUHPS), além de muitas outras organizações de mais de 50 países de todo o mundo [6]. Também em 2019 foram comemorados os 100 anos da criação da IUPAC. Enquadrada nas celebrações, tanto da Tabela Periódica como do centenário da IUPAC, foi sugerida, mais uma vez por Mary Garson, coadjuvada por um grupo de mulheres químicas, membros ativos em diversos projetos da IUPAC, a realização do *IUPAC100 Global Women's Breakfast Empowering Women in Chemistry: A Global Networking Event* no dia 12 de fevereiro de 2019, com início na Nova Zelândia e final no Hawaii, depois de

ter dado a volta ao mundo. O objetivo principal era estimular as mulheres químicas a expandirem a sua rede de contactos tanto local como internacionalmente [7]. Na apresentação deste evento foi sugerido que *as mulheres, qualquer que seja o momento da sua carreira individual, sejam encorajadas a partilhar umas com as outras os progressos nas suas carreiras e a explorar, em conjunto, oportunidades de desenvolvimento profissional quer seja na investigação como no ensino* [7]. Os objetivos principais continuaram a ser o de mobilizar as mulheres para uma participação ativa nos mais diversos acontecimentos a ocorrer nesse ano e o de promover o contacto internacional.

Em Portugal, diversas instituições do ensino superior – Universidade de Lisboa (Faculdade de Ciências), Universidade Nova de Lisboa, Universidade da Beira Interior, Universidade da Madeira, Universidade do Algarve, Universidade do Porto (Faculdade de Ciências, Faculdade de Engenharia), Instituto Superior de Engenharia do Porto, Universidade de Évora e Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro –, bem como o Colégio Vasco da Gama de Lisboa inscreveram-se, como participantes, no sítio eletrónico da IUPAC [7]. As instituições tiveram a possibilidade de transmitir as suas sessões em *live streaming* para vários lugares do mundo, associando as químicas portuguesas a milhares de mulheres reunidas em 200 pequenos-almoços espalhados pelo mundo durante 22 horas [7].

Amélia Pilar Rauter e Ana Mourato foram as impulsionadoras e coordenadoras desta iniciativa na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL). O entusiasmo e a colaboração interinstitucional começaram logo na organização do evento através dos contactos pessoais entre colegas, culminando num programa de atividades extremamente rico para falar de Química para todos, num pequeno-almoço sem plástico (Figura 3). Pelas 10 h da manhã iniciou-se na FCUL este evento com a intervenção de Maria José Calhorda (ver Intervenção 1, disponível *online* em Material Suplementar), que recordou muitas mulheres químicas notáveis, associadas de vários modos aos lugares por onde passou na sua vida académica.

Figura 3 - GWB2019@FCUL.



Seguiu-se a palestra “Será Portugal uma exceção? A tradição das mulheres na Química em Portugal” por Ana Mourato, que apresentou uma visão sobre a prevalência das mulheres no ensino superior tanto ao nível de licenciaturas como de doutoramentos em Química. Em termos gerais, na Europa, o número de mulheres que concluem a licenciatura, o mestrado ou o doutoramento, tem sido superior ao dos homens (dados de 2016). Portugal, quando comparado com os outros 31 países está em 11.º lugar no que se refere à razão mulher/homem com formação superior mas, tal como na Europa, esta razão inverte quando se analisam os dados referentes a profissionais que exercem atividades de Investigação e Desenvolvimento: apenas 45% são mulheres (em 2015).

No caso particular da área da Química, na FCUL, desde 1943 que o número de mulheres licenciadas em Química tem sido, genericamente, superior ao dos homens, tendência essa também observada nos dados recolhidos desde 1990 até 2018 referentes à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (dados enviados por Ana Aguiar-Ricardo) e ao Instituto Superior de Engenharia do Porto (dados enviados por Cristina Delerue-Matos) e de 1990 a 2009 relativos à Universidade da Beira Interior (dados enviados por Isabel Ismael) e à Universidade de Évora (dados enviados por Cristina Galacho).

Em relação ao grau de doutoramento, a área da Química foi pioneira, já que desde 1980 mais mulheres do que homens terminavam por ano o seu doutoramento em Química (Figura 4) [8]. Foram necessários 26 anos para que o panorama dos doutoramentos em Portugal, e em particular os da área das Ciências Naturais e Exatas, seguisse a tendência iniciada pela Química.

A intervenção seguinte no GWB2019 foi da Fa-

culdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) liderada por Arminda Alves, Cláudia Silva e Sofia Sousa. Desde logo, a adesão foi fantástica, desde professoras, a investigadoras e técnicas. Juntaram-se para discutir temas atuais importantes como o desenvolvimento das carreiras, igualdade de género no local de trabalho, os desafios das mulheres nas áreas *Science, Technology, Engineering and Mathematics* (STEM), em particular na engenharia, o impacto da carreira de investigação científica na família, razões da baixa percentagem de mulheres nas posições de topo, e muitos outros. A decoração para o GWB2019 foi preparada ao pormenor (Figura 5), iluminada pela delicadeza própria das mulheres e ancorada na fortaleza das engenheiras! Entraram em direto na organização nacional e difundiram a nível internacional, com uma ampla cobertura dos *media*. No final, resultou um vídeo ([youtube.com/watch?v=OWWar0EHLUY](https://www.youtube.com/watch?v=OWWar0EHLUY)) que perdurará no tempo, assim como a vontade de repetir momentos como este e o conforto do debate dos problemas que unem as mulheres.

A intervenção do Departamento de Química da Universidade de Coimbra (UC) foi realizada por Ana Brett, que falou sobre a sua perspetiva relativa às mulheres em Química em Portugal. Depois do curso de Química na UC em 1973, fez o doutoramento em eletroquímica no *Imperial College* (IC) da Universidade de Londres em 1980. Nesse tempo, no IC o número de mulheres portuguesas a fazer o doutoramento era muito elevado em comparação com o dos homens, distribuindo-se pelos vários laboratórios, nomeadamente pelos dos dois prémios Nobel, Derek Barton e Geoffrey Wilkinson. Frequentemente perguntavam como é que havia tantas portuguesas a fazer o doutoramento naquela altura. De então para cá tem continuado o

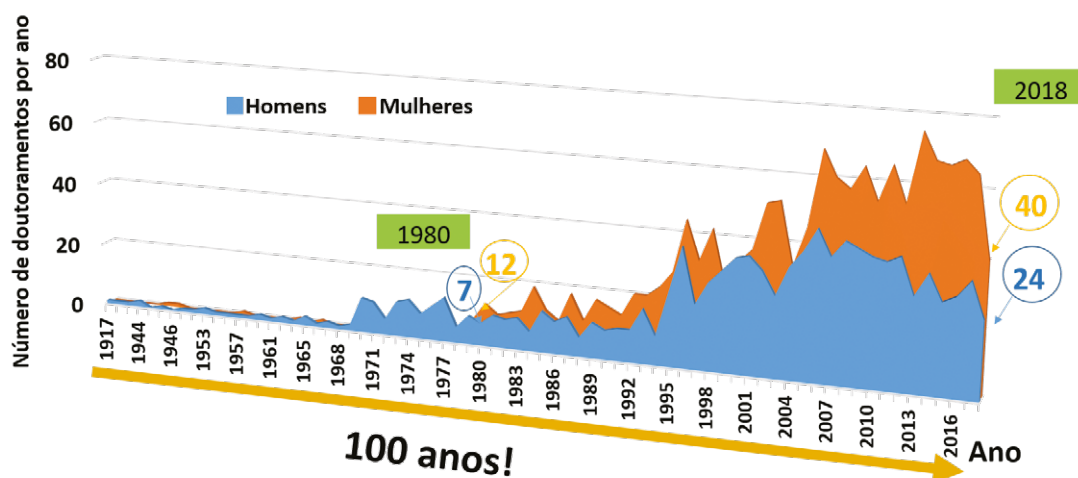


Figura 4 - Doutoramentos na área da Química em Portugal [8].



Figura 5 - GWB2019@FEUP: fotografias do coffee break.

aumento do número de mulheres com doutoramentos na área da Química no nosso país, demonstrando a sua contribuição indispensável no ensino e investigação da Química em Portugal, promovendo o desenvolvimento sustentável, diversidade e inclusão, fornecendo uma linguagem comum para a Química e defendendo a livre troca de informações científicas.

No Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) a organização do GWB esteve a cargo de Maria João Ramalhosa, Olga Freitas, Salomé Teixeira, Cristina Soares e Virgínia Fernandes. Na iniciativa GWB2019 foi preparada uma mesa com toalha bordada em ponto de cruz, em que o motivo era a Tabela Periódica (Figura 6), com um menu variado enaltecendo e festejando os 150 anos da Tabela Periódica. Cada participante foi presenteada com um vaso de uma suculenta viva ornamentada com um dos símbolos dos elementos químicos da Tabela Periódica. Cristina Delerue-Matos, docente do Departamento de Engenharia Química (DEQ) e coordenadora do Grupo de Reação e Análises Químicas (GRAQ) do REQUIMTE/Laboratório Associado para a Química Verde (LAQV), Virgínia Cruz Fernandes, investigadora do REQUIMTE/LAQV/GRAQ, e Diana Fernandes, aluna do DEQ, foram as três mulheres convidadas para partilharem as suas experiências e lançarem a discussão sobre a conciliação da vida profissional e pessoal, tendo em conta os desafios e as exigências do mercado.

Na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), Cristina Freire foi a responsável pelo GWB2019, dirigido a todas as Mulheres da FCUP – estudantes (dos vários ciclos de estudo), funcionárias não docentes, docentes e investigadoras de todos os Departamentos. Pretendeu-se que o pequeno-almoço fosse um momento de confraternização e de celebração da Tabela Periódica e da Ciência nos diversos percursos académicos e profissionais de Mulheres. Maria João Ramos foi convidada a intervir e a apresentar o seu papel na Química como mulher, cientista e docente.

Na Universidade de Évora (UE) foram convidadas



Figura 6 - GWB2019@ISEP: mesa com toalha bordada a ponto de cruz.

três mulheres químicas, de três gerações diferentes. Reunidas em torno de um delicioso bolo, alusivo à Tabela Periódica, e de uma aconchegante bebida, com uma dose q.b. de $C_8H_{10}N_4O_2$, as três revelaram o seu percurso pela Química e partilharam as suas expectativas futuras. As histórias contadas na primeira pessoa (ver Intervenção 2, disponível *online* em Material Suplementar) permitiram colocar mulheres em diferentes estágios das suas carreiras a conversar e, juntas, explorarem algumas oportunidades de desenvolvimento profissional. Para finalizar este pequeno-almoço, partilhado a nível nacional e internacional, a anfitriã, as convidadas e a Diretora do Departamento de Química ergueram as suas canecas brindando a todas as mulheres e à Química como Ciência Global (Figura 7). A organização deste evento esteve a cargo de Cristina Galacho, docente do Departamento de Química da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora e Investigadora do Laboratório HERCULES.

Figura 7 - GWB2019@UE: a toast to all the Women and to Chemistry as a Global Science!



A primeira participação no GWB do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior (UBI), na Covilhã, foi em 2019, por convite de Amélia Rauter. Na organização, esteve desde o início Maria Isabel Ismael, tendo tido a colaboração das colegas Isabel Ferra, Ana Lopes, M. Lúcia Silva, Joana Curto, entre outras. Uma sessão *online* e presencial, onde participaram docentes, investigadoras e alunas ligadas à investigação na área da Química, terminou com um pequeno-almoço que incluía um bolo alusivo ao Ano Internacional da Tabela Periódica (Figura 8) e sem plásticos. Nesta sessão foram abordados temas como a importância da Química nas nossas vidas, tendo intervindo uma professora (Isabel Ferra), uma investigadora (Anabelle Fernandes) e uma aluna (Elisafat Laranjeira).

A Química no quotidiano foi o mote lançado pelo Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa (FCT NOVA), que contou com a presença de cientistas de sucesso e com a oportunidade de ouvir os seus testemunhos inspiradores, dizendo o que as motiva, como fizeram as escolhas ao longo das suas vidas e como contribuíram para um mundo melhor através de sua ciência [9]. Ana Aguiar-Ricardo, na altura Presidente do Departamento, desafiou as suas colegas Luísa Ferreira, Teresa Catarino, Teresa Santos-Silva e Isabel Esteves para fazerem parte da comissão organizadora. Com muito entusiasmo, montaram um programa descontraído para um pequeno-almoço à volta da convidada especial Paulina Mata. Conhecida nacional e internacionalmente como líder nas Ciências de Gastronomia, esta professora do Departamento de Química da FCT NOVA conduziu os mais de 150 participantes através de uma história empolgante que relacionava quebra-cabeças lógicos, a IUPAC e uma paixão por comida e culinária, sempre com a Química como elemento fulcral. Paulina Mata contou-nos como a Química foi sempre a ciência central na sua vida

Figura 8 - GWB2019@UBI.



(ver Intervenção 3, disponível *online* em Material Suplementar). Enquanto se ouvia a história, foram preparando a manteiga para o pequeno-almoço, passando de mão em mão o frasco com natas que iam agitando fortemente. Paulina foi desvendando um pouco da Química por trás do café da manhã, como: “O que está a acontecer durante a produção da manteiga ao nível molecular?”, “Porque é que o limão é crucial para a produção de geleia?” e “Que proteínas se desnaturam ao cozer um ovo e a que diferentes temperaturas?” [10]. No final, degustaram um maravilhoso pequeno-almoço que incluiu, além das torradas com manteiga e chás de infusão a temperatura controlada, trufas de chocolate rubi preparadas pela equipa da Gastronomia Molecular, nomeadamente por Bruno Leite, Bruno Campos e Abigail Salgado, cenourinhas e tomates *cherry* oferecidos pela Vitacress, e um bolo em celebração do ano Internacional da Tabela Periódica (Figura 9).

Figura 9 - GWB 2019@FCT NOVA: em cima, a equipa organizadora junto do bolo marcando o Ano Internacional da Tabela Periódica; em baixo, um dos exemplos da demonstração da Química na Culinária – a influência da temperatura na desnaturação das diversas proteínas dos ovos.



O Centro de Química da Madeira (CQM) da Universidade da Madeira (UMa) também participou no GWB2019. Nessa ocasião, as várias investigadoras do CQM, quase todas muito jovens, partilharam experiências e um pequeno-almoço especial com outras mulheres químicas em Portugal e no Mundo (Figura 10). Nessa manhã, tiveram oportunidade de dar a conhecer o seu tópico de trabalho às outras participantes nacionais através de uma breve aparição *online* e fazendo-se acompanhar de um objeto representativo do mesmo. Naturalmente, comemorando-se, em 2019, o Ano Internacional da Tabela Periódica, foi feito um bolo especial a ele alusivo... Segundo constou, todos os elementos estavam deliciosos... A organização geral esteve a cargo da investigadora sénior Helena Tomás.

Na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), a celebração do GWB2019 só fazia sentido com a participação de mulheres ligadas à instituição, quer pela sua formação académica quer pelo seu percurso profissional. Assim, a participação no GWB2019 foi dinamizada por um grupo de mulheres do Departamento de Química e contou com a presença de ex-alunas, atualmente professoras de Físico-Química, e de mulheres de ciência de diferentes áreas na UTAD, como a Biologia, a Bioquímica, a Química, a Geologia, a Engenharia Florestal e a Engenharia Química (Figura 11). A Comissão Organizadora era constituída por Ana Margarida Ferreira, Cristina Marques, Maria Cristina Antunes e Rosa Rego.

Na Universidade do Minho (UM), as comemorações do GWB2019 (Figura 12) pretenderam homenagear as Químicas que fundaram o Departamento de Química em 1975. A diretora de departamento, Ana Paula Esteves, recordou momentos relevantes da evolução do departamento e Centro de Química desde a sua criação até à atualidade, numa apresentação com fotografias reunidas pela colega Fernanda Proença. Foi num ambiente animado, com a presença da colega já aposentada Teresa Ramalho, que se saboreou o bolo da “Tabela Periódica” acompanhado de chá e café, servido em canecas “produzidas” para a ocasião. A organização ficou a cargo das colegas Ana Paula Esteves, Dulce Geraldo e Fátima Bento.

Na Universidade do Algarve (UALg), o GWB juntou professoras e investigadoras na área das Ciências Químicas, alunas do curso de doutoramento em Química e também algumas alunas do 2.º ano dos dois mestrados *Erasmus Mundus* na área de Química: Inovação Química e Regulamentação (fct.ualg.pt/curso/1708) e Qualidade em Laboratórios de Análise (fct.ualg.pt/curso/1473) (Figura 13).

Aproveitando a presença de químicas oriundas de vários países e continentes, o mote para a “conversa ao pequeno-almoço” foi *Women’s Mobility for Better and More Inclusive Science*. A relevância da internacionalização foi também enfatizada na partilha com as restantes escolas interligadas por videoconferência, em que intervieram três professoras e várias estudantes da UALg [11].



Figura 10 - GWB2019@CQM-UMa.



Figura 11 - GWB2019@UTAD.



Figura 12 - GWB2019@UM.



Figura 13 - GWB2019@UALg.



Figura 14 - GWB2019@Colégio Vasco da Gama.

Mas não só as instituições de ensino superior se associaram à iniciativa. Nesse dia, o Colégio Vasco da Gama de Lisboa, além de um pequeno-almoço invejável, teve a oportunidade de estabelecer contacto, via Skype, com uma escola croata e de saber um pouco mais sobre a ciência e o ensino desse país. Em 2019, as alunas estavam no 11.º ano e o evento foi contextualizado na disciplina de Física e Química, com orientação da professora Filipa Batalha. Cada participante ficou responsável por criar um alimento “temático” (há “moléculas” para todos os gostos) (Figura 14), e também por personalizar as suas batas com símbolos químicos. Será certamente uma atividade que ficará para sempre na lembrança de quem nela participou.

O entusiasmo de 2019, num ano muito especial para a Química, serviu de partida para o que iria acontecer a seguir.

2020

Em 2020, a iniciativa voltou a repetir-se com o tema *Building Bonds to Create Future Leaders* e focou-se na criação de uma rede virtual contínua de contactos onde as mulheres químicas e de outras ciências relacionadas se pudessem ligar umas às outras de forma significativa para se apoiarem nas suas aspirações profissionais e desenvolverem capacidades de liderança. O GWB2020 ocorreu no dia 12 de fevereiro. Mais de 240 pequenos-almoços em mais de 100 países foram organizados em todo o mundo.

O Instituto Superior de Engenharia do Porto, a Universidade do Porto (Departamento de Química e Bioquímica da FCUP), Universidade de Lisboa (Departamento de Química e Bioquímica), Universidade da Beira Interior, Universidade de Coimbra (Grupo de Química Orgânica), Universidade Nova de Lisboa (Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia), o Colégio Vasco da Gama de Lisboa e a DOW Portugal

participaram no GWB2020 em torno de diferentes tópicos da temática anunciada, representando Portugal.

Na FCT NOVA o GWB2020 teve como tema *Work-life balance for women in Science, Technology, Engineering, Arts and Mathematics (STEAM) leadership*. À equipa organizadora de 2019 juntaram-se Angelina Palma e Maria Manuel Marques e ainda a equipa, insubstituível, das Ciências Gastronómicas. Foi com a presença de Cecília Arraiano que as cerca de 90 participantes partilharam experiências pessoais, identificando aspetos práticos que poderão ajudar a atingir o equilíbrio entre uma carreira profissional STEAM e a vida pessoal. Cecília Arraiano dirige o Laboratório de Controlo de Expressão Génica do Instituto de Tecnologia Química e Biológica (ITQB) da Universidade NOVA de Lisboa. Tem dedicado algum do seu tempo a muitas atividades relacionadas com questões de género na ciência e foi reconhecida por isso pela *International World Fellowship* da *Delta Kappa Gama Women in Education* (EUA), pela L’Oréal (nomeada para o prémio internacional L’Oréal Mulheres na Ciência e convidada a integrar o Júri da FCT / UNESCO / L’Oréal Mulheres Jovens na Ciência) e pela Federação das Sociedades Bioquímicas Europeias (FEBS), onde é presidente do grupo de trabalho do Comité Executivo para mulheres na área de Ciências. As jovens presentes foram questionando a convidada sobre diversas preocupações relacionadas com diversos aspetos da carreira académica/científica e como conciliá-la com a vida familiar. Muitas outras inquietações se fizeram presentes, e as investigadoras e estudantes foram trocando preocupações, reflexões, experiências e dicas práticas que as ajudassem a tornar a sua vida mais fluída e simples. O GWB2020@FCT NOVA ficou marcado também pela participação da co-organizadora do GWB2020, Mary Garson, que uniu em direto Austrália e Portugal na celebração da Química.

No GWB2020, o Departamento de Química e Bioquímica da FCUL designou o seu pequeno-almoço como “Mentes Brillhantes” e lançou o desafio da metodologia “5W2H” junto dos seus membros. Este desafio “5W2H” teve como objetivo principal conhecer “as vizinhas” para o qual foi elaborado um pequeno questionário especificamente para o GWB2020. Através de um momento de convívio descontraído, as docentes, investigadoras e alunas conversaram sobre o que fazem e como é a sua vida na ciência, partilhando histórias sobre as suas jornadas pessoais. Foi de facto um momento único e inspirador para todas as que compareceram.

No ISEP, o GWB2020 teve como questão central a Química Verde, “como viver com menos plástico”. O pequeno-almoço reuniu colegas do Departamento de Engenharia Química e do GRAQ e todo o menu foi servido sem utilização de qualquer tipo de plástico. As colegas da FEUP Arminda Alves e Olga Nunes foram as convi-



Figura 15 - GWB2020@ISEP: "no plastic".



Figura 16 - Porta-chaves GWB2020.

IUPAC

IUPAC Global Women's Breakfast

Bonds Across University of Porto

Date: February 12, 2020
 Hashtag: #GWB2020
 When: 10:00 H
 Where: DQB-FCUP sala 101

GI global Wo women's Br breakfast
 IUPAC

"Bonding to build future leaders"

Cristina Matos ISEP
 Salette Reis FFUP
 Cristina Freire FCUP

Figura 17 - GWB2020@FCUP.



Figura 18 - GWB2020@UC.

dadas (Figura 15). A todas as participantes foi oferecido uma porta-chaves com o símbolo do GWB (Figura 16).

Na FCUP, Paula Gameiro organizou o GWB2020 convidando três colegas "líderes": Cristina Matos (ISEP), Cristina Freire (FCUP) e Salette Reis (FFUP) (Figura 17). Cada uma partilhou as dificuldades e as alegrias de ser mulher, ter uma família, ser docente e investigadora e o equilíbrio que é necessário para se conseguir ser feliz.

A UBI participou com uma sessão presencial e *online*, onde foi apresentada a grande importância da investigação em Química na sociedade, com foco na investigação aplicada a problemas ambientais em Portugal e em Angola. Nesta sessão participaram docentes, investigadoras e alunas. A sessão terminou com um lanche sem a utilização de plásticos.

No Grupo de Química Orgânica (OrgChem@CQC) da Universidade de Coimbra, durante um delicioso e variado pequeno-almoço que reuniu as docentes, investigadoras e alunas, foram realizadas várias dinâmicas e jogos que promoveram um caloroso debate sobre as características essenciais às líderes de hoje e

do futuro na ciência (Figura 18). No final houve ainda a oportunidade de receber Christopher Brett, Presidente da IUPAC, para uma breve partilha sobre o objetivo do evento e a sua dimensão à escala global. Todas as participantes fizeram uma avaliação extremamente positiva deste evento, realçando os benefícios deste tipo de iniciativas. Luciana Laconis da empresa Dow Portugal associou-se à iniciativa, também na qualidade de membro da *Women Improvement Network* (WIN).

2021

Em 2021, dez anos volvidos sobre o primeiro encontro e em plena crise pandémica de COVID-19, decorreu o GWB2021. As mulheres cientistas, mesmo durante a pandemia, organizaram mais de 320 pequenos-almoços em todo o mundo, ultrapassando edições anteriores. A Sociedade Portuguesa de Química associou-se ao GWB. O tema *Empowering Diversity in Science* foi o mote lançado pela IUPAC. Idealizou-se um menu com marca Portugal: um café e um pastel de nata. No dia 9 de fevereiro, pelas 10 h, a ligação Zoom foi estabelecida

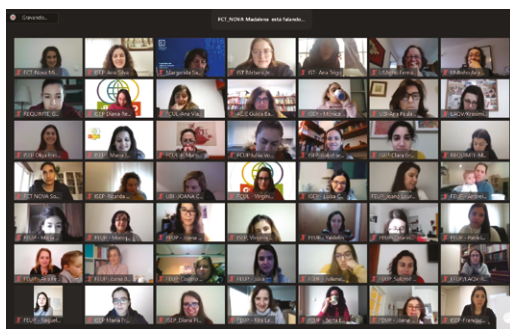


Figura 19 – GWB2021@Portugal: captação de um ecrã Zoom.



Figura 20 – Uma chávena de café e um pastel de nata.

(Figura 19) e 120 colegas em Portugal estiveram ligadas, confraternizando a partir de suas casas, gabinetes, salas de aula, empresas, universidades, institutos ou escolas secundárias. Foram 27 instituições diferentes que estiveram ligadas em simultâneo (um pequeno vídeo foi montado, podendo ser visto em youtu.be/rHUPN2ejxec). Cada participante tinha preparado uma chávena de café com o logotipo do GWB na chávena. Na Universidade de Aveiro, por iniciativa de Maria do Amparo Faustino, docente do Departamento de Química, o café ou o chá foram tomados num copo graduado comemorativo da ocasião. O café foi bebido acompanhado de um pastel de nata (Figura 20). Com não menos entusiasmo, o grupo da FEUP reuniu antes de aderir à iniciativa nacional. Mas, frente-a-frente ou à distância, o toque feminino que as une e evidencia fez destacar este evento a nível internacional, e pleno de saúde assim permanecerá para que no futuro possa brindar as Engenheiras com mais motes para discussão sobre o seu papel fulcral na Ciência e no Mundo!

A IUPAC lançou o desafio de serem selecionadas três palavras associadas ao tema *Empowering Diversity in Science*. As propostas foram reunidas num inquérito online e a votação em Portugal elegeu as palavras *Equality*, *Inclusion* e *Opportunity*, com as quais se compôs a mensagem “*We believe in Diversity in Science. We wish for: equality, inclusion, opportunity. Stay safe, and all together we will change the world*”.

Uma marca distintiva do GWB deve ser o compromisso das organizadoras e dos participantes com a transformação do mundo, contribuindo para atingir os Objetivos Globais de Desenvolvimento Sustentável estabelecidos pelas Nações Unidas na Agenda 2030. A FCT NOVA propôs a iniciativa a todos os participantes da sua universidade de, ao fazerem o pré-registo, contribuírem com um donativo que reverterá a favor da FACIT (“faça-se”, em latim) – Associação de Solidariedade da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Assim, a alegria do GWB chega a muitos mais, chega a todos os que recebem da FACIT o apoio que lhes permite continuar a estudar.

Referências

- [1] Mary Garson, *Women Sharing a Chemical Moment in Time*, Página do Ano Internacional da Química 2011, iyc2011.iupac.org/participate/activities/show?id=37 (consultado em 15 de abril de 2021).
- [2] Mary Garson, *Women Sharing a Chemical Moment in Time*, *Chem. Int.* **2011**, 33, 16-18.
- [3] Maria Filomena Camões, *Networking Breakfast – Lisbon, Portugal*, Página do Ano Internacional da Química 2011, iyc2011.iupac.org/participate/activities/show?id=440 (consultado em 15 de abril de 2021).
- [4] Maria Clara Magalhães, *Networking Breakfast – Aveiro, Portugal*, Página do Ano Internacional da Química 2011, iyc2011.iupac.org/participate/activities/show?id=467 (consultado em 15 de abril de 2021).
- [5] Filomena Camões e Clara Magalhães, *Women Sharing a Chemical Moment in Time – Pequeno-Almoço/Almoço em Rede*, *Química*, **2011**, 35, 18-19. DOI: 10.52590/M3.P650.A30001614.
- [6] Página do Ano Internacional da Tabela Periódica dos Elementos Químicos, iyp2019.org/about-iyp2019 (consultado em 16 de março de 2021).
- [7] Página do Centenário da IUPAC, iupac.org/100/global-breakfast (consultado em 15 de abril de 2021).
- [8] Página da Direção-Geral de Estatística da Educação e Ciência, dgeec.mec.pt/dq.fct.unl.pt/noticias/2019/02/empowering-women-chemistry-global-networking-event (consultado em 15 de março de 2021).
- [9] Margarida Guerreiro e Paulina Mata, “A Cozinha é um Laboratório”, *NOVA FCT Editorial*, **2017**. novafcteditorial.pt/livros/outros-horizontes.
- [10] https://www.ualg.pt/ualg-participou-no-global-womens-breakfast?fbclid=IwAR315Jz-hX8eYJrdN6yPh4-aMIVZW8_CQ_2sPCMsqgXlwt261D7M4Xde-ic

>

*Cristina Delerue-Matos

LAQV-REQUIMTE.

Instituto Superior de Engenharia do Instituto Politécnico do Porto.

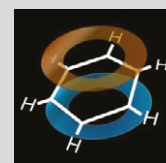
Professora Coordenadora Principal do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), coordenadora do grupo de Química Ambiental do Laboratório Associado para a Química Verde (LAQV) e do Grupo de Reação e Análises Químicas do ISEP. Representante nacional na VI

Divisão da IUPAC- Química e Ambiente.

As suas áreas de interesse científico são a Química Analítica, a Eletroquímica, Ciências do Ambiente e Segurança Alimentar. cmm@isep.ipp.pt
ORCID.org/0000-0002-3924-776X

As notas biográficas das restantes autoras estão disponíveis online em Material Suplementar.

Em Sintonia no *DiscordMe*



O *DiscordMe* é uma plataforma virtual que agrega diferentes comunidades, usando um serviço de comunicação por voz, vídeo e texto, o qual é usado por mais de 100 milhões de pessoas. A área das ciências está representada por inúmeros tópicos, tais como a física, a matemática, a astronomia, a biologia e a informática. Na área da química existem ainda várias secções, das quais destacamos a química orgânica. Aqui movimenta-se uma comunidade muito ativa e diversa, incluindo estudantes e investigadores. Os painéis de discussão abordam temas conexos tais como a química medicinal, a síntese total, técnicas de laboratório, espectroscopia e mecanismos das reações químicas. Em novembro de 2021 existiam 1700 membros inscritos no grupo de química orgânica. Para entrar nesta comunidade é necessário fazer um registo, e depois é só navegar e descobrir um mundo novo.

Veja mais em discord.me/organicchemistry.

>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

Esavyx 12/10/2021
These diastereotopic protons don't appear to split each other for some reason. Any ideas why? Just very weak coupling?

the angle isn't really close to 90

thiofriendlyum 03/05/2021
Here's a similar one but in Hex:DCM

Kum - Dylord Supreme 03/05/2021
The TLCs are very pretty
that green band looks a lot like the indolenine flavin dyes I made

Exemplos de posts no grupo de química orgânica @DiscordMe.

Reddit para a Química?



Fundado em 2005 por Steve Huffman, Alexis Ohanian e Aaron Swartz, o *Reddit* é o 19.º *website* mais visitado no mundo e o 7.º mais visitado nos EUA (em setembro de 2021). Na comunidade *Reddit* são abordadas as mais diversas temáticas, e claro a química não poderia ficar de fora. O *subreddit* da química (*r/chemistry*) conta com cerca de 1500 membros. A temática dos *posts* é aleatória, pelo que encontramos de tudo um pouco. Para questões mais técnicas foi criado o *r/Chempros*, um *subreddit* destinado a químicos profissionais e que já reúne 4000 membros. Para descontrair, também pode aderir ao *r/chemistrymemes* ou ao *r/chemistryjokes* porque a química também pode (e deve) ser divertida!

Veja mais em reddit.com/r/chemistry.

>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

Exemplo de um *post* @r/Chempros.

Posted by u/SynthesisWorkshop 15 days ago

28 Electrochemical Synthesis of Aziridines - This Week on Synthesis Workshop!

Electrochemical Access to Thianthrenium Adducts Nature 2021, 596, 74-79.

adducts characterized by x-ray crystallography

adduct substitution with primary amine nucleophile

A + B + H₂N-Ph $\xrightarrow[\text{MeCN}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{K}}$ TT (96% returned)

3 Comments Award Share Save ...

Azevinho

>
Marta Pineiro
mpineiro@qui.uc.pt

O azevinho (*Ilex aquifolium*) é um arbusto de folha persistente ou perene e, portanto, mantém as suas folhas durante todo o ano. Porém, quando realmente capta a nossa atenção é no inverno, quando podemos apreciar os seus característicos frutos vermelhos. Associamos o azevinho ao Natal, associação esta que tem as suas origens nas práticas do paganismo pré-cristão da Europa. A capacidade do azevinho resistir ao frio e à neve era interpretada como símbolo de imortalidade e proteção. Na mitologia Celta, dizia-se que trazer azevinho para casa era sinónimo de abrigar do frio os espíritos da floresta que, em troca, seriam gentis com a família. Os cristãos também penduravam azevinho nas portas das suas casas como forma de proteção. Este terá sido um dos motivos que levou à sua associação ao Natal.

A utilização como ornamento característico da quadra natalícia, em janelas e portas, coroas, arranjos florais e centros de mesa, levou a uma procura intensa e indiscriminada, o que colocou esta espécie em perigo de extinção. O azevinho é uma espécie protegida desde 1989, o que ajudou à sua recuperação sendo, hoje em dia, uma espécie presente nas Serras do Larouco, Barroso, Padrela, Alvão, Marão, Montemuro e Lapa, entre outras regiões florestais.

Estudos realizados com amostras de folhas, galhos e cascas de árvores de azevinho das regiões da Toscana e da Lombardia (Itália) parecem indicar a capacidade especial do azevinho para acumular, preferencialmente, cádmio e zinco. A quantidade presente de cada metal varia, dependendo do órgão vegetal e do estágio vegetativo da planta, mas podem ser atingidos valores até 16 e 1400 µg de cádmio e zinco, respetivamente, por grama de amostra após secagem. A acumulação de chumbo é muito baixa, sendo os maiores teores de chumbo recuperados na parte externa da casca.

O género *Ilex* é conhecido pelas suas inúmeras atividades biológicas. A maioria das plantas deste género são fontes ricas de triterpenos e saponinas. Além disso, também contêm flavonoides, alcaloides, antocianinas e outros compostos fenólicos em pequenas quantidades. Os extratos das folhas de *Ilex aquifolium* foram usados para tratar febres intermitentes, reumatismo ou como agentes expectorantes, exibindo atividade antibacteriana moderada. Estes extratos contêm os triterpenos ácido ursólico e ácido oleanólico em percentagens de 1,3 e 0,5% em

relação à massa das folhas secas, respetivamente. Estes dois triterpenos foram associados a uma ampla gama de atividades biológicas, incluindo antibacteriana, antifúngica, antitumoral, antiviral, anti-inflamatória, antioxidante, antipirética, antidiabética e anti-hipertensiva, entre outras. Adicionalmente, o ácido ursólico também possui atividade antirrugas, comparável à dos retinoides e, portanto, é apreciado no domínio da cosmética.

No entanto, a *Ilex aquifolium* também pode ser tóxica. Por exemplo, foi relatado que crianças foram envenenadas após ingerir os frutos do azevinho comum e tiveram sintomas como diarreia, vômitos e distúrbios gastrointestinais, que são associados à presença de um cianoglicosídeo, o (Z)-1-cianometileno-(4R)-hidroxi-(6S)-(β-D-glucopiranosiloxi)-2-ciclo-hexeno, também conhecido como menisdaurina.

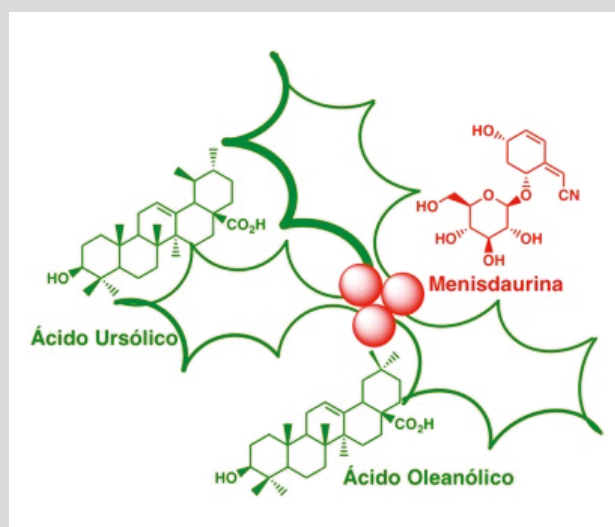
É evidente que o azevinho é muito mais do que um ornamento do Natal e, como muitas outras espécies de plantas, contém uma riqueza única.

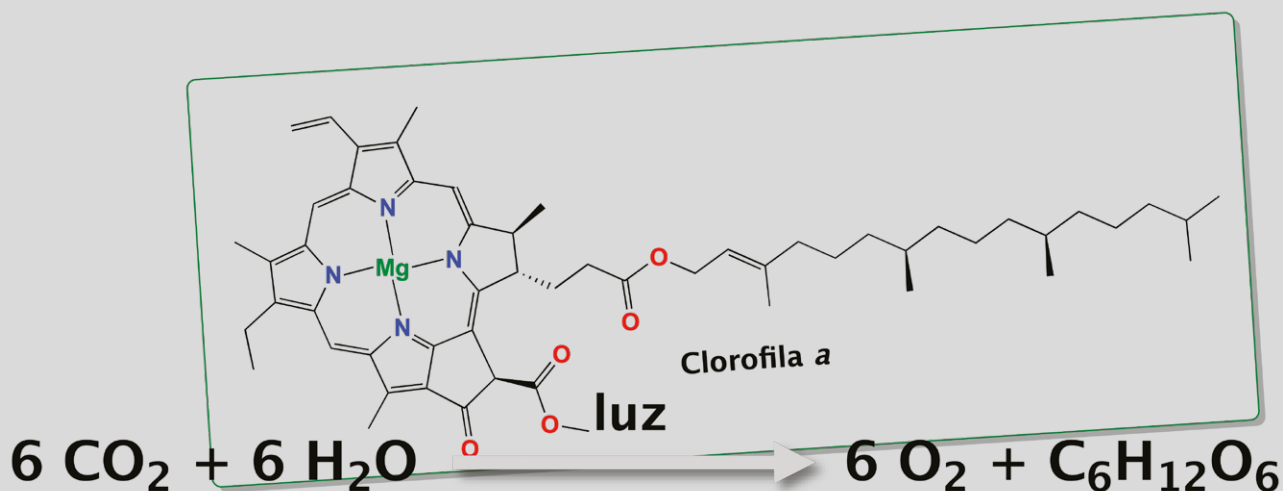
Saiba mais em:

P. C. Legittimo, L. Ducceschi, M. Martini, *Chem. Ecol.* **1998**, *14*, 107-121. DOI: 10.1080/02757549808035546.

A. Nahrstedt, V. Wray, *Phytochem.*, **1990**, *29*, 3934-3936. DOI: 10.1016/0031-9422(90)85364-L.

S. K. Kothiyal, S. C. Sati, M. S. M. Rawat, M. D. Sati, D. K. Semwal, R. B. Semwal, A. Sharma, B. Rawat, A. Kumar, *Nat. Prod. J.* **2012**, *2*, 212-224. DOI: 10.2174/2210315511202030212.





A Cor Verde das Folhas das Plantas

> **Marta Pineiro**
mpineiro@qui.uc.pt

A cor verde de plantas, arbustos e árvores é associada com o bem-estar ambiental e com uma Natureza de “boa saúde”. Faz sentido, já que nas partes verdes das plantas ocorre a fotossíntese que é essencial para que a vida exista na Terra.

A cor verde que tanto admiramos na natureza é devida à presença das clorofilas. As clorofilas são uma família de compostos químicos que são capazes de absorver a luz nas regiões do azul e vermelho do espectro eletromagnético, não absorvendo a luz verde. Portanto, é a radiação correspondente à cor verde que atinge os nossos olhos, sendo a cor que vemos ao olharmos para uma folha. As clorofilas são os pigmentos naturais mais abundantes nas plantas, estando presentes nos cloroplastos das folhas e em outros tecidos vegetais.

Todas as células fotossintetizantes, isto é, todas as células capazes de realizar a reação química designada por fotossíntese, exceto as bacterianas, contêm dois tipos de clorofila, em que uma delas é sempre a clorofila *a*. A energia obtida através da absorção de luz permite a transformação de dióxido de carbono e água em glicose e oxigénio, reação química que expressa o processo da fotossíntese. Assim, a fotossíntese é fonte de oxigénio, essencial a muitos dos seres vivos do planeta, e é também



responsável pela produção de energia. A reação química que acontece nos organismos fotossintetizantes é a base das cadeias alimentares tanto terrestres quanto aquáticas, e as clorofilas são os compostos químicos na sua base.

Saiba mais em:

"Pigmentos fotossintetizantes" em *Só Biologia*. Virtuoso Tecnologia da Informação, 2008-2020. Disponível em sobiologia.com.br/conteudos/bioquimica/bioquimica13 (acedido em 29/10/2021).

Infoescola, Navegando e aprendendo. Disponível em infoescola.com/plantas/clorofila (acedido em 29/10/2021).

J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Light Absorption by Chlorophyll Induces Electron Transfer* em *Biochemistry* 5th Edition, W H Freeman, New York, **2002**. Disponível em ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK22535 (acedido em 29/10/2021).

Areias Cinéticas

> Marta C. Corvo



Introdução

A areia sempre foi material de eleição para as construções dos mais novos. A atividade desta edição propõe uma areia diferente... e se além de forma ela tivesse movimento?

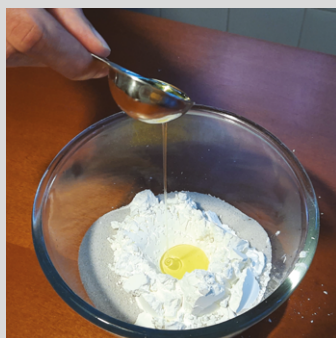
Material

- Areia
- Amido de milho
- Detergente para a loiça
- Água
- Corante alimentar
- Colher de medida
- Copo de medida
- Recipiente
- Colher

1.

Procedimento

Colocar cerca de 200 g de areia num recipiente. Adicionar 100 g de amido de milho, uma colher de sopa de detergente de loiça, algumas gotas de corante alimentar e misturar bem com o auxílio da colher.



2.

Adicionar 50 mL de água e misturar novamente até que a cor do corante alimentar se espalhe uniformemente. Adicionar mais 50 g de amido de milho.



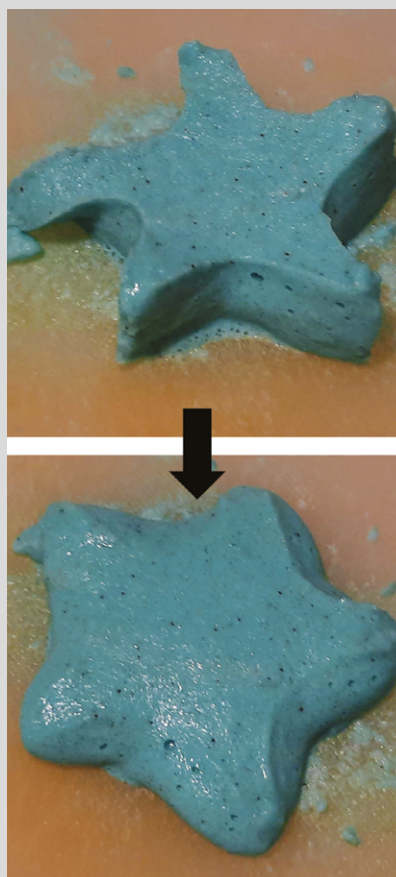
3

Esperar cerca de uma hora e experimentar mexer e moldar a areia. NOTA: se após uma hora a areia ainda estiver muito fluida, aguardar mais um pouco. Em alternativa pode-se adicionar um pouco mais de areia ou de amido.



Explicação

O material que foi produzido nesta atividade, a areia cinética, tem um comportamento diferente da areia normal. Quando lhe aplicamos uma força, ela mantém a forma. Apesar de termos adicionado uma pequena quantidade de água, a presença do detergente e do amido faz com que esta areia se assemelhe a um fluido não-newtoniano [2]. Isto significa que se o pressionarmos, a viscosidade deste material aumenta, e por isso conseguimos colocá-lo em moldes. Quando deixamos de aplicar qualquer força, ou passa algum tempo depois de estar em contacto com o molde, a areia acaba por desmoronar-se, perdendo a sua forma. Nesta altura, o comportamento da areia fica mais semelhante a um líquido.



Bibliografia

[1] Adaptado de *The Science of Kinetic Sand* (consultado em 05/10/2021). halifaxpubliclibraries.ca/blogs/post/the-science-of-kinetic-sand.

[2] M. C. Corvo, *QUÍMICA*, **2012**, 125, 85-88. DOI: 10.52590/M3.P655.A30001760.

>

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 CO₂, armazenamento de energia e preservação de obras de arte. marta.corvo@fct.unl.pt
ORCID.org/0000-0003-0890-6133

Global Women's Breakfast 2022



O *Global Women's Breakfast* 2022 realizar-se-á no dia 16 de fevereiro, logo após o Dia Internacional de Mulheres e Raparigas na Ciência, decretado pelas Nações Unidas, e que se celebrará a 11 de fevereiro. Como nos anos anteriores, o objetivo deste evento é celebrar os feitos das Mulheres na Ciência e inspirar as gerações mais jovens a seguir carreiras na ciência. Mulheres e homens de todos os tipos de organizações científicas ir-se-ão reunir para partilhar o café da manhã, seja virtual ou pessoalmente. Um objetivo central também é estabelecer uma rede ativa entre homens e mulheres para superar as barreiras à igualdade de género na ciência.

O GWB facilita a formação de comunidades a uma escala local, regional e internacional para efetivamente partilhar ideias e estratégias para o progresso. Em Portugal, as mulheres químicas associam-se ao GWB desde a primeira edição, envolvendo cada vez mais instituições e ações diversas, colocando o nosso país no mapa do evento. A submissão de propostas de organização é efetuada diretamente no site da IUPAC em iupac.org/gwb/registration e o programa é divulgado por todo o Mundo.

Mais informações em:
iupac.org/gwb

PANACEA – Pan-European Solid-State NMR Infrastructure for Chemistry-Enabling Access

O Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Sólidos do CICECO e da Universidade de Aveiro integra um consórcio europeu financiado pela Comissão Europeia que liga em rede sete centros europeus e um americano congêneres e duas empresas, intitulado “*PANACEA – Pan-European Solid-State NMR Infrastructure for Chemistry-Enabling Access*”. A investigação em RMN de sólidos tem três décadas de história em Aveiro e a integração nesta rede europeia confirma a excelência e a visibilidade internacional do laboratório do CICECO-UA. Neste projeto participam os membros do Departamento de Química João Rocha, Luís Mafra e Mariana Sardo.

A Rede PANACEA permitirá o acesso transnacional de estudantes, investigadores e técnicos da academia e das empresas às melhores infraestruturas europeias de RMN de sólidos, estimulando a colaboração entre os laboratórios que a integram, e promovendo a geração de novo conhecimento. As candidaturas podem ser submetidas a um painel de peritos a qualquer altura e, ao serem aprovadas, incluem as despesas de deslocação e alojamento do candidato, bem como os custos de utilização dos equipamentos. Toda a comunidade de Químicos está convidada a submeter propostas que considerem relevantes no âmbito dos seus tópicos de investigação, nos quais a RMN de estado sólido possa dar o seu contributo.



A Pan-European Solid-State NMR
Infrastructure for Chemistry-Enabling Access



Para mais informações contactar Mariana Sardo - CICECO/Universidade de Aveiro (msardo@ua.pt).

Agenda

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

> 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 - 09 de março de 2022, Gainesville, EUA
The Florida Heterocyclic and
Synthetic Chemistry Conference
flohets.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)
helsinkicf.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

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

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](http://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](http://medicinalchemistry.pharmaceuticalconferences.com)

31 de maio - 01 de junho de 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
iss2020.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, Namur, Bélgica
17th Belgian Organic
Synthesis Symposium (BOSS XVII)
boss-symposium.org

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

04 - 05 de julho de 2022, Londres, Reino Unido
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

05 - 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
2nd International Conference on
Materials and Nanomaterials
mns-20.com

27 - 29 de julho de 2022, Roma, Itália
2nd 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

05 - 08 de setembro de 2022, Aveiro, Portugal
12th Ibero-American Congress on Sensors
ibersensor2021.events.chemistry.pt

05 - 09 de setembro de 2022, Atenas, Grécia
9th IUPAC International Conference on
Green Chemistry (ICGC-9)
greeniupac2020.org

12 - 15 de setembro de 2022, 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-ra-
diochemical-analysis-era14

20 - 22 de setembro de 2022, 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

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

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

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, Gent, 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 de 2023,
Praga, República Checa
15th European Congress on Catalysis (EuropaCat)
europacat2023.cz

setembro de 2023

Belgrado, Sérvia, *datas a anunciar*
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

Eventos adiados (sem data definida)

Alcalá de Henares, Espanha, *datas a anunciar*
VII Jornadas Ibéricas de Fotoquímica
congresosalcala.fgua.es/jif2020

Chalkidiki, Grécia, *datas a anunciar*
13th European Conference on Computational and
Theoretical Chemistry (EUCCO-CTC 2021)
euchems.eu/divisions/
computational-chemistry-2/conferences

Praga, República Checa, *datas a anunciar*
18th European Conference on Solid
State Chemistry (ECSSC2021)
ecssc18.com



EuChemS
Chemistry Congress
28 August to 1 September
2022 · LISBON.PT



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

No último n.º da versão impressa do QUÍMICA (N.º 162, vol. 45), na pág. 158, 1.ª coluna, linhas 12, 15 e 17, onde se lê "ms²" deve ler-se "m s⁻²".

Boletim da Sociedade
Portuguesa de Química

Química

www.spq.pt

outubro-dezembro
Vol. 45 | N.º 163 | 2021

